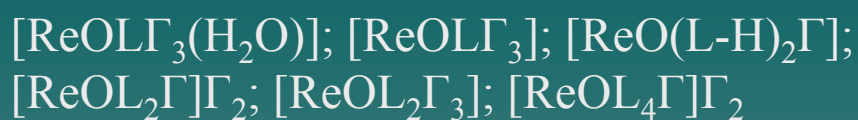




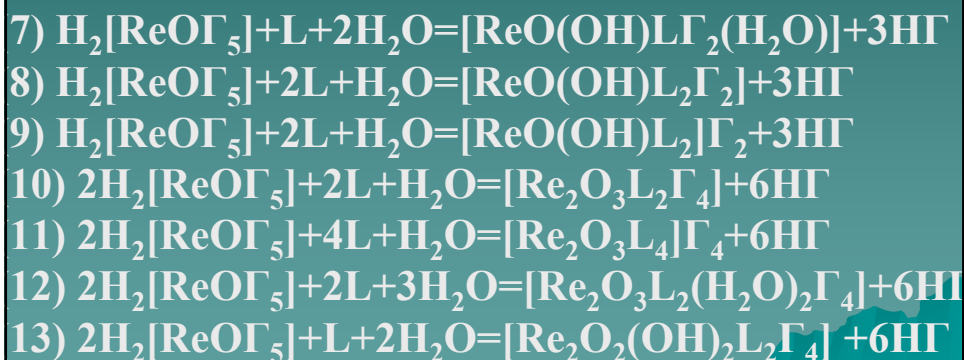
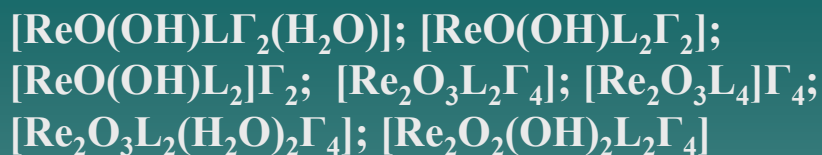
*«Состояние и
перспективы развития
исследований по химии
комплексных соединений
рения (V)»*

◆ 1

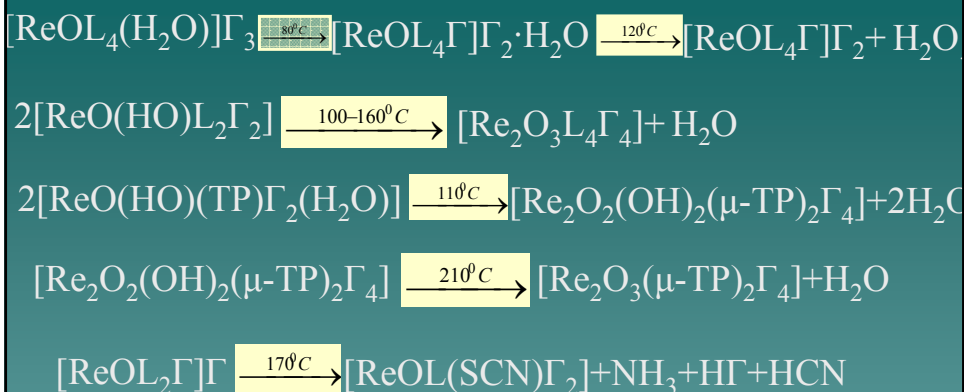


- (1) $\text{H}_2[\text{ReO}\Gamma_5] + \text{L} + \text{H}_2\text{O} = [\text{ReOL}\Gamma_3(\text{H}_2\text{O})] + 2\text{H}\Gamma$
- (2) $\text{H}_2[\text{ReO}\Gamma_5] + \text{L} = [\text{ReOL}\Gamma_3] + 2\text{H}\Gamma$
- (3) $\text{H}_2[\text{ReO}\Gamma_5] + 2\text{L} = [\text{ReO}(\text{L-H})_2\Gamma] + 4\text{H}\Gamma$
- (4) $\text{H}_2[\text{ReO}\Gamma_5] + 2\text{L} = [\text{ReOL}_2\Gamma]\Gamma_2 + 2\text{H}\Gamma$
- (5) $\text{H}_2[\text{ReO}\Gamma_5] + 2\text{L} = [\text{ReOL}_2\Gamma_3] + 2\text{H}\Gamma$
- (6) $\text{H}_2[\text{ReO}\Gamma_5] + 4\text{L} = [\text{ReOL}_4\Gamma]\Gamma_2 + 2\text{H}\Gamma$

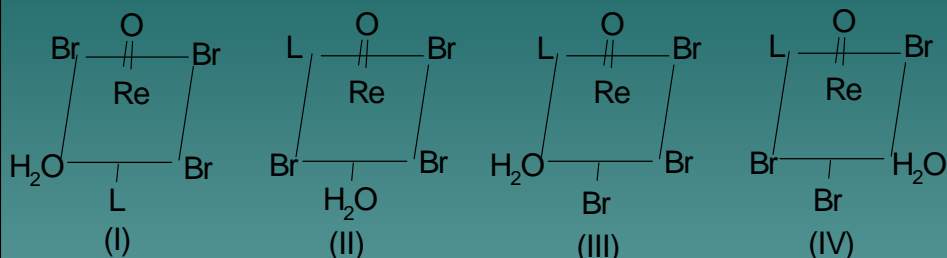
◆2



◆3



◆4



◆5

*ряд взаимного замещения лигандов:



где L - тиодмидное соединение,

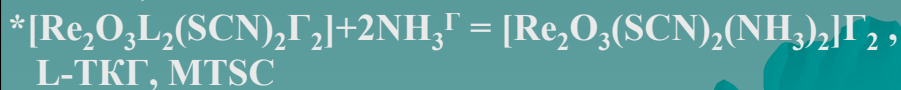
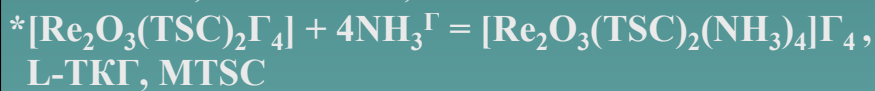
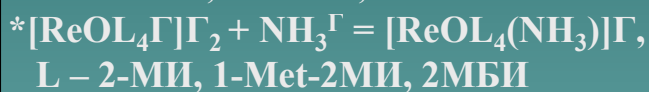
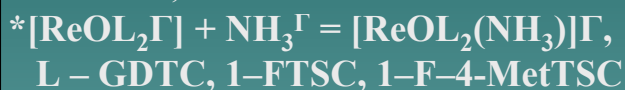
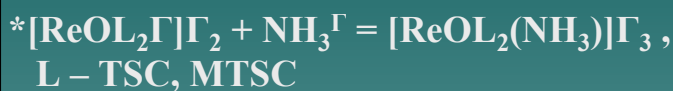
а S - ДМФА, ДМСО, Py, Xin, CH₃CN.

*лабильность ацидолигандов, входящих во внутреннюю сферу комплексов рения (V) с 1-формил-3-тиосемикарбазидом изменяется в следующем порядке:



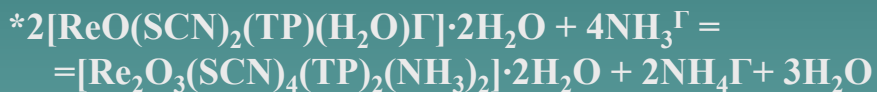
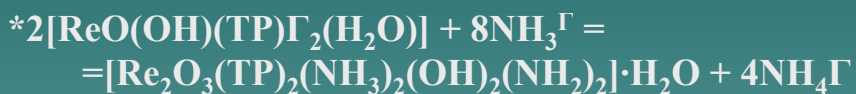
◆6

* К первому типу относятся реакции, протекающие лишь с вытеснением галогенидных ионов из внутренней сферы комплексов:



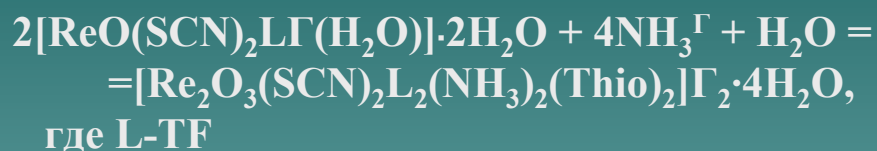
◆7

* Ко второму типу реакций относятся реакции димеризации мономерных комплексов с замещением всех галогенидных лигандов:



◆8

*К третьему типу реакции относятся реакции, в результате которых координированные роданидные ионы превращаются в тиомочевину:



◆9



◆ 10

Кинетические параметры процессов разложения оксогалогенотиосемикарбазидных комплексов рения (V)

Соединение	Механизм	Интерв. $\alpha, \%$	Станд отк.	E, кДж/моль	A
$[\text{Re}_2\text{O}_3(\text{TSC})_2\text{Cl}_4]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	0,7÷52,3	0,91	120,1	$1,65 \cdot 10^{13}$
$[\text{Re}_2\text{O}_3(\text{TSC})_2\text{Br}_4]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	0,5÷58,8	1,01	118,8	$1,15 \cdot 10^{13}$
$[\text{Re}_2\text{O}_3(\text{TSC})_4\text{Cl}_4]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	2,7÷39,2	0,62	113,2	$8,15 \cdot 10^{10}$
$[\text{Re}_2\text{O}_3(\text{TSC})_4\text{Br}_4]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	3,9÷36,3	0,58	99,6	$7,45 \cdot 10^{10}$

◆ 11

Значения констант скоростей процесса взаимодействия комплексов $[\text{ReO}(\text{FTSC})_2\text{X}]$ с газообразным аммиаком в интервале температур 293-323К

Комплекс	T, K (к, сек ⁻¹) · 10 ⁻³			
	293	303	313	323
$[\text{ReO}(\text{FTSC})_2\text{I}]$	28,0	10,0	5,8	3,3
$[\text{ReO}(\text{FTSC})_2\text{Br}]$	11,0	7,7	2,4	1,1
$[\text{ReO}(\text{FTSC})_2\text{Cl}]$	4,2	2,7	2,0	1,2
$[\text{ReO}(\text{FTSC})_2\text{CH}_3\text{COO}]$	2,7	2,1	1,5	0,92
$[\text{ReO}(\text{FTSC})_2\text{NO}_3]$	2,3	1,7	1,0	0,55
$[\text{ReO}(\text{FTSC})_2\text{F}]$	2,2	1,8	1,5	1,0

◆ 12

*В зависимости от природы тиаמידного соединения величина E^0 для разработанных нами окислительно-восстановительных систем в среде 6 моль/л HCl при 298K изменяется в следующем ряду:

2-ThioPir < 2-МИ < 1-Met -2-МИ < Pythiol <
 < 3-Met-1,2,4-Tthiol < 3-Эт – 1,2,4-Tthiol <
 < 1,2,4-DiMet- 1,2,4-Tthiol < 4-Met-1,2,4-Tthiol <
 < 3-Met-4-PhTthiol.

◆ 13 Величины pK_1 комплексов рения (V) с тиаמידными лигандами при 298 K в среде 6 моль/л HCl

Лиганд	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5	$\sum_{i=1}^n pK_i$
TioPir	4,97	4,41	4,09	3,72	2,37	19,56
2-МИ	5,10	4,46	3,62	2,80	2,23	18,21
3-Met-4PhTthiol	4,38	3,81	3,43	3,05	2,80	17,47
3-Эт-1,2,4Tthiol	4,33	3,85	3,44	2,95	2,32	16,89
1-Met -2-МИ	5,50	4,70	3,50	2,40	-	16,10
3Met-1,2,4Tthiol	4,53	3,66	2,67	1,90	-	12,70
Pythiol	4,28	3,30	2,28	1,70	-	11,56
Tthiol	3,90	3,20	2,20	2,00	-	11,37
Этthio	3,86	2,89	1,93	1,73	-	10,41
Thio	3,59	2,53	1,83	1,62	-	9,57
4Met-1,2,4Tthiol	3,20	2,67	1,71	1,60	-	9,18
Pirthio	2,67	2,19	-	-	-	4,86

