

between Metal Atoms. – New York: Springer Science, 2005. – 818 p.

4. Изучение влияния комплексов рения с органическими лигандами на кислотную резистентность эритроцитов человека / Н.И. Штеменко, И.В. Пирожкова-Паталах, А.В. Штеменко, А.А. Голиченко // Укр. биохим. журн. – 2000. – Т.72. – № 3. – С.77-81.

5. Shtemenko N., Collery P., Shtemenko A. Dihlorotetra m-Isobutyratodirhenium(III): Enhancement of Cisplatin Action and RBC-stabilizing Properties // Anticancer Research. – 2007. – Vol.27. – P.2487-2492.

6. Liposomal forms of rhenium cluster compounds: enhancement of biological activity / N.I. Shtemenko, O.V. Berzenina, D.E. Yegorova, A.V. Shtemenko // Chemistry and biodiversiti. – 2008. – Vol.5. – P.1660-1667.

7. Synthesis, characterization, in vivo antitumor properties of the cluster rhenium compound with GABA ligands and its synergism with cisplatin / Shtemenko A.V., Collery P., Shtemenko N.I. et al // Dalton Trans. – 2009. – Vol.26. – P.5132-5136.

8. Synthesis and antiradical properties of dirhenium cluster compounds / Shtemenko A., Golichenko A., Tretyak S., Shtemenko N., Randarevich M.V. // Metal ions in biology and medicine. – 2008. – Vol.10. – P.229-234.

9. Координационная химия природных аминокислот / В.Т. Панюшкин, Н.Н. Буков, С.Н. Болотин, В.А. Волюнкин. – М.: Наука, 2007. – 247 с.

10. Шibaева Н.В., Рябухин Ю.И., Гарновский А.Д. Комплексообразование аминокислот и пептидов как фактор бактериального растворения переходных металлов // химия комплексных соединений: Тез. докл. Чугаевского совещ. – К.: КГУ. – 1985. – Ч. I. – С.238.

11. Cysteine, histidine and glycine exhibit anti-inflammatory effects in human coronary arterial endothelial cells / Hasegawa S., Ichiyama T., Sonaka I., Ohsaki A., Okada S., Wakiguchi H., Kudo K., Kittaka S., Hara M., Furukawa S. // Clinical & Experimental Immunology. – 2012. – Vol.167. – P.269-274.

12. New octachlorodirhenate(III) salt: solid state manifestation for a certain conformation flexibility of the $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ ion / Shtemenko A.V., Kozhura O.V., Pasenko A.A. et al. // Polyhedron. – 2003. – № 10. – P.1547-1552.

13. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974. – 319 с.

14. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман / Ред. и перевод Лурье Ю.Ю. – М.: Химия, 1966. – 1111 с.

15. Shtemenko A.V., Vovkyin B.A. Chemistry of binuclear rhenium clusters // International symposium of rhenium and rhenium alloys. – Pennsylvania: TMP publication. – 1997. – P.189-197.

16. Штеменко А.В., Голиченко А.А., Кожура О.В. Особенности химического поведения биядерных кластерных соединений рения(III) // Вопр. химии и хим. технологии. – 2000. – № 2. – С.21-24.

17. Взаимодействие дигидрата тетрахлородиацетатодирения с донорными основаниями / Мисайлова Т.В., Котельникова А.С., Голованева И.Ф. и др. // Журн. неорг. химии. – 1981. – Т.26. – Вып.3. – С.634-642.

18. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

Поступила в редакцию 2013

УДК 546.719:541.49

Е.В. Толчинская, А.В. Штеменко

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПАРАМОЛИБДАТА АММОНИЯ. 2. ПОЛУЧЕНИЕ НЕЙТРАЛЬНОГО КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ТРИХЛОРТРИПИРИДИНМОЛИБДЕНА(III)

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепрпетровск

Разработаны два метода синтеза нейтрального комплекса трихлортрипиридин молибдена(III). Состав и строение полученных веществ доказаны методами ЭСП, рентгенофазового анализа.

Введение

Биядерные кластеры молибдена(II) характеризуются кратной связью Me–Me, что делает их интересными объектами для теоретических исследований [1]. Оставляя неизменной структуру связи комплексообразующего центра Mo_2^{4+} , и при этом, меняя лиганды, возможно получение новых разнообразных веществ, проявляющих биологическую активность [2–3].

В ранее опубликованной нами работе мы говорили о возможных способах получения прекурсоров кластеров Mo_2^{4+} как описанных в литературе, так и разрабатываемых нами [4]. В продолжение работ по восстановлению производных $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ было получено нейтральное координационное соединение трихлортрипиридинмолибдена(III) MoCl_3Py_3 (где Py – пиридин), которое можно использовать как прекурсор для

получения производных биядерных кластеров молибдена(II).

Первые упоминания о синтезе трихлортрипиридинмолибдена(III) относятся к работам, проводимым в 30-е годы XX века А. Розенхаймом [5], в которых MoCl_3Pu_3 получают как продукт взаимодействия MoCl_3 с пиридином при длительном и высокотемпературном нагревании. Позже был предложен иной метод получения MoCl_3Pu_3 как продукта взаимодействия пиридина с $(\text{NH}_4)_2\text{MoCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который в свою очередь получают в результате восстановления MoO_3 [6]. Оба способа характеризуются достаточно высоким выходом целевого продукта, но требуют использования либо дорогостоящих исходных веществ [5], либо плохо воспроизводятся [6].

Последний способ мы приняли за основу нашего метода, внося ряд изменений и осуществив его согласно ниже предложенной схеме:



Второй способ – высокотемпературный автоклавный синтез MoCl_3Pu_3 , который является результатом взаимодействия $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ с пиридином.

Экспериментальная часть

С целью получения нейтрального комплекса автоклавным способом, использовали стальной герметичный химический реактор объемом $2 \cdot 10^{-3}$ м³, приспособленный для работы в температурном диапазоне 0–500°C и давлении до 200 атм. Для проведения экспериментов использовали нанохлоридомолибдат(III) цезия $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$, полученный как продукт восстановления парамолибдата аммония по ранее описанной методике [4]; соляную кислоту насыщенную газообразным HCl [7] ($\rho=1,205$ г/мл, 36%), парамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7^{6+}\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, хлорид олова(II) SnCl_2 , хлорид аммония NH_4Cl , пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ марки «х.ч.». Хлороформ и метанол квалификации «ч» очищали по известным методикам [8–9].

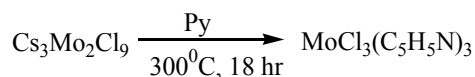
Электронные спектры поглощения в диапазоне 25000–10000 cm^{-1} регистрировали на спектрофотометре СФ-46. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α -излучение).

Автоклавный синтез трихлортрипиридин молибдена(III) (I)

Комплекс I получали взаимодействием нанохлоридомолибдат(III) цезия с пиридином в инертной атмосфере. Навеску $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ 1 г (1,098 ммоль) смешивали с 20 мл пиридина. Кварцевый контейнер с реакционной смесью объемом 250 мл помещали в автоклав, который продували азотом и создавали давление N_2 18 атм. Систему нагревали до 300°C при 6°C/мин в те-

чение 9 ч. Через 15 ч нагрев повторяли. После охлаждения автоклава и понижения давления до исходных параметров извлекли продукт – желтое кристаллическое вещество. Отфильтровали, промыли этанолом (3 порции по 10 мл). Выход реакции составил 70%. Полученное вещество перекристаллизовали из пиридина.

Синтез трихлортрипиридин молибдена(III) можно представить следующей схемой реакции:



Сопоставление значений рентгенограмм изучаемого образца с соответствующими значениями справочных стандартов JCPDC № 35–1729 позволило заключить, что полученное вещество характеризуется высокой чистотой и соответствует формуле MoCl_3Pu_3 .

Синтез трихлортрипиридинмолибдена(III), путем восстановления парамолибдата(VI) аммония хлоридом олова(II).

Синтез проводили в две стадии: получение трехвалентного соединения $(\text{NH}_4)_3\text{MoCl}_6$, а затем – получение целевого продукта MoCl_3Pu_3 .

Синтез гексахлормолибдат(III) аммония (II). В стеклянной конической колбе 5 г (4,295 ммоль) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ смешивали с 17 г (89,5 ммоль) станум(II) хлорида, смесь растворяли в 50 мл 12 н. соляной кислоте, добавляли 3,5 г (64,4 ммоль) NH_4Cl , нагревали на песчаной бане в течение 2 ч. Во время прохождения синтеза система стала насыщенного красного цвета. Раствор оставляли на холоду в течение 24 ч.

Через сутки выпадает осадок в виде желтого кристаллического вещества, предположительно, продукты окисления хлорида олова. Осадок отфильтровали, в полученный раствор добавили 1,5 г NH_4Cl и отгоняли S объема растворителя при пониженном давлении. Через полученный и охлажденный концентрат пропускали газообразный HCl в течение 10 мин. Раствор держали на холоде 24 ч.

Получили красное кристаллическое вещество, устойчивое на воздухе, хорошо растворимо в полярных органических растворителях, в воде. Электронные спектры поглощения (ЭСП) раствора представлены на рис. 1. Спектральные данные характеризуется наличием полосы поглощения при 24390 cm^{-1} , 19230 cm^{-1} и 14705 cm^{-1} , характерные для соединения $(\text{NH}_4)_3\text{MoCl}_6$ [10]. Выход реакции – 82%.

Трихлортрипиридин молибдена(III) (III). В результате кипячения 2,5 г (8,62 ммоль) вещества II с 5 мл пиридина в 40 мл метанола в течение часа получали осадок коричневого цвета, который является смесью $[\text{MoCl}_2\text{Pu}_4][\text{MoCl}_4\text{Pu}_2]$ и нашего целевого продукта. Для разделения

компонентов системы мы использовали хлороформ, в котором MoCl_3Py_3 хорошо растворим, в отличие от побочных продуктов реакции. Полученную в результате синтеза коричневую смесь промыли 5 порциями хлороформа по 30 мл. В результате – желтый раствор, содержащий целевой продукт MoCl_3Py_3 , который извлекли путем отгонки и выпаривания растворителя. Выход по реакции – 92%.

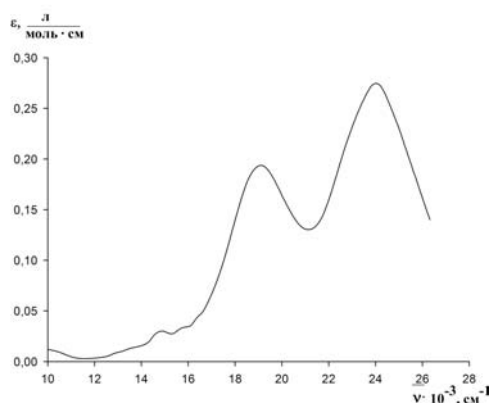


Рис. 1. ЭСП раствора гексахлормолибдат(III) аммония в соляной кислоте

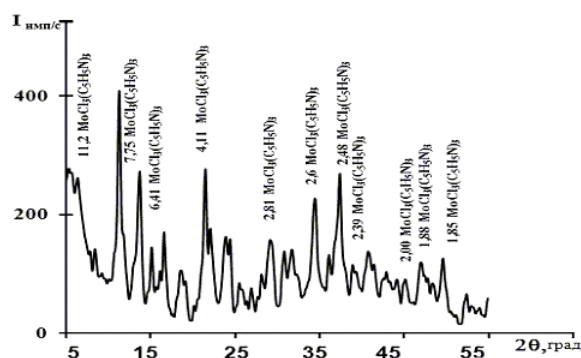


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образца MoCl_3Py_3

Сопоставление значений рентгенограмм изучаемого образца с соответствующими значениями справочных стандартов JCPDC № 35-1729 позволило заключить, что полученное вещество соответствует формуле MoCl_3Py_3 . Помимо целевого продукта обнаружено присутствие примесей исходного вещества, которые в нашем случае не мешают дальнейшим исследованиям.

В результате проведенных исследований разработаны методы, которые отличаются высокими выходами полученного нейтрального комплекса трихлортрипиридин молибдена(III).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cotton F.A., Murillo C.A. and Walton R.A. Multiple Bonds between Metal Atoms. – New York, 2005. – 818 p.
2. Pilato R.S., Stiefel E.I. Molybdenum and Tungsten enzymes. in bioinorganic catalysis. – New York: Marcel Dekker, 1999. – 452 p.
3. Sige A., Sigel H. Molybdenum and Tungsten: their roles in biological processes. – New York: Marcel Dekker, 2002. – Vol.39. – 810 p.
4. Чичирова Е.В., Штеменко А.В. Изучение процессов восстановления парамолибдата аммония. 1. Синтез комплексных соединений молибдена(III) // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 1. – С.136-139.
5. Uber Molybdan(III)-ammine / A. Rosenheim, J. Brenic, G. Abel, R. Lewy // Z. anorg. allg. Chem. – 1931. – Vol.197. – 189 p.
6. Synthesis of trans, trans- $[\text{MoX}_2\text{py}_4]$ $[\text{MoX}_4\text{py}_2]$, trans- $[\text{MoX}_2\text{py}_4]\text{Br}_3$ and structural identification of trans, trans- $[\text{MoX}_2\text{py}_4][\text{MoX}_4\text{py}_2]$ (X = Cl, Br; py=pyridine) / V. Brenic, L. Golic, I. Leban, R. Rotar // Z. anorg. allg. Chem. – 1996. – Vol.622. – P.2124-2128.
7. Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А. Лабораторные методы получения чистых газов. – М.: Госхимиздат, 1963. – 420 с
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
9. Органические растворители / Д. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. – М.: Изд-во иностр. лит., 1958. – 518 с
10. Yao Qin, Maverick Andrew W. Near-Infrared Luminescence of Octahedral Molybdenum(III) and Rhenium(IV) Complexes in Solution // Inorganic Chemistry. 1988. – Vol.27. – № 10. – 1669 p.

Поступила в редакцию 4.10.2013