
На правах рукописи

Саламова (Гутнова) Наталья Александровна

Комплексные соединения рения (V)
с 2-меркаптобензоксазолом, 2-меркаптобензтиазолом и
бензотриазолом

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар 2006

Работа выполнена на кафедре неорганической и аналитической химии
Северо-Осетинского государственного университета им. К.Л. Хетагурова

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Гагиева Светлана Черменовна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Боковикова Татьяна Николаевна

кандидат химических наук, доцент
Буков Николай Николаевич

Ведущая организация: Ростовский государственный педагогический
университет

Защита состоится «21» ноября 2006 г. в 14 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.101.10 при Кубанском государственном
университете по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кубанского
государственного университета: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская,
149.

Автореферат разослан « » октября 2006 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат химических наук, доцент



Н.В. Киселева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Среди координационных соединений рения (V) особое место занимают комплексы с производными гетероциклических лигандов, которые нашли широкое практическое применение в медицине, сельском хозяйстве, промышленности и катализе. В тоже время, имеющиеся сведения о комплексных соединениях рения (V) с такими представителями гетероциклических лигандов как: 2-меркаптобензоксазол, 2-меркаптобензотиазол и бензотриазол, немногочисленны, что не позволяет устанавливать соответствующие закономерности по составу образующихся комплексов и не дает возможность сформулировать общие принципы в изменении строения и свойств комплексов рения (V) в зависимости от ионного состава среды. Сведения о реакциях замещения координированных молекул лигандов в комплексах рения (V) в литературе также представлены ограничено. В этой связи проведение исследований по поиску путей синтеза новых координационных соединений рения (V) с 2-меркаптобензоксазолом, 2-меркаптобензотиазолом и бензотриазолом, а также изучение процесса комплексообразования рения (V) в растворах относятся к одной из весьма актуальных задач современной координационной химии.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с темой научно-исследовательской работы кафедры неорганической и аналитической химии Северо-Осетинского государственного университета № гос. рег. 16 МВ-2-12 «Редкие металлы, их соединения и материалы на их основе».

Цель работы состояла в разработке методики синтеза комплексных соединений рения (V) с 2-меркаптобензоксазолом, 2-меркаптобензтиазолом и бензотриазолом; исследовании процессов взаимного замещения лигандов в комплексах рения (V); изучении влияния комплексов рения (V) на светостойкость и электризуемость диацетата целлюлозы.

Научная новизна. Синтезированы 78 новых комплексных соединений рения (V) с 2-меркаптобензоксазолом, 2-меркаптобензтиазолом и бензотриазолом. Состав и строение полученных комплексов установлен различными физико-химическими методами. Показано, что в реакцию

комплексообразования с рением (V) вступает тионная форма 2-меркаптобензоксазола и 2-меркаптобензтиазола. Предложен механизм термоллиза для некоторых полученных комплексов. Установлено, что независимо от природы галогенидного иона с увеличением количества координированных молекул лиганда (2-меркаптобензоксазола или 2-меркаптобензтиазола) увеличивается количество молекул кристаллизационной воды в составе комплексов.

Разработана методика получения монозамещенных комплексов рения (V) с 2-меркаптобензоксазолом, 2-меркаптобензтиазолом и бензотриазолом. Предложен способ получения мономерных комплексов рения (V) содержащих в своем составе различные ацидолиганды. Обнаружен необычный светостабилизирующий эффект комплексов рения (V) с 2-меркаптобензтиазолом в отношении к диацетату целлюлозы.

Практическая ценность. Разработанные методики получения комплексов рения (V) могут быть использованы для целенаправленного синтеза комплексов металлов с представителями различных классов органических и неорганических лигандов. Синтезированные соединения могут найти практическое применение в медицинской практике, катализе, а также для получения полимерно-композиционных материалов специального назначения. Данные, полученные в ходе выполнения настоящей работы, используются в Северо-Осетинском государственном университете при чтении лекционных курсов и проведении семинарских занятий.

На защиту выносятся:

- разработка экспериментальных условий синтеза новых комплексов рения с тремя типами органических лигандов;
- результаты экспериментального подтверждения взаимных превращений 2-меркаптобензтиазольных, 2-меркаптобензоксазольных и бензотриазольных комплексов рения;
- данные по физико-химическим свойствам синтезированных соединений.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на ежегодных научных конференциях профессорско-преподавательского состава Северо-Осетинского государственного университета (1997-2002 гг.), а также на Международной научной конференции «Молодежь и химия» ХИД-2000 (Красноярск, 2000), XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001), Второй Межрегиональной научной конференции (Ставрополь, 2001), V Молодежной научной школе-конференции по химии (Красноярск, 2001).

Публикации. Основное содержание диссертации отражено в 7 публикациях.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 138 страницах, содержит 19 рисунков, 17 схем и 11 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения экспериментальных результатов (глава 3), примера практического использования некоторых комплексов (глава 4), выводов и списка цитируемой литературы (120 наименования).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе дан краткий обзор литературы по комплексам рения с кислород, серу- и азотсодержащими гетероциклами.

Во второй главе приводятся: описание техники эксперимента и применяемых реактивов, методы синтеза и анализа исходных оксопентагалогенидов рения(V) и комплексных соединений с 2-меркаптобензоксазолом, 2-меркаптобензтиазолом и бензотриазолом.

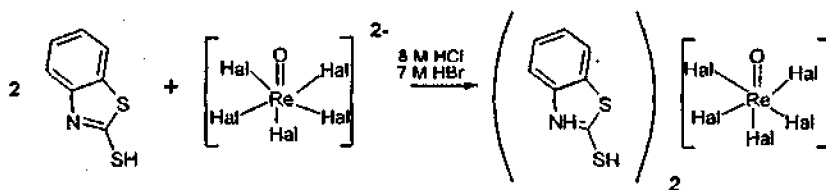
Третья глава посвящена исследованию строения и свойств синтезированных комплексных соединений физико-химическими методами

(термический анализ, ИК спектроскопия в ближней и дальней областях, кондуктометрия).

Комплексные соединения рения(V) с 2-меркаптобензтиазолом

Как известно бензотиазол представляет из себя гетероароматическую систему, имеющую наряду с донорным атомом серы атом азота, способный к координации с атомами металла. Введение в лиганд меркаптогруппы позволяет изучить конкурентную координацию различных атомов (O, N, S). Синтез координационных соединений рения (V) осуществлялся по схеме 1.

Схема 1



В ИК спектрах этих соединений полоса валентных колебаний ренильной группы проявляется при 980 см^{-1} , что свидетельствует об образовании ониевого комплекса и подтверждает пентагалогеноренильный характер аниона. Об этом свидетельствуют также кондуктометрические измерения (табл. 1): значение молярной электропроводности соответствует образованию электролита типа 1:2.

Нагревание комплекса в изотермических условиях при $135\text{--}140^\circ\text{C}$ приводит к «андерсоновской» перегруппировке (схема 2). Термические исследования показывают также убыль массы, соответствующей ступенчатому отщеплению 2 молей HNaI . На кривой ДСК эти ступени сопровождаются эндо- и экзотермическими эффектами, что характеризует отщепление и одновременную перегруппировку соответствующих соединений. Интересным является то, что, несмотря на наличие трех донорных атомов в молекуле лиганда, координация осуществляется за счет атома серы тиольной группы. Об этом свидетельствует

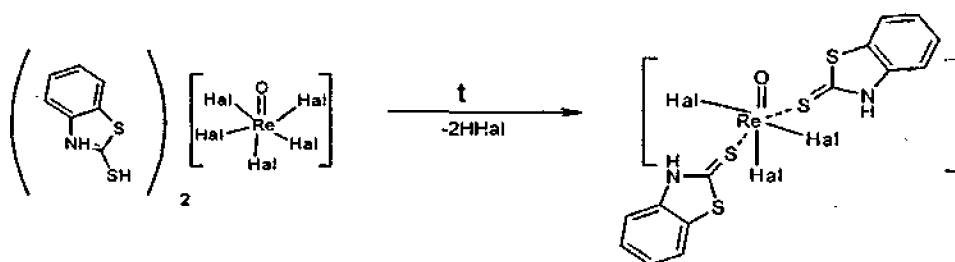
низкочастотное смещение полосы валентных колебаний тиольной группы от 800 до 743 см^{-1} в ИК спектрах.

Таблица 1

Значения молярной электропроводности синтезированных комплексных соединений рения (V) с 2- меркаптобензотиазолом при $\nu=1 \cdot 10^3 \text{Гц}$, $c=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и данные криоскопических измерений

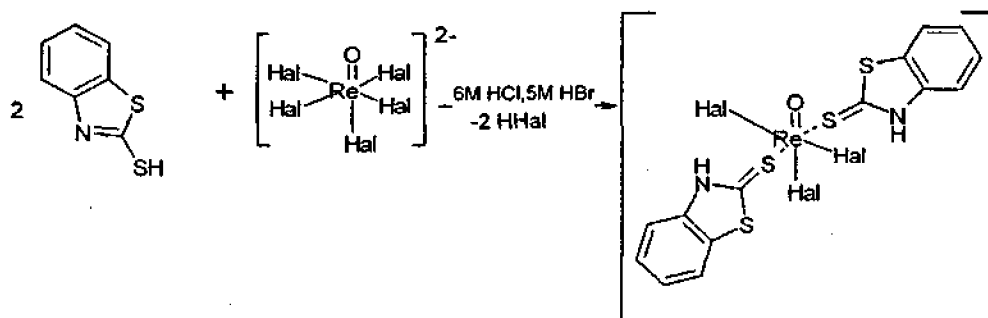
Соединение	$\mu, \text{Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{моль}^{-1}$				Мол.вес найдено/ вычислено
	ацетон	нитромет	нитробен	ДМФА	
$(\text{HL})_2[\text{ReOCl}_5]$	169,63	159,34	52,34	155,37	-----
$(\text{HL})_2[\text{ReOBr}_5]$	170,12	160,76	55,37	157,90	-----
$[\text{ReOL}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$	65,36	54,20	10,20	50,33	586,3/609,2
$[\text{ReOL}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_2]$	66,71	56,87	11,52	51,10	684,3/700,2
$[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	59,36	62,22	6,23	47,49	658,2/697,5
$[\text{ReOL}_2\text{Br}_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	61,02	65,74	7,04	45,28	800,6/834,1
$[\text{ReOL}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$	82,18	48,99	9,35	61,32	602,0/627,4
$[\text{ReOL}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_2]$	85,56	47,89	9,00	60,58	705,3/718,2
$[\text{ReOL}(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	42,84	38,12	4,28	32,75	470,6/475,2
$[\text{ReOL}(\text{OH})\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Br}_2]$	49,38	38,78	4,59	31,02	524,2/566,2
$[\text{Re}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$	75,63	56,25	3,05	56,59	870,0/877,4
$[\text{Re}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{OH})_2\text{Br}_2]$	75,88	57,63	3,61	57,40	965,8/986,4
$[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_2\text{Cl}_4]$	74,24	63,13	8,50	47,08	890,0/896,4

Схема 2



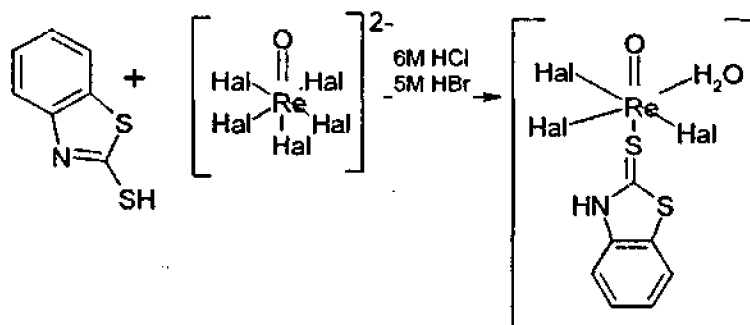
Аналогичные соединения удалось получить при взаимодействии исходных веществ в других условиях:

Схема 3



Изменение соотношений исходных реагентов (1:1) привело к образованию соединений с координационной молекулой воды во внутренней сфере, что подтверждается появлением полосы валентных колебаний связи $\text{Re}-\text{H}_2\text{O}$ при 524 см^{-1} (схема 4)

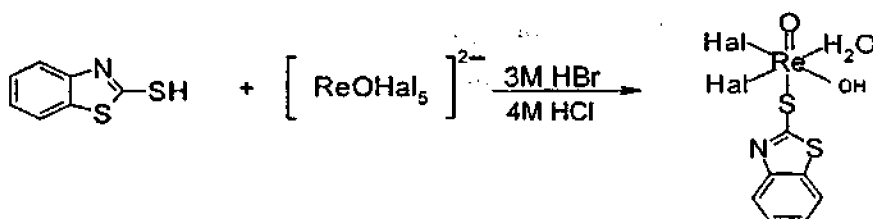
Схема 4



В ИК спектрах всех соединений частота валентных колебаний ренильной группы проявляется при $960 - 950 \text{ см}^{-1}$.

Понижение кислотности реакционной среды до 4M HCl и 3M HBr позволяет получить комплексы состава $[\text{ReO}(\text{OH})\text{LCl}_2\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}_2\text{Cl}_2]$ (схема 5).

Схема 5



Об образовании комплексов такого состава свидетельствуют наряду с данными элементного анализа данные ИК спектров. В области 958 см^{-1} проявляется полоса валентных колебаний ренильной группы, о координации атома серы к рению свидетельствует полоса при 589 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям Re-S (рис 1).

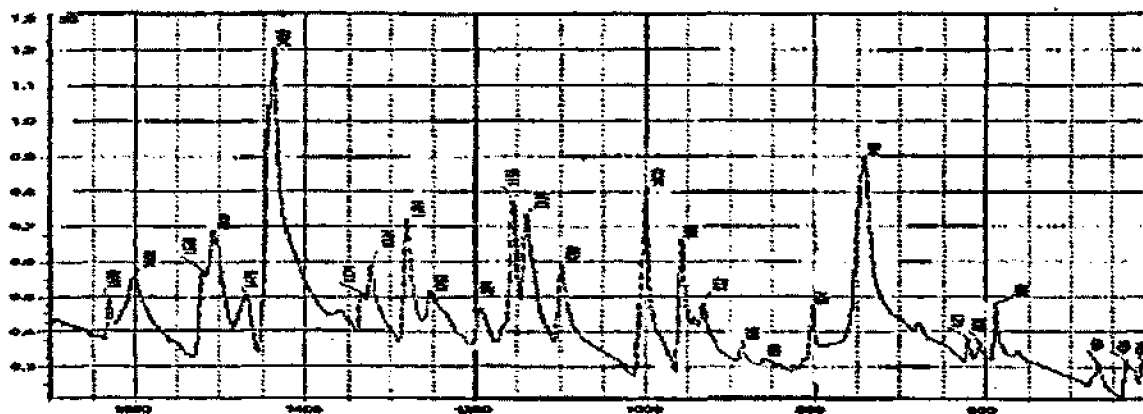


Рис. 1. ИК спектр комплекса состава $[\text{ReO}(\text{OH})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$.

Изучение ИК спектров в длинноволновой ИК области показало, что появляются валентные колебания, относящиеся к связи Re-Hal: $\nu(\text{Re-Cl})$ 360 см^{-1} и $\nu(\text{Re-Br})$ 228 см^{-1} .

При нагревании оксогидроксикомплекса $[\text{ReO}(\text{OH})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ вначале при 120°C наблюдается убыль массы на кривой ТГ, соответствующая убыли молекулы координационной воды и одновременная перегруппировка с образованием димерного комплекса с мостиковым кислородом (криоскопические измерения молекулярной массы подтвердили это, табл. 1). Схема процесса предложена ниже:

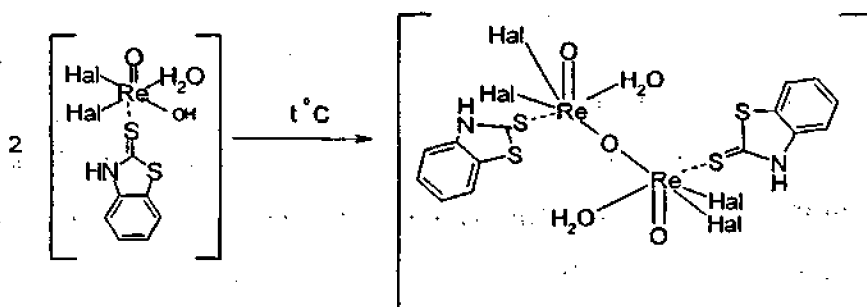
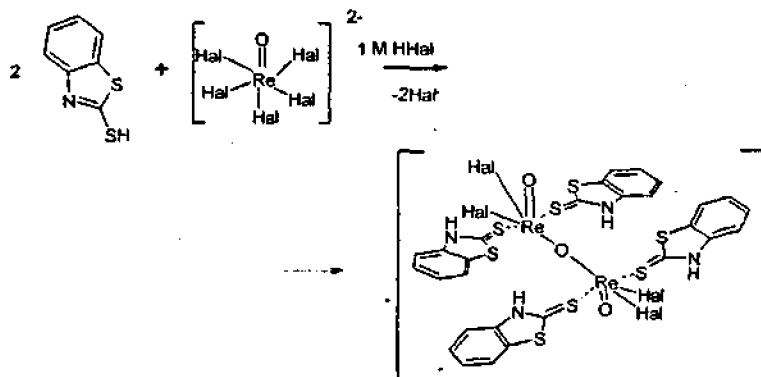


Схема 6

Проведение синтеза в среде 1 моль/л HNaI приводит к образованию димерных оксокомплексов, в которых один из атомов кислорода является мостиковым:

Схема 7



В этом случае, как и в случае приведенном выше, димерное строение подтверждено методом криоскопии (табл. 1).

Изучение ИК спектров полученных соединений, показало, что полоса валентных колебаний $\text{Re}=\text{O}$ проявляется при 913 см^{-1} , что соответствует ренильной группе в транс-положении к которой находится мостиковый кислород.

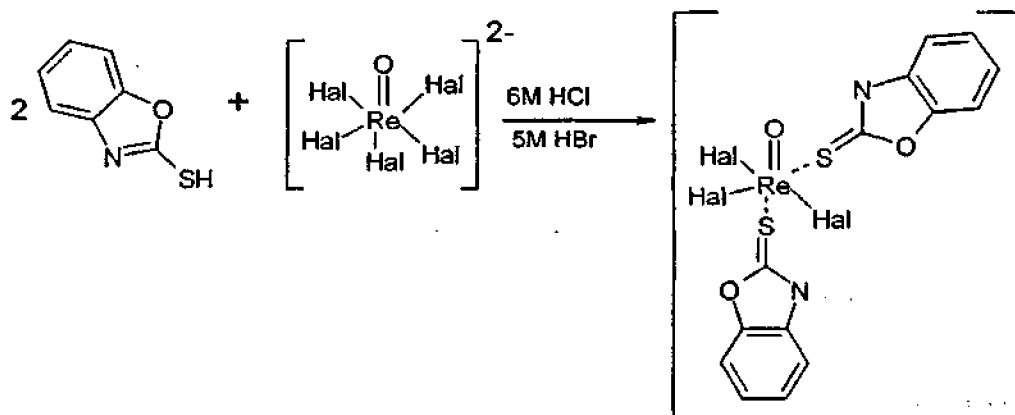
Комплексные соединения рения (V) с 2-меркаптобензоксазолом

Как известно, бензоксазол может участвовать в координации в виде нейтральной молекулы, катиона или аниона. В электронном сопряжении атом кислорода и азота, находящиеся в положениях 1 и 3, участвуют неодинаково. Атом азота участвующий в сопряженной кольцевой системе двумя электронами, характеризуется дефицитом электронной плотности. Суммарный заряд для этого атома азота составляет $-0,26$, а для атома кислорода $-1,02$. Неподделенная пара электронов атома азота остаётся свободной, что обеспечивает донорные свойства молекулы бензоксазола. Введение в молекулу бензоксазола меркаптогруппы, сильно изменяет реакционную способность. Меркаптогруппа в таких соединениях может существовать в виде двух форм

(тионной и тиольной), которые мы наблюдали ранее на примере меркаптобентиазола. Но при синтезе ренийвых комплексов меркаптобензоксазола наблюдаются сильные отличия. Так, в сильноокислых средах молекула меркаптобензоксазола разрушается и комплексообразование становится невозможным. Небольшое изменение в кислотности среды стабилизирует молекулу меркаптобензоксазола, что приводит к образованию комплексов различного строения.

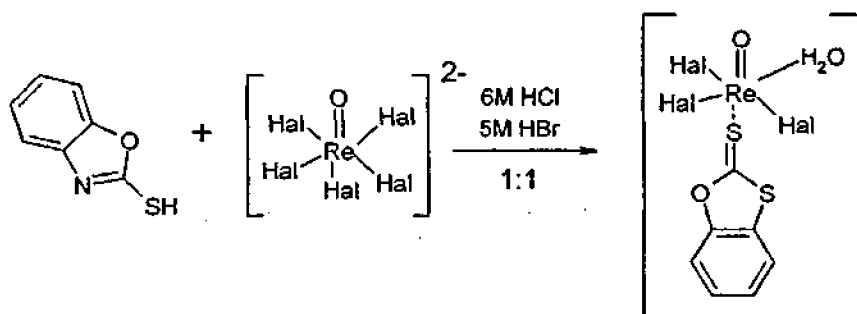
Комплексообразование рения с меркаптобензоксазолом по схеме 8 приводит к образованию молекулярного соединения которые по данным кондуктометрии (табл. 2.) являются незлектролитами.

Схема 8



Изменение соотношений исходных реагентов (1:1) приводит к образованию соединений с координационной молекулой воды во внутренней сфере (схема 9).

Схема 9



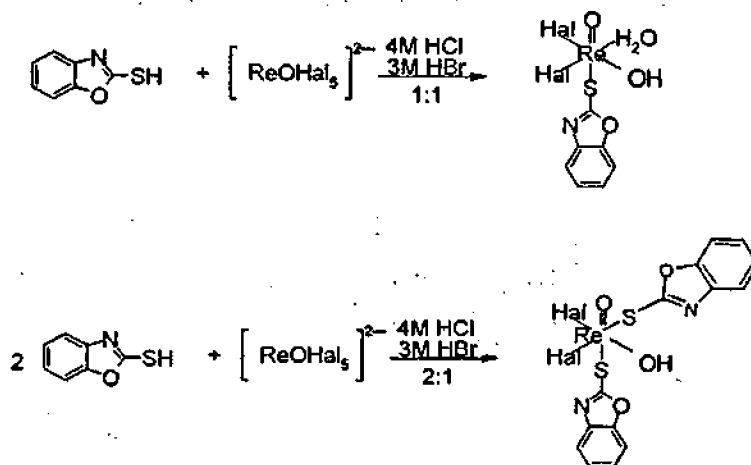
Значения молярной электропроводности синтезированных комплексных соединений рения (V) с 2- меркаптобензоксазолом при $\nu=1 \cdot 10^3$ Гц, $c=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и данные криоскопических измерений

Соединение	$\mu, \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$				Мол.вес найден/ вычислено
	ацетон	нитрометан	нитробензол	ДМФА	
$[\text{ReOL}''(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$	69,63	59,34	52,34	155,37	465,4/476,7
$[\text{ReOL}''(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_3]$	68,12	60,76	55,37	157,90	610,2/613,2
$[\text{Re}_2\text{O}_2\text{L}''_2\text{Cl}_6]$	65,36	54,20	10,20	50,33	900,2/917,4
$[\text{Re}_2\text{O}_2\text{L}''_2\text{Br}_6]$	66,71	56,87	11,52	51,10	1171,0/1190,4
$\text{ReOL}''(\text{OH})\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$	59,36	62,22	6,23	47,49	451,6/459,2
$[\text{ReOL}''(\text{OH})\text{Br}_2\text{H}_2\text{O}]$	61,02	65,74	7,04	45,28	539,1/550,2
$[\text{ReOL}''_2(\text{OH})\text{Cl}_2]$	82,18	48,99	9,35	61,32	583,9/594,2
$[\text{ReOL}''_2(\text{OH})\text{Br}_2]$	85,56	47,89	9,00	60,58	666,4/685,2
$[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}''_2\text{Cl}_4(\text{OH})_2]$	42,84	38,12	4,28	32,75	874,3/898,4
$[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}''_2\text{Br}_4(\text{OH})_2]$	49,38	38,78	4,59	31,02	1100,0/1080,4

При этом в ИК спектрах полоса валентных колебаний связи $\text{Re}-\text{H}_2\text{O}$ проявляется при 530 см^{-1} , а частота валентных колебаний $\text{Re}=\text{O}$ при 960 и 950 см^{-1} .

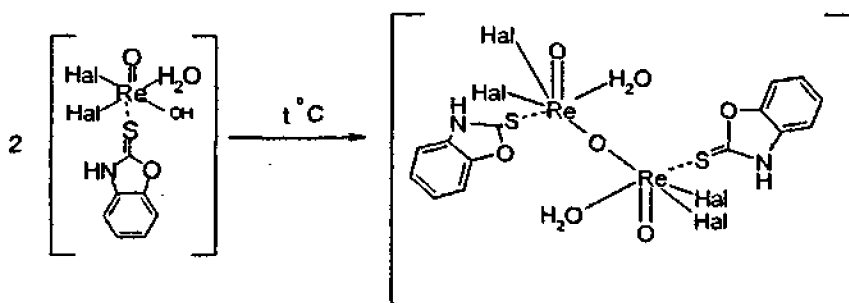
Понижение кислотности среды до 4M HCl и 3M HBr позволяет получить комплексы состава $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}''\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}''_2\text{Cl}_2]$ (схема 10).

Схема 10.



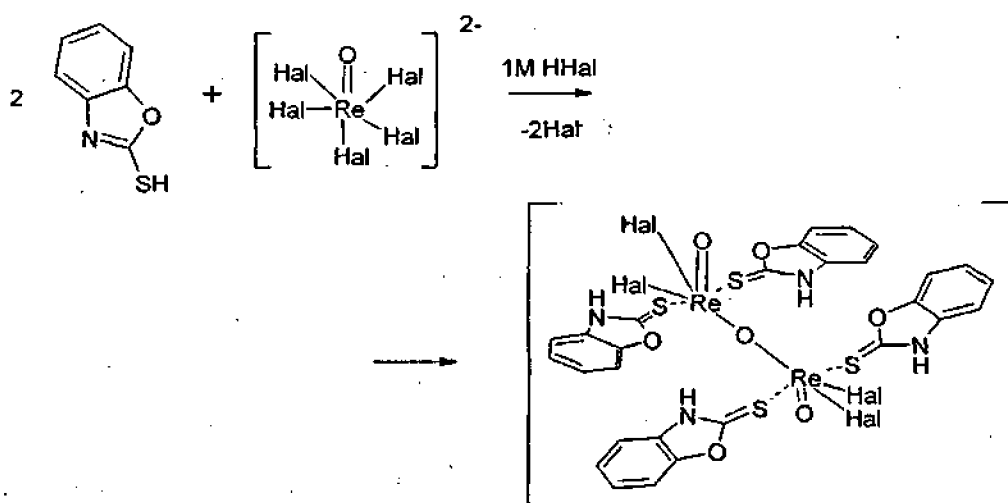
Нагревание оксогидроксокомплекса рения с меркаптобензоксазолом приводит к перегруппировке, которую мы наблюдали в случае комплексов с меркаптобензтиазолом: вначале при 120°C наблюдается убыль массы на кривой ТГ соответствующая убыли молекулы координационной воды; на этой ступени образуется биядерный комплекс с мостиковой молекулой лиганда. При 130°C наблюдается отщепление одной молекулы воды и одновременная перегруппировка с образованием димерного комплекса с мостиковым кислородом. Данные криоскопии (табл. 2) подтвердили димерный характер комплекса. Схема процесса термоллиза приведена ниже.

Схема 11



Сравнение ИК спектров димера с исходным показывает (рис. 2), что полоса валентных колебаний $\text{Re}=\text{O}$ при 937 см^{-1} в спектре мономерного комплекса смещается до 900 см^{-1} в спектре димерного комплекса. Наряду с этим при 680 см^{-1} появляется полоса деформационных колебаний $\text{Re}-\text{O}-\text{Re}$ группы.

Проведение синтеза в среде 1 моль/л HNaI приводит к образованию димерных оксокомплексов (что подтверждается данными криоскопии, табл. 2), в которых один из атомов кислорода является мостиковым (схема 12):



Изучение ИК спектров полученных соединений, показало, что полоса валентных колебаний $\text{Re}=\text{O}$ проявляется при 913 см^{-1} , что соответствует ренильной группе в транс-положении к которой находится мостиковый кислород.

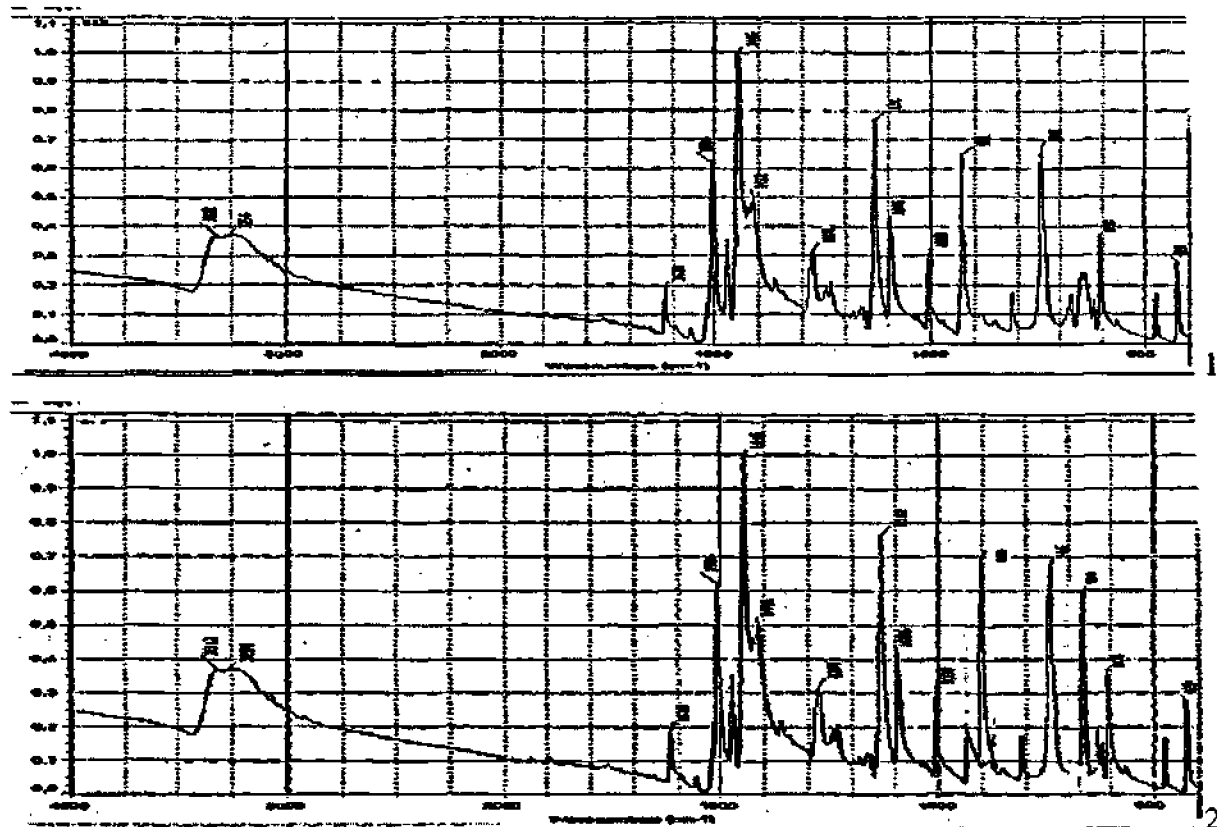
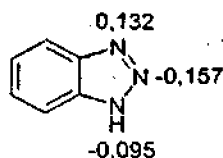


Рис. 2. ИК спектр исходного (1) и димерного (2) комплексов

Комплексные соединения рения(V) с бензотриазолом

Как известно, бензотриазол обладает более слабо выраженными основными свойствами чем бензимидазол, пиридин, хинолин, но тем не менее за счёт наличия трех протонакцепторных центров имеет склонность к протонированию, о чем свидетельствуют данные ИК спектров: протонирование атомов азота бензотриазола вызывает появление в спектрах комплексов в области $1576-1580\text{ см}^{-1}$ полосы, которую можно отнести к $\delta(\text{NH}^+)$ колебаниям. В спектре непротонированного бензотриазола эта полоса отсутствует. С учетом данных различных авторов, происходит протонирование атома азота, находящегося в положении 3.



В ИК спектре бензотризола интенсивная полоса при 3150 см^{-1} в спектрах комплексов смещается в высокочастотную область (3160 см^{-1}), что указывает на отсутствие координации атома азота NH-группы. Этот факт находится в согласии с квантово-химическим расчётом электронной плотности на атомах.

Длинноволновые ИК спектры содержат три ярко выраженные полосы при 200, 220 и 235 см^{-1} , относящиеся к различным $\nu(\text{Re-Br})$ колебаниям и характерные для ионов $[\text{ReOBr}_3]^{2-}$. Об образовании комплексов различного состава (табл. 3) свидетельствуют данные молярной электрической проводимости в различных растворителях.

Изучение термогравиметрии комплекса состава $(\text{HL})_2[\text{ReOBr}_3]$ показало, что отщепление молекул бромоводорода наблюдается лишь при 210°C . Высокая температура превращения бензотриазольного комплекса (по сравнению с температурой превращений аналогичных комплексов с пиридином, 2-аминопиридином и бензимидазолом) при очень низкой основности бензотриазола может быть объяснена наличием в его молекуле трех протонакцепторных центров. Этот факт был подтвержден нагреванием

ониевого координационного соединения при этой температуре в изотермических условиях. В результате было выделено соединение зеленого цвета; данные элементного анализа и измерения молярной электрической проводимости показали (табл. 3), что соединение имеет формулу $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3]$. В ИК-спектрах комплекса проявляются полосы при 490 и 510 см^{-1} , соответствующие $\nu(\text{Re-N})$.

Таблица 3

Значения молярной электропроводности синтезированных комплексных соединений (V) с бензотриазолом при $\nu=1 \cdot 10^3 \text{ Гц}$, $c=1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ и данные криоскопических измерений

Соединение	$\mu, \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$				Мол.вес найден/ вычислено
	ацетон	нитрометан	нитробензол	ДМФА	
$(\text{LH})_2[\text{ReOBr}_5]$	162,22	159,13	59,30	166,22	—
$[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]\text{H}_2\text{O}$	29,67	53,18	5,73	148,90	538,9/546,7
$[\text{ReOL}_2(\text{OH})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$	64,32	57,76	6,79	140,10	537,2/546,2
$[\text{ReOL}_2(\text{OH})\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})]$	62,73	68,79	4,45	131,93	605,5/637,2
$[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_2]$	65,56	68,17	30,5	56,59	978,9/1037,4
$[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_4\text{Br}_2(\text{OH})_2]$	75,35	69,00	2,06	66,39	1100,7/1126,4
$[\text{ReOL}_2\text{Br}_3]$	32,45	50,64	8,75	140,15	675,4/680,2

В длинноволновой области наблюдается изменение в полосах поглощения. $\nu(\text{Re-Br})$ проявляются при 220, 235 и 260 см^{-1} , что свидетельствует об “андерсоновской” перегруппировке. Причем, отщепление двух молекул бромоводорода происходит практически одновременно:

Схема 13



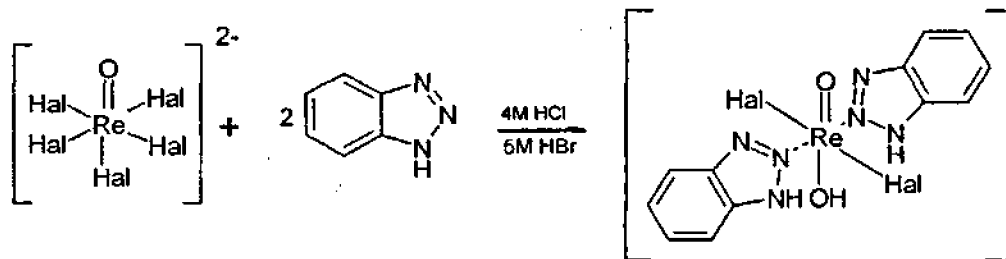
Проведение синтеза в среде 6 М HCl приводит к образованию комплексного соединения $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$.

Значения молярной электрической проводимости в нитробензоле - $3,05 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$, в ацетоне - $66,45 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$. Это подтверждает, что данные соединения не являются электролитами. В ИК-спектрах наблюдается полоса при 490 см^{-1} валентных колебаний, относящаяся к $\nu(\text{Re-N})$. О координации молекулы бензотриазола свидетельствует также низкочастотное смещение полосы $\nu(\text{N-N})$ и высокочастотное смещение полосы $\nu(\text{C-N})$.

Терморазложение этих комплексов характеризуется эндоэффектом при $80 - 100^\circ \text{C}$, соответствующим отщеплению двух молекул воды и эндо- и экзоэффектами при 125°C , связанными не только с отщеплением молекулы воды от двух молекул комплекса, но и с одновременным образованием биядерного комплекса со связью Re-O-Re . Первый процесс является эндотермичным, а второй - экзотермичным.

Синтез в средах 4M HCl и 5 M HBr по схеме 14 привел к образованию соединений состава:

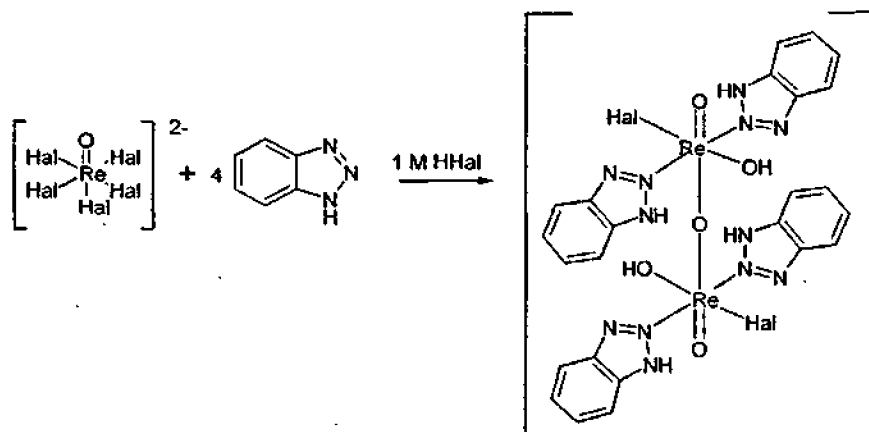
Схема 14



В ИК-спектрах этих комплексов, в отличие от спектра свободного бензотриазола, в области 960 см^{-1} наблюдается интенсивная полоса, которая, вероятно, относится к валентным колебаниям ренильной группы, в трансположении к которой находится гидроксильная группа. В спектре хлоридного комплекса при 3550 см^{-1} (а в спектре бромидного соединения - при 3535 см^{-1}) наблюдается интенсивная полоса, относящаяся к валентным колебаниям гидроксильной группы. В области 490 см^{-1} наблюдается интенсивная полоса, относящаяся к колебаниям связи Re-L . Сопоставление спектров бромидного и хлоридного соединений в длинноволновой области показывает, что они отличаются, в основном, наличием соответствующих

полос, ответственных за связи Re-Cl и Re-Br. При этом $\nu(\text{Re-Br})$ проявляется при 220 и 240 см^{-1} , а $\nu(\text{Re-Cl})$ при 335 и 350 см^{-1} . Наличие полос, ответственных за $\nu(\text{Re-F})$, свидетельствует о вхождении хлоридных и бромидных ионов во внутреннюю сферу полученных нами комплексов, причем галогенидные ионы находятся в трансположении по отношению друг к другу. Термограммы этих соединений в интервале температур 60-80°C характеризуются эндозффектом, соответствующим потере одной молекулы кристаллизационной воды. При 125°C наблюдаются эндо-, экзо-эффекты. Это стадия термоллиза, по-видимому, связана не только с оляцией, но и с одновременным образованием из моноядерного комплекса биядерного соединения со связью Re-O-Re. Первый процесс является эндотермическим, а второй - экзотермическим.

Схема 15



Исследование молярной электрической проводимости в различных растворителях подтвердили молекулярный характер комплексов (табл. 3).

Образование димерных комплексов в среде с относительно низкой концентрацией галогеноводородных кислот подтверждается данными по измерению молекулярной массы этих комплексов методом криоскопии в нитробензоле. Для комплекса состава $[\text{Re}_2\text{O}_3(\text{OH})_2\text{Br}_2\text{L}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ найденная молекулярная масса равна 1100,7 (теоретическое 1126,4) для комплекса состава $[\text{Re}_2\text{O}_3(\text{OH})_2\text{Cl}_2\text{L}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 978,9 (теоретическое 1037,4), тогда как для комплекса состава $[\text{ReOBr}_3\text{L}_2]$ найденная молекулярная масса равна 675,4 (теоретическое 680,2) для комплекса состава $[\text{ReOCl}_3\text{L}_2]$ – 538,9 (теоретическое

546,7). С учётом погрешности измерений криоскопическим методом можно считать, что комплексы, полученные в средах с высокой концентрацией НГ, являются мономерами, а в средах с низкой концентрацией НГ (1 моль/л) - димерами.

Исследование процесса образования роданидсодержащих комплексов рения (V) с 2-меркаптобензоксазолом, с 2-меркаптобензотиазолом и бензотриазолом

Проведённые исследования показали, что при добавлении к раствору $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ в среде 6 моль/л HCl измельченных твердых лигандов: 2-меркаптобензоксазола, 2-меркаптобензтиазола или бензотриазола происходит изменение цвета раствора, что свидетельствует о протекании реакции комплексообразования. Однако, из-за высокой растворимости образующихся соединений не удалось их выделить в твердом виде, поэтому нами была разработана следующая методика: добавление твердого роданида аммония к раствору $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ при соотношении $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]:\text{NH}_4\text{SCN} = 1:5$ приводит к изменению цвета раствора от зеленого к красному. Предполагается, что при этом в растворе, образуется смешанный оксохлоророданидный комплекс рения (V) состава $[\text{ReO}(\text{SCN})_3\text{Cl}_2]$. При добавлении к этому раствору твердых лигандов в соотношении $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]:\text{L}=1:5$ цвет раствора изменяется и выпадает в осадок окрашенное соединение. На основании данных элементного анализа и физико-химических измерений показано, что при соотношении $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5] : \text{NH}_4\text{SCN} : \text{L} = 1:5:5$ в среде 6 моль/л HCl образуется комплексное соединение состава $[\text{ReOL}_2(\text{SCN})_3]$. Установлено, что при соотношении $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]: \text{NH}_4\text{SCN} : \text{L} = 1:2:5$ из раствора выпадает комплекс, которому соответствует формула $[\text{ReOL}_2(\text{SCN})_2\text{Cl}]$.

Процесс образования роданидсодержащих комплексов рения (V) с 2-меркаптобензоксазолом, 2-меркаптобензтиазолом и бензотриазолом в среде 6М HCl можно представить следующими реакциями:



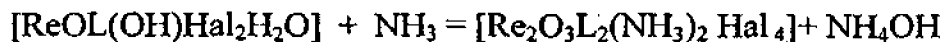
где L-2-меркаптобензоксазол, 2-меркаптобензтиазол, Hal- хлор, бром.

$[\text{ReO}(\text{SCN})_3\text{Hal}_2] + \text{L} = [\text{ReOL}_2(\text{SCN})_2\text{Hal}]$, где L-бензотриазол, Hal-хлор, бром.

Исследование процесса взаимодействия газообразного аммиака с 2-меркаптобензоксазолом и бензотриазольными комплексами рения (V)

В настоящее время получено огромное число комплексных соединений различных металлов с аммиаком. Однако, процессы взаимодействия аммиака с комплексными соединениями рения в различных степенях окисления в литературе представлены ограничено.

Проведенные нами исследования показали, что при взаимодействии газообразного аммиака с оксогалогено-2-меркаптобензоксазольными, оксогалогено-2-меркаптобензтиазольными и бензотриазольными комплексами рения (V) их цвет изменяется до коричневого. После их вакуумирования по данным элементного анализа соотношение Re:Hal оказывается равным 1:3. Однако, после декантации продуктов реакции этиловым спиртом и их промывании ацетоном и эфиром соотношение Re:Hal становится равным 1:2. По данным ИК спектроскопических исследований в декантированных продуктах этих реакций полоса соответствующая $\nu(\text{Re}=\text{O})$ с высокой интенсивностью проявляется при 906 см^{-1} , что свидетельствует об образовании биядерных комплексов с кислородным мостиком. На основании этого можно предположить образование комплексных соединений общего состава по следующей реакции:



где L-2-меркаптобензоксазол, бензотриазол, Hal- хлор, бром.

В соответствии с указанной реакцией молекулы газообразного аммиака из внутренней сферы комплексов легко вытесняют галогенидные ионы, но не вытесняют координированные молекулы лиганда.

По данным элементного анализа при взаимодействии газообразного аммиака с комплексом состава $[\text{ReOL}(\text{OH})\text{Hal}_2\text{H}_2\text{O}]$, в течении 5-7 минут образуется соединение с соотношением $\text{Re}:\text{NH}_3:\text{L}:\text{Cl}=1:2:3:3$. Этот факт можно интерпретировать так: из внутренней сферы указанного комплекса сначала вытесняется хлоридный ион затем одна из молекул лиганда. По данным ИК спектров предпочтение отдается нахождению одной молекулы лиганда в транс-положении к кислороду ренильной группы, это означает, что один хлоридный ион в комплексе $[\text{ReOL}(\text{OH})\text{Hal}_2\text{H}_2\text{O}]$, находится в экваториальной плоскости в транс-положении к одной из молекул лиганда. Можно предположить, что при взаимодействии $[\text{ReOL}(\text{OH})\text{Hal}_2\text{H}_2\text{O}]$, с газообразным аммиаком первая молекула NH_3 замещает хлоридный ион, находящийся в транс-положении к молекуле лиганда в экваториальной плоскости.

В четвертной главе описаны примеры практического использования синтезированных комплексных соединений рения (V). Было проведено исследование влияния 2-меркаптобензотиазола и оксохлоро-2-меркаптобензотиазольных комплексов рения на светостойкость и электризуемость диацетата целлюлозы, в частности показано, что комплекс состава $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ проявляет достаточно высокие антистатические свойства в отношении ДАЦ и снижает электризуемость ДАЦ в 2-5 раза. Кроме того этот комплекс увеличивает скорость спада статического заряда на поверхности ДАЦ во времени. Другими словами, это комплексное соединение позволяет эффективно снижать способность диацетатцеллюлозных материалов воспринимать или накапливать на своей поверхности электростатические заряды и значительно уменьшает время спада величины статического заряда во времени.

ВЫВОДЫ

1. Определены оптимальные условия синтеза и выделены 78 новых комплексных соединений рения(V) с 2-меркаптобензоксазолом, 2-меркаптобензтиазолом и бензотриазолом. В зависимости от условий комплексообразования образуются следующие типы соединений:

с 2-меркаптобензтиазолом (L') – $(HL')_2[ReOHal_5]$, $[ReO(L')_2(H_2O)Hal_2]$, $[ReO(L')_2Hal_3] \cdot 3H_2O$, $[ReO(L')_2(H_2O)Hal_2]$, $[ReOL'(OH)Hal_2(H_2O)]$, $[Re_2O_4(L')_2(OH)_2 Hal_2]$, $[Re_2O_3(L')_2 Hal_4]$;

с 2-меркаптобензоксазолом (L'') – $[ReO(L'')_2(H_2O)Hal_3]$, $[Re_2O_2(L'')_2 Hal_6]$, $[ReO(L'')_2(OH)Hal_2(H_2O)]$, $[ReO(L'')_2(OH)Hal_2]$, $[Re_2O_3(L'')_2 Hal_4(OH)_2]$;

2-бензотриазолом (L''') – $(L'''H)_2[ReOHal_5]$, $[ReO(L''')_2 Hal_3] \cdot H_2O$, $[ReO(L''')_2 Hal_3 OH] \cdot H_2O$, $[Re_2O_3(L''')_4 Hal_2(OH)_2]$, где $Hal - Cl, Br$;

2. Разработана методика получения монозамещенных комплексов рения(V) с 2-меркаптобензоксазолом, 2-меркаптобензтиазолом и бензотриазолом. Предложены два способа получения роданидсодержащих комплексов рения (V) с 2-меркаптобензоксазолом, 2-меркаптобензтиазолом и бензотриазолом. ИК спектроскопическим методом установлено, что молекула 2-меркаптобензоксазола и 2-меркаптобензтиазола в твёрдом состоянии преимущественно существует в тионной форме.

3. Установлено, что при взаимодействии газообразного аммиака с комплексными соединениями рения(V) с 2-меркаптобензоксазолом и бензотриазолом образуются соединения общего состава $[Re_2O_3L_2(NH_3)_2 Hal_4]$.

4. На основании изучения дериватограмм синтезированных комплексов установлено, что первая стадия процесса термоллиза связана с их дегидратацией. Для ряда соединений идентифицированы продукты первой стадии термоллиза. Установлено, что независимо от природы галогенидного иона с увеличением количества молекул координированных лигандов увеличивается количество кристаллизационной воды в составе комплексов. Показано, что для двухзамещенных комплексов рения (V) с 2-меркаптобензоксазолом, 2-

меркаптобензтиазолом и бензотриазолом замена хлоридных ионов на бромидные до 300°C приводит к замедлению процесса термолiza.

5. Методом кондуктометрии в средах различных органических растворителей определен тип электролита, к которому относятся изучаемые комплексные соединения. Установлен состав внутренней и внешней сферы полученных комплексов; определена зависимость влияния температуры на значения молярной электрической проводимости.

6. Исследовано влияние оксохлоро-2-меркаптобензоксазольного, оксохлого-2-меркаптобензтиазольного и бензотриазольных комплексов рения(V) на светостойкость и электризуемость диацетата целлюлозы. Обнаружен необычный светостабилизирующий эффект комплексов рения (V) в отношении к диацетату целлюлозы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Гагиева С.Ч., Галимов Ю.Б., Гутнова Н.А.. Бензоксазольные координационные соединения рения(V) // Тезисы докладов XIX Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – 1996. – С. 62.
2. Гагиева С.Ч., Гутнова Н.А., Цалоев А.Т., Хубулов А.Б. Синтез и физико-химические свойства координационных соединений рения(V) с бензотриазолом // Журнал неорганической химии. – 2000. – Т. 40. - №2. – С. 1156-1159.
3. Гагиева С.Ч., Галимов Ю.Б., Гутнова Н.А. Исследование процесса терморазложения координационных соединений рения (V) с гетероциклическими лигандами // Тезисы докладов XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – Ростов-на-Дону, 2001. – С. 234.

4. Гагиева С.Ч., Гутнова Н.А., Зюбина И.В. Синтез и исследование комплексов рения(V) с бензотриазолом // Тезисы докладов Второй Межрегиональной научной Конференции. – Ставрополь, 2001. – С. 40.
5. Гагиева С.Ч., Гутнова Н.А., Гугкаева З.Т. Синтез и исследование комплексообразования рения (V) с 2-меркаптобензоксазолом в кислых средах // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Молодежь и химия» – Красноярск, 2001. – С. 26.
6. Гагиева С.Ч., Гутнова Н.А., Зюбина И.В. Синтез и исследование комплексов рения (V) с бензотриазолом // Тезисы докладов V Молодежной научной школы-конференции по органической химии. – Екатеринбург, 2002. – С. 189.
7. Гагиева С.Ч., Цалоев А.Т., Гутнова Н.А., Хубулов А.Т. Синтез и физико-химические свойства координационных соединений рения(V) с меркаптобензотриазолом // Журнал Неорганической Химии. – 2003. – Т. 47. - №12. – С. 2034-2038.

Бумага тип. №2. Печать трафаретная
Тираж 100 экз. Заказ № 464 от 10.10.06 г.
Кубанский государственный университет.

350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149,
Центр "Универсервис", тел. 21-99-551.

