

Синтез и изучение свойств новых гетерополисоединений некеггиновских структур

Зольников Юрий Анатольевич¹

студент

Сургутский государственный университет, 628402, ул. Энергетиков 14

Дорожкина Анастасия Ивановна²

аспирант

Томский политехнический университет, 634050, пр. Ленина, 30

E-mail: evgenii_chernov@mail.ru

Гетерополисоединения (ГПС) относятся к обширному классу соединений, называемых металл-кислородными кластерами. Наименее изученную группу этих соединений составляют ГПС, в которых гетероатом имеет к.ч. 8 (sp^3d^4 -гибридизация), а окружающие его атомы кислорода являются вершинами квадратной антипризмы или призмы Архимеда. Эти ГПС описаны только для редкоземельных элементов (РЗЭ) и актиноидов, в которых окружением гетероатома являются десять октаэдров WO_6 . Соединения с аналогичным окружением вольфрама и молибдена для других элементов в литературе вообще не описаны. В данной работе получены соединения состава $XZ_{10}O_{36}^n$, где X – Ge, Cr, Z – Mo, W. Большой интерес представляют комплексы с различными лигандами ZO_6 , в которых сочетаются молибден и вольфрам.

Были получены электронные спектры ГПС хрома, которые сравнивались со спектрами солей хрома ($\lambda_{max} = 575\text{nm}$). Обнаружен батохромный сдвиг в соединениях, содержащих CrW_{10} ($\lambda_{max} = 625\text{nm}$), гипсохромный сдвиг в соединениях $CrMo_{10}$ ($\lambda_{max} = 540\text{nm}$), а для разнолигандного $CrMo_2W_8$ батохромный сдвиг относительно хрома меньше чем в спектре CrW_{10} в связи с уменьшением количества атомов вольфрама ($\lambda_{max} = 610\text{nm}$). В спектрах аналогичных соединений германия наблюдаются обратная тенденция и все линии находятся в УФ-диапазоне. Например, в спектре соединения $GeMo_{10}$ полоса с $\lambda_{max} = 260\text{nm}$ сдвинута в длинноволновую область относительно аналогичной полосы спектра GeO_2 ($\lambda_{max} = 250\text{nm}$). Подобный сдвиг имеет место и для GeW_{10} , в спектре которого полоса поглощения ($\lambda_{max} = 235\text{nm}$) сдвигается относительно полосы поглощения исходного соединения Na_2WO_4 ($\lambda_{max} = 220\text{nm}$).

Изучена кинетика образования гетерополисиней в реакции с аскорбатом натрия. Образование гетерополисини происходит из нескольких различных структур ГПС (изомеров), т.к. уравнение модели процесса образования сини содержит две константы скорости k_1 и k_2 . Выполнено кинетическое моделирование процесса образования гетерополисиней, которое доказало наличие изомеров, их соотношение и константы скоростей образования гетерополисиней из этих изомеров. Значения констант составили для $GeMo_{10}$ $k_1 = 6,5 \cdot 10^{-3}\text{ c}^{-1}$ и $k_2 = 1,56 \cdot 10^{-3}\text{ c}^{-1}$, $CrMo_{10}$ и $k_1 = 1,38 \cdot 10^{-3}\text{ c}^{-1}$ $k_2 = 8,5 \cdot 10^{-4}\text{ c}^{-1}$ и $CrMo_2W_8$ и $k_1 = 3,8 \cdot 10^{-3}\text{ c}^{-1}$ $k_2 = 5,74 \cdot 10^{-4}\text{ c}^{-1}$. Для $CrMo_{10}$ соотношение изомеров определено 3:1, для $GeMo_{10}$ 4:6, для $CrMo_2W_8$ 5,5:4,5 (долгоживущий: короткоживущий). Электрохимически изучена последовательность восстановления вольфрама и молибдена в ГПС аналогично [1]. Показано влияние гетероатома на потенциал последовательного восстановления ГПС. Показано, что $GeMo_{10}$ обладает антибластическим действием на клетки-мишени, т.е. перспективны для разработки новых противоопухолевых препаратов.

1. Pope M.T., Müller A. Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1991. – V. 30. – P. 34–48.