

На правах рукописи



Туриева Аида Анатольевна

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕНИЯ (V) С
ТИОСЕМИКАРБАЗОНИМИ ПИРОВИНОГРАДНОЙ И
ФЕНИЛГЛИОКСИЛОВОЙ КИСЛОТ**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар - 2003

Работа выполнена на кафедре общей химии Горского государственного аграрного университета.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Калоев Николай Иосифович

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Панюшкин Виктор Терентьевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Доценко Сергей Павлович
кандидат химических наук, доцент Исаев Владислав Андреевич

Ведущая организация: Ростовский государственный университет

Защита состоится « 16 » октября 2003 г. в 14 часов
на заседании диссертационного совета Д 212.101.10 при
Кубанском государственном университете по адресу: 350040,
Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Кубанского государственного университета: 350040, Краснодар,
ул. Ставропольская, 149.

Автореферат разослан « 16 » сентября 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук,
доцент



Киселева Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Благодаря уникальным физико-химическим свойствам рения и его соединения находят в последнее время весьма широкое и разнообразное применение в промышленности, энергетике, медицине, научных исследованиях и сельском хозяйстве. Однако, несмотря на значительное количество работ по синтезу, изучению физико-химических свойств и строения комплексов рения, координационные соединения рения (V) с органическими лигандами, содержащими в своем составе несколько донорных атомов изучены недостаточно полно. Немногочисленные данные о составе и строении координационных соединений рения (V) с полидентатными лигандами, имеющиеся в литературе, не позволяют установить определенную закономерность в изменении физико-химических свойств этих соединений в зависимости от природы лигандов.

В литературе отсутствуют сведения о координационных соединениях рения (V) с тиосемикарбазонами, которые представляют интерес в связи с потенциальной возможностью их участия в роли полидентатных лигандов, образующих устойчивые металлоциклы за счет различных донорных атомов (серы и азота) и широким их применением в медицине и сельском хозяйстве.

В этой связи разработка оптимальных условий синтеза координационных соединений рения (V) с тиосемикарбазонами пировиноградной (ТСКПВК) и фенилглиоксиловой (ТСКФГК) кислот и изучение их свойств является актуальной задачей, которая позволяет развивать представления о природе химической связи в них, процессах взаимного замещения лигандов, а также получить сведения об изменении свойств лигандов в процессе координации.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с темой научно-исследовательской работы кафедры общей химии Горского государственного аграрного университета № гос. рег. 16 МВ-2-12 «Редкие металлы, их соединения и материалы на их основе».

Цель исследований состояла в разработке оптимальных условий синтеза координационных соединений рения (V) с ТСКПВК и ТСКФГК, синтезе и изучении сольватоккомплексов

рения (V) с ТСКПВК. В соответствии с этим на защиту выносятся:

- синтез координационных соединений рения (V) с ТСКПВК и ТСКФГК при различных соотношениях металл : лиганд в средах галогенводородных кислот концентрации 1-7 моль/л;

- определение закономерностей образования комплексов рения (V) с перечисленными лигандами в зависимости от концентрации галогеноводородной кислоты и соотношения исходных реагентов;

- исследование процесса сольватации синтезированных координационных соединений рения (V) с ТСКПВК;

- изучение состава и строения синтезированных комплексов и продуктов их термического разложения.

Научная новизна. Осуществлен синтез 30 новых комплексов рения (V) с ТСКПВК и ТСКФГК, в том числе 20 в средах различной концентрации галогенводородных кислот, 10 сольваток комплексов рения (V) с ТСКПВК и различными органическими растворителями. Определен состав полученных координационных соединений различными физико-химическими методами, изучены процессы взаимного замещения лигандов, а также сольватация и термические свойства синтезированных комплексов.

Практическая значимость. Разработанные схемы синтеза координационных соединений рения (V) с ТСКПВК и ТСКФГК могут быть использованы для направленного синтеза комплексов рения с другими классами органических лигандов. Данные схемы синтеза могут также служить для аналитических целей ввиду избирательного взаимодействия рения (V) с тиосемикарбазонами, а также для извлечения рения из природных сред. Выделенные комплексы рения (V) могут найти применение как биологически активные вещества. Экспериментальные данные диссертации могут быть использованы в научной деятельности, а также при чтении лекций и проведении семинарских занятий по химии координационных соединений рения.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждались на: Всероссийской конференции по физико-химическому анализу многокомпонентных систем (Махачкала, 1997); научно-производственной конференции Горского ГАУ по итогам НИР 1996 года (Владикавказ,

1997); Всероссийской научной конференции “Молодежь и химия” (Красноярск, 1998); XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии. (Ростов-на-Дону, 2001); XI Международной конференции “Магнитный резонанс в химии и биологии” (Звенигород, 2001); Всероссийском симпозиуме (ХИФПИ-02) (Хабаровск, 2002).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы нашло отражение в 8 публикациях.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы (157 наименований). Работа изложена на 120 страницах, включает 9 рисунков и 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цели и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе дан обзор литературных данных, которые отражают методы и условия синтеза, исследование состава и строения координационных соединений рения (V) с азот- и серо-содержащими органическими лигандами. Систематизированы данные по изучению координационных соединений различных переходных металлов с тиосемикарбазонами, а также представлен анализ свойств и области применения некоторых соединений с тиосемикарбазонами.

Во второй главе описаны методики синтеза и физико-химического исследования координационных соединений рения (V) с ТСКПВК, ТСКФГК и сольватоккомплексов рения (V) с ТСКПВК. Там же представлены данные элементного анализа синтезированных соединений. В табл. 1 приведены условия синтеза и результаты элементного анализа комплексов рения (V) с ТСКПВК. Аналогичные комплексы при тех же условиях синтеза выделены для ТСКФГК. Цвет выделенных комплексов варьировался от зеленого до коричневого (с преобладанием зеленой компоненты у хлоридных и коричневой – у бромидных комплексов).

Таблица 1.

Данные элементного анализа координационных соединений рения (V)
с тиосемикарбазоном пировиноградной кислоты (L')

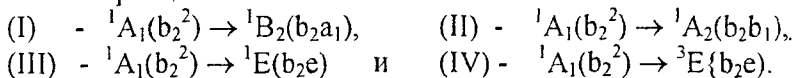
Соединение; цвет	Условия синтеза		M _r	Найдено, %; (вычисленно,%)					
	C _{III} , моль/л	M:L		Re	Г	N	C	H	S
[ReOL'Cl ₃]2H ₂ O; буро-зеленый	6	1:1	505,7	37,34 (36,82)	21,32 (21,06)	8,42 (8,30)	9,53 (9,49)	2,15 (2,18)	6,40 (6,32)
[ReOL'Br ₃]2H ₂ O; темно-коричневый	7	1:1	638,9	29,45 (29,13)	38,12 (37,57)	6,51 (6,57)	7,81 (7,51)	1,67 (1,72)	5,15 (5,01)
[ReOL' ₂ Cl]Cl ₂ 2H ₂ O; болотный	6	1:3	666,7	27,17 (27,92)	15,82 (15,97)	12,51 (12,60)	14,31 (14,39)	2,62 (2,69)	9,85 (9,60)
[ReOL' ₂ Br]Br ₂ 2H ₂ O; бурый	7	1:3	799,9	23,81 (23,28)	29,74 (29,97)	11,12 (10,50)	12,53 (12,00)	2,19 (2,25)	8,20 (8,00)
[ReOL'Cl ₂ (OH)]2H ₂ O; грязно-зеленый	4-5	1:1	487,2	38,49 (38,21)	14,43 (14,57)	8,99 (8,62)	9,50 (9,85)	2,21 (2,26)	6,71 (6,57)
[ReOL'Br ₂ (OH)]2H ₂ O; болотно-бурый	4-5	1:1	576,0	32,97 (32,32)	28,11 (27,74)	7,60 (7,29)	8,71 (8,30)	1,86 (1,91)	5,66 (5,55)
[ReOL' ₂ (OH)]Cl ₂ 2H ₂ O; темно-болотный	4:5	1:3	648,2	28,17 (28,72)	10,63 (10,95)	12,84 (12,96)	14,79 (14,81)	2,69 (2,78)	10,15 (9,87)
[ReOL' ₂ (OH)]Br ₂ 2H ₂ O; светло-коричневый	4-5	1:3	737,0	25,95 (25,26)	21,82 (21,68)	12,03 (11,39)	13,25 (13,02)	2,38 (2,44)	8,82 (8,68)
[Re ₂ O ₃ L' ₂ Cl ₄]2H ₂ O; коричневый	1	1:1 ÷ 1:3	920,4	40,13 (40,46)	15,80 (15,43)	9,42 (9,13)	10,71 (10,43)	1,91 (1,95)	7,10 (6,95)
[Re ₂ O ₃ L' ₂ Br ₄]2H ₂ O; темно-коричневый	1	1:1 ÷ 1:3	1098,0	33,06 (33,91)	29,98 (29,11)	7,90 (7,65)	8,92 (8,74)	1,62 (1,64)	5,93 (5,83)

Так как оба лиганда в химическом плане ведут себя в реакциях комплексообразования с ионом рения (V) одинаково и при одних и тех же условиях синтеза, получаются комплексы одинакового состава и строения, то в уравнениях реакций синтеза оба лиганда обозначаются одним символом – L', отдельно - TСКПВК обозначается символом - L', а TСКФГК - L".

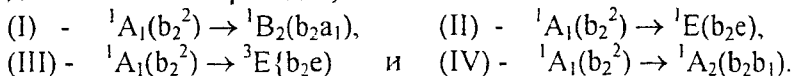
В третьей главе представлены результаты исследования строения синтезированных комплексных соединений физико-химическими методами (электронная и ИК-спектроскопия, кондуктометрия и термогравиметрия).

3.1. Исследование комплексов рения (V) методом электронной спектроскопии.

При исследовании строения выделенных комплексов симметрия центрального иона во всех случаях принималась равной S_{4v} . Тогда при расщеплении пятикратно вырожденного d-уровня комплексного аниона $[\text{ReO}_3]^{-2}$ в поле лигандов четырем самым низким по энергии электронным конфигурациям центрального атома в поле лигандов соответствуют в одноэлектронном приближении следующие состояния (в порядке возрастания энергии): ${}^1A_1 \equiv (b_2^2)$; $E \equiv (b_2e)$; $A_2 \equiv (b_2b_1)$ и $B_2 \equiv (b_2a_1)$. С учетом спинового состояния двух d-электронов первое состояние будет синглетным и основным. Три остальных будут расщепляться на синглетный и триплетный уровни. Таким образом, теоретически можно ожидать в электронном спектре шесть полос поглощения. Однако, учитывая «запрет по спину» правил отбора и силу лигандов, в спектре следует ожидать четыре полосы поглощения с заметной интенсивностью ($0 < l g \epsilon < 2$), обусловленные электронными переходами:



Переходы даны в порядке уменьшения волнового числа для ожидаемых максимумов соответствующих полос поглощения в электронном спектре. Причем из правил отбора следует ожидать примерно равной интенсивности первых двух переходов, чуть большей для третьего и самой низкой – для четвертого. В более сильном поле лигандов следует ожидать несколько иной последовательности переходов, а именно:



Так как интенсивность полос поглощения электронными переходами при этом не изменится, то по характеру спектра можно оценить положение штарковских уровней отмеченных состояний и определить (качественно) – силу поля лигандов.

Анализ электронных спектров исследованных комплексов (рис. 1) показал, что расположение полос поглощения в спектрах соответствует силе поля лигандов для первого случая и находится в согласии со спектрохимическим рядом для d-элементов. Такого вида расщепление имеет место для симметрии C_{4v} , когда длина связи Re-O, направленной вдоль оси z, уменьшена по сравнению с длинами связей Re-Г, лежащими в экваториальной плоскости. При этом длина связи Re-Г, направленной вдоль оси Z, больше длины связи Re-Г, лежащей в экваториальной плоскости, что обуславливает повышенную лабильность аксиального атома галогена. Отсюда становится понятным и цвет комплексов: видимая область перегружена полосами поглощения d-d переходов иона рения (V).

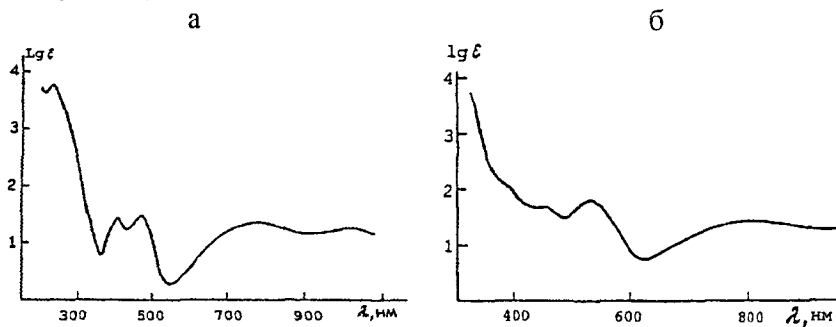


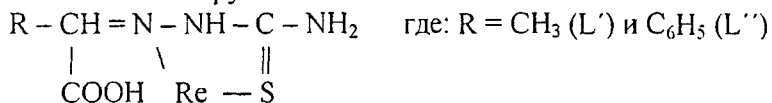
Рис. 1. Электронные спектры комплексов $[ReOL'Cl_3] \cdot 2H_2O$ - а и $[ReOL'_2Br]Br_2 \cdot 2H_2O$ - б

3.2. ИК-спектроскопическое исследование комплексов рения (V). Для определения характера координации лигандов и места локализации координационной связи проводили сопоставление полос поглощения ИК спектров синтезированных комплексов (рис. 2) и свободных тиосемикарбазонов.

Полосы поглощения в области $3370 - 3270 \text{ см}^{-1}$ в спектрах чистых лигандов относятся к валентным колебаниям амино- и имино-групп. В спектрах синтезированных комплексов указанные полосы сохраняются, что свидетельствует о неучастии в координационном взаимодействии концевой аминогруппы. В спектрах свободных лигандов наблюдается четкое разделение полос

при 1645 и 1620 см^{-1} , соответствующих деформационным колебаниям группы NH_2 . в то время как в спектре комплексов имеется одна широкая полоса с плечом и большей интенсивности в области 1628-1620 см^{-1} . Полоса при 1320 см^{-1} относится к сложным колебаниям групп CN , CS и NH_2 с преимущественным вкладом валентных колебаний CN и CS . Полоса поглощения 1280 см^{-1} относится к колебаниям группы $-\text{CSNH}_2$; а высокоинтенсивная полоса в области 1000 см^{-1} принадлежит δ (NNH) фрагмента ($-\text{NHN}=\text{C}-$).

Анализируя состав и строение выделенных нами комплексов рения (V) мы пришли к выводу о бидентатности лигандов в этих комплексах. При этом координация идет через атомы серы и азота азометиновой группы:



с образованием пятичленного хелатного цикла.

Прямыми доказательством данного предположения является смещение в длинноволновую область валентных колебаний группы $\text{C}=\text{S}$. Полосы поглощения лигандов 800 (L') и 810 (L'') см^{-1} являются суперпозицией валентных и деформационных колебаний групп $\text{C}=\text{S}$, NH_2 , NCN . Однако, как показал расчет, основной вклад в эту полосу вносит валентное колебание $\nu(\text{C}=\text{S})$. В спектрах комплексов эта полоса смещается в длинноволновую (низкочастотную) область на 60-100 см^{-1} , что однозначно свидетельствует об участии в координации с ионом рения атома серы.

К колебаниям карбонила карбоксильной группы нами отнесена полоса в области 1700 см^{-1} , которая не смещается в спектрах комплексов, что может быть свидетельством о неучастии ее в комплексообразовании.

По данным ИК спектров нельзя однозначно сказать, какой атом азота связывается с ионом рения, так как электронная плотность делокализована по всему скелету молекулы тиосемикарбазона (от NH_2 – до карбоксильной группы). Область валентных колебаний NH и OH групп в нашем случае не поддается, какому либо отнесению из-за наложения в диапазоне 3600 – 3200 см^{-1} колебаний лиганда и молекул координированной воды и их малой информа-

тивности для структурных исследований. Исключение составляют гидроксокомплексы, в ИК спектрах которых в области $3420-3402\text{ см}^{-1}$ появляются узкие интенсивные полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям координированных гидроксо-групп.

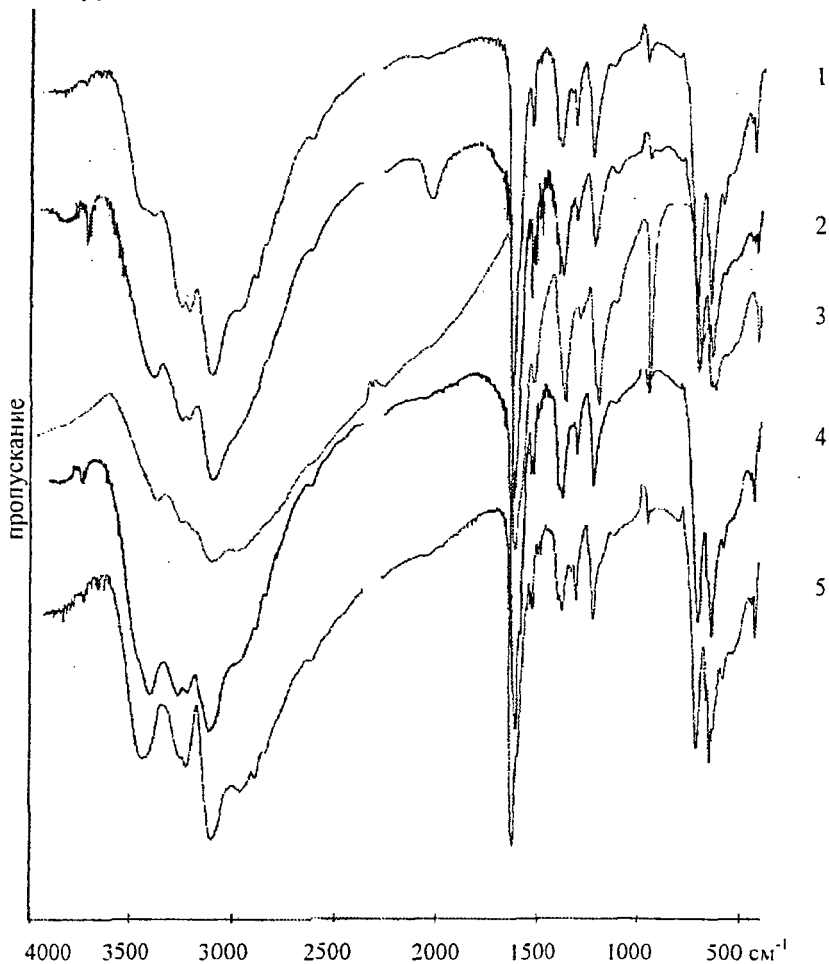


Рис. 2. ИК спектры некоторых комплексов рения (V) с ТСКПВК:
 1 - $[\text{ReOL}'\text{Cl}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 - $[\text{ReOL}'\text{Br}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 3 - $[\text{ReOL}'_2\text{Cl}]\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 4 - $[\text{ReOL}'\Gamma_2(\text{OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 5 - $[\text{ReOL}'_2(\text{OH})]\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Поведение полос поглощения, связанных с колебаниями NH_2 -, NH - и $\text{C}=\text{N}$ -групп в области $1600\text{-}1200\text{ см}^{-1}$, также мало информативно, из-за перекрывания с полосами поглощения деформационных колебаний воды и валентных колебаний бензольного кольца (в случае ТСКФГК).

3.3. Термические исследования координационных соединений рения (V). На термограммах всех комплексов (табл. 2) первым наблюдается эндоэффект при $65\text{-}110\text{ }^\circ\text{C}$, связанный с отщеплением внешнесферной воды. Так, для комплекса состава $[\text{ReOL}'\text{Г}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, наблюдается эндоэффект с максимумом при $85\text{ }^\circ\text{C}$ с потерей массы $6,9\%$ - для хлоридного и при $90\text{ }^\circ\text{C}$ с потерей массы $5,5\%$ - для бромидного, что соответствует отщеплению двух молей H_2O . Вторым эффектом при пиролизе ($130\text{-}145\text{ }^\circ\text{C}$) и для хлоридного и для бромидного комплексов является декарбоксилирование. Третьим при температурах выше $145\text{ }^\circ\text{C}$ - отщепление молекул галогенводорода. В свою очередь для комплексов состава $[\text{ReOL}''\text{Г}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур $130\text{-}190\text{ }^\circ\text{C}$ происходит наложение двух эндоэффектов с общей потерей массы (Δm) для хлоридного - $13,8\%$, а для бромидного $17,6\%$, что и в одном и в другом случае соответствует отрыву одного моля CO_2 и одного моля HГ .

На термограммах комплексов состава $[\text{ReOL}'_2\text{Г}]\text{Г}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при $100\text{ }^\circ\text{C}$ для хлоридного комплекса наблюдается эндоэффект, который по убыли массы отвечает отрыву двух молей кристаллизационной воды, а в интервале температур $130\text{-}160\text{ }^\circ\text{C}$ происходит перекрывание двух эндоэффектов, которые по убыли массы ($\Delta m = 13,2\%$) соответствуют ступенчатому декарбоксилированию двух молекул органических лигандов. Для бромидных комплексов убыль массы в том же интервале температур составила $11,0\%$, что также соответствует отщеплению двух молей CO_2 .

Процесс термического разложения хлоридного комплекса состава $[\text{ReOL}''(\text{OH})\text{Г}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ протекает в четыре, а бромидного - в три ступени. При термоллизе комплекса $[\text{ReOL}''(\text{OH})\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наряду с дегидратацией (при $60\text{ }^\circ\text{C}$) и декарбоксилированием (при $120\text{ }^\circ\text{C}$), протекает также процесс дегидрогалогенирования: то есть при $160\text{ }^\circ\text{C}$ происходит отщепление одной молекулы HCl , при этом убыль массы составила $7,0\%$. Кривая ТГ не имеет чет-

ких ступеней потери массы при 210 °С. но на кривой ДТГ при этой температуре наблюдается небольшой эндоэффект с потерей массы 3,5 %, что соответствует отщеплению внутрисферной ОН-группы.

Таблица 2

Результаты термогравиметрических исследований координационных соединений рения (V) с ТСКФГК

Соединение	№ пика	Т °С	Убыль массы, %		
			Найдено	Вычислено	Отвечает отрыву
[ReOL"Cl ₃]-2H ₂ O	1	60	6,2	6,34	2H ₂ O
	2,3	130-170	13,8	14,18	CO ₂ , HCl
[ReOL"Br ₃]-2H ₂ O	1	65	5,0	5,14	2H ₂ O
	2,3	135-190	17,6	17,9	CO ₂ , HBr
[ReOL ₂ "Cl]Cl ₂ -2H ₂ O	1	110	4,4	4,55	2H ₂ O
	2,3	130-160	10,9	11,13	2CO ₂
[ReOL ₂ "Br]Br ₂ -2H ₂ O	1	110	4,0	3,89	2H ₂ O
	2,3	130-160	9,2	9,52	2CO ₂
[ReOL"Cl ₂ (OH)]-2H ₂ O	1	60	6,2	6,55	2H ₂ O
	2	120	8,0	8,01	CO ₂
	3	160	7,0	6,64	HCl
	4	210	3,5	3,09	OH
[ReOL"Br ₂ (OH)]-2H ₂ O	1,2	65-100	5,5	5,64	2H ₂ O
	3	140	6,8	6,89	CO ₂
	4	185	2,5	2,66	OH
[ReOL" ₂ (OH)]Cl ₂ -2H ₂ O	1	105	4,5	4,66	2H ₂ O
	2,3	140-170	11,1	11,39	2CO ₂
[ReOL" ₂ (OH)]Br ₂ -2H ₂ O	1	105	4,5	4,18	2H ₂ O
	2,3	140-170	9,5	10,22	2CO ₂
[Re ₂ O ₃ L" ₂ Cl ₄]-2H ₂ O	1	105	3,5	3,45	2H ₂ O
	2	135	4,0	4,21	CO ₂
	3,4	150-185	7,5	7,7	CO ₂ , HCl
[Re ₂ O ₃ L" ₂ Br ₄]-2H ₂ O	1	110	2,8	2,94	2H ₂ O
	2	140	3,5	3,6	CO ₂
	3,4	150-190	10,0	10,23	CO ₂ , HBr

На термограмме бромидного комплекса эндоэффекта, связанного с дегидрогалогенированием, не наблюдается. Этот факт, по-видимому, связан с меньшей кинетической лабильностью бромидных ионов по сравнению с хлоридными в твердых комплексах. В пользу этого также говорит тот факт, что температуры

термолиза бромидных комплексов несколько выше хлоридных. При температуре более 220 °С начинается полное разложение лиганда, входящего в структуру комплекса.

Исследование термических свойств координационных соединений рения состава $[\text{ReOL}_2(\text{OH})]\text{Г}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показало, что кроме эндозффектов (при 100 °С – для хлоридных и 105 °С – для бромидных) соответствующих дегидратации, на кривой ДТГ в интервале температур 140-170 °С появляются два перекрывающихся эндозффекта, отвечающие процессу ступенчатого декарбоксилирования, по убыли массы эквивалентных отрыву двух молей CO_2 .

Для биядерных комплексов состава $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}''_2\text{Г}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на кривой ДТГ имеются эндозффекты с максимумами при 105 °С (для хлоридного) и 110 °С (для бромидного) по убыли массы (3,5 % и 2,8 %) соответствующие отщеплению двух молекул внешне-сферной воды. В интервале температур 135-190 °С наблюдается ступенчатое декарбоксилирование комплекса с перекрыванием двух эндозффектов при 170 °С с общей потерей массы 7,5 % - для хлоридного и при 190 °С с потерей массы 10 % - для бромидного, что соответствует отщеплению второй молекулы CO_2 и одной молекулы НГ. При 220 °С начинается разложение лигандов данного комплекса. Аналогично протекает термолиз комплексов рения (V) с ТСКПВК такого же состава.

3.4. Изучение молярной электрической проводимости координационных соединений рения (V). Полученные комплексы рения (V) гидролизуются в воде, поэтому для установления их состава по типу электролитической диссоциации изучали молярную электрическую проводимость (μ) в органических растворителях, которые выбирали с условием достаточной растворимости. С этой целью были использованы апротонные диполярные растворители с достаточно высоким значением диэлектрической проницаемости (ацетонитрил (CH_3CN), диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), нитробензол), а также протонные (метанол и этанол). В таблице 3 представлены величины μ выделенных комплексов рения (V) с L' и их изменение с повышением температуры. Из данных таблицы видно, что в средах ДМФА и ДМСО, комплексы, синтезированные в 6 моль/л

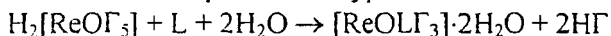
Таблица 3

Значения молярной электропроводности координационных соединений рения (V) с ТСКПВК (L') при $\nu=1 \cdot 10^{-3}$ Гц, $c=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Соединение	Растворитель	μ : Ом ⁻¹ ·см ² ·моль ⁻¹				
		25 °С	35 °С	45 °С	55 °С	65 °С
[ReOL'Cl ₃]-2H ₂ O	ДМФА	73,12	78,39	90,27	98,35	110,17
	Этанол	25,12	28,74	29,05	32,14	41,49
	ДМСО	22,71	23,15	23,89	24,01	24,76
[ReOL'Br ₃]-2H ₂ O	ДМФА	68,34	74,23	86,44	92,40	97,58
	Этанол	28,77	30,04	33,13	37,16	42,79
	ДМСО	21,19	22,03	22,94	23,12	23,67
[ReOL' ₂ Cl]Cl ₂ -2H ₂ O	ДМФА	155,16	158,23	166,12	173,95	187,64
	Этанол	69,12	74,84	76,01	83,77	85,97
	ДМСО	50,14	51,09	49,95	52,03	52,29
[ReOL' ₂ Br]Br ₂ -2H ₂ O	ДМФА	157,44	159,45	167,57	177,38	185,19
	Этанол	71,38	74,13	79,55	83,91	86,80
	ДМСО	51,07	52,30	52,12	52,35	54,18
[ReOL'Cl ₂ (OH)]-2H ₂ O	ДМФА	63,17	66,84	69,88	72,13	78,34
	Этанол	33,12	33,41	36,10	39,15	44,71
	ДМСО	20,41	20,50	21,11	21,47	23,60
[ReOL'Br ₂ (OH)]-2H ₂ O	ДМФА	64,19	67,18	70,03	73,19	75,86
	Этанол	30,41	34,18	38,68	43,02	46,56
	ДМСО	19,14	20,91	21,67	22,90	23,08
[ReOL' ₂ (OH)]Cl ₂ -2H ₂ O	ДМФА	150,79	162,35	168,18	170,90	176,08
	CH ₃ CN	267,27	271,77	278,25	282,31	294,81
[ReOL' ₂ (OH)]Br ₂ -2H ₂ O	ДМФА	161,03	168,51	175,15	181,03	187,49
	CH ₃ CN	274,10	276,82	281,12	285,44	297,62
[Re ₂ O ₃ L' ₂ Cl ₄]-2H ₂ O	ДМФА	50,17	63,87	78,27	92,98	116,13
	Нитро-бензол	1,42	1,59	1,66	1,73	1,77
[Re ₂ O ₃ L' ₂ Br ₄]-2H ₂ O	ДМФА	53,18	66,09	82,61	96,17	131,09
	Нитро-бензол	1,95	1,97	2,07	2,21	2,47

HCl и 7 M HBr при соотношении M:L 1:1, при 25 °С имеют величину μ , соответствующую электролитам типа 1:1. В тоже время в этаноле значения величины μ при 25 °С соответствуют соединениям неэлектролитного типа и только с повышением температуры значения μ возрастают: при 55 °С - для бромидных комплексов и при 65 °С - для хлоридных, они соответствуют соединениям типа электролит 1:1. Аналогичные эффекты наблюдаются и для комплексов с ТСКФГК. Эти результаты, а также данные эле-

ментного анализа дают основание приписать синтезированным комплексам формулы $[\text{ReOL}\Gamma_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Реакцию образования этих комплексов можно представить уравнением:



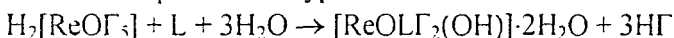
Комплексы рения (V) с ТСКПВК и ТСКФГК, полученные в тех же средах галогенводородных кислот, но при соотношении исходных реагентов 1:3, и в ДМФА и в этаноле имеют величины μ , соответствующие электролитам типа 1:2 (с повышением температуры значения μ как для хлоридных, так и для бромидных комплексов увеличиваются незначительно). Используя данные элементного анализа и результаты кондуктометрических измерений, образование этих комплексов можно представить следующим уравнением:



Вытеснение последних галогенидных ионов из внутренней координационной сферы не происходит даже при длительном выдерживании соединения в ДМФА, а также при повышении температуры до 65°C.

Соединения рения (V) с ТСКПВК и ТСКФГК, полученные в средах 4-5 моль/л НГ при соотношении исходных реагентов 1:1 имеют некоторые различия по μ в использованных нами органических растворителях. Так, в этаноле эти комплексы имеют значения μ меньшие, чем μ , соответствующие электролитам типа 1:1. Это свидетельствует о том, что данные комплексы являются неэлектролитами (однако с повышением температуры значения μ увеличиваются и уже при 45 °C соответствуют значениям электролитов типа 1:1).

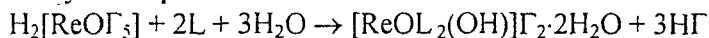
Диметилформамидные растворы этих комплексов при 25 °C имеют величины молярной электрической проводимости близкие к электролитам типа 1:1, что мы связываем с вытеснением из координационной сферы галогенидных ионов молекулами растворителя. На основании данных элементного анализа и данных ИК спектроскопии и кондуктометрии схему образования таких комплексов можно представить уравнением:



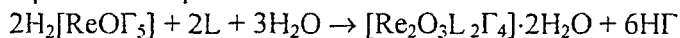
Значения μ комплексов рения (V) с лигандами, синтезированных в средах той же концентрации НГ, но при соотношении

исходных реагентов 1:3, измерялись в ДМФА и ацетонитриле. Для этих комплексов величина μ и в ДМФА, и в ацетонитриле уже при 25 °С соответствует электролитам типа 1:2, то есть при комплексообразовании происходит вытеснение двух галогенидных ионов из внутренней сферы комплексов. С повышением температуры наблюдается незначительное изменение μ .

— Схема образования этих комплексов может быть представлена следующей реакцией:



Измерение μ для комплексов рения (V), полученных в средах 1 моль/л НГ при соотношении исходных реагентов 1:1 и 1:3, проводили в ДМФА и нитробензоле. В нитробензоле значения μ этих комплексов были очень низкими и соответствовали соединениям неэлектролитного типа; с повышением температуры они практически не менялись. В ДМФА величина μ при 25 °С также как и в нитробензоле соответствовала соединениям типа неэлектролит, однако с повышением температуры, здесь наблюдается увеличение значений μ : при 35 °С для бромидных и при 45 °С для хлоридных комплексов они соответствуют электролитам типа 1:1. Анализ данных элементного анализа, криоскопии и кондуктометрических измерений позволяет предположить для полученных в среде 1 моль/л НГ комплексов формулу $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_2\text{Г}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а их образование представить схемой:



На основании кондуктометрических измерений синтезированных комплексов можно сделать вывод о том, что в ДМФА практически все комплексы являются электролитами типа 1:1 или 1:2, причем с повышением температуры значения μ увеличиваются незначительно. В комплексах, синтезированных в средах 1 моль/л НГ, с повышением температуры величина μ резко растет и для бромидных комплексов достигает величины соответствующей электролитам типа 1:1, то есть молекула ДМФА легче замещает бромидные ионы по сравнению с хлоридными, что является одним из подтверждений более высокой динамической лабильности бромидных ионов в растворе.

3.5. Исследование процесса сольватации синтезированных координационных соединений рения (V) с ТСКПВК. Для изучения особенностей процесса сольватации комплексов рения (V) с ТСКПВК на примере комплекса состава $[\text{ReOL}'\Gamma_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были использованы растворители, имеющие достаточно высокие значения диэлектрической проницаемости (пиридин (Py), ацетонитрил (CH_3CN)), хинолин (Xin), диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО)). По данным элементного анализа (табл. 4), координационным соединениям, выделенным путем высаливания из растворов $[\text{ReOL}'\Gamma_3]$ в средах органических растворителей соответствуют общие формулы $[\text{ReOL}'\text{Sol}\Gamma_2]\Gamma$, $[\text{ReOL}'\text{Py}(\text{OH})_2]\Gamma$ и $[\text{ReOL}'(\text{ДМСО})(\text{OH})\Gamma]\Gamma$, где Sol – ацетонитрил, хинолин и диметилформамид.

Таблица 4.

Данные элементного анализа сольваток комплексов рения (V) с тиосемикарбазоном пировиноградной кислоты

Соединение	Найдено, (вычислено), %					
	Re	Г	S	N	C	H
$\text{ReOL}'(\text{ДМФА})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	33,97 (34,28)	19,21 (19,62)	5,65 (5,90)	10,13 (10,32)	15,79 (15,48)	2,47 (2,58)
$\text{ReOL}'(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	36,07 (36,43)	20,34 (20,86)	6,33 (6,26)	11,02 (10,97)	14,49 (14,10)	2,01 (1,96)
$\text{ReOL}'(\text{Xin})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	30,87 (31,08)	17,54 (17,79)	5,19 (5,34)	9,19 (9,36)	26,17 (26,06)	2,37 (2,34)
$\text{ReOL}'\text{ДМСО}(\text{OH})\text{Cl}]\text{Cl}$	35,05 (35,16)	13,35 (13,42)	12,03 (12,09)	7,81 (7,94)	13,33 (13,61)	2,61 (2,64)
$\text{ReOL}'\text{Py}(\text{OH})_2]\text{Cl}$	36,15 (36,36)	6,69 (6,94)	6,06 (6,26)	10,70 (10,95)	21,36 (21,11)	2,79 (2,74)
$\text{ReOL}'(\text{ДМФА})\text{Br}_2]\text{Br}$	27,66 (27,51)	35,15 (35,50)	4,81 (4,73)	8,49 (8,28)	12,57 (12,43)	2,10 (2,07)
$\text{ReOL}'(\text{CH}_3\text{CN})\text{Br}_2]\text{Br}$	28,49 (28,88)	37,80 (37,27)	5,05 (4,97)	8,77 (8,69)	10,91 (11,18)	1,59 (1,55)
$\text{ReOL}'(\text{Xin})\text{Br}_2]\text{Br}$	25,39 (25,41)	32,42 (32,79)	4,28 (4,37)	7,79 (7,65)	21,0 (21,31)	1,89 (1,91)
$\text{ReOL}'\text{ДМСО}(\text{OH})\text{Br}]\text{Br}$	30,28 (30,10)	25,36 (25,89)	10,11 (10,35)	6,62 (6,79)	11,35 (11,65)	2,23 (2,26)
$\text{ReOL}'\text{Py}(\text{OH})_2]\text{Br}$	33,74 (33,45)	14,19 (14,39)	5,54 (5,75)	9,92 (10,07)	19,36 (19,42)	2,48 (2,52)

В таблице 5 представлены величины молярной электрической проводимости выделенных комплексов рения (V) в средах ДМФА и этанола. Как видно из таблицы в случае с ацетонитри-

лом. хинолином, ДМФА, пиридином и ДМСО, образуются комплексы, имеющие величины молярной электрической проводимости соответствующие электролитам типа 1:1. С повышением температуры значения молярной электрической проводимости изменяются незначительно. Реакции взаимодействия вышеуказанных растворителей с комплексом состава $[\text{ReOL}'\Gamma_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 25 °С можно представить в виде:

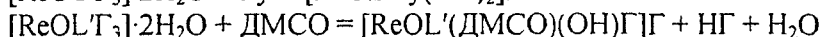
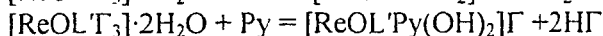
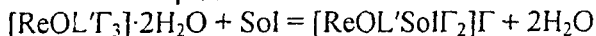


Таблица 5

Значения молярной электропроводности сольватоккомплексов рения (V) с ТСКПВК при $\nu = 1 \cdot 10^3$ Гц, $c = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Соединение	Растворитель	$\mu: \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$				
		25 °С	35 °С	45 °С	55 °С	65 °С
$[\text{ReOL}'(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	ДМФА	65,98	68,31	70,19	77,60	85,34
	Этанол	37,01	37,23	42,91	48,90	-
$[\text{ReOL}'(\text{CH}_3\text{CN})\text{Br}_2]\text{Br}$	ДМФА	67,18	67,44	67,90	68,10	68,38
	Этанол	38,00	38,56	39,15	45,36	-
$[\text{ReOL}'(\text{Xin})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	ДМФА	65,34	65,40	66,75	68,56	70,10
	Этанол	33,78	37,36	45,32	50,91	-
$[\text{ReOL}'(\text{Xin})\text{Br}_2]\text{Br}$	ДМФА	65,10	65,28	66,76	68,90	76,39
	Этанол	36,43	43,14	47,11	54,79	-
$[\text{ReOL}'(\text{ДМФА})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	ДМФА	72,01	73,18	74,46	86,30	96,10
	Этанол	45,18	45,30	45,90	46,30	-
$[\text{ReOL}'(\text{ДМФА})\text{Br}_2]\text{Br}$	ДМФА	76,80	77,36	83,58	95,45	99,38
	Этанол	46,10	48,38	49,45	51,10	-
$[\text{ReOL}'\text{Py}(\text{OH})_2]\text{Cl}$	ДМФА	68,79	68,96	70,45	72,33	75,29
	Этанол	35,68	40,41	43,77	52,16	-
$[\text{ReOL}'\text{Py}(\text{OH})_2]\text{Br}$	ДМФА	69,48	72,17	76,22	76,54	81,32
	Этанол	39,00	43,79	50,33	55,14	-
$[\text{ReOL}'(\text{ДМСО})(\text{OH})\text{Cl}]\text{Cl}$	ДМФА	62,21	65,79	67,15	77,48	85,23
	Этанол	40,96	44,88	49,63	52,89	-
$[\text{ReOL}'(\text{ДМСО})(\text{OH})\text{Br}]\text{Br}$	ДМФА	67,70	69,31	74,90	81,15	89,52
	Этанол	44,67	47,45	52,48	56,07	-

Неизменность степени окисления рения в синтезированных смешанных комплексах, содержащих во внутренней сфере молекулы координированных органических растворителей, свидетельствует о том, что при выбранных условиях синтеза процессы окисления-восстановления не протекают. О неизменности степе-

ни окисления свидетельствует сохранение полосы поглощения валентных колебаний оксоренатной группы в ИК спектрах комплексов при 960-990 см^{-1} . (Только при длительном хранении диметилсульфоксидных растворов комплексов состава $[\text{ReOL}'\Gamma_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ происходит их полное обесцвечивание, что по нашему мнению, связано с окислением рения (V) до рения (IV) и восстановлением молекулы диметилсульфоксида до диметилсульфида.)

Состав и строение синтезированных комплексов были также подтверждены методом ИК-спектроскопии. Способ координации молекул органических растворителей с рением (V) определяли на основании сравнения спектров исходных комплексов состава $[\text{ReOL}'\Gamma_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с ИК спектрами выделенных соединений. ИК спектры комплексов, переосажденных из соответствующих растворов содержат все полосы, которые имелись в спектрах исходных комплексов $[\text{ReOL}'\Gamma_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Отличие заключается лишь в том, что они дополнительно содержат полосы координированных молекул донорных растворителей. В спектрах всех сольваток комплексов в интервале 460-495 см^{-1} имеются полосы, которые, вероятно, относятся к поглощению связей Re-L, что указывает на неизменность характера координации молекулы тиосемикарбазона пировиноградной кислоты к рению (V) в процессе растворения и переосаждения комплексов состава $[\text{ReOL}'\Gamma_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

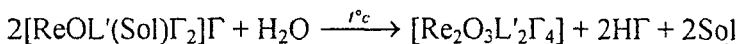
На основании низкочастотного смещения $\nu(\text{S}=\text{O})$ от 1054 до 1000 см^{-1} в ИК спектрах диметилсульфоксидных комплексов можно сделать вывод о том, что координация молекулы ДМСО к рению (V) осуществляется посредством атома кислорода.

ИК спектры диметилформамидных комплексов также характеризуются низкочастотным смещением полосы валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$, которая в ИК спектре некоординированного ДМФА проявляется при 1680 см^{-1} . При этом $\nu(\text{C}=\text{O})$ для хлоридного комплекса состава $[\text{ReOL}'(\text{ДМФА})\Gamma_2]\Gamma$ проявляется около 1658 см^{-1} , а для аналогичного бромидного соединения – при 1660 см^{-1} . Полоса деформационных колебаний группы (CH), проявляющаяся в спектре ДМФА при 1407 см^{-1} , в спектрах синтезированных комплексов проявляется при 1410 см^{-1} . Полоса при 1388 см^{-1} в спектре диметилформамида, относящаяся к валентным ко-

лебаниям группы CN, в спектрах комплексов остается неизменной, что подтверждает неучастие атома азота в координации с рением (V). В пользу неучастия атома азота в координации с рением свидетельствует и неизменность полосы деформационных колебаний группы C-NH, которая проявляется в спектрах как диметилформамида так и комплексов при 1088 см^{-1} . Полоса валентных колебаний группы CN молекулы диметилформамида в спектрах комплексов проявляется около 2900 см^{-1} .

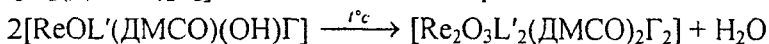
В спектре комплекса $[\text{ReOL}'(\text{CH}_3\text{CN})_2]\Gamma$ в интервале $2200\text{--}2300 \text{ см}^{-1}$ проявляются три полосы средней интенсивности при $2240, 2260, 2282 \text{ см}^{-1}$. Известно, что сам ацетонитрил имеет единственную полосу при 2254 см^{-1} ; при координации с рением (V) эта полоса расщепилась. Наличие высокочастотных компонент валентных колебаний $\nu (\text{C}\equiv\text{N})$ свидетельствует о координации молекулы ацетонитрила через донорный атом азота нитрильной группы. В спектрах пиридиновых комплексов, полоса при 1582 см^{-1} , характерная для свободного пиридина смещается до 1610 см^{-1} , что доказывает участие пиридинового азота в координации с рением (V). Аналогичная картина наблюдается и в хинолиновых комплексах.

Исследование термических свойств комплексов состава $[\text{ReOL}'(\text{Sol})\Gamma_2]\Gamma$ показало, что при $120\text{--}140 \text{ }^\circ\text{C}$ наряду с отщеплением молекулы растворителя происходит димеризация по следующей схеме:



Данные криоскопии подтвердили димерный состав комплекса.

Исследование термолиты комплекса состава $[\text{ReOL}'(\text{DMCO})(\text{OH})\Gamma]$ показало, что при $110 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит отщепление молекулы воды и, одновременно, образование соединения состава $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}'_2(\text{DMCO})_2\Gamma_2]$ с мостиковым кислородом по схеме:



Об образовании биядерного комплекса свидетельствует появление в ИК спектре полосы асимметрических валентных колебаний Re-O-Re при 690 см^{-1} . При этом, полоса, соответствующая связи Re=O проявляется при 908 см^{-1} , что характерно для комплексов, когда в транс-положении к ней находится мостиковый кислород. При $130 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит отщепление молекулы растворителя с

дальнейшим разложением молекулы органического лиганда. В зависимости от температуры разложения комплексов ряд термической устойчивости можно представить в виде: $[\text{ReOL}'(\text{CH}_3\text{CN})\text{Г}_2]\text{Г} > [\text{ReOL}'(\text{ДМФА})\text{Г}_2]\text{Г} > [\text{ReOL}'(\text{Xin})\text{Г}_2]\text{Г} > [\text{ReOL}'(\text{Py})(\text{OH})_2]\text{Г}$.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Разработаны условия синтеза и выделены 20 новых координационных соединений рения (V) с ТСКПВК и ТСКФГК в средах галогенводородных кислот различной концентрации при соотношении M:L 1:1 и 1:3, а также 10 сольваток комплексов с различными по донорной способности органическими растворителями.

В сильноокислых средах (6-7 моль/л НГ) при соотношении исходных реагентов 1:1 выделены комплексы состава $[\text{ReOLГ}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а при соотношении M:L 1:3 – комплексы состава $[\text{ReOL}_2\text{Г}]\text{Г} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

При понижении концентрации до 5-4 моль/л НГ при соотношении исходных реагентов 1:1 получены комплексы состава $[\text{ReOL}(\text{OH})\text{Г}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при соотношении реагентов 1:3 комплексы - $[\text{ReOL}_2(\text{OH})]\text{Г}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В средах 1 моль/л НГ и при соотношении M:L 1:1 и 1:3 получены комплексы общей формулы $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_2\text{Г}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2. Путем высаливания из растворов $[\text{ReOL}'\text{Г}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в средах органических растворителей выделены сольваток комплексы следующего состава: $[\text{ReOL}'\text{Г}_2\text{Sol}]\text{Г}$, $[\text{ReOL}'\text{Py}(\text{OH})_2]\text{Г}$ и $[\text{ReOL}'(\text{ДМСO})(\text{OH})\text{Г}]\text{Г}$, где Sol – ацетонитрил, хинолин и диметилформамид,

3. Методом ИК-спектроскопии установлено, что молекулы ТСКПВК и ТСКФГК координируются к рению бидентатно через атом серы тионной группы и атом азота иминогруппы; доказано также образование биядерных комплексов.

Молекулы органических растворителей координируются к рению монодентатно. В спектрах всех синтезированных ком-

плексов обнаружены полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям $\text{Re}=\text{O}$ ($960\text{-}990\text{ см}^{-1}$).

4. Методом кондуктометрии в средах различных органических растворителей определен тип электролита, к которому относятся изучаемые комплексные соединения. Установлен состав внутренней и внешней сферы полученных комплексов; определена зависимость влияния температуры на значения молярной электрической проводимости.

5. Термогравиметрическим методом установлены температуры отщепления внешнесферной воды, температуры декарбонизации, дегидрогалогенирования и терморазложения комплексных соединений.

6. В зависимости от температуры разложения сольваток комплексов составлен ряд их термической устойчивости: $[\text{ReOL}'(\text{CH}_3\text{CN})\text{Г}_2]\text{Г} > [\text{ReOL}'(\text{ДМФА})\text{Г}_2]\text{Г} > [\text{ReOL}'(\text{Xin})\text{Г}_2]\text{Г} > [\text{ReOL}'\text{Py}(\text{OH})_2]\text{Г}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. А.А. Туриева, Н.И. Калоев, Н.Н. Буков, В.Т. Панюшкин. Новые комплексы рения (V) с тиосемикарбазами пировиноградной и фенилглиоксиловой кислот // ЖОХ. 2003. Т. 73 Вып. 9. С. 1128-1129.

2. Н.Н. Буков, В.Т. Панюшкин, А.А. Туриева, Н.И. Калоев. Взаимодействию Re^{5+} с тиосемикарбазами пировиноградной и фенилглиоксиловой кислот, // Изв. вузов Сев.-Кавк. регион. Естественные науки. 2003. № 4. С. 115-118.

3. Гагиева С.Ч., Калоев Н.И., Туриева А.А.. Изучение физико-химических свойств координационных соединений рения (V) с тиосемикарбазом пировиноградной кислоты. // Сб. материал. Всеросс. конф. по физико-химическому анализу многокомпонентных систем. Махачкала, 1997. С. 43-44.

4. Туриева А.А., Калоев Н.И., Гагиева С.Ч. Физико-химическое изучение процесса сольватации координационных соединений рения (V) с тиосемикарбазом пировиноградной кислоты // Тр. науч.-произв. конф. Горского ГАУ по итогам НИР 1996 года. Владикавказ, 1997. С 44-45.

5. Калоев Н.И., Гагиева С.Ч., Туриева А.А. Синтез и свойства координационных соединений рения (V) с тиосемикарбазоном пировиноградной кислоты // Тр. Всеросс. науч. конф. "Молодежь и химия". Красноярск, 1998. С. 9.

6. Туриева А.А., Калоев Н.И. Синтез и структура координационных соединений рения (V) с тиосемикарбазоном фенилглиоксиловой кислоты // Сб. материал. XX Междунар. Чугаевской конф. по координационной химии. Ростов-на-Дону, 2001. С. 439-440.

7. Гусейнова Р.Ш., Туриева А.А., Гагиева С.Ч., Калоев Н.И., Буков Н.Н., Панюшкин В.Т. ЯМР спектроскопическое изучение комплексов рения (V) с биоактивными лигандами // Тр. XI Междунар. конф. "Магнитный резонанс в химии и биологии". Звенигород, 2001. С. 198-199.

8. Туриева А.А., Закаева Р.Ш., Буков Н.Н., Панюшкин В.Т. Строение и свойства новых координационных соединений рения (V). // Тр. Всеросс. симпозиума (ХИФПИ-02). Хабаровск: Дальнаука, 2002. Т.1. С. 45-46.

ТУРИЕВА Аида Анатольевна

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕНИЯ (V)
С ТИОСЕМИКАРБАЗОНИМИ ПИРОВИНОГРАДНОЙ
И ФЕНИЛГЛИОКСИЛОВОЙ КИСЛОТ**

АВТОРЕФЕРАТ

Подписано в печать 15.09.2003. Формат 60x84_{1/16}.
Бумага для офисной техники. Печать трафаретная.
Усл. печ. л. 1,39. Тираж 100 экз. Заказ № 83/30125

Отпечатано в типографии ООО «Просвещение-ЮГ» с оригинал-макета заказчика,
г. Краснодар, ул. Селезнева, 2. Тел./факс: 35-96-79.