

Исследование электронной структуры двухядерных комплексных соединений рения(IV) методом изотопного обмена*

С. ВАЙДА

Кафедра неорганической химии Вроцлавского Университета, Вроцлав, Польша

Метод изотопного обмена был применен для выяснения структуры двухядерных соединений рения(IV) с аномальными магнитными свойствами.

Исследования кинетики обмена радиохлора в μ -оксохлороренате(IV) привели к заключению, что атомы хлора, находящиеся в положении *транс* относительно кислородного мостика, эквивалентны. Определенный порядок реакции свидетельствует о том, что обмен происходит согласно диссоциативному механизму. На основании кинетики обмена предложен также механизм установливания равновесия между одноядерным и двухядерным комплексами. В системе $[\text{Re}_2\text{O}(\text{OH})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-} - {}^{14}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ обмен проходит медленно при большой энергии активации и эта реакция минус первого порядка. В системе $[\text{Re}_2\text{O}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-} - {}^{14}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ оксалатные группы не подвергаются обмену. Это дало возможность предложить пространственную конфигурацию для обоих комплексов.

Исследование магнитных свойств двухядерных комплексных соединений рения(IV); проведенное на Кафедре неорганической химии во Вроцлаве [1—4], показало, что эти соединения являются диамагнитными как в твердом состоянии так и в водных растворах, хотя рений(IV), имеющий d^3 электронную структуру, парамагнитен и его магнитный момент соответствует трем неспаренным электронам.

Для объяснения этих аномальных магнитных свойств двухядерных комплексов рения(IV) мы допустили возможность выгашения магнитного момента вследствие спин-спинового сопряжения двух атомов рения(IV) при помощи кислородного мостика. Чтобы окончательно решить этот вопрос нами использовался метод изотопного обмена как критерий структуры и характера связи металл—лиганд в двухядерных комплексных соединениях рения(IV). Нами исследовались следующие системы:

1. $[\text{Re}_2\text{OCl}_{10}]^{4-} - {}^{36}\text{Cl}^-$,
2. $[\text{Re}_2\text{O}(\text{OH})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-} - {}^{14}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,
3. $[\text{Re}_2\text{O}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-} - {}^{14}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

В таблице 1 представлены результаты исследования кинетики обмена радиохлора в μ -оксохлороренате(IV).

*Доклад на Симпозиуме по строению и свойствам координационных соединений в г. Братислава, ЧССР, 2.—4. сентября 1964 г.

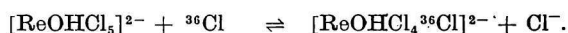
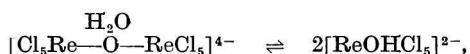
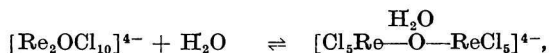
Таблица 1

Изотопный обмен для системы $[\text{Re}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ — $^{36}\text{Cl}^-$

Нр. серии	Темп. °С	$c_{\text{ном.}} \cdot 10^3$ моль/л	$c_{\text{кис.}}$ моль/л	$R \cdot 10^5$ моль/л ч	$K \cdot 10^2$ ч ⁻¹	$K_{\text{ср}} \cdot 10^2$ ч ⁻¹	t инд. часы
1	10,0	2,81	2,3016	1,096	0,1950	0,1924	11,1
2		2,81	1,1550	1,171	0,2084		7,0
3		2,81	4,5893	1,001	0,1781		14,6
4		5,62	2,3016	2,127	0,1891		8,2
5	25,0	2,81	4,5893	9,95	1,770	1,929	6,2
6		4,215	2,3016	15,27	1,811		4,1
7		5,62	2,3016	20,09	1,786		3,5
8		2,81	2,3016	10,53	1,874		4,9
9		2,81	1,1550	13,51	2,404		3,0
10	35,0	2,81	2,3016	40,66	7,235	7,647	0,95
11		2,81	1,1550	45,29	8,058		0,91
12	45,0	2,81	2,3016	129,0	22,95	22,95	0,22

Кинетика обмена исследовалась при помощи измерения активности двухядерного комплекса, который выделялся в виде хинолиновой соли. Как вытекает из наших данных, реакция изотопного обмена является близкой реакции нулевого порядка относительно Cl^- и первого порядка по отношению к комплексу.

Факт существования периода индукции процесса обмена вызван образованием промежуточного продукта. Тшебятювска [5] предполагает, что промежуточный продукт является аквакомплексом, причем молекула H_2O присоединяется к кислородному мостику и блокирует его. Принимая во внимание кинетику процесса обмена и изменение времени индукции в зависимости от концентрации комплекса, концентрации кислоты и от температуры, можно предложить следующий механизм реакции обмена радиохлора:



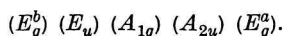
Как следует из предложенного выше механизма, скорость обмена обуславливается скоростью разложения промежуточного комплекса в од-

ноядерный комплекс и поэтому направляющим этапом процесса обмена является диссоциация. Таким образом, реакция обмена протекает согласно механизму S_N1 и общая скорость обмена R линейно зависит от концентрации μ -оксохлорорената(IV). Приведенный механизм подтверждается ещё и тем, что найденное значение энергии активации процесса обмена ($E = 26,2$ ккал/моль) находится в хорошем согласии с энергией активации для процесса:



которую Тшебятовска с сотрудниками определили на основании магнетохимических измерений ($E = 26,6$ ккал/моль) [6].

Второй вопрос, который мы хотели решить методом изотопного обмена, это вопрос о равноценности или о неравноценности атомов хлора в комплексе. На основании метода молекулярных орбит (М. О.) Тшебятовска и Войцеховски [7] рассчитали молекулярные орбиты группы $\text{Re}-\text{O}-\text{Re}$, получая при этом следующую последовательность орбит:



Полученная система орбит полностью объясняет диамагнетизм двухядерного комплекса рения(IV). Из принятой модели вытекает неэквивалентность атомов хлора в комплексе, т.е. атомы хлора, связанные параллельно оси комплекса в положении *транс* по отношению к кислородному мостику должны отличаться от атомов хлора, находящихся в плоскости перпендикулярной оси комплекса. Исследование кинетики процесса обмена подтвердило принятую в расчетах симметрию комплекса D_{4h} .

Из результатов исследования следует, что для всех серий измерений строго выполняется экспоненциальный закон обмена, если принять, что два атома хлора в двухядерном комплексе эквивалентны. Из этого вытекает, что атомы хлора, находящиеся в положении *транс* по отношению к кислородному мостику более реактивны чем атомы хлора, связанные с атомами рения в плоскости, перпендикулярной к оси комплекса. В качестве примера на рис. 1 приведены полученные результаты для серий 1 и 8.

Чтобы доказать правильность этой гипотезы сделаны вычисления зависимости $\log(1 - F) = f(t)$ для случая, когда все атомы хлора в комплексе эквивалентны. На рис. 2 представлены результаты вычисления для серии 8.

Как видно из рис. 2, в этом случае зависимость $\log(1 - F) = f(t)$ не является линейной.

В системе $[\text{Re}_2\text{O}(\text{OH})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-}$ — $^{14}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ изотопный обмен идет с измеримой скоростью, причем обе щавелевокислые группы в комплексе равноценны. Полученные результаты приведены в таблице 2.

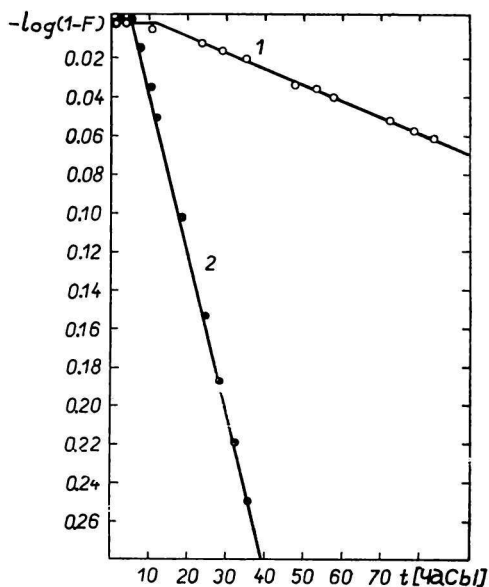


Рис. 1. Зависимость $\log(1 - F) = f(t)$ при равноценности двух атомов хлора в комплексе для серии 1 и 8.
1. серия 1; 2. серия 8.

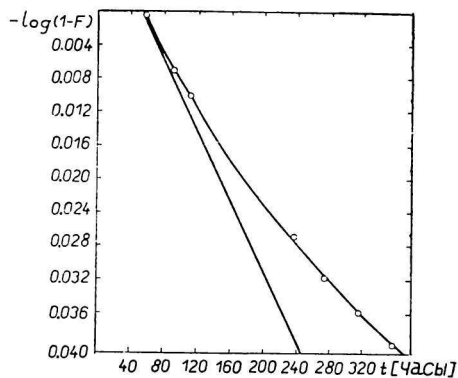


Рис. 2. Зависимость $\log(1 - F) = f(t)$ для случая равноценности всех атомов хлора в комплексе для серии 8.

Таблица 2

Изотопный обмен для системы $[\text{Re}_2\text{O}(\text{OH})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-}$ — $^{14}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Нр. серии	Темп. °С	сном. 10^3 моль/л	снпс. 10^2 моль/л	$R \cdot 10^5$ моль/л ч	$K \cdot 10^7$ ч ⁻¹	$K_{\text{ср}} \cdot 10^7$ ч ⁻¹
1	37,0	9,78	8,333	9,85	19,3	19,7
2		4,96	8,333	20,88	20,7	
3		9,78	3,333	7,98	15,6	
4		4,89	4,545	23,86	23,3	
5	47,6	9,78	9,040	45,40	88,8	86,6
6		4,89	4,545	90,59	88,6	
7		9,78	4,545	42,15	82,4	
8	18,0	9,78	8,333	0,317	0,62	0,66
9		4,89	8,333	0,707	0,69	

Из приведенных данных следует, что скорость обмена практически не зависит от концентрации щавелевой кислоты и уменьшается с ростом концентрации комплекса. Суммарный порядок реакции обмена для рассматриваемой системы равен -1 . Это объясняется механизмом, представленным на рис. 3.

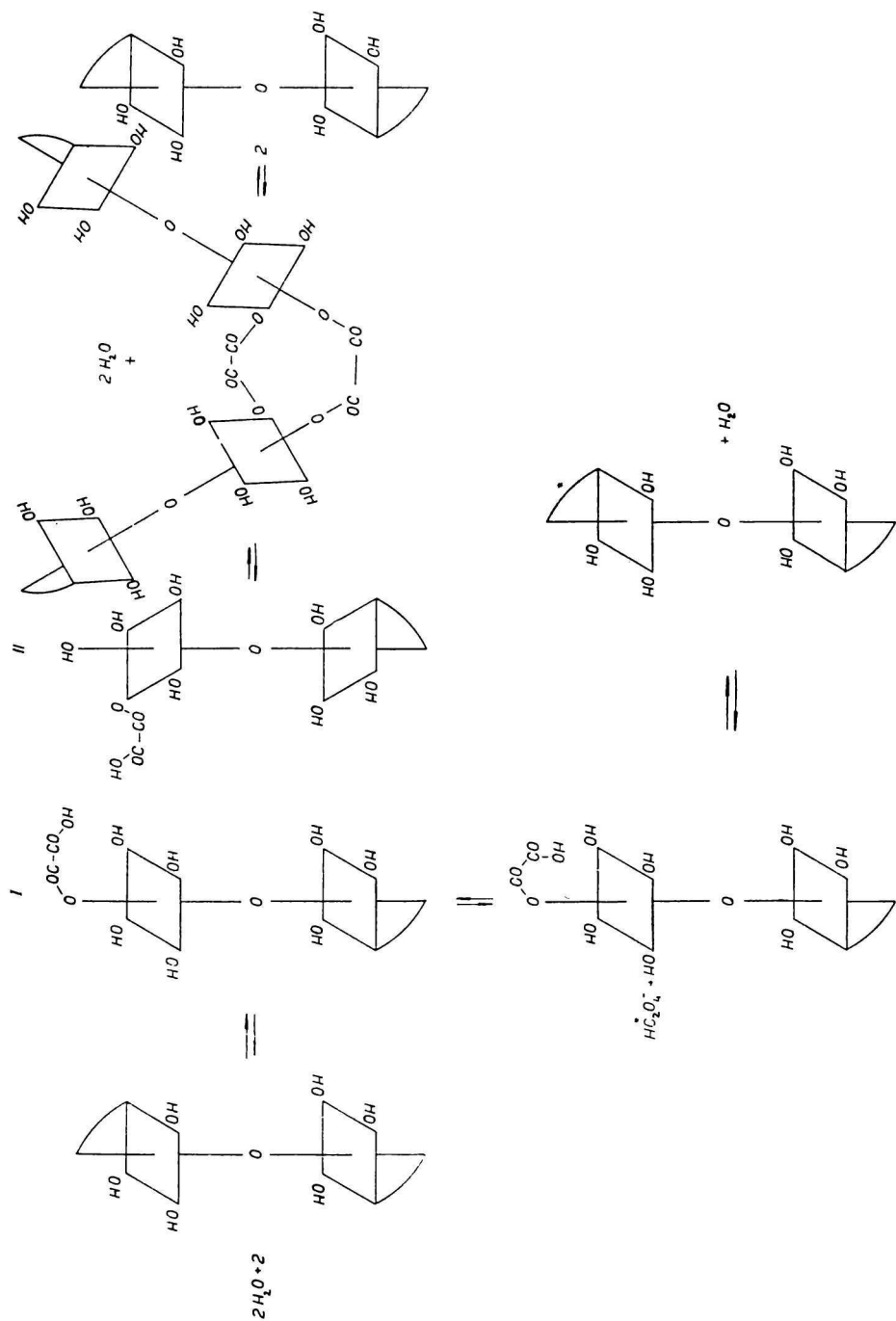


Рис. 3. Механизм процесса обмена для системы $[\text{Re}_2\text{O}(\text{OH})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-} - 14\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Первым этапом процесса обмена является присоединение молекулы воды к двухядерному комплексу. При этом существует одинаковая вероятность как присоединения молекулы воды к кислородному мостику, в результате чего образуется продукт (I), так разрыва хелатной связи в положении *транс* относительно кислородного мостика и образования промежуточного продукта (II). Это находится в согласии с ранее принятой электронной конфигурацией $d^1d^1d^1D^2SP^3$ каждого из атомов рения в комплексе и свидетельствует о том, что связи Re—O равноценны, а структура комплекса относительно рения близка симметрии O_h . Промежуточный продукт (I), содержащий щавелевую группу в положении *транс* относительно кислородного мостика и связанную одинарной связью, участвует в процессе обмена, а именно: он диссоциирует, в результате чего может быть присоединена меченная группа $^{14}C_2O_4H^-$. Управляющим механизмом процесса обмена является затем механизм S_N1 . Процесс обмена тормозится реакцией соединения промежуточных продуктов (I) и (II) с выделением 2 молекул воды, что ведет к образованию непрочного продукта (III). Этот продукт (III) разлагается и образуется исходный комплекс. Этот процесс не приводит к обмену щавелевых групп и поэтому с ростом концентрации комплекса, т.е. когда растет вероятность образования продукта (III), уменьшается скорость изотопного обмена в рассматриваемой системе. Приведенный здесь механизм хорошо объясняет —1 порядок реакции обмена. Большое значение энергии активации ($E = 30,5$ ккал/моль) говорит о диссоциации в процессе обмена и свидетельствует о большой прочности исследованного соединения.

Таблица 3

Изотопный обмен для системы $[Re_2O(OH)_2(C_2O_4)_4]^{4-} - ^{14}C_2O_4^{2-}$

Серия 10		Серия 11		Серия 12	
ском. = $4,94 \cdot 10^{-3}$ моль/л снис. = 0,429 моль/л $x_\infty = 56,0$ имп/мин/мг $t = 20,0^\circ$		ском. = $4,94 \cdot 10^{-3}$ моль/л снис. = $8,333 \cdot 10^{-2}$ моль/л $x_\infty = 260,5$ имп/мин/мг $t = 31,0^\circ$		ском. = $4,96 \cdot 10^{-3}$ моль/л снис. = $8,333 \cdot 10^{-2}$ моль/л $x_\infty = 259,6$ имп/мин/мг $t = 42,0^\circ$	
t часы	x имп/мин/мг	t часы	x имп/мин/мг	t часы	x имп/мин/мг
3	3,5	7	1,1	5	0,4
27	2,6	57	0,4	29	0,5
47	0,9	105	0,6	53	1,2
168,5	1,3	153	0,8	99	0,9

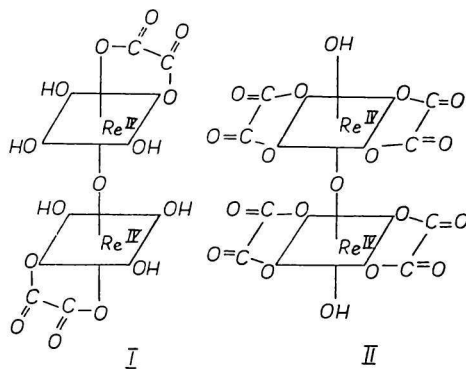
В случае $[\text{Re}_2\text{O}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$ изотопный обмен не идет, что следует из данных приведенных в таблице 3.

Минимальная радиоактивность осадка объясняется адсорбцией материнского раствора осадком в процессе его осаждения.

Из представленных данных следует, что замена двух групп OH в комплексе увеличивает ковалентность связей. Это связано с пространственной структурой исследуемых комплексов, а именно: в комплексе $[\text{Re}_2\text{O}(\text{OH})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-}$ один из атомов кислорода группы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ связан с центральным ионом вдоль оси комплекса, что делает возможным образование промежуточных продуктов I и II. Эти продукты обладают повышенной химической активностью, вызванной некоторым сдвигом π -связей кислорода от C—O к хелатным связям Re—O. С другой стороны, тенденция к образованию π -связей Re—O через хелатно связанный кислород уменьшает способность образования π -связи через кислородный мостик. В случае $[\text{Re}_2\text{O}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$ щавелевые группы размещены в плоскостях экваториальной оси комплекса, в результате чего они блокируют кислородный мостик и делают невозможным образование промежуточных продуктов. Поэтому пространственную конфигурацию исследованных комплексов можно представить, как изображено на рис. 4.

Рис. 4. Пространственная конфигурация комплексов:

- I. $[\text{Re}_2\text{O}(\text{OH})_6(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-}$;
 II. $[\text{Re}_2\text{O}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$.



Приведенная конфигурация подтверждается и тем фактом, что в процессе растворения ReO_2 в щавелевой кислоте одновременно образуются оба комплекса, причем между ними не устанавливается равновесие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jeżowska-Trzebiatowska B., Wajda S., *Bull. Acad. Polon. Sci.*, Cl. III, **2**, 249 (1954).
2. Jeżowska-Trzebiatowska B., Wajda S., *Bull. Acad. Polon. Sci.*, Ser. sci. chim. geol., **6**, 217 (1958).

3. Jeżowska-Trzebiatowska B., Wajda S., *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.*, **9**, 57 (1961).
4. Jeżowska-Trzebiatowska B., Wajda S., Wojciechowski W., *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.*, **9**, 65 (1961).
5. Jeżowska-Trzebiatowska B., Частная информация.
6. Jeżowska-Trzebiatowska B., Wojciechowski W., Ignatowski R., Результаты приготовления к печати.
7. Jeżowska-Trzebiatowska B., Wojciechowski W., *Theory and Structure of Complex Compounds*, 295. Pergamon Press, Oxford — PWT Warszawa 1964.