

*Калонова Шахноза Санжар кизи, Студентка
Сунатуллаева Севара Акмаджон кизи, Студентка
Гулбаев Яхишилик Ирсалиевич, Доцент
Джизакский политехнический институт
Кенжсаев Рустам Ибрагимович, Доцент
Кыргызский экономический университет, Кыргызская Республика*

ДЕРИВАТОГРАММА ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ 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 $[MoO_2(TCKpOBA)_2] \cdot 2H_2O$ 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.

*Kalonova Shakhnoza Sanjar kizi, Student
Sunatullaeva Sevara Akmadzhon kizi, Student
Gulbaev Yakhshilik Irsalievich, Associate Professor
Jizzakh Polytechnic Institute
Kenzhaev Rustam Ibragimovich, Associate Professor
Kyrgyz Economic University, Kyrgyz Republic*

DERIVATOGRAM THERMAL ANALYSIS OF THIOSEMICARBAZONE PARAOXYPHENYLALDEHYDE 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 $[MoO_2(TSKpOBA)_2] \cdot 2H_2O$, 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,

катализитических систем, компонентов оптических регистрирующих сред и др. Они являются хорошими моделями для изучения проблемы конкурентной координации в химии комплексных соединений благодаря специальному действию их окружения на стереохимию полизидров. Комплексные соединения металлов обладая рядом специфических свойств, нашли широкое практическое использование во многих отраслях народного хозяйства.

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 $[\text{MoO}_2(\text{TCKпОБА})_2]2\text{H}_2\text{O}$ 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 Си-антикатодом. ИК-спектры поглощения записывали в области 400-4000 см⁻¹ на спектрометре AVATAR-360 фирмы “Nicolet”. Термический анализ проводили на дериватографе системы F.Paulik- J.Paulik-L.Erdey [12] со скоростью 9 град.мин, и навеской 0,1 гр. при чувствительности гальвонометров 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 Al₂O₃.

Таблица 1.

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

Соединения	Элементы в процентах									
	Ме, %		C, %		H, %		N, %		S, %	
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
[MoO ₂ (TCKBA)·H ₂ O]·H ₂ O	26.4 4	25.1 3	32.6 8	34.8 5	2.9 8	3.6 9	12.4 2	11.0 8	9.1 1	8.4 4
[MoO ₂ (TCKпОБА) ₂]2H ₂ O	19.1 7	19.4 3	39.0 6	39.4 1	4.8 1	3.5 0	17.5 1	17.9 1	5.4 5	6.5 4

Результаты и их обсуждение. Кривая нагревания ДТА соединения ТСКп-ОБА обусловливается 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(TCKп-ОБА)₂·2H₂O отмечены эндоэффект при 90; 832 и экзотермические эффекты при 210; 390; 500; 545°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 $\text{MoO}_2(\text{TCKBA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 термолиза молибденового комплекса. Убыль массы в диапазоне температур 450-520°C составляет около 2%. Общая убыль массы при 600°C составляет 73%.

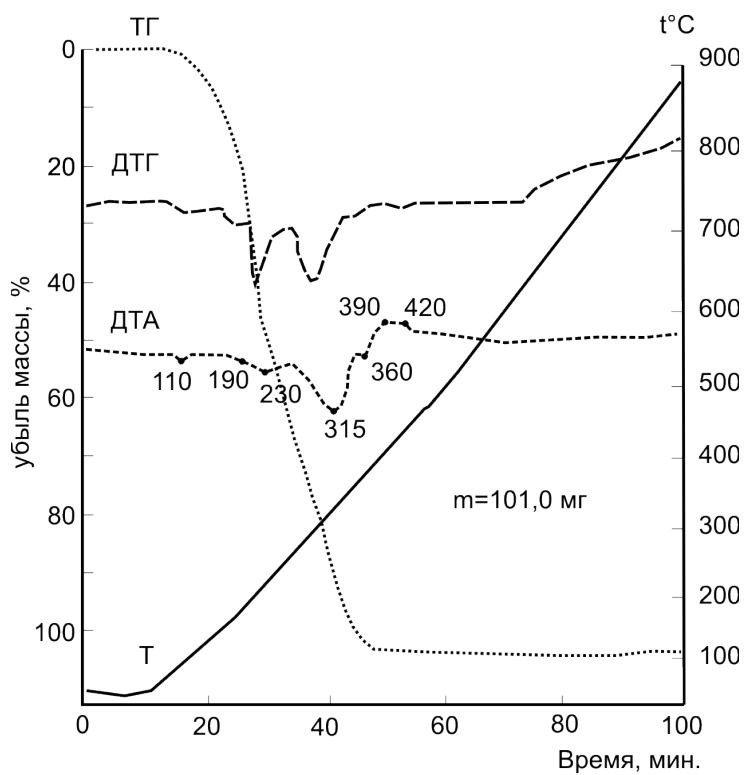


Рисунок 5. Дериватограмма свободного молекулы ТСКнОБА.

Заключение. Впервые разработаны условия синтеза тиосемикарбазона n-бензальдегида с молибденом (VI). С помощью рентгенофазового, дериватографического анализов доказаны индивидуальность, способы координации молекул тиосемикарбазида и n-

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 MoO₂S.

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 соотрудников 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., Будanova В.Ф., Парпиев Н.А. Термолиз координационных соединений. Тошкент: Фан, 1986. 198 с.
6. Paulik F., Paulik J., Erdey L. Derivatograph. I Mittelung Ein automatish registriender Apparat zur gleichzeitigen Ausguchrund der Differential – thermogravimetricchen Untersuchungen.// Z.Anal. Chem. 1958. V.160, №4, -Р. 241-250.
7. Ковба П.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1976, 232 с.

8. Гулбаев Я. И., Каримова Ф. С., Муллажонова 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., Рazzакова С.Р., Алланазарова Д.М. Термический анализ координационного соединения 3d-металлов с 5-(п-нитрофенил)-1,3,4- оксациохолин-2-тионом// «Биохилмакилликни саклаш ва ривожлантириш» республика онлайн илмий-амалий конфернцияси 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).