НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI - 10.32743/UniChem.2021.84.6.11709

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ТИОСЕМИКАРБАЗОНА МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА С МОЛИБДЕНОМ**Гулбаев Яхшилик Ирсалиевич**

канд. хим. наук, Ph.D., кафедры химии,
Джизакский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Джизак
E-mail: otabekgulboyev11@gmail.com

Холмунинова Дилором Анваровна

ст. преп. кафедры химии,
Джизакский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Джизак
E-mail: dilorom.kholmuminova@mail.ru

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COMPLEX COMPOUNDS
OF THIOSEMICARBAZONE METHYLETHYL KETONE WITH MOLYBDENUM**Yakhshilik Gulbayev**

Candidate of Chemical Sciences, Ph.D., Department of Chemistry
Jizzakh Polytechnic Institute,
Republic of Uzbekistan, Jizzakh

Dilorom Kholmuminova

Senior Lecturer, Department of Chemistry
Jizzakh Polytechnic Institute,
Republic of Uzbekistan, Jizzakh

АННОТАЦИЯ

Синтезированы координационные соединения тиосемикарбазонметилэтилкетона с молибденом. Установлены состав, индивидуальность, способы координации молекул тиосемикарбазона и метилэтилкетонного 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, метилэтилкетона и их комплексных соединений состава $[\text{MoO}_2(\text{ТСКМЭК-Н})_2]$ показано, что новые координационные соединения отличаются между собой, а также от исходных компонентов, следовательно, соединения имеют индивидуальную кристаллическую решетку.

ABSTRACT

The coordination compounds of methyl ethyl ketone thiosemicarbazone with molybdenum were synthesized. The composition, individuality, methods of coordination of molecules of thiosemicarbazone and methyl ethyl ketone fragment have been established. The methods of coordination of organic ligands, the environment of the central ion, and the thermal behavior of the synthesized compounds have been proved by vibrational spectroscopy and thermal analysis. Comparison of interplanar distances and relative intensities of thiosemicarbazone, methyl ethyl ketone and their complex compounds $[\text{MoO}_2(\text{ТСКМЭК-Н})_2]$ showed that the new coordination compounds differ from each other, as well as from the initial components; therefore, the compounds have an individual crystal lattice.

Ключевые слова: Синтез, физико-химические методы анализа, координационные соединения, тиосемикарбазон, метилэтилкетон, молибден.

Keywords: Synthesis, physicochemical methods of analysis, coordination compounds, thiosemicarbazone, methyl ethyl ketone, molybdenum.

Введение. 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 [1].

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 бобовыми культурами. Использование молибдена в сельском хозяйстве вместе с органическими веществами обеспечивает сохранность фосфора в почве на весь период роста растений [2].

Объекты и методы исследования

Для синтеза диоксокомплекса Mo(VI) с тиосемикарбазон-метилэтилкетонм взяли 2.41 г

(0.01 моль) натрия молибдата, который растворили в 50 мл дистиллированной воды, добавили 2.90 г (0.02 моль) тиосемикарбазонметилэтилкетона растворенного в 50 мл дистиллированной воды. Полученную смесь нагрели до 80-85°C, при интенсивном перемешивании. Через 0,5 часа раствор помутнел и стал синего цвета, pH-12. pH раствора довели до нейтральной, добавлением по каплям концентрированной HCl, цвет раствора стал бежевым. Через 3 суток на дно стакана выпал осадок, который отфильтровали и сушили при комнатной температуре. Выход продукта 81% от ожидаемого [3].

Синтез комплекса [MoO₂(C₄H₈N₃H₄CO)₂]·Cl₂·2H₂O – Mo(VI) с семикарбазонметилэтилкетона осуществляли следующим образом: взяли 2.41 г (0.01 моль) молибдата натрия, который растворили в 50 мл дистиллированной воды. К полученному раствору прибавили при перемешивании, раствор, состоящий из 3.30 г (0.002 моля) семикарбазонметилэтилкетона гидрохлорида в 50 мл дистиллированной воды. Образовавшуюся смесь растворов нагрели до 75-80°C, при интенсивном перемешивании в течение 0,5 часа [4].

Азот определяли по методу Дюма, углерод и водород – сжиганием в токе кислорода. Результаты элементного анализа координационных соединений диоксокомплекса молибдена (VI) с тиосемикарбазонметилэтилкетона 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 см⁻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 Al₂O₃ [5].

Таблица 1.

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

Соединения	Элементы в процентах									
	Me, %		C, %		H, %		N, %		S, %	
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
MoO ₂ (ТСКМЭК) ₂ ·H ₂ O	23.42	22.62	27.61	28.57	5.91	5.24	21.42	20	8.62	8.33
[MoO ₂ (C ₄ H ₈ N ₃ H ₄ CO) ₂]·Cl ₂ ·2H ₂ O	18.17	18.43	40.06	40.41	5.81	5.50	16.51	16.91	5.48	6.21

Результаты и их обсуждение

Сравнение межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей, диоксокомплекса Mo(VI), тиосемикарбазона, метилэтилкетона и их координационные соединения показало, что новые

комплексные соединения отличаются между собой, а также от исходных компонентов, следовательно, соединения имеют индивидуальную кристаллическую решетку (рисунки 1, 2) [6].

Рисунок 1. Рентгенограмма тиосемикарбазонаметилэтилкетона

Рисунок 2. Рентгенограмма тиосемикарбазонаметилэтилкетона

В ИК-спектре поглощения тиосемикарбазона метилэтилкетона обнаружены частоты (см^{-1}) при 3390- $\nu(\text{NH})$, 3191 - $2\delta(\text{NH})$, 1671 - $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1625 -

$\delta(\text{NH})$, $\nu(\text{CO})$, 1390 - $\nu(\text{CN})$, 1350 - $\delta(\text{CH}_3)$, 1151 - $\rho(\text{NH})$, 1052 - $\rho(\text{CH})$, 998 - $\nu(\text{C}-\text{C})$, 877 - $\nu(\text{C}-\text{C})$, 585 - $\delta(\text{NCO})$ и 486 - $\delta(\text{CCN})$ [7, 8].

Рисунок 3. ИК-спектры поглощения молекулы тиосемикарбазонаметилэтилкетона

В ИК-спектре поглощения некоординированной молекулы нитрокарбамида обнаружены частоты при 3437- ν_{as} (NH), 3352- δ (NH), 3182- ν (NH), 1704- ν

(C=O), 1615- δ (NH), ν (CO), 1466- ν (CN), 1108- ρ (NH), 1027- ν_s (CN), 785- δ (NH₂), 543- δ (NCO) [7, 8].

Рисунок 4. ИК-спектры поглощения комплексных соединений $[MoO_2(TSCMEK)_2] \cdot 2H_2O$

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 диоксо-комплексов из-за наложения спектров весьма трудно точно определить изменения характеристических частот координированных лигандов. Однако, имеются определенные отличия и изменения положения частот, по которым следует предположить образование

пятичленного хелатного цикла с участием азометилнового атома азота и атома серы. Так, в спектрах большинства комплексов в области 600-700 cm^{-1} проявляются новые полосы, отнесенные к валентным колебаниям связи C-S- [9].

Кривая нагревания ДТА соединения тиосемикарбазона метилэтилкетона обуславливается эндоэффектами при 113; 195; 233; 312; 361 и экзоэффектами при 392 и 425°C. Первый эндоэффект следует отнести к плавлению. Последующие эндоэффекты характеризуются интенсивным разложением органического лиганда. Последние два экзоэффекта соответствуют окончательному выгоранию продуктов [10].

Рисунок 5. Дериватограмма тиосемикарбазона метилэтилкетона

На кривой ДТА комплекса $[\text{MoO}_2(\text{TCKMЭК})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отмечены эндоэффекты при 116; 201; 236; 312; 361; 480 и экзоэффекты при 355, 392 и 425 °C. Первый эндоэффект соответствует удалению 2 молекулы воды. При этом убыль массы по кривой ТГ составляет 6.51% (вычислено 6.48%). Второй эндоэффект характеризуется обезвоживанием комплекса, убыль массы в интервале температур

140-210 °C составляет 2.36%. 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 86% [11].

Рисунок 6. Дериватограмма свободного $[\text{MoO}_2(\text{TCKMЭК})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Выводы. Разработаны условия синтеза тиосемикарбазонаметилэтилкетона с молибденом (VI). С помощью рентгенофазового, колебательной спектроскопии, дериватографического анализа доказаны индивидуальность, способы координации молекул тиосемикарбазонаметилэтилкетона 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 ацидполигандов и характера внешнесферных анионов. Кристаллизационные молекулы воды удаляются при низких температурах. Показано что конечными продуктами термолитиза 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. Padlhye S., Kaufmann C.B. Transition metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones.// Coord. chem. Revs. -1985. –V.63. –P. 127-160.
2. Николаева Л.Е., Тархова Г.Н., Белов Н.В. Кристаллическая структура координационного соединения никеля с тиосемикарбазоном салицилового альдегида и трифенилфосфином // Кристаллография. -1974. –Т. 19. –Вып.4. - С.746–753.
3. Парпиев Н.А., Юсупов В.Г., Якимович С.И., Шарипов Х.Т.. Ацилгидрозоны и их комплексы с переходными металлами - Ташкент: Фан, 1988. - С.165-172.
4. Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В. Комплексы переходных металлов с гидрозоны. - М. Наука, 1990. - С 112-119.
5. Коган В.А., Зеленцов В.В., Луков В.В., Гэрбэлэу Н.В. Комплексы переходных металлов с тиосодержащими производными гидрозина. 1986 Ташкент. Фан. 31. NII. с. 2844-2853.
6. Petrov K.I., Poloznikova M.E., Sharipov K.T. Kolebatel'nye spektry molibdatov i vol'framotov //Vibrational Spectra of Molybdates and Tungstates), Tashkent: FAN. – 1990. – №. 800. – С. 700-710.
7. Khudojarov A.B., Gulboev N.I., Sharipov K.T. Synthesis and crystal structure of $[\text{MoO}_4]^{2-}$ (2-OC~ 6H~ 4CH (CH~ 3) NNCOC~ 6H~ 5)(CH~ 3)~ 2SO] // Tashkent: Uzbekskii khimicheskii zhurnal. – 1997. – Т. 5. – С. 3-6.
8. Гулбаев Я.И., Худояров А.Б., Шарипов Х.Т. Синтез и кристаллическая структура тиосемикарбазона о-окси-ацетофенона //Узбекский химический журнал. – 1997. – Т. 3. – С. 22-26.
9. Кукушкин Ю.Н., Ходжаев О.О., Буданова В.Ф., Парпиев Н.А. Термолитиз координационных соединений. Ташкент //ФАН.-1986.-197с. – 1986.
10. Умаров Б.Б., Иманходжаева М.М., Хусенов К.Ш., Парпиев Н.А., Талипов С.А., Ибрагимов Б.Т. Синтез и кристаллическая структура продукта смешанной конденсации 2-амино-5-этил-1, 3, 4-тиадиазола с салициловым альдегидом ацетилацетоном //Журнал органическая химия. – 1999. – Т. 35. – №. 4. – С. 624-627.
11. Гулбаев Я.И., Каримова Ф.С., Муллажонов З.С. К. Координационное соединение тиосемикарбазона параксибензоальдегида с молибденом //Universe: химия и биология. – 2021. – №. 4 (82). – С. 64-68.