

*Доцент Гулбаев Яхшилик Ирсалиевич
Джизакский Политехнический Институт*

СИНТЕЗ И СОСТАВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИОСЕМИКАРБАЗОНА ПАРАОКСИБЕНЗОАЛЬДЕГИДА С МОЛИБДЕНОМ

Аннотация. Синтезированы координационные соединения тиосемикарбазон параоксибензоальдегид с молибденом. Установлены состав, индивидуальность, способы координации молекул тиосемикарбазона, параоксибензоальдегидного фрагмента. Методами колебательной спектроскопии и термического анализа доказаны способы координации органических лигандов, окружение центрального иона и термическое поведение синтезированных соединений. Сравнением межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей тиосемикарбазона, параоксибензоальдегид и их комплексных соединений состава $[\text{MoO}_2(\text{ТСКпОБА})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показано, что новые координационные соединения отличаются между собой, а также от исходных компонентов, следовательно, соединения имеют индивидуальную кристаллическую решетку.

Ключевые слова: Синтез, состав, индивидуальность, физико-химические методы анализа, термическая устойчивость, координационные соединения, тиосемикарбазон парабензоальдегид.

*Gulbaev Yakhshilik Irsalievich
Associate Professor, Jizzakh Polytechnic Institute*

SYNTHESIS AND COMPOSITION OF COORDINATION COMPOUNDS OF THIOSEMICARBAZONE PARAOXYBENZOALDEHYDE WITH MOLYBDENUM

Abstract: Coordination compounds of thiosemicarbazone paraoxybenzaldehyde with molybdenum were synthesized. The composition, individuality, and coordination modes of thiosemicarbazone and

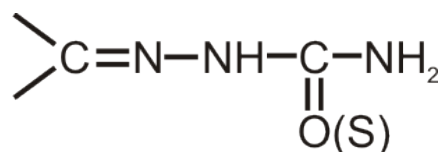
paraoxybenzaldehyde fragment molecules were established. The coordination modes of organic ligands, the environment of the central ion, and the thermal behavior of the synthesized compounds were demonstrated using vibrational spectroscopy and thermal analysis methods. By comparing the interplanar distances and relative intensities of thiosemicarbazone, paraoxybenzaldehyde, and their complex compounds of the composition $[\text{MoO}_2(\text{TSKpOBA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, it was shown that the new coordination compounds differ from each other as well as from the starting components, indicating that the compounds possess an individual crystal lattice.

Keywords: Synthesis, composition, individuality, physicochemical methods of analysis, thermal stability, coordination compounds, thiosemicarbazone paraoxybenzaldehyde.

Введение. В современной координационной химии в разделе химии твердого тела металлокомплексы, содержащие в лигандном окружении разные N,O-донорные центры, занимают особое место. Интерес к ним обусловлен тем, что исследование таких металлокомплексов развивается в связи с их использованием в качестве молекулярных магнетиков, каталитических систем, компонентов оптических регистрирующих сред и др. Они являются хорошими моделями для изучения проблемы конкурентной координации в химии комплексных соединений благодаря специфическому действию их окружения на стереохимию полиэдров. Комплексные соединения металлов обладая рядом специфических свойств, нашли широкое практическое использование во многих отраслях народного хозяйства.

Бурное развитие химии координационных соединений переходных металлов с N, O, S- содержащими органическими лигандами обусловлено весьма широким спектром их действия в качестве биологически активных соединений, аналитических реагентов и катализаторов, используемых в химической промышленности.

Среди вышеупомянутых органических соединений особое место занимают производные тиосемикарбозонов, который содержит фрагменты



Интерес к строению этого лиганда связан с тем, что он способен находиться в различных таутомерных формах. Наличие же во фрагменте разнообразных донорных атомов азота, кислорода, серы и радикалов существенно влияет на процесс комплексообразования и в зависимости от электронной структуры металла происходит стабилизация лигандов той или иной таутомерной формы.

Известно, что производные семикарбазонов участвуют во многих биологических процессах и в зависимости от количества применяемой дозы проявляют стимулирующую и гербицидную активность в семенах низких растений и зерновых культур. С другой стороны, в жизни растений большое значение имеет молибден. Этот элемент играет важную роль при синтезе белка и в обменных процессах соединений азота у растений. Кроме этого, молибден необходим для нормального усвоения атмосферного азота бобвыми культурами. Использование молибдена в сельском хозяйстве вместе с органическими веществами обеспечивает сохранность фосфора в почве на весь период роста растений. В литературе описано что за счет синергетического эффекта, биологическая активность комплексов повышается по сравнению с суммарным биологическим эффектом составляющих исходных компонентов.

Объекты и методы исследования. Для осуществления синтеза тиосемикарбазона параоксибензальдегида взяли 9,1 г (0,1 моль) тиосемикарбазона и растворили в 50 мл дистиллированной воды и добавили параоксибензальдегида (12,2 г (0,1 моль) в 50 мл этаноле). Температуру реакционной смеси добавили до 85°C при интенсивном перемешивании.

Через 3 часа выпал осадок белого цвета, который промыли горячей водой и сушили при комнатной температуре. Выход продукта 86%.

Для синтеза новых координационных соединений состава $[MoO_2(TCKnOBA)_2] \cdot 2H_2O$ нами выбрано 2,41 г (0,01 моль) натрия молибдата, который растворили в 50 мл дистиллированной воды. Затем к 50 мл дистиллированной воды добавили 2.90 г (0,01 моль) тиосемикарбазона п-оксибензальдегида. Смешали оба раствора, нагрели до 80-85°C. При интенсивном перемешивании. Через 20 мин раствор стал мутным, зелено-голубого цвета с pH=8. Добавляя по капля концентрированную HCl, pH раствора довели до нейтральной, после чего цвет раствора стал коричневым. Осадок промыли и сушили при комнатной температуре. Выход продукта составил 89% от ожидаемого.

Анализ синтезированных соединений на содержания молибдена проводили согласно. Азот определяли по методу Дюма, углерод и водород- сжиганием в токе кислорода. Результаты элементного анализа координационных соединений диоксокомплекса молибдена (VI) с тиосемикарбазонам приведены в *таблице 1*. Для установления индивидуальности синтезированных соединений снимали рентгенограммы на установке ДРОН-2,0 с Cu-антикатодом. ИК-спектры поглощения записывали в области 400-4000 cm^{-1} на спектрометре AVATAR-360 фирмы "Nicolet". Термический анализ проводили на дериватографе системы F.Paulik- J.Paulik-L.Erdey со скоростью 9 град.мин, и навеской 0,1 гр. при чувствительности гальванометров Т-900, ТГ-200, ДТА, ДТГ-1/10. Запись осуществляли в атмосферных условиях. Держателем служил платиновый тигель диаметром 10 мм без крышки. В качестве эталона использовали Al_2O_3 .

Таблица 1.

**Результаты элементного анализа комплексных соединений
диоксокомплекса молибдена (VI) с тиосемикарбазоном**

Соединения	Элементы в процентах
------------	----------------------

	Me, %		C, %		H, %		N, %		S, %	
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
$[\text{MoO}_2(\text{ТСКБА}) \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	26.44	25.13	32.68	34.85	2.98	3.69	12.42	11.08	9.11	8.44
$[\text{MoO}_2(\text{ТСКпОБА})_2] 2\text{H}_2\text{O}$	19.17	19.43	39.06	39.41	4.81	3.50	17.51	17.91	5.45	6.54

Результаты и их обсуждение. Сравнение межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей, диоксокомплекса Mo(VI), тиосемикарбазона, п-оксибензальдегида и их координационные соединения показало, что новый комплексный соединений отличаются между собой, а также от исходных компонентов, следовательно, соединения имеют индивидуальную кристаллическую решетку (рисунки 1, 2).

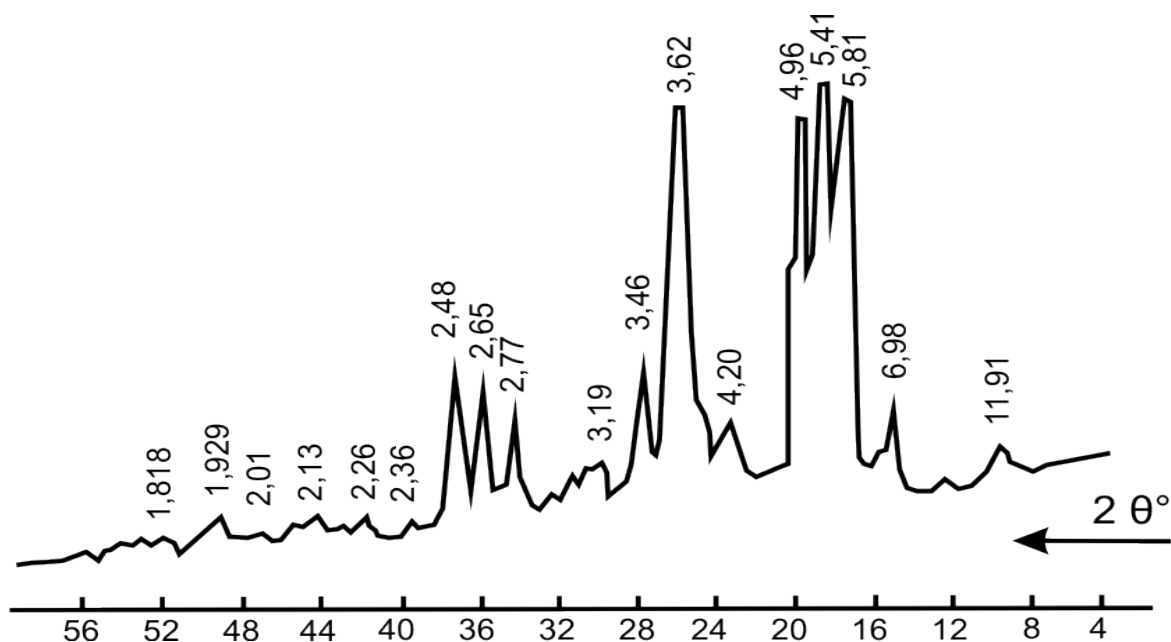


Рисунок 1. Рентгенограмма молекулы тиосемикарбазона параоксибензальдегид.

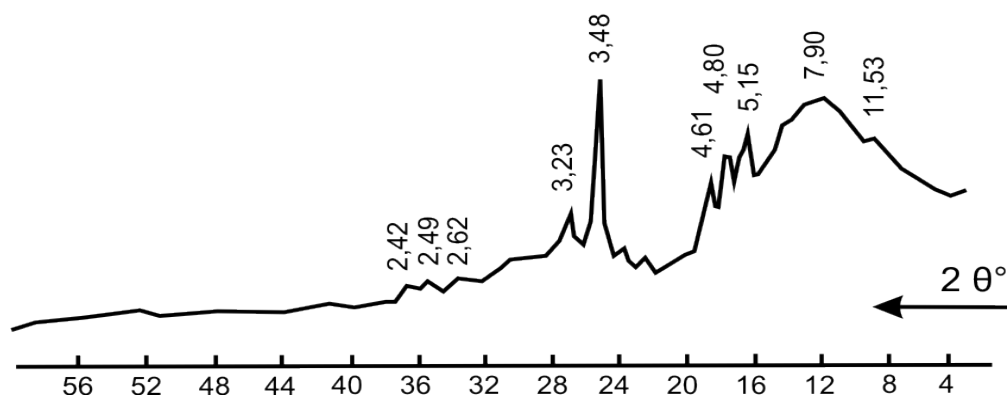


Рисунок 2. Рентгенограмма молекулы тиосемикарбазона параоксибензальдегид с молибденом.

Анализ ИК спектров поглощения полученных производных тиосемикарбазонов показал, что в высокочастотной области спектра проявляются частоты, характерные для валентных колебаний связей ОН, NH, N^+H_2 , молекул воды, первичных и вторичных аминных групп. Частоты связей C=N и C=O проявляются в области $1640-1670\text{ см}^{-1}$. Полосы, характерные для сульфатного дианиона обнаружены при $1150, 970$ и $620-630\text{ см}^{-1}$. Частоты в области, $1440-1465\text{ см}^{-1}$ обусловлены колебаниями ароматического кольца. Полосы валентных колебаний связей C-H замещенного бензольного кольца, плоских и неплоских деформационных колебаний связей C-H ароматического кольца наблюдаются соответственно при $710-800\text{ см}^{-1}$.

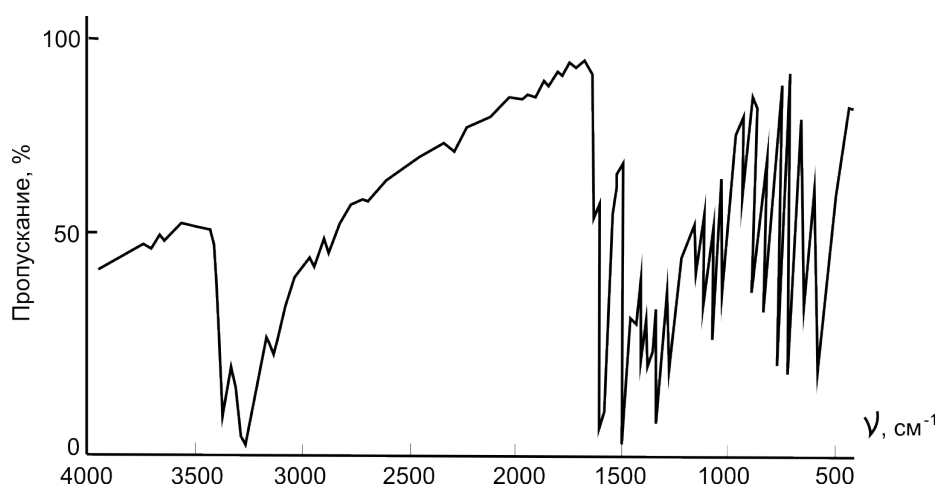


Рисунок 3. ИК-спектры поглощения молекулы тиосемикарбазона бензальдегида.

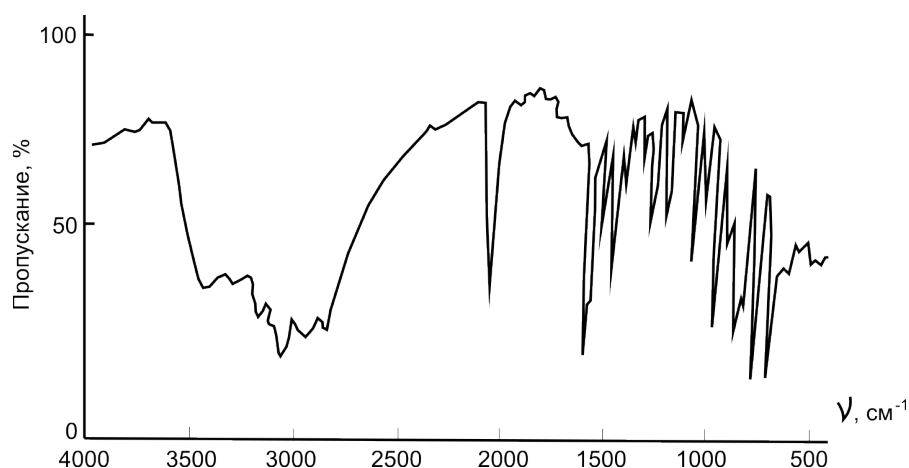


Рисунок 4. ИК-спектры поглощения молекулы $[MoO_2(TSCBA) \cdot H_2O] \cdot H_2O$.

В процессе комплексообразования в молекулах семикарбазонов происходят перегруппировки тигидразидной части лигандов, т.е. с приближением катиона комплексообразователя разрываются π -связи группы $C=S$ и одновременного протон вторичной аминной группы мигрирует к атому серы и замещается ионом молибдена. В ИК-спектрах диоксокомплексов из-за сложения спектров весьма трудно точно определить изменения характеристических частот координированных лигандов. Однако, имеются определенные отличия и изменения положение частот, по которым следует предложить образование пятичленного хелатного цикла с участием азометинового атома азота и атома серы. Так, в спектрах большинства комплексов в области $600-700\text{ см}^{-1}$ проявляются новые полосы, отнесенные к валентным колебаниям связи $C-S$.

Кривая нагревания ДТА соединения ТСКп-ОБА обуславливается эндоэффектами при $110; 190; 230; 360$ и экзоэффектами при 390 и 420°C . Первый эндоэффект следует отнести к плавлению. Последующие эндоэффекты характеризуется интенсивным разложением органического лиганда. Последние два экзоэффекты соответствует окончательному выгоранию продуктов.

Термолиза $Mo(TSCп-ОБА)_2 \cdot 2H_2O$ отмечены эндоэффект при $90; 832$ и экзотермические эффекты при $210; 390; 500; 545^\circ\text{C}$. Первый эффект

следует отнести к отщеплению двух молекул воды. Убыль массы по кривой ТГ составляет 6.85% (вычислено 6.95%). Природы других экзотермических эффектов обусловлены интенсивным стадийным разложением комплекса. Общая убыль массы при 600°C составляет 76.0%.

На кривой ДТА комплекса $\text{MoO}_2(\text{ТСКБА}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отмечены эндоэффекты при 87; 130; 280; 305; 615 и экзоэффекты при 350, 450 и 535°C. Первый эндоэффект соответствует удалению 1.5 молекулы воды. При этом убыль массы по кривой ТГ составляет 6.55% (вычислено 6.49%). Второй эндоэффект характеризуется обезвоживанием комплекса, убыль массы в интервале температур 120-140°C составляет 2.16%. Природа последующих термоэффектов связано интенсивным разложением безводного комплекса диоксомолибдена (VI). Характер двух последних экзотермических эффектов обусловлен окислением продуктов термолитиза молибденового комплекса. Убыль массы в диапазоне температур 450-520°C составляет около 2%. Общая убыль массы при 600°C составляет 73%.

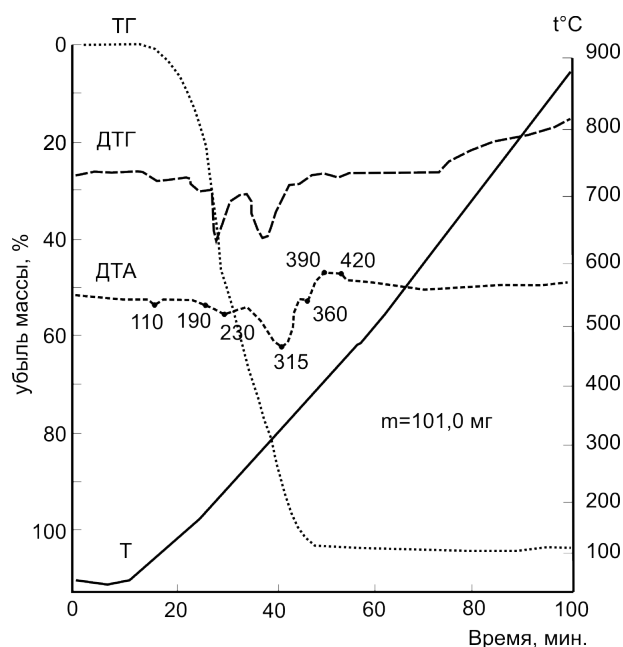


Рисунок 5. Дериватограмма свободного молекулы ТСКпОБА.

ВЫВОДЫ

Впервые разработаны условия синтеза тиосемикарбазона п-бензальдегида с молибденом (VI). С помощью рентгенофазового,

колебательной спектроскопии, дериватографического анализом доказаны индивидуальность, способы координации молекул тиосемикарбазида и п-оксибензальдегида с молибденом (VI) и термическое поведение синтезированных соединений.

В результате исследования термического поведения соединений установлено, что термические характеристики синтезированных комплексов зависят от природы лигандов, состава соединений, дентатности ацидолигандов и характера внешнесферных анионов. Кристаллизационные молекулы воды удаляются при низких температурах. Показано что конечными продуктами термолиза являются MoO_2S .

Полученные результаты могут быть использованы для синтеза других органических лигандов и координационных соединений d-металлов, а также могут служить в качестве справочных данных для научных сотрудников и работающих в области координационной химии.

Список литературы

1. Сулайманкулов К.С. Соединения карбамида с неорганическими солями. – Фрунзе: Илим, 1976. -223 с.
2. Иманакунов Б.И. Взаимодействие ацетамида с неорганическими солями. – Фрунзе: Илим, 1976. - 204 с.
3. Гулбаев Я.И., Худояров А.Б., Шарипов Х.Т., Азизов Т.А. “Синтез и кристаллическая структура тиосемикарбазона о-оксиацетофенона”. // Узбекский химический журнал. -1997 г. №2. С 43-45.
4. Климова П.М. Основы микрометода анализа органических соединений. –М.: Химия, 1967. -19 с.
5. Кукушкин Ю.Н., Ходжаев О.Ф., Буданова В.Ф., Парпиев Н.А. Термолиз координационных соединений. Тошкент: Фан, 1986. 198 с.
6. Paulik F., Paulik J., Erdey L. Derivatograph. I Mitteilung Ein automatisch registrierender Apparat zur gleichzeitigen Auswertung der Differential – thermogravimetrischen Untersuchungen.// Z.Anal. Chem. 1958. V.160, №4, -P. 241-250.

7. Ковба П.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1976, 232 с.
8. Гулбаев Я. И., Каримова Ф. С., Муллажонов З. С. К. Координационное соединение тиосемикарбазона параоксибензоальдегида с молибденом //Universum: химия и биология. – 2021. – №. 4 (82). – С. 64-68.
9. Парпиев Н.А., Кадирова Ш.А., Раззакова С.Р., Алланазарова Д.М. Термический анализ координационного соединения 3d-металлов с 5-(п-нитрофенил)-1,3,4- оксадиохолин-2-тионом// «Биохилмахилликни саклаш ва ривожлантириш» республика онлайн илмий-амалий конференцияси материаллари туплами.-Гулистон, 17-18 апреля, - 2020, С. 234-237.
10. Абдувалиева Мукаддам Жуманазаровна, Касимов Шерзод Абдузаирович, Тураев Хайит Худайназарович, Шарофов Мирзохаёт Нуриддинович ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ИОНИТА С D-МЕТАЛЛАМИ // Universum: технические науки. 2021. №11-4 (92).