

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НИТРАТОВ ЖЕЛЕЗА (III) И ХРОМА (III) С БЕНЗИМИДАЗОЛОМ И ЕГО ЗАМЕЩЕННЫМИ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

В. И. Дулова, Л. Ф. Петраш

В данной работе спектрофотометрически изучено комплексообразование в диметилсульфоксиде нитратов железа (III) и хрома (III) с бензимидазолом и его замещенными. При исследовании применяли трехводные нитраты железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и хрома ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), полученные из шестиводных нитратов марки «ч. д. а.» длительным выдерживанием над P_2O_5 и свежепрокаленным сульфатом магния. Состав гидратов солей проверяли трилонометрически.

Бензимидазол синтезировали по методике, приведенной в работе [1]. 1-Метил, 1-этил и 1-бутил бензимидазолы получали действием соответствующих галоидных алкилов на бензимидазол [2]. Лиганды очищали перекристаллизацией из органических растворителей или перегонкой. Спектрофотометрические измерения проводили на установке СФ-26 при температуре $25 \pm 1^\circ$. При введении лигандов в растворы нитратов железа и хрома наблюдалось увеличение оптической плотности растворов. Измерения для расчета состава и констант устойчивости комплексов проводили при длинах волн, которым соответствовало наибольшее приращение оптической плотности. Для определения состава комплексов применяли метод сдвига равновесия [3] с учетом требований, указанных в [4], и метод пересечения кривых [3]. Со всеми лигандами наблюдалось образование комплексов состава 1:1 и 1:2. Константы устойчивости рассчитывали методами К. Б. Яцимирского — Л. И. Бударина [3] и пересечения кривых [3].

Согласно [5], в растворах нитратов железа (III) и хрома (III) нитрат-ионы находятся во внешней сфере. Электропроводность растворов нитратов при добавлении лигандов не изменяется. Это свидетель-

Характеристики комплексообразования в диметилсульфоксиде нитратов железа (III) и хрома (III) с бензимидазолом и его замещенными

Лиганд	$K_{уст}$	$K_{уст}$	$K_1 \cdot K_{уст}$	$\lg K_{уст}$	$-\lg C_L$	$\Delta \lg K_{уст}$	$\frac{\Delta \lg K_{уст}}{\lg K_{уст}}$
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$							
Бензимидазол	$134,2 \pm 1,9$	$331,5 \pm 9,2$	$(444,9 \pm 6,5) \cdot 10^2$	4,65	2,52	0,73	0,16
1-Метилбензимидазол	$106,3 \pm 3,0$	$321,4 \pm 12,8$	$(341,6 \pm 4,1) \cdot 10^2$	4,53	2,62	0,56	0,12
1-Этилбензимидазол	$69,8 \pm 3,8$	$298,8 \pm 7,5$	$(208,6 \pm 7,2) \cdot 10^2$	4,32	2,44	0,45	0,10
1-Бутилбензимидазол	$98,6 \pm 4,6$	$310,1 \pm 2,6$	$(305,8 \pm 12,6) \cdot 10^2$	4,49	2,17	0,79	0,18
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$							
Бензимидазол	$6,5 \pm 0,3$	$16,2 \pm 0,6$	$105,3 \pm 1,1$	2,02	2,52	0,83	0,41
1-Метилбензимидазол	$6,5 \pm 0,2$	$16,8 \pm 0,5$	$109,2 \pm 0,2$	2,04	2,62	0,73	0,36
1-Этилбензимидазол	$3,6 \pm 0,2$	$14,7 \pm 0,5$	$52,9 \pm 0,9$	1,72	2,44	0,62	0,36
1-Бутилбензимидазол	$3,0 \pm 0,2$	$14,8 \pm 1,0$	$44,4 \pm 0,8$	1,65	2,17	0,88	0,53

ствует о том, что образование комплексов происходит с вытеснением лигандом молекул растворителя из внутренней сферы сольватов. Определения проводили при концентрациях нитрата железа $1 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а нитрата хрома — $2 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Средние значения констант устойчивости, полученные из 3—4 определений, с доверительными интервалами при коэффициенте надежности 0,95 приведены в таблице.

Для характеристики протонакцепторных свойств лигандов находили концентрацию каждого из них, при которой наблюдается точка перехода индикатора нейтрального красного. Они были определены на основании спектрофотометрических измерений растворов лигандов с переменной концентрацией при постоянной концентрации индикатора (концентрация индикатора $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Применяли кислую форму индикатора. Значения отрицательных логарифмов этих концентраций приведены в таблице. Устойчивость исследуемых комплексов находится в прямолинейной зависимости от $-\lg C_L$. Выведено корреляционное уравнение между $\lg K_{уст}$ и $-\lg C_L$.

Поскольку железо и хром, как *d*-элементы, способны к двойственному взаимодействию с бензимидазолами (σ -донорному и π -дативному), для разделения этих взаимодействий нами были использованы корреляционные уравнения между $\lg K_{уст}$ и $-\lg C_L$ для комплексов нитратов железа и хрома в диметилсульфоксиде с первичными аминами и пиперидином, приведенные в работе [5]. Константы устойчивости комплексов с первичными аминами определяли при тех же концентрациях, что и для комплексов с бензимидазолами.

При комплексообразовании нитрата железа и нитрата хрома с первичными аминами возможно только σ -донорное взаимодействие. Различие в устойчивости комплексов с бензимидазолами и с первичными аминами ($\Delta \lg K$) при одинаковых протонакцепторных свойствах этих лигандов характеризует влияние π -дативного взаимодействия на устойчивость комплексов с бензимидазолами: $\Delta \lg K = \lg K_{бензимидазола} - \lg K_{аминна}$. Отношение $\Delta \lg K / \lg K$ характеризует участие π -дативного взаимодействия в комплексообразовании.

В таблице приведены константы устойчивости, $\lg K$, $-\lg C_L$, $\Delta \lg K$; $\Delta \lg K / \lg K$ для бензимидазола и его 1-замещенных. Сравнение этих данных свидетельствует о том, что π -дативное взаимодействие в комплексообразовании со всеми лигандами невелико и различается мало. Однако при комплексообразовании нитрата хрома (III) с бензимидазолами участие π -дативного взаимодействия больше, чем при комплексообразовании нитрата железа (III) с теми же лигандами. Это можно объяснить устойчивостью *d*-электронного уровня $Fe^{3+}(d^5)$, в результате чего переход *d*-электронов железа на разрыхляющие *p*-орбитали лиганда затруднен.

1. Синтез органических препаратов. Сб. 2/Под ред. М. Блэтт.— М.: Изд-во иностр. лит., 1949.—654 с.
2. Гарновский А. Д. Очерки по химии азолов.— Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1965.—50 с.
3. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа.— 2-е изд. Л.: Химия, 1968.—382 с.
4. Лебедев И. А. Об определении состава комплексных ионов методом сдвига равновесия.— Журн. неорганической химии, 1974, 19, № 5, с. 1175—1178.
5. Качанов А. А., Дулова В. И., Захаров И. Н. Комплексообразование нитратов трехвалентных железа и хрома с пиридином и его замещенными в диметилсульфоксиде.— Координац. химия, 1982, 8, № 3, с. 324—327.

Днепропетровский
химико-технологический институт

Поступила
30 июня 1982 г.