

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РЕНИЯ(V) С БЕНЗИМИДАЗОЛОМ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

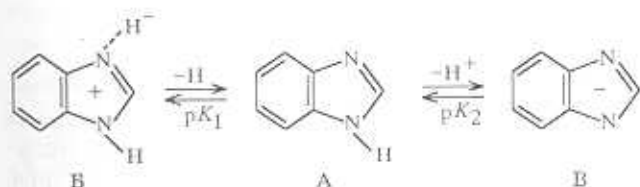
© Р. Ш. Закаева, С. Ч. Гагиева, Н. И. Калоев,
Н. Н. Буков, В. Т. Панюшкин

УДК 546.719:543.422

Северо-Осетинский государственный университет, Владикавказ
Кубанский государственный университет
Россия, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149

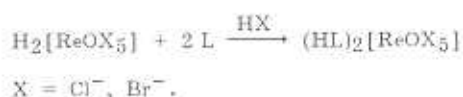
Методами ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР ¹H и дериватографически изучены координационные соединения рения(V) с 1H-бензимидазолом (L), выделенные из кислых сред: (HL)₂[ReOX₅](H₂O)_n и [ReOL_xX_y(H₂O)_z](H₂O)_n (HL и L — протонированная и депротонированная формы бензимидазола; X = Cl⁻, Br⁻).

Комплексы бензимидазола (L) с переходными d- и f-металлами имеют молекулярную природу [1–3]. Кроме того, бензимидазол и его производные представляют собой основания Льюиса и в водных растворах осаждают ионы металлов в виде гидроксидов, поэтому комплексообразование проводят в неводных средах [3] либо в сильнокислой среде [2]. Место координации лигандов определяют по спектральным характеристикам или по иным проявлениям (например, дериватографическим) [4]. В водных растворах в зависимости от pH бензимидазол может быть в трех формах А–В.



Так как значения pK₁ и pK₂ бензимидазола соответственно равны 5.53 и 13.2 [3], то в кислых водных растворах в основном будет присутствовать протонированная форма лиганда В, при pH 3–14 в ощутимых количествах присутствует форма А и, наконец, при pH > 14 — форма В. Очевидно, в комплексе с Re(V) в водных и водно-органических средах могут входить только формы А и Б бензимидазола, так как при pH > 5 начинается гидролиз соединений рения(V).

При получении изучаемых комплексов мы использовали среды 3–8 М. растворов хлороводородной и бромоводородной кислот [5]. Из сильнокислых сред (7–8 М. растворы кислот) выделяются комплексы ионного типа с протонированными молекулами лиганда.



В данном случае молекула HL координируется внешнесферно (по-видимому, с одновременным образованием водородных связей типа Re=O → H—C_{им}, Re—O → H—N_{им}, Re—Cl → H—C_{им} и Re—Cl → H—N_{им}). Об этом свидетельствует, во-первых, широкая полоса поглощения диффузного характера в ИК спектре в области 3400–2800 см⁻¹ (рис. 1) и, во-вторых, неравномерное смещение сигналов протонов в слабое поле в спектре ЯМР ¹H. Как видно из данных таблицы, максимален химический сдвиг протона в положении 2. Это можно объяснить вхождением молекулы бензимидазола во внутреннюю координационную сферу иона рения(V) с одновременным образованием водородной связи водородом в положении 2 и кислородом пентагалогеноксоренат(V)-аниона.

Близкие значения химических сдвигов сигналов протонов в положениях 4,7 и 5,6 в спектрах ЯМР ¹H свободного лиганда и его аддуктов в растворах ДМСО свидетельствуют о полной диссоциации изучаемых комплексов, как это показано в работе [6].

Анализ ИК спектров этих комплексов (рис. 1, в, г) сравнительно с ИК спектром свободного лиганда (рис. 1, а) позволяет сделать следующие выводы: во-первых, появляется полоса поглощения ν(Re=O) в области 1000 см⁻¹, колебания связей Re—X находятся ниже 400 см⁻¹ [4]. Во-вторых, заметно падает интенсивность неплоских колебаний координированного лиганда в области 1400–900 см⁻¹, что является характерным для аналогичных молекулярных комп-

Поступило в Редакцию 6 августа 2001 г.

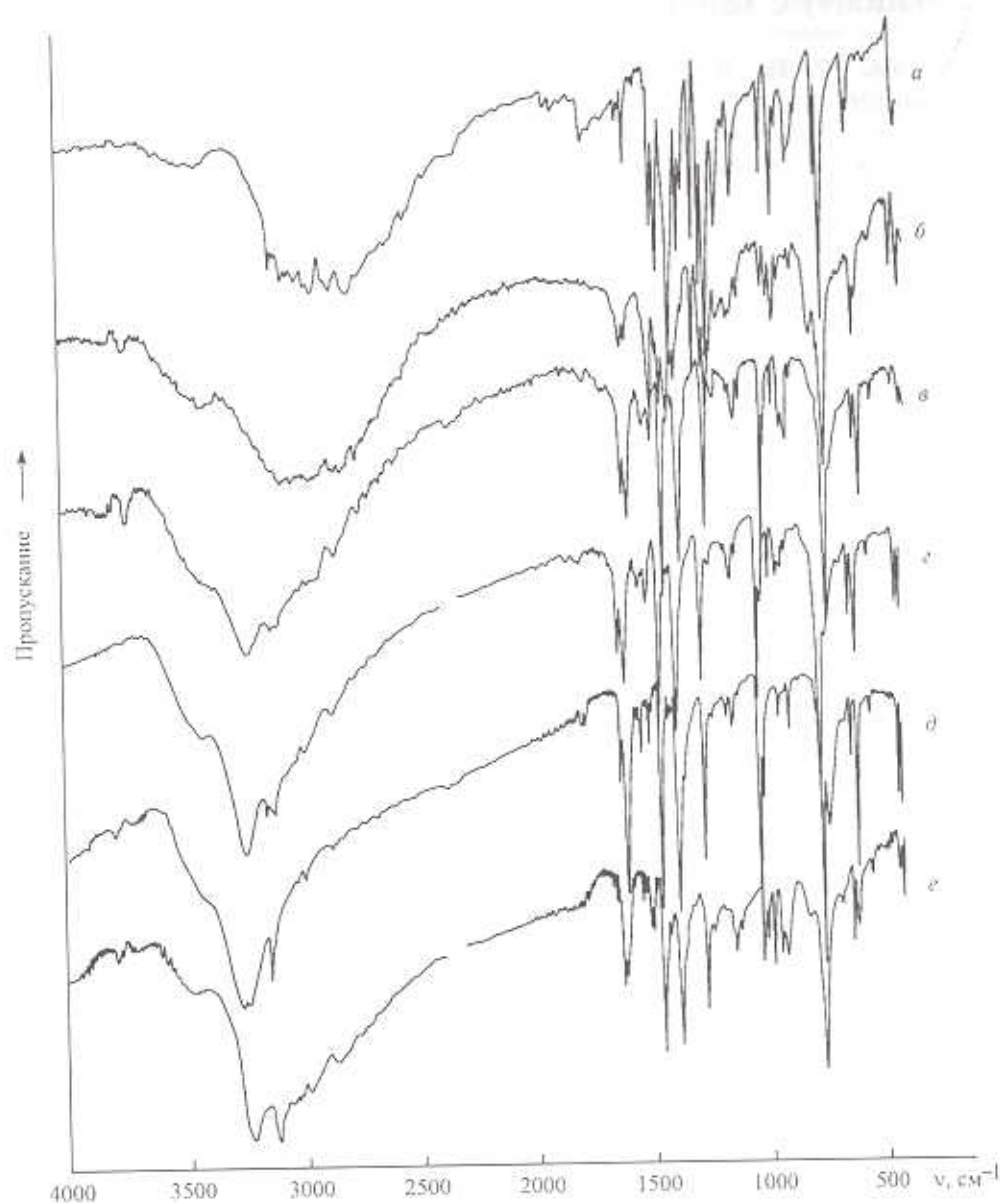


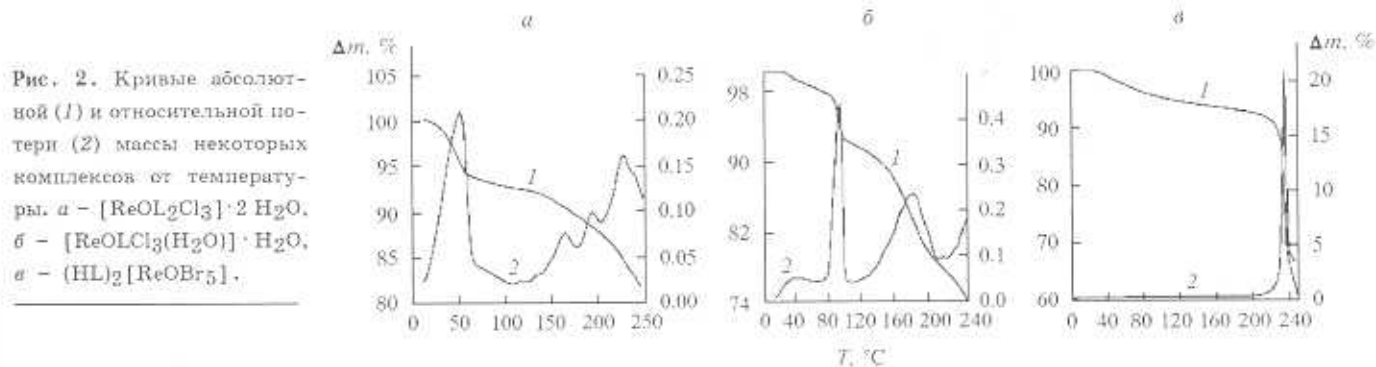
Рис. 1. ИК спектры бензимидазола (а) и его комплексов $[\text{ReOLCl}_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б), $(\text{HL})_2 \cdot [\text{ReOCl}_5]$ (в), $(\text{HL})_2[\text{ReOBr}_5]$ (г), $[\text{ReOLBr}_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (д), $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (е).

Химические сдвиги (δ , м. д.) сигналов протонов в спектре ЯМР ^1H бензимидазола (L) и некоторых его комплексов в $\text{DMSO}-d_6$

Соединение	Положение			Протон N-H
	5,6	4,7	2	
L	7.40	7.85	8.50	12.9
HL^+	7.41	7.90	8.60	13.0
$(\text{HL})_2[\text{ReOCl}_5]$	7.59	7.88	9.68	8.7
$(\text{HL})_2[\text{ReOBr}_5]$	7.50	7.80	9.70	10.6
$[\text{ReOLBr}_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	7.60	7.90	9.70	14.5
$[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	7.50	7.80	9.60	14.2

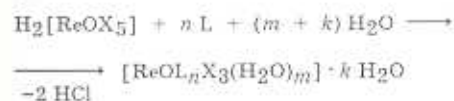
лексов [2,3,7]. В-третьих, в коротковолновой области отчетливо проявляются полосы поглощения $\nu(\text{NH})$ имидазольного кольца, смещенные в длинноволновую область из-за участия в образовании водородных связей.

При понижении концентрации галоген-водородных кислот до 3–4 моль/л выделяются комплексы, в которые бензимидазол входит во внутреннюю координационную сферу иона рения(V), вытесняя оттуда, как правило, ионы галогенов [2], а избыток лиганда приводит к образованию комплексов состава $\text{M:L} = 1:2$, что является принципиальным отличием от комплексов редкоземельных элементов с бензимидазолом [3], которые образуют аддукты состава 1:1. Кроме того, во внутреннюю координацион-



ную сферу, вытесняя ионы галогенов, внедряется молекула воды.

Таким образом, реакцию образования молекулярных комплексов рения(V) с бензимидазолом можно отразить следующей схемой.



$n = 1, 2; m = 0, 1; k = 1, 2.$

По всей вероятности, бензимидазол, вытесняя ион галогена, занимает *цис*-положение, одновременно вытесняя и ион галогена в *транс*-положении относительно кислородного атома. Для комплексов состава 1:1 в *транс*-положении, по-видимому, координируется одна молекула воды.

ИК спектры молекулярных комплексов бензимидазола (рис. 1, б, д, е) достаточно близки спектрам внешнесферных комплексов. Основное различие связано с участием в координации с рением(V) атома азота гетерокольца, которое, как было показано ранее [6], не вызывает в ИК спектрах комплексов заметных изменений (обычно повышение частот на $15-20 \text{ см}^{-1}$) в области валентных колебаний связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{N}$ ($1300-1500 \text{ см}^{-1}$) имидазольного гетероцикла. Наиболее чувствительными к образованию координационной связи оказались полосы поглощения деформационных колебаний гетерокольца ($890-740 \text{ см}^{-1}$) и деформационные колебания $\text{C}-\text{N}$ имидазольного кольца ($780-740 \text{ см}^{-1}$) [6]. Как видно из спектров, происходит значительное перераспределение интенсивностей дублетной полосы с максимумами при 746 и 710 см^{-1} и изменение положения полосы поглощения от 860 см^{-1} в лиганде и до $890-900 \text{ см}^{-1}$ — у комплексов.

На дериватограммах обычно хорошо видно различие в отщеплении внешнесферной и внутрисферной воды. Так, для комплексов, не содержащих координационную воду, потеря массы, связанная, по-видимому, с разложением бензимидазола, начинается с $220-280^\circ\text{C}$ (рис. 2, в), внешнесферная вода отщепляется при $65-80^\circ\text{C}$ (рис. 2, а, б), и, наконец, внутрисферная — при $120-160^\circ\text{C}$ (рис. 2, б).

Экспериментальная часть

Синтез изучаемых комплексов описан в работе [5], используемые реактивы имели квалификацию ЧДА или ОСЧ. ИК спектры в области $4000-400 \text{ см}^{-1}$ записывали на спектрофотометрах Specord IR-75 и Bruker IFS-45 для веществ в виде суспензии в вазелиновом масле и в KBr. Спектры ЯМР ^1H записывали на спектрометре Bruker AC-200 в $\text{DMSO}-d_6$, дериватографический анализ в диапазоне $20-250^\circ\text{C}$ проводили на приборе Du Pont-9900.

Список литературы

- [1] Гарновский А.Д., Осипов О.А., Булгаревич С.Б. // Усп. хим., 1972, Т. 41, Вып. 4, С. 648.
- [2] Амиджанов А.А., Гагиева С.Ч. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол., 1992, Т. 35, № 7, С. 13.
- [3] Панюшкин В.Т., Ахрименко З.М., Гарновский А.Д., Буков Н.Н. // Коорд. хим., 1984, Т. 10, Вып. 4, С. 501.
- [4] Котегов К.В., Кукушкин Ю.Н., Кобылов Н.К., Коровалов Л.В. // ЖНХ, 1977, Т. 22, № 4, С. 1008.
- [5] Гусейнова Р.Ш., Гагиева С.Ч., Калоев Н.И., Буков Н.Н., Панюшкин В.Т. // ЖОХ, 2001, Т. 71, Вып. 11, С. 1920.
- [6] Байкалова Л.Д., Домнина Е.С., Кашик Т.В., Гаверилова Г.А., Кухарева В.Н., Афонин А.В., Мамасеева Т.В. // ЖОХ, 1998, Т. 68, Вып. 5, С. 842.
- [7] Бовыкин Б.А., Штеменко А.В., Часова Э.В. // Коорд. хим., 1994, Т. 20, Вып. 8, С. 607.