

На правах рукописи

**МАБАТКАДАМОВА КИМЬЁ САБЗКАДАМОВНА**

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕНИЯ (V) И КАДМИЯ (II) С  
1-МЕТИЛ-2-МЕРКАПТОИМИДАЗОЛОМ И 1,2,4-  
ТРИАЗОЛТИОЛОМ-5**

**02.00.01. – неорганическая химия**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

**диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук**



Душанбе – 2011

**Работа выполнена  
в научно-исследовательской лаборатории «Синтез и испытание  
координационных соединений» Научно-исследовательского института и  
на кафедре неорганической химии Таджикского национального  
университета**

- Научный руководитель:** член-корреспондент АН РТ, доктор химических наук, профессор  
**Аминджанов Азимджон Алимович**
- Научный консультант:** доктор химических наук  
**Сафармамадов Сафармамад Муборакшоевич.**
- Официальные оппоненты:** доктор химических наук  
Курбонбеков Амонбек;  
кандидат химических наук, доцент  
Квятковская Лариса Викторовна.
- Ведущая организация:** Таджикский педагогический университет им. С.Айни, кафедра общей и неорганической химии

Защита состоится «16» марта 2011 г. в 12<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу:

**734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2.**

**E-mail: gulchera@list.ru**

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан «14» февраля 2011 года.

**Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук**



**Касымова Г.Ф.**

## 1. Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Для координационной химии большое значение имеют гетероциклические лиганды, которые широко используются в сельском хозяйстве, промышленности и катализе. Среди этих соединений особое место занимают производные имидазола и 1,2,4-триазола. Различная донорная способность атомов азота и серы тиоамидного фрагмента в лигандах этого класса может играть важную роль в формировании структуры и свойства образующихся соединений. Способ координации подобных лигандов зависит в значительной степени и от состава среды, в которой проводятся синтезы. В этой связи целесообразным является проведение систематических исследований по изучению комплексообразования рения (V) и кадмия (II) с такими производными имидазола и 1,2,4-триазола, как 1-метил-2-меркаптоимидазол и 1,2,4-триазолтиол-5 в зависимости от состава ионной среды. Выбор этих металлов обусловлен, во-первых, тем, что как для рения (V), так и для кадмия (II) характерным является координационное число 6, а во-вторых, эти металлы в соответствии с классификацией мягких и жестких кислот занимают промежуточное положение. Использование кадмия (II) в качестве координирующего центра позволяет установить влияние состава ионной среды на способ координации 1-метил-2-меркаптоимидазола и 1,2,4-триазолтиола. Для химии рения (V) мало изученными остаются процессы взаимного замещения лигандов в водных и неводных средах, а также на границе раздела фаз. Интервал концентраций HCl, в которой был изучен процесс комплексообразования рения (V) с указанными органическими соединениями, является ограниченным, кроме того отсутствуют сопоставительные данные по устойчивости тиоамидных комплексов рения (V) с комплексами ионов других металлов.

Исходя из вышеуказанного, проведение целенаправленных исследований по изучению процессов комплексообразования рения (V) и кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5 в растворах с разным составом ионной среды, выявление особенностей процесса взаимного замещения лигандов в синтезированных комплексах, а также поиск практических аспектов их применения является одной из задач современной координационной химии.

Настоящая работа выполнена в соответствии с планом НИР научно-исследовательской лаборатории «Синтез и испытание координационных соединений» НИИ и кафедры неорганической химии Таджикского национального университета с номером госрегистрации 01 09 ТД 797.

**Цель работы** состояла в разработке методик синтеза новых комплексных соединений рения (V) и кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5; изучении их состава и важнейших физико-химических свойств; исследовании влияния состава ионной среды на способ координации 1-метил-2-меркаптоимидазола и 1,2,4-триазолтиола к рению (V) и кадмию (II); выявлении особенностей процесса комплексообразования рения (V) и кадмия (II) с этими лигандами в растворах с разными составами ионной среды; исследовании процессов взаимного замещения лигандов в комплексах рения (V); изучении влияния четырехзамещенного комплекса рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом на электризуемость и набухаемость диацетата целлюлозы.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

-разработанные методики синтеза и предложенные реакции образования новых комплексных соединений рения (V) и кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5. Выявление факта стабилизации степени окисления рения (V) органическими лигандами при синтезе комплексов в нейтральной среде;

-данные по исследованию процесса взаимного замещения лигандов в комплексных соединениях рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом;

- результаты исследования по влиянию состава ионной среды на способ координации 1-метил-2-меркаптоимидазола и 1,2,4-триазолтиола к рению (V) и кадмию (II);

- установленные закономерности влияния температуры, состава ионной среды, природы металла и лиганда на устойчивость комплексов в растворах;

-данные по влиянию четырехзамещенного комплекса рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом на электризуемость и набухаемость диацетата целлюлозы.

**Научная новизна.** Синтезированы 38 новых комплексных соединений рения (V) и кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом. Предложены реакции образования комплексов в зависимости от состава ионной среды и других факторов. Показано, что молекулы 1-метил-меркаптоимидазола и 1,2,4-триазолтиола в кислых и нейтральных средах к кадмию (II) координируются монодентатно посредством атома серы, а в щелочных средах бидентатно посредством атомов серы и азота. Установлено, что комплексы рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом по устойчивости значительно превосходят устойчивость комплексов кадмия (II) с этим лигандом. Выявлены соответствующие закономерности в изменение ступенчатых констант образований комплексов рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5 в зависимости от состава среды и температуры. Выявлено что в среде ацетона молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола из внутренней сферы тиосемикарбазидного комплекса состава  $[ReOLBr_3]$  вытесняют лишь бромидные ионы. Показано, что энергия активации процесса термодегидратации бромидных комплексов рения (V) меньше, чем для аналогичных хлоридных комплексов. Установлено, что некоторые комплексы рения (V) снижают электризуемость и набухаемость диацетата целлюлозы.

**Практическая ценность.** Полученные данные могут широко использоваться для целенаправленного синтеза комплексов рения (V) и кадмия (II) с представителями различных классов органических и неорганических лигандов. Найденные величины констант устойчивости могут быть использованы в качестве справочного материала. Некоторые данные, полученные в ходе выполнения настоящей работы, используются в Таджикском национальном университете при чтении лекционных курсов и проведении семинарских работ. Полученные комплексы могут найти применение для получения нанолазерных частиц металлов, их оксидов и сульфидов, а также в качестве добавок к полимерным материалам для снижения их электризуемости, набухаемости и улучшения других физико-механических свойств.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения», посвященной 50-летию химического факультета ТНУ (Душанбе, 2009); II Международной конференции, посвященной 25-летию со дня основания Института технической химии УрО РАН (Пермь, 2010); IV Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (Душанбе, 2010); XIII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2010» (Иваново, 2010); Республиканской научной конференции «Химия: исследования, преподавание, технология», посвященной «Году образования и технических знаний» (Душанбе, 2010), Республиканской научной конференции «Проблемы современной координационной химии» (Душанбе, 2011).

**Публикации.** Основное содержание диссертационной работы отражено в 3 статьях и 14 тезисах докладов.

**Вклад автора** заключается в подборе и анализе научной литературы по теме диссертации, разработке методик синтеза новых координационных соединений рения (V) и кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5 и изучении их физико-химических свойств, а также в обработке полученных экспериментальных данных.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав и выводов. Изложена на 174 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 47 рисунками и содержит 38 таблиц. Список литературы включает 134 наименования.

## 2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражено современное состояние проблемы, сформулированы цели и задачи исследования, обоснована научная и практическая значимость результатов исследования.

**В первой главе** проведен анализ литературных данных по комплексообразованию рения (V) и кадмия (II) с имидазолом, 1,2,4-триазолом и некоторыми их производными. Проанализировано современное состояние исследования комплексообразования ионов переходных металлов с этими органическими соединениями. Рассмотрены практические аспекты использования координационных соединений переходных металлов. Сделано заключение об отсутствии данных по влиянию состава ионной среды на способ координации производных имидазола и 1,2,4-триазола к ионам рения и кадмия. Имеющиеся в литературе данные недостаточны для анализа влияния природы металла, лиганда и состава ионной среды на термодинамические характеристики реакции комплексообразования рения (V) и кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом, 1,2,4-триазолтиолом-5.

**Во второй главе** приводятся условия синтеза исходных соединений, а также разработанные методики синтеза новых координационных соединений рения (V) и кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5. Представлены методы анализа, физико-химических исследований

синтезированных комплексных соединений и методики изучения антистатических и сорбционных свойств комплексов.

**Третья глава** посвящена физико-химическому исследованию синтезированных комплексов рения (V) и кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5 методами потенциометрии, кондуктометрии, ИК-спектроскопии и термогравиметрии. В результате обобщения данных элементного анализа и различных физико-химических методов предложены реакции образования смешанолигандных комплексов рения (V) и кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом. На основании изучения ИК-спектров синтезированных в разных средах комплексов рения (V) и кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5 установлено, что на способ координации органических лигандов к ионам металлов существенное влияние оказывает состав ионной среды. Изучена кинетика процесса термодегидратации хлоридных и бромидных комплексов рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. Установлено, что энергия активации процесса термодегидратации бромидных комплексов меньше, чем для аналогичных хлоридных комплексов.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования процесса комплексообразования рения (V) и кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5 в растворах хлороводородной кислоты разной концентрации при различных температурах. Выявлены закономерности влияния природы металла, органического лиганда и концентрации кислоты на константы образования и термодинамические функции процесса комплексообразования.

**Пятая глава** посвящена исследованию влияния четырехзамещенного комплекса рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом на электризуемость и набухаемость диацетата целлюлозы.

## 2.1. Методика эксперимента и используемое оборудование

Идентификацию и изучение свойств всех синтезированных комплексов проводили на основании данных элементного анализа и различных физико-химических методов исследования. Спектрофотометрические исследования проводили на приборе «СФ-46». ИК-спектры синтезированных комплексов в области  $400-4000\text{ см}^{-1}$  снимали на приборе «Specord IR-75» в виде таблеток с KBr. Длинноволновые ИК-спектры в области  $100-400\text{ см}^{-1}$  снимали с использованием приборов ИКС-31 и «Bruker». Термический анализ комплексов проводили на дериватографе марки Q-1500 D системы «Паулик-Паулик-Эрдей». Для определения электропроводности растворов комплексов использовали закрытую ячейку и мост переменного тока Р-5021. Потенциометрическое определение констант образования комплексов рения (V) и кадмия (II) проводили с использованием окислительно-восстановительных электродов на основе 1-метил-2-меркаптоимидазола, 1,2,4-триазолтиола-5 и их окисленных форм. Все расчёты, выполненные в работе по определению констант образования комплексов, были

проведены с использованием разработанных программ на компьютере "Pentium-IV".

Электризуемость пленок ДАЦ измеряли методом вибрирующего электрода. Заряжающим материалом служил медицинский хлопок. Регистрацию спада заряда осуществляли с использованием цифрового вольтметра с точностью  $\pm 2$  мВ.

Набухание пленок из диацетата целлюлозы исследовалось в дистиллированной воде при температурах 15, 25 и 45<sup>0</sup>С.

## 2.2. Взаимное замещение лигандов в комплексах рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5

Проведенные исследования показали, что при действии на 1-метил-2-меркаптоимидазолные комплексы общего состава  $[\text{ReOL}_4\Gamma]_{\Gamma_2} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где  $\Gamma$ -Cl, Br в нейтральной среде избытка роданидных ионов, в осадок выпадают комплексы зеленого цвета, которым по данным элементного анализа и физико-химическим методам исследования соответствует общая формула  $[\text{ReO}(\text{SCN})\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})]_{\Gamma_2} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Образование этих комплексов протекает по следующей общей реакции:

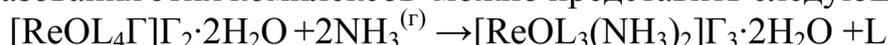


Из приведенной реакции видно, что при взаимодействии роданидных ионов с четырехзамещенными комплексами, наряду с галогенидным ионом, происходит замещение и одной молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола из внутренней сферы комплекса. Этот экспериментальный факт можно объяснить тем, что одна из четырех молекул 1-метил-2-меркаптоимидазола в составе четырехзамещенного комплекса рения (V) находится в трансположении к кислороду ренильной группы и является более лабильной.

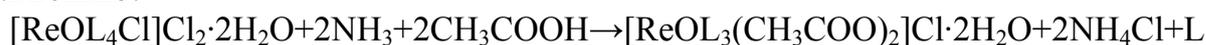
Исследование процесса взаимодействия газообразного аммиака с комплексами состава  $[\text{ReOL}_2\Gamma_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{ReOL}_4\Gamma]_{\Gamma_2} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  показало, что эти соединения по-разному реагируют с газообразным аммиаком. Установлено, что при взаимодействии  $\text{NH}_3^{\Gamma}$  с комплексами состава  $[\text{ReOL}_2\Gamma_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  происходит димеризация комплексов и замещение галогенидных ионов из их внутренней сферы по реакции:



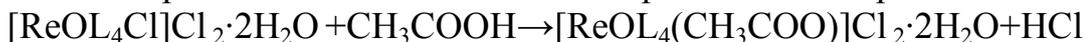
При взаимодействии газообразного аммиака с комплексами состава  $[\text{ReOL}_4\Gamma]_{\Gamma_2} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  образуются темно-коричневые соединения, которым по данным элементного анализа соответствует общая формула  $[\text{ReOL}_3(\text{NH}_3)_2]_{\Gamma_3} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Реакцию образования этих комплексов можно представить следующей реакцией:



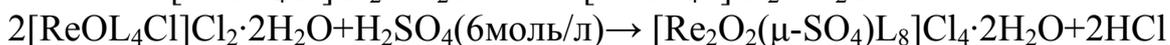
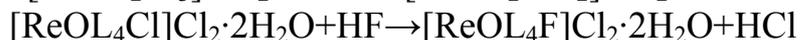
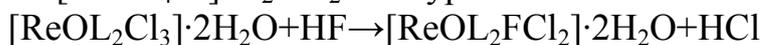
Из этой реакции видно, что молекулы аммиака, как и роданидные ионы из внутренней сферы четырехзамещенного комплекса, вытесняют, наряду с галогенидным ионом, и одну молекулу 1-метил-2-меркаптоимидазола. При взаимодействии уксусной кислоты с комплексом состава  $[\text{ReOL}_4\text{Cl}]_{\text{Cl}_2} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который предварительно был обработан газообразным аммиаком, легко и с большим выходом образуется соответствующий ацетатный комплекс по уравнению:



При непосредственном взаимодействии уксусной кислоты с комплексом состава  $[\text{ReOL}_4\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  происходит образование ацетатного комплекса, однако вытеснения молекулы органического лиганда из внутренней сферы комплекса не наблюдается. Образование этого соединения происходит по реакции:

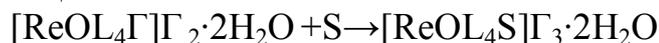


Фтороводородная и серная кислоты реагируют с комплексами состава  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{ReOL}_4\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  по уравнениям:



Проведенные исследования показали, что при непосредственном взаимодействии минеральных кислот как с двухзамещенными, так и с четырехзамещенными комплексами рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом, независимо от концентрации кислот и времени взаимодействия, не наблюдается вытеснения молекулы органического лиганда из внутреннего состава комплексов.

Исследование взаимодействия комплексов состава  $[\text{ReOL}_4\Gamma]\Gamma_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , L-1-метил-2-меркаптогимидазол и  $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}\Gamma_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где L-1,2,4-триазолтиол-5 с молекулами диметилформамида (ДМФА), диметилсульфоксида (ДМСО), пиридина (Py) и хинолина (Xin), показало, что эти органические вещества также вытесняют из внутренней сферы комплексов только галогенидные ионы, образуя соответствующие сольватные комплексы:

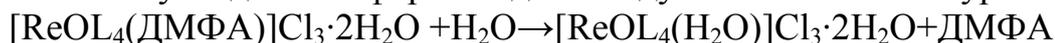


Необходимо отметить, что комплекс состава  $[\text{ReOL}_4(\text{ДМСО})]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  был получен двумя способами в соответствии с реакциями:

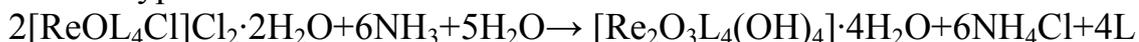


Первая реакция была осуществлена в среде ацетона, а вторая путем растворения комплекса  $[\text{ReOL}_4]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в ДМСО и переосаждением образующегося комплекса ацетоном. ИК-спектры комплексов, полученных по вышеуказанным реакциям, были идентичными, что подтверждает данные элементного анализа, в соответствии с которыми состав полученных комплексов по указанным реакциям является одинаковым.

При действии воды на комплекс состава  $[\text{ReOL}_4(\text{ДМФА})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  происходит замещение молекулы диметилформамида на воду в соответствии с уравнением:

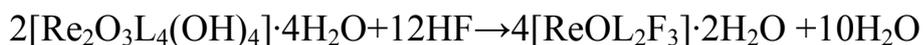


С комплексом  $[\text{ReOL}_4\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который предварительно был обработан газообразным аммиаком, молекула воды образует гидроксилсодержащий димерный комплекс по уравнению:



Обработка комплекса состава  $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  концентрированными растворами хлороводородной и фтороводородной кислот приводит к образованию мономерных двухзамещенных комплексов по уравнениям:





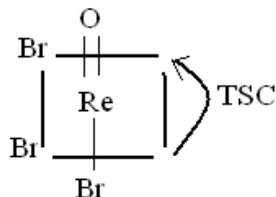
Проведенные исследования по взаимному замещению лигандов в комплексных соединениях рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом показали, что галогенидные ионы находящиеся во внутренней сфере комплексов, легко замещаются ацидолигандами, молекулами воды и донорными органическими растворителями. Молекула аммиака и роданид-ионы, относящиеся к лигандам сильного поля, из внутренней сферы четырехзамещенных комплексов замещают, наряду с галогенидными ионами, и молекулу органического лиганда, находящегося в трансположении к кислороду ренильной группы. Установлено, что координированные органические лиганды стабилизируют степень окисления рения (V) в синтезированных комплексах.

### 2.3. Взаимодействие 1-метил-2-меркаптоимидазола с комплексом $[\text{ReOLBr}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где L-тиосемикарбазид (TSC)

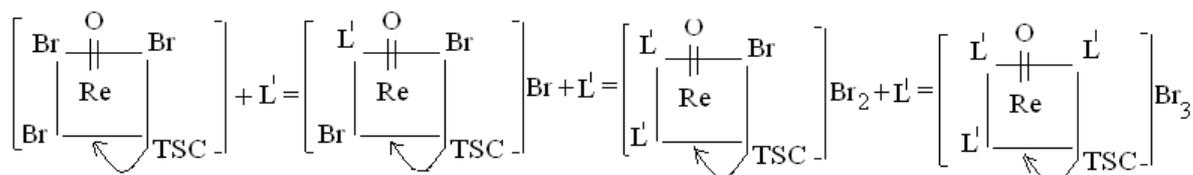
Исследован процесс взаимодействия 1-метил-2-меркаптоимидазола с оксобромотиосемикарбазидным комплексом рения (V) состава  $[\text{ReOLBr}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что при взаимодействии 1-метил-2-меркаптоимидазола с комплексом  $[\text{ReOLBr}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в среде ацетона выпадает в осадок комплекс светло-зеленого цвета. На основании данных элементного анализа образующемуся комплексу соответствует формула  $[\text{ReOLL}'_3]\text{Br}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где L' – 1-метил-2-меркаптоимидазол. Для установления способа координации лигандов и строения образующегося комплекса использовали метод ИК-спектроскопии. В ИК-спектре комплекса  $[\text{ReOLL}'_3]\text{Br}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  практически сохраняются все полосы, относящиеся к колебаниям различных групп координированных молекул тиосемикарбазиды и дополнительно проявляются новые полосы, характерные различным колебаниям молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола. Координация молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола к рению (V) в этом комплексе осуществляется посредством атома серы, о чем свидетельствуют изменения в частотах полос проявляющихся в спектре 1-метил-2-меркаптоимидазола при 530, 750, 1095 и 1248  $\text{cm}^{-1}$  соответственно. В длинноволновом спектре этого комплекса не обнаружена полоса, относящаяся к  $\nu(\text{Re}-\text{Br})$ , что свидетельствует об отсутствии бромидных ионов во внутренней сфере синтезированного нами смешанного тиосемикарбазидно-1-метил-2-меркаптоимидазольного комплекса рения (V). Показано, что даже при взаимодействии значительного избытка 1-метил-2-меркаптоимидазола на комплекс состава  $[\text{ReOLBr}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , бидентатно координированные молекулы тиосемикарбазиды из внутренней сферы комплекса не вытесняются.

Установлено, что в ИК-спектре комплекса состава  $[\text{ReOLBr}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при 1007  $\text{cm}^{-1}$  проявляется полоса с очень высокой интенсивностью, которая предположительно может быть отнесена к  $\nu(\text{Re}=\text{O})$ . Столь высокочастотное проявление этой полосы, по-видимому, связано с тем, что в трансположении к кислороду ренильной группы находится бромидный ион. Если бы в трансположении к кислороду ренильной группы находилась молекула TSC, то полоса  $\nu(\text{Re}=\text{O})$  должно была бы проявляться при более низких частотах, а именно в интервале 940-970  $\text{cm}^{-1}$ . Этот экспериментальный факт свидетельствует о том, что координированная молекула TSC в октаэдрическом комплексе рения (V) находится в экваториальной плоскости.

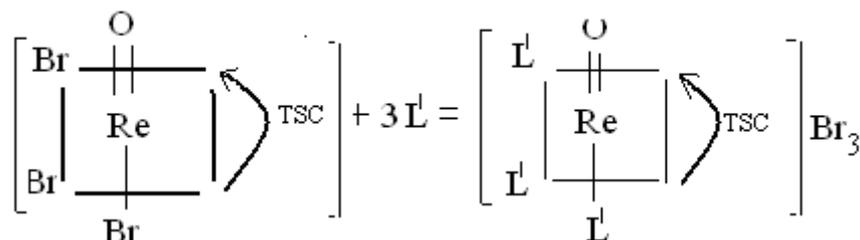
Это дает основание для комплекса состава  $[\text{ReO}(\text{TSC})\text{Br}_3]$  предложить следующее строение:



Проведенные нами исследования по изучению процесса взаимодействия 1-метил-2-меркаптоимидазола с этим комплексом в среде ацетона подтверждают предложенное строение комплекса. Так, если бы в трансположении к кислороду ренильной группы находилась молекула TSC, то реакция могла протекать по схеме:



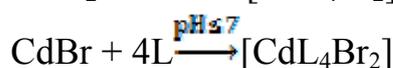
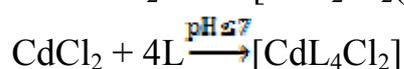
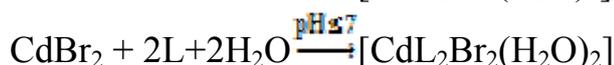
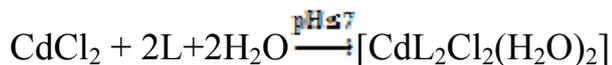
Поскольку визуально не наблюдается ступенчатое изменение цвета раствора и независимо от соотношения исходных реагентов образуется комплекс одного и того же состава, поэтому мы исключаем эту схему, по которой должен был образоваться комплекс состава  $[\text{ReO}(\text{TSC})\text{L}'_3]\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В случае нахождения молекулы TSC в экваториальной плоскости оба бромидных иона, находящиеся в трансположении к обоим донорным атомам (N и S), молекулы TSC, лабильзированы, а бромидный ион находящийся в транс положении к кислороду ренильной группы, за счет высокой транс активности кислорода, тоже лабильзирован. По этой причине при взаимодействии 1-метил-2-меркаптоимидазола с комплексом  $[\text{ReO}(\text{TSC})\text{Br}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  происходит одновременное вытеснение всех трех бромидных ионов из внутренней сферы комплекса. Схематически этот процесс можно представить следующим образом:



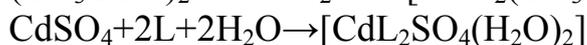
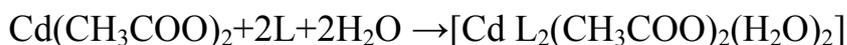
#### 2.4. Комплексные соединения кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом

Синтез комплексных соединений кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом проводили при различных соотношениях Cd (II) и соответствующих лигандов при различных кислотностях среды. В качестве исходных соединений для синтеза комплексов кадмия (II) использовали  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $\text{CdSO}_4$ . На основе проведенных

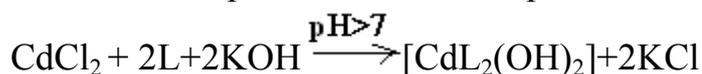
исследований установлено, что при взаимодействии галогенидов кадмия с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в кислой и нейтральных средах при соотношении  $1 \leq 2$  образуются осадки белого цвета, которым по данным элементного анализа и другим физико-химическим методам исследования соответствует формула  $[\text{CdL}_2\Gamma_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . В процессе добавления к галогенидам кадмия больших количеств 1-метил-2-меркаптоимидазола (1:10) из раствора в течение суток выпадают прозрачные кристаллы, которым по данным элементного анализа соответствует формула  $[\text{CdL}_4\Gamma_2]$ . Образование двух- и четырёхзамещенных галогенидных комплексов кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом происходит в соответствии с реакциями:



При взаимодействии 1-метил-2-меркаптоимидазола с ацетатом и сульфатом кадмия в кислой и нейтральной средах, независимо от соотношения реагирующих компонентов, в осадок выпадают комплексы белого цвета, которым по данным элементного анализа соответствуют формулы  $[\text{CdL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{CdL}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Образование этих комплексов можно представить следующими реакциями:



По другому механизму протекает комплексообразование кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в щелочной среде. Установлено, что при приливании к щелочному раствору 1-метил-2-меркаптоимидазола различных количеств галогенидов кадмия образуются осадки белого цвета, которые практически не растворяются в воде и других сильнополярных органических растворителях. По данным элементного анализа и других физико-химических методов исследования, образующимся комплексам кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в щелочной среде соответствует формула  $[\text{CdL}_2(\text{OH})_2]$ . Образование этого соединения протекает согласно реакции:



Установлено, что 1,2,4-триазолтиол-5 с галогенидами кадмия в кислой среде не реагирует, а в щелочной среде, независимо от соотношения реагирующих компонентов, образует комплексы состава  $[\text{CdL}(\text{H}_2\text{O})_2\Gamma_3]$ .

## 2.5. ИК-спектроскопическое исследование комплексов рения (V) и кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом -5

В длинноволновых областях ИК-спектров комплексов  $[\text{ReOL}_4(\text{H}_2\text{O})]\Gamma_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  полосы, относящиеся к  $\nu(\text{Re-Cl})$  и  $\nu(\text{Re-Br})$  не проявляются. Предположительно, полосу, проявляющуюся при  $265 \text{ см}^{-1}$ , в спектре комплекса состава  $[\text{ReOL}_4(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  можно отнести к валентным колебаниям связи  $\text{Re-S}$ . Полоса, относящаяся к  $\nu(\text{Re-S})$  в спектре аналогичного бромидного комплекса, проявляется при  $268 \text{ см}^{-1}$ .

В ИК-спектре некоординированного 1-метил-2-меркаптоимидазола деформационные колебания  $\delta(\text{C}=\text{S})$  с очень сильной интенсивностью проявляются при  $675 \text{ см}^{-1}$ , а ассиметричные колебания  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{S})$  и симметричные колебания  $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{S})$  с высокой интенсивностью проявляются соответственно при  $750 \text{ см}^{-1}$  и  $775 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах комплексов состава  $[\text{ReOL}_4(\text{H}_2\text{O})]\Gamma_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  положение этих полос существенных изменений не претерпевают. Вместе с тем наблюдается изменение интенсивности полосы, относящейся к деформационным колебаниям  $\delta(\text{C}=\text{S})$ . При этом, для хлоридного комплекса, полоса, относящаяся к  $\delta(\text{C}=\text{S})$  со средней интенсивностью, проявляется при  $680 \text{ см}^{-1}$ , а для аналогичного бромидного комплекса с такой же интенсивностью при  $675 \text{ см}^{-1}$ . Что касается полосы относящейся к ассиметричным колебаниям  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{S})$  связи, то можно предположить, что она с меньшей интенсивностью и проявляется при  $755 \text{ см}^{-1}$ . Полоса, связанная с симметричными валентными колебаниями тионной группы  $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{S})$ , практически не изменяя свою интенсивность проявляется как для хлоридного, так и для бромидного комплексов при  $770 \text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что при участии тионной группы в координации с ионами металлов происходит уменьшение интенсивности частоты проявления различных колебаний этой группы. С учетом литературных данных и результатов, проведенных ИК-спектроскопических исследований некоординированного лиганда и синтезированных комплексов можно предположить, что в координации с рением (V) участвует атом серы тионной группы, а неизменность и незначительное изменение интенсивности и область проявления как деформационных, так и ассиметричных и симметричных валентных колебаний тионной группы можно связывать с тем, что в процессе координации тионной группы к рению (V) за счет перераспределения электронных плотностей в молекуле 1-метил-2-меркаптоимидазола порядок связи, равный двум, в тионной группе практически не изменяется. В пользу такого предположения, то есть участия атома серы тионной группы в координации с рением (V) могут свидетельствовать и те изменения, которые претерпевают в ИК спектрах комплексов полосы, относящиеся к различным колебаниям тиоамидной группы. Полоса, проявляющаяся в ИК-спектре 1-метил-2-меркаптоимидазола при  $1095 \text{ см}^{-1}$ , по-видимому является суперпозицией валентных колебаний связи  $\text{C-N}$  и  $\text{C=S}$ , то есть  $\nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C=S})$ . Сильная полоса при  $1248 \text{ см}^{-1}$  предположительно является суперпозицией валентных колебаний  $\text{C-N}$  и  $\text{C=S}$ , а также деформационных колебаний  $\text{C-H}$  группы, то есть  $\nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C=S}) + \delta(\text{C-H})$ . В полосы, проявляющиеся при  $1095 \text{ см}^{-1}$  и  $1248 \text{ см}^{-1}$  определенным вклад вносит тионная группа. Анализ ИК-спектров синтезированных нами комплексов состава  $[\text{ReOL}_4(\text{H}_2\text{O})]\Gamma_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  показывает, что

полоса при  $1095\text{ см}^{-1}$  в спектрах комплексов практически исчезает, а вместо этой полосы проявляется новая полоса при  $1110\text{ см}^{-1}$  с незначительной интенсивностью. Полоса при  $1248\text{ см}^{-1}$  в спектрах комплексов претерпевает низкочастотное смещение и проявляется с очень незначительной интенсивностью при  $1192\text{ см}^{-1}$ . Такие изменения в положении смешанных полос поглощения, которые содержат в своем составе тионную группу, можно интерпретировать в пользу участия атома серы тионной группы в координации с рением (V).

Что касается полосы, относящейся к деформационным колебаниям  $\text{N-CH}_3$  ( $1152\text{ см}^{-1}$ ) группы молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола, то она в спектрах комплексов смещается в высокочастотную область и проявляется при  $1160\text{ см}^{-1}$ . По всей вероятности, полоса, имеющаяся в спектре 1-метил-2-меркаптоимидазола при  $1530\text{ см}^{-1}$ , относится к смешанным валентным колебаниям  $\nu(\text{C}=\text{C})+\nu(\text{C}-\text{N})$  группы, а полоса проявляющаяся с очень высокой интенсивностью при  $1460\text{ см}^{-1}$ , является суперпозицией валентных колебаний  $\text{C}-\text{N}$  группы и деформационных колебаний  $\text{C}-\text{H}$  группы, то есть  $\nu(\text{C}-\text{N})+\nu(\text{C}=\text{S})+\delta(\text{C}-\text{H})$ . Эти две полосы в спектрах обоих комплексов практически остаются неизменными. Данные, полученные при сравнении ИК-спектров лиганда и комплексов по полосам поглощения, включающих в себя связи  $\text{C}-\text{N}$ , свидетельствуют об неучастии атома азота имидазольного кольца в координации с рением (V).

Изучение ИК-спектра комплекса состава  $[\text{Re}_2\text{O}_3(\text{OH})_4\text{L}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  в области  $200-400\text{ см}^{-1}$  показывает, что полоса, относящаяся к  $\nu(\text{Re}-\Gamma)$ , отсутствует, а полоса, относящаяся к  $\nu(\text{Re}-\text{S})$ , проявляется при  $230\text{ см}^{-1}$ . Спектр этого комплекса в интервале частот  $900-1000\text{ см}^{-1}$  характеризуется наличием интенсивной полосы при  $905\text{ см}^{-1}$ , которая относится к  $\nu(\text{Re}=\text{O})$  группы  $\text{O}=\text{Re}-\text{O}-\text{Re}=\text{O}$ . Такое низкочастотное проявление полосы, относящейся к  $\nu(\text{Re}=\text{O})$ , является характерным именно для биядерных комплексов рения (V) с кислородным мостиком. Кроме того, в спектре этого комплекса проявляется со средней интенсивностью полоса при  $754\text{ см}^{-1}$ , которая относится к  $\nu_{\text{as}}(\text{Re}-\text{O}-\text{Re})$ .

В ИК-спектре комплекса состава  $[\text{Re}_2\text{O}_2(\mu-\text{SO}_4)\text{L}_8]\text{Cl}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  отсутствуют полосы при  $900-910$  и  $750\text{ см}^{-1}$ . Этот факт свидетельствует об отсутствии связи  $\text{Re}-\text{O}-\text{Re}$  в составе синтезированного комплекса. Нахождение сульфатного иона в трансположении к кислороду ренильных групп в виде мостика подтверждает наличие полос поглощения, относящихся к  $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$  и  $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$ , которые в ИК-спектре этого комплекса проявляются при  $1190$  и  $580\text{ см}^{-1}$ .

Наличие полос поглощения, относящихся к  $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$  и  $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$ , которые по форме и интенсивности соответствуют внешнесферному сульфатному иону, свидетельствует о нахождении сульфатного иона во внешней сфере комплекса состава  $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}_4]\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

ИК-спектр комплекса  $[\text{ReOL}_4(\text{CH}_3\text{COO})]\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  характеризуется возрастанием интенсивности полосы при  $1450\text{ см}^{-1}$ . Этот факт, возможно, связан с наложением полосы, соответствующей  $\delta(\text{CH}_3)$  ацетатного иона, с полосой 1-метил-2-меркаптоимидазола. Также наблюдается появление полосы при  $1405\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует  $\nu(\text{COO})$  ацетатного иона.

ИК-спектры комплексов, полученные при взаимодействии исходных соединений с донорными растворителями, дополнительно содержат полосы,

относящиеся к координированным молекулам донорных растворителей. Показано, что характер координации 1-метил-2-меркаптоимидазола в процессе растворения и переосаждения комплексов из донорных растворителей не изменяется. В ИК-спектре комплексов состава  $[\text{ReOL}_4(\text{DMCO})]\text{Г}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  наблюдается смещение частоты полос, относящихся к  $\nu(\text{S}=\text{O})$  от  $1054 \text{ см}^{-1}$  до  $990 \text{ см}^{-1}$ . Этот факт можно интерпретировать в пользу координации диметилсульфоксида к рению (V) в этих комплексах посредством атома кислорода.

В ИК-спектре ДМФА полоса соответствующая  $\nu(\text{C}=\text{O})$  проявляется при  $1680 \text{ см}^{-1}$ . Эта полоса в спектре комплексов состава  $[\text{ReOL}_4(\text{DMFA})]\text{Г}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  смещается в сторону более низких частот до  $1650 \text{ см}^{-1}$ . Этот факт свидетельствует в пользу координации ДМФА к рению (V) посредством кислорода карбонильной группы. Полоса, соответствующая  $\nu(\text{CN})$ , в спектре ДМФА проявляется при  $1388 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах комплексов эта полоса практически не изменяется, что свидетельствует о неучастии атома азота в координации с рением (V).

При координации пиридина к рению (V) полоса при  $1582 \text{ см}^{-1}$ , которая является чувствительной к взаимодействию с металлами, смещается в область более высоких частот на  $27 \text{ см}^{-1}$ . Этот факт свидетельствует об участии атома азота пиридина в координации.

В ИК-спектрах всех синтезированных комплексов в интервале частот  $900\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$  проявляется полоса, относящаяся к  $\nu(\text{Re}=\text{O})$ , что является одним из доказательств сохранности степени окисления рения, равной пяти, в процессе синтезов. Этот экспериментальный факт дополнительно подтверждается диамагнетизмом всех синтезированных комплексов.

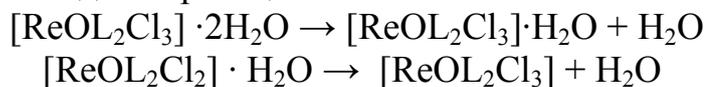
В ИК-спектрах роданидсодержащих комплексов в интервале частот  $2040\text{--}2060 \text{ см}^{-1}$  появляются интенсивные полосы, относящиеся к  $\nu(\text{C}=\text{N})$  родано-групп. На основе низкочастотного смещения  $\nu(\text{C}-\text{S})$  родано-групп нами сделан вывод о координации роданидных ионов в синтезированных комплексах посредством атомов серы.

Все полосы, относящиеся к колебаниям тиоамидной группы ( $1095 \text{ см}^{-1}$ ,  $1248 \text{ см}^{-1}$ ), молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола в ИК-спектрах комплексов кадмия (II) с этим органическим лигандом претерпевают определенные изменения. Полоса, проявляющаяся в ИК спектре 1-метил-2-меркаптоимидазола при  $1090 \text{ см}^{-1}$  в спектрах комплексов смещается в низкочастотную область на  $25\text{--}35 \text{ см}^{-1}$ . Что касается полосы, проявляющейся в ИК-спектре некоординированного лиганда при  $1248 \text{ см}^{-1}$ , то эта полоса в ИК-спектрах синтезированных комплексов вовсе исчезает. Полоса, относящаяся к колебаниям тионной группы ( $750 \text{ см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах синтезированных комплексов снижая свою интенсивность, смещается в низкочастотную область на  $20\text{--}25 \text{ см}^{-1}$ . В ИК-спектре комплекса состава  $[\text{CdL}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  полоса, относящаяся к  $\nu(\text{C}=\text{S})$ , обнаружена при  $693 \text{ см}^{-1}$ , а в спектре  $[\text{CdL}_2(\text{OH})_2]$  при  $704 \text{ см}^{-1}$ . С учетом низкочастотного проявления полосы, ответственной за валентные колебания тионной группы и изменения в полосах поглощения, относящихся к колебаниям, в которых существенный вклад вносит тионная группа, можно сделать вывод о том, что атом серы молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола участвует в координации с кадмием (II). Интерпретация ИК-спектров комплексов кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом,

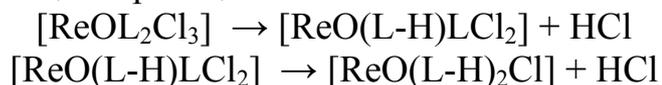
полученных в кислой, нейтральной и щелочной средах, показало, что этот органический лиганд в кислой и нейтральной средах координируется к кадмию (II) монодентатно посредством атома серы, а в щелочной среде бидентатно посредством атома серы и одного из атомов азота гетероцикла.

## 2.6. Термическое разложение комплексов рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом -5

Проведены целенаправленные исследования по изучению процесса термического разложения некоторых синтезированных комплексов рения (V). Дериватограмма хлоридного комплекса состава  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в интервале температур 383-448 К характеризуется четкими ступенями потери массы, которым на кривой ДТА соответствуют два эндоэффекта. Первый эндоэффект наблюдается с пиком при 423 К. При этом процент потери массы в интервале температур 383-423 К составляет 3,2% (по кривой TG), что приблизительно соответствует удалению одной молекулы воды из состава комплекса. Вторая молекула кристаллизационной воды из состава этого комплекса удаляется в интервале температур 430-448 К. В этом интервале потеря массы по кривой TG составляет 3,6%, а на кривой ДТА при 448 К наблюдается второй эндоэффект. На основании данных элементного анализа и ИК-спектров продуктов терморазложения можно констатировать, что в процессе терморазложения комплекс состава  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в интервале температур 383-450К последовательно теряет две молекулы кристаллизационной воды по реакциям:



Начиная от 473 К, это соединение с небольшим эндоэффектом более интенсивно теряет свою массу. На кривой TG в интервале температур 473-623 К наблюдается непрерывная убыль массы. Однако по углу наклона этот участок можно разделить на две части. Первый участок охватывает интервал температур 473-493 К, а второй 503-623 К. Процент потери массы по кривой TG на первом участке составляет 9,5%, а на втором 15%. Предположительно на этой стадии терморазложения из состава комплекса последовательно удаляются две молекулы HCl. Процессы, протекающие на этих стадиях термолиза, могут быть представлены следующими реакциями:



ИК-спектры комплексов, полученных на этих стадиях термолиза, отличаются от спектра исходного соединения низкочастотным смещением полосы, ответственной за деформационные колебания NH-группы, что связано с участием атома азота молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола в координации с рением (V). В ИК-спектрах продуктов нагрева при 500 и 625 К отсутствовала полоса, соответствующая  $\nu(\text{Re}=\text{O})$  в димерных комплексах, а также полоса, соответствующая  $\nu_{\text{as}}(\text{Re}-\text{O}-\text{Re})$ , что исключает образование димерных соединений на этих стадиях термолиза.

Начиная от 633 К, комплекс с сильным экзоэффектом с пиком на кривой ДТА при 683 К теряет свою массу. В интервале температур 633-703 К потеря массы комплекса составляет 45%. В этом узком интервале почти половина исходной массы комплекса в результате термолитиза убывает. Очевидно, при этих температурах происходит термическая деструкция молекул органического лиганда, содержащихся в составе комплекса. Температуру начала интенсивного терморазложения этого комплекса, исключая стадии термодегидратации, можно принять за 473 К. Проведенные термогравиметрические исследования бромидного комплекса  $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  показали, что процесс его терморазложения мало отличается от процесса терморазложения хлоридного комплекса. Однако температура начала интенсивного разложения бромидного комплекса (523 К), больше, чем для хлоридного.

Сравнение дериватограмм двухзамещенных хлоридных и бромидных комплексов рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом показывает, что процент убыли массы приблизительно до 300<sup>0</sup>С для хлоридного соединения выше, чем для аналогичного бромидного соединения. На зависимости  $\Delta m = f(T)$  для хлоридного и бромидного комплексов существуют точки пересечения, начиная от которых меняется эффект влияния галогенидного иона на процесс термолитиза 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов рения (V) (рис.1.).

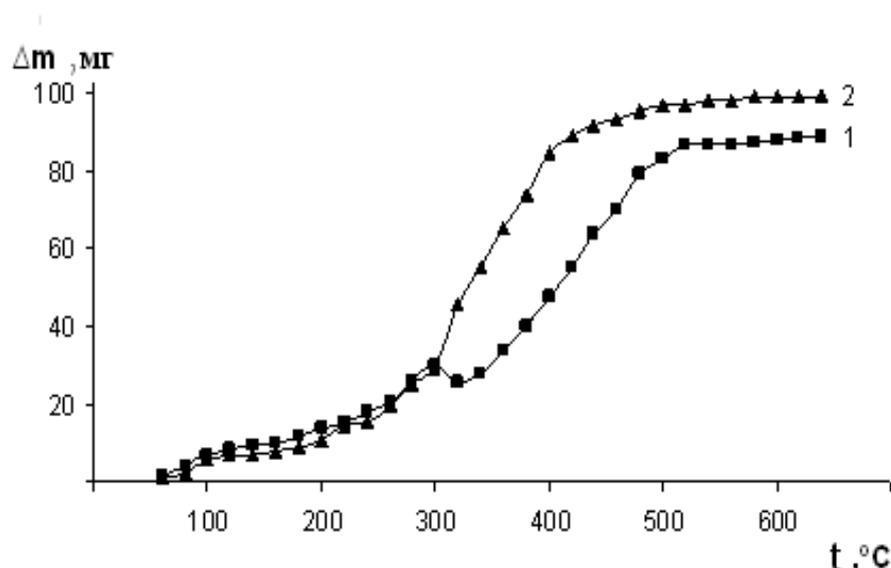


Рис.1. Процент потери массы для 1)  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и 2)  $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от температуры по данным кривой TG.

С целью получения корректных данных для процессов термодегидратации 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов нами были проведены исследования этих процессов на проточном реакторе на протоке гелия при малых навесках комплексов. В качестве примера на рис. 2 представлена кинетическая кривая газовыделения термодеструкции комплекса  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

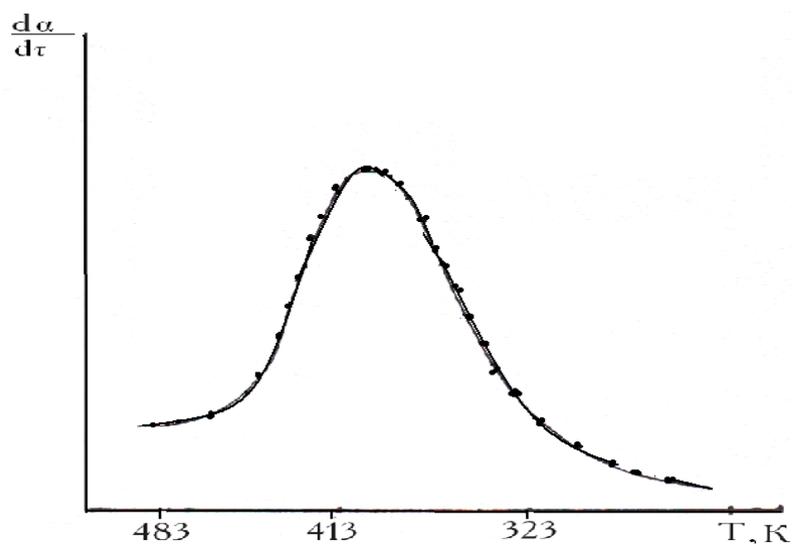


Рис. 2. Кинетическая кривая газовыделения комплекса состава  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где L-1-метил-2-меркаптоимидазол.

При этом использовались различные кинетические и кинетическо-диффузионные уравнения. По результатам обработки данных в интервалах с различными степенями превращения были выбраны наиболее подходящие уравнения, которые удовлетворительно описывали процесс термодегидратации комплекса. В табл. 1 представлены найденные значения кинетических параметров процесса термодегидратации некоторых 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов рения (V).

Таблица 1  
Кинетические параметры процесса термодегидратации комплексов рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом

№	Состав комплекса	Механизм	Интервал %	Станд. откл.	$E, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$A, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
1	$[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	0,5-51,3	1,02	46,6	$1,2 \cdot 10^{22}$
2	$[\text{ReOL}_2\text{Br}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	0,5-44,4	0,90	43,9	$5,4 \cdot 10^{20}$
3	$[\text{ReOL}_4\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	0,5-32,1	0,51	17,5	$9,3 \cdot 10^7$
4	$[\text{ReOL}_4\text{Br}]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	1,1-36,1	0,50	15,3	$8,1 \cdot 10^7$

Анализ данных табл. 1 показывает, что процесс термодегидратации комплексов рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом независимо от типа галогенид-ионов и количества координированных молекул лиганда наилучшим образом описывается уравнением сжимающейся сферы. Сравнение найденных величин энергии активации для аналогичных хлоридных и бромидных комплексов рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом показывает, что они отличаются незначительно. Вместе с тем наблюдается общая тенденция

уменьшения величины энергии активации при переходе от хлоридных к бромидным комплексам. С увеличением числа координационных молекул 1-метил-2-меркаптоимидазола, независимо от типа галогенид иона, наблюдается значительное уменьшение значения энергии активации.

## 2.7. Исследование процессов комплексообразования рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5 в растворах хлороводородной кислоты при различных температурах

Для установления влияния концентрации HCl на процесс комплексообразования рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5, нами проведены целенаправленные исследования комплексообразования рения (V) с этими органическими лигандами в средах 8 моль/л, 7,5 моль/л, 6,5 моль/л, 5,5 моль/л; 4,5 моль/л и 3 моль/л HCl.

В качестве примера в таблице 2 представлены значения ступенчатых констант образования оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов рения (V) в среде 8 моль/л HCl.

Таблица 2

Константы образования оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов рения (V) в среде 8 моль/л HCl при 273-338 К.

T, K	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$	$K_5$
273	$1,1 \cdot 10^6$	$7,4 \cdot 10^4$	$9,3 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^2$
288	$5,6 \cdot 10^5$	$4,4 \cdot 10^4$	$6,4 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^2$
298	$3,5 \cdot 10^5$	$3,6 \cdot 10^4$	$4,6 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^2$
308	$2,1 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^3$	$7,5 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^2$
318	$1,1 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^2$	$9 \cdot 10^1$
328	$9,1 \cdot 10^4$	$9,1 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^1$
338	$3,3 \cdot 10^4$	$6,9 \cdot 10^3$	$8,5 \cdot 10^2$	$8 \cdot 10^1$	$3 \cdot 10^1$

Уменьшение значений констант образования с повышением температуры указывает на экзотермичность процесса комплексообразования. Установлено, что температурный фактор по-разному влияет на значения констант устойчивости: величина  $K_1$  при увеличении температуры от 273 до 338 К уменьшается в 33 раза, а величины  $K_2$  и  $K_3$  – соответственно в 10,7 и 10,9. Этот экспериментальный факт можно объяснить тем, что образование монозамещенного комплекса протекает с большим выделением тепла, чем двух- и трехзамещенных комплексов, о чём свидетельствуют и величины  $\Delta H$  реакции образования этих комплексов, рассчитанные нами методом температурного коэффициента.

Установлено, что устойчивость образующихся в растворе комплексов рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5 зависит в определенной степени и от концентрации хлороводородной кислоты. При этом

характер изменения констант образования при увеличении концентрации HCl различен: для моно- и двухзамещенных комплексов возрастание концентрации HCl от 3 до 5,5 моль/л приводит к увеличению их констант образования, а для четырехзамещенного комплекса с возрастанием концентрации HCl от 3 до 4,5 моль/л наблюдается уменьшение константы образования, а затем происходит постепенное её увеличение до концентрации HCl, равной 7,5 моль/л, и медленный спад при переходе к 8 моль/л HCl.

Константы образования оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов рения (V), определенные по кривым образования, были использованы для оценки термодинамических характеристик процесса комплексообразования методом температурного коэффициента.

В табл. 3 приведены величины термодинамических функций процесса образования оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов рения (V) в среде 8 моль/л HCl.

Таблица 3

Значения термодинамических функций процесса образования оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов рения (V) в среде 8 моль/л HCl

Состав соединения	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$[\text{ReOLCl}_4]^-$	-39,37	-31,36	-26,89
$[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$	-28,79	-25,55	-10,84
$[\text{ReOL}_3\text{Cl}_2]^+$	-26,82	-20,74	-20,41
$[\text{ReOL}_4\text{Cl}]^{2+}$	-36,48	-16,45	-67,20
$[\text{ReOL}_5]^{3+}$	-26,39	-12,53	-46,55

Установлено, что максимальное тепловыделение наблюдается при образовании монозамещенного комплекса, для этой комплексной формы величина константы образования также имеет максимальное значение. С увеличением числа координированных молекул 1-метил-2-меркаптоимидазола величина  $\Delta G$  становится более положительной, что связано со стерическими факторами.

### 2.8. Комплексообразования кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворах 5 и 6 моль/л HCl при 298 К.

Построенные на основании данных потенциометрического титрования кривые образования 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов кадмия (II) представлены на рис. 3.

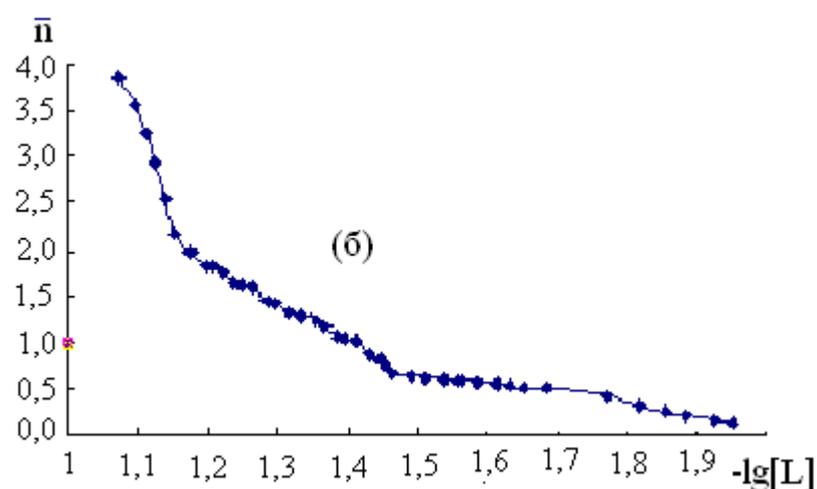
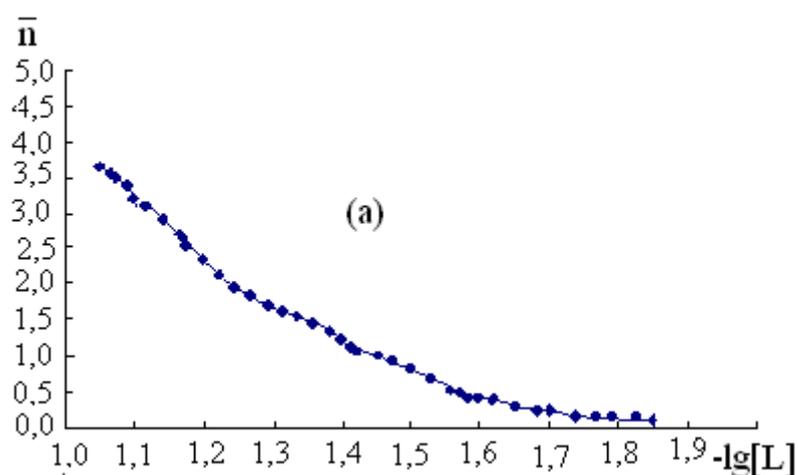


Рис .3. Кривые образования 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов кадмия (II) при 298К: а) в среде 5моль/л HCl; б) в среде 6моль/л HCl.

Из данных рис. 3 видно, что как в среде 5 моль/л HCl, так и в среде 6 моль/л HCl кадмий (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом последовательно образует четыре комплексные формы. Схожесть форм кривых образований в средах 5 моль/л HCl и 6 моль/л HCl указывает на идентичность протекания процесса комплексообразования в системе  $\text{CdCl}_2$ -1-метил-2-меркаптоимидазол- $n$  моль/л HCl, где  $n=5,6$ . Оцененные из кривых образований при полуцелых значениях  $\bar{n}$  ступенчатые константы устойчивости 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов кадмия (II) в среде 5 моль/л HCl и 6 моль/л HCl при 298 К представлены в табл.4.

Таблица 4

Величины констант устойчивости для 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов кадмия (II) в среде 5 моль/л и 6 моль/л HCl при 298 К.

Конц. HCl	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$
5моль/л HCl	56	18	13	11
6моль/л HCl	36	20	14	12

Из данных табл.4 видно, что изменение концентрации кислоты мало влияет на устойчивость комплексов. Сравнение констант образования комплексов рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в средах 5 моль/л HCl и 6 моль/л HCl при температуре 298 К с константами образований кадмиевых комплексов показало, что по устойчивости рениевые комплексы значительно превосходят кадмиевые комплексы.

## 2.9. Исследование влияния комплекса состава $[\text{ReOL}_4\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где L-1-метил-2-меркаптоимидазол, на электризуемость и набухаемость ДАЦ

Экспериментальные данные по влиянию различных концентраций  $[\text{ReOL}_4\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  на электризуемость ДАЦ представлены на рис. 4.

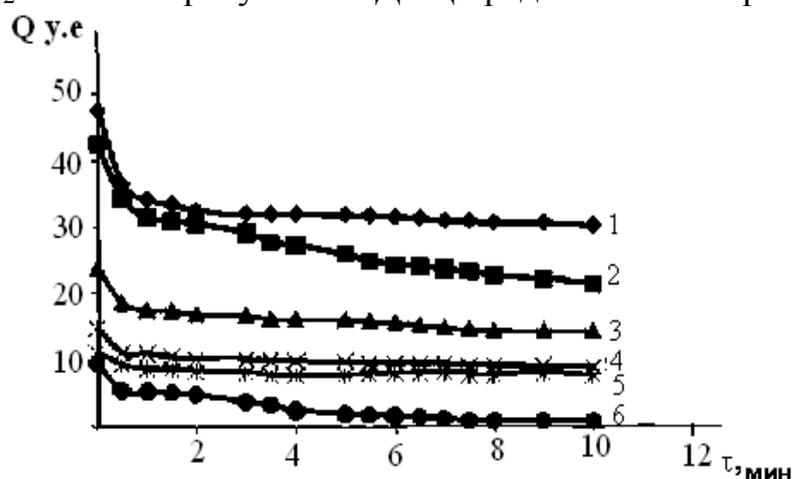


Рис.4. Зависимость изменения статического заряда от времени для пленок ДАЦ, содержащих различные количества комплекса  $[\text{ReOL}_4\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 1-ДАЦ<sub>исх</sub>; 2-0,05%; 3-0,5%; 4-1,5%; 5-2,0%; 6-3,0%.

Из данных рисунка видно, что введение комплекса  $[\text{ReOL}_4\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в состав ДАЦ приводит к снижению начальной заряжаемости ДАЦ. Уменьшение начальной заряжаемости происходит по мере увеличения концентрации комплекса. Так, при введении в состав ДАЦ 2% комплекса от массы полимера начальная заряжаемость полимера снижается от 47,7 до 11,2 у. е., то есть в 4,3 раза. Установлено, что с увеличением концентрации добавки время полного спада заряда уменьшается. Так, если в течение 10 мин. величина статического заряда для исходной ДАЦ уменьшается от 47,7 до 31,4 у. е., то для ДАЦ, содержащей 3% добавки в течение 5,5 мин. происходит полный спад заряда.

Изучен влияние 1-метил-2-меркаптоимидазола и комплекса рения (V) с ним на набухаемость диацетата целлюлозы. При этом установлено, что введение в состав диацетата целлюлозы 1-метил-2-меркаптоимидазола и комплекса рения (V) с ним в качестве добавки приводит к значительному снижению набухаемости полимера (рис.5).

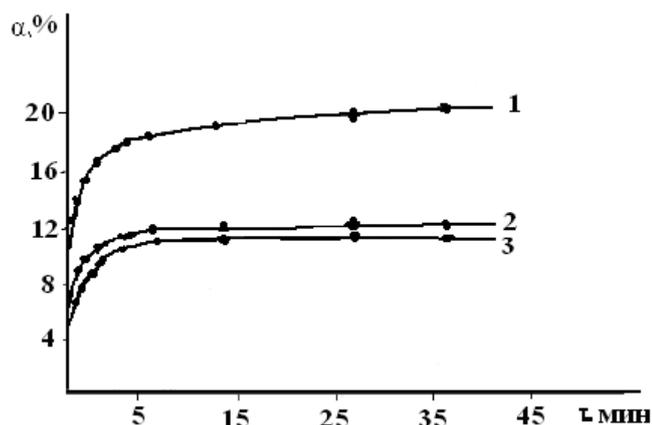


Рис.5. Зависимость равновесной степени набухания ДАЦ от времени при 288 К: 1-немодифицированная ДАЦ; 2) ДАЦ+0,1% 1-метил-2-меркаптоимидазол; 3) ДАЦ+0,1%  $[\text{ReOL}_4\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Показано, что на набухаемость ДАЦ определенное влияние оказывает концентрация добавки. Анализ полученных результатов показал, что чем выше концентрация добавки в составе полимера, тем меньше её набухаемость. Эффект уменьшения степени набухания у комплекса оказался выше, чем у некоординированного 1-метил-2-меркаптоимидазола.

## ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез 38 новых комплексных соединений рения (V) и кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5. На основании проведенных физико-химических исследований предложены реакции образования комплексов в зависимости от состава среды и соотношения реагирующих компонентов. Исследован процесс взаимного замещения лигандов в комплексных соединениях рения (V) и кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5. Установлено, что органические лиганды стабилизируют степень окисления рения.
2. ИК-спектроскопическим методом доказано, что во всех синтезированных комплексах координация молекул 1-метил-2-меркаптоимидазола к рению (V), независимо от условий синтеза, осуществляется монодентатно посредством атома серы тионной группы. Установлено, что в средах с  $\text{pH} \leq 7$  происходит монодентатная координация 1-метил-2-меркаптоимидазола к кадмию (II) по атому серы, а при  $\text{pH} > 7$  молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола координируются к кадмию (II) бидентатно по атому серы и пиридинового атома азота гетероцикла. На основании данных длинноволновых ИК-спектров сделано заключение о наличии связи Re-Γ и Re-S в синтезированных комплексах.
3. Термогравиметрическими исследованиями показано наличие молекул кристаллизационной и координационной воды в составе комплексов. Идентифицированы продукты термолиты комплексов рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5. Установлено, что для двухзамещенных комплексов рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом замена

хлоридных ионов на бромидные способствует замедлению процесса термодегидратации и удалению галогеноводородных кислот и, наоборот, ускоряет процесс термодеструкции органических лигандов. Показано, что гидроксилсодержащие мономерные комплексы рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в процессе термообработки превращаются в димерные соединения с кислородным мостиком.

4. Установлено, что процесс термодегидратации комплексов рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом, независимо от природы галогенид-иона и количества координированных молекул лиганда, наилучшим образом описывается уравнением сжимающейся сферы.

5. Показано, что 1,2,4-триазотиол-5 с галогенидами кадмия (II) в кислой среде не реагирует, а в щелочной среде, независимо от соотношения реагирующих компонентов образует комплексы состава  $[CdL(H_2O)_2\Gamma_3]$ .

6. Потенциометрическим методом изучен процесс комплексообразования рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5 в средах HCl разной концентрации при различных температурах. Установлена экстремальная зависимость констант устойчивости комплексов от концентрации HCl.

7. С использованием обратимого лигандного электрода на основе 1-метил-2-меркаптоимидазола и его окисленной формы исследован процесс комплексообразования кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в средах 5 и 6 моль/л HCl при 298 К. Показано, что изменение концентрации HCl существенно не влияет на устойчивость комплексов. Установлено, что устойчивость комплексных соединений кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазол значительно меньше, чем устойчивость комплексов рения (V) с этим лигандом.

8. Показано, что комплекс рения (V) состава  $[ReOL_4Cl]Cl_2 \cdot 2H_2O$  уменьшает набухаемость и электризуемость диацетата целлюлозы.

#### **Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:**

1. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Мабаткадамова К.С. Комплексные соединения Cd (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. // Материалы Международной конференции «Наука и современное образование: проблемы и перспективы», посвященной 60-летию ТГНУ. –Душанбе, 2008. С 179-180.
2. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Мабаткадамова К.С. Синтез и ИК-спектроскопические исследования комплексных соединений Cd (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. // Материалы Международной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения», посвященной 50-летию химического факультета. Душанбе-2009. С.30.
3. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Мабаткадамова К.С. Влияние среды на состав комплексов кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов, посвященной «18-й годовщине независимости Республики Таджикистан» и «Году памяти Имама Аъзама», Душанбе – 2009, С.55-56.
4. Аминджанов А.А. Сафармамадов С.М. Мабаткадамова К.С. Исследование взаимодействия 1-метил-2-меркаптоимидазола с рением (V). // Международная

конференция. «Техническая химия. От теории к практике». Сборник статей. г. Пермь-2010. С.230-234.

5. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Мабаткадамова К.С. Комплексообразование в системе  $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ -1-метил-2-меркаптоимидазол-5моль/л  $\text{HCl}$  при различных температурах. // Вестник Таджикского Национального Университета. (Спецвыпуск посвящен Году образования и технических знаний.) Душанбе 2010. С.84-89.

6. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Мабаткадамова К.С. Комплексные соединения кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. // Доклады Академии наук РТ, 2010. Т.53, №1, С.40-44.

7. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Мабаткадамова К.С. Влияние комплекса состава  $[\text{ReOL}_4\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где L-1-метил-2-меркаптоимидазол на электризуемость ДАЦ. // XII Международная научно-техническая конференция. Научно-технические химические технологии. Иваново, 2010.- С- 94.

8. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Мабаткадамова К.С. Электрическая проводимость растворов комплексных соединений кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. // Материалы республиканской научной конференции «Химия: исследования, преподавание, технология», посвященной «Году образования и технических знаний». Душанбе-2010.С.-166.

9. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Мабаткадамова К.С. Роданидсодержащие комплексные соединения рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. // Материалы республиканской научной конференции «Химия: исследования, преподавание, технология», посвященной «Году образования и технических знаний» Душанбе-2010.С.168.

10. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Мабаткадамова К.С. Диметилсульфоксидный комплекс рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. // Материалы республиканской научной конференции «Химия: исследования, преподавание, технология», посвященной «Году образования и технических знаний» Душанбе-2010.С.169.

11. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Мабаткадамова К.С. Термическое разложение комплекса рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом// Вестник Таджикского технического университета. Душанбе-2010.С.22-24.

12. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Мабаткадамова К.С. ИК-спектроскопическое исследование ацетатно-1-метил-2-меркаптоимидазольного комплекса  $\text{Cd(II)}$ . // Материалы республиканской научной конференции «Химия: исследования, преподавание, технология», посвященной «Году образования и технических знаний». Душанбе-2010.С.171.

13. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Мабаткадамова К.С. Термодинамика образования координационных соединений рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в среде 8 моль/л  $\text{HCl}$ // Материалы республиканской научной конференции «Химия: исследования, преподавание, технология», посвященной «Году образования и технических знаний». Душанбе-2010.С.173.

14. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Мабаткадамова К.С. Влияние 1-метил-2-меркаптоимидазола и комплекса рения (V) с ним на набухаемость ДАЦ. // Материалы республиканской научной конференции «Химия: исследования,

преподавание, технология», посвященной «Году образования и технических знаний». Душанбе-2010.С.175.

15. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Мабаткадамова К.С. ИК-спектроскопические исследования комплексов кадмия (II) с 1-метил-меркаптоимидазолом. // Материалы республиканской научной конференции «Проблемы современной координационной химии». Душанбе-2011.С 17-18.

16. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Мабаткадамова К.С. Комплексообразование рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 8 моль/л HCl. // Материалы республиканской научной конференции «Проблемы современной координационной химии». Душанбе-2011.С.117.

17. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Мабаткадамова К.С. Комплексообразования кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в среде 5 моль/л HCl при 298К. // Материалы республиканской научной конференции «Проблемы современной координационной химии». Душанбе-2011.С.118.

***Разрешено к печати 26.01.2011. Подписано в печать  
14.01.2011. Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16.  
Гарнитура литературная. Печать офсетная.  
Усл. Печ.л 1,5. Тираж 100 экз.***

---

***Отпечатано в типографии ТНУ  
г. Душанбе, ул. Рудаки 17***