

На правах рукописи

ЗОИРОВ ХУСАЙН АБДУРАХМОНОВИЧ

**СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ОКСОПЕНТАГАЛОГЕНИДОВ
МОЛИБДЕНА (V)**

02.00.01. – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук



Душанбе – 2004 г.

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими и кафедре неорганической химии Таджикского государственного национального университета

- Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
БАДАЛОВ Абдулхайр Бадалович
- Научный консультант: доктор химических наук, доцент
АЗИЗКУЛОВА Онаджон Азизкуловна
- Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
СОЛИЕВ Лутфулло Солиевич
кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник **Каюмов Азамжон**
- Ведущая организация: Таджикский аграрный университет
кафедра «Общей химии»

Защита состоится: « 29 » _____ декабря _____ 2004 г. в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063 Республика Таджикистан,

г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. Email : guli@academy.tajik.net.

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

Автореферат разослан «27» _____ ноября _____ 2004г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Касимова Г.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Проблема термоллиза координационных соединений, включающая установление механизма и кинетики, определение термодинамических характеристик происходящих процессов, приобретает существенный теоретический и практический интерес для современной химии.

Практический аспект изучения твёрдофазных превращений обусловлен получением эффективных катализаторов с высокой избирательной способностью, сверхчистых металлов и новых соединений, которые не удаётся синтезировать и выделить путём прямого взаимодействия реагирующих компонентов из водных и водно-органических растворов.

Теоретический интерес состоит в установлении закономерности в изменении свойств и термической устойчивости координационных соединений в зависимости от природы центрального атома, наличия и характера донорных групп координированных молекул лигандов.

Имеющиеся сведения о термическом превращении оксогалогенидных координационных соединений молибдена (V) с азот- и серосодержащими лигандами немногочисленны, а нередко и неоднозначны. Данные по систематическому исследованию термических превращений оксогалогенидных комплексов молибдена (V) с производными имидазола практически отсутствуют.

В этой связи, актуально изучение процессов термоллиза и определение термодинамических характеристик координационных соединений молибдена (v) на основе некоторых производных имидазола.

Цель работы заключается в разработке оптимальных условий синтеза и изучении процессов твёрдофазных превращений оксогалогенидных координационных соединений молибдена (V) с некоторыми биоактивными производными имидазола.

В соответствии с этим, задачами исследования явились:

- синтез и изучение физико-химических свойств оксогалогенидных координационных соединений молибдена (V) с 2-меркаптоимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом;
- установление закономерности образования моно и биядерных координационных соединений молибдена (V), в зависимости от концентрации галогеноводородных кислот и соотношения реагирующих компонентов;
- исследование процессов твёрдофазных превращений синтезированных соединений в равновесных и неравновесных условиях;

- установление закономерности в процессах термического разложения оксогалогенидных комплексов молибдена (V);
- определение термодинамических характеристик оксогалогенидных соединений молибдена (V) на основе некоторых производных имидазола.

Научная новизна работы:

- разработаны условия синтеза и изучены физико-химические свойства более 20 новых оксогалогенидных координационных соединений молибдена (V) с азот- и серосодержащими циклическими органическими лигандами;
- показано, что 2-меркаптоимидазол и 1-метил-2-меркаптоимидазол координируются к молибдену (V) монодентатно, посредством донорных атомов серы тионной группы;
- изучено термическое превращение оксогалогенидных комплексов в равновесных и неравновесных условиях и предложены возможные схемы термического разложения синтезированных соединений;
- определены термодинамические характеристики оксогалогенидных комплексов молибдена (V) и, основываясь на литературных данных, рассчитаны энтальпия образования и энтропия более 40 галогенидных и оксогалогенидных соединений молибдена различной степени окисления.

Практическая значимость работы. Разработана методика синтеза координационных соединений молибдена (V) для целенаправленного получения новых соединений с представителями других классов органических лигандов. Синтезированные комплексы могут применяться в аналитической химии в качестве осаждаемых форм для обеспечения полноты извлечения молибдена из технологических растворов медно-молибденовых и других сульфидных концентратов.

Изучение процесса термических превращений координационных соединений позволяет получать новые соединения с уникальными физико-химическими свойствами, которых невозможно получать в присутствии растворителей.

Полученные термодинамические характеристики дополняют новыми данными банк термодинамических величин химических соединений.

Апробация работы. Основные материалы диссертационной работы докладывались на Международной конференции молодых учёных - «Химия в начале XXI века», посвященной 80-летию академика АН РТ М.С. Осими (Душанбе, 2001г.); конференции - «Материалы первой конференции ученых ТГНУ»; Международной научно-практической конференции - «16 сессия Шурои Оли РТ (12-го созыва) и ее

историческая значимость в развитии науки и образования» (Душанбе, 2002г.); конференции Института химии «Достижения в области химии и химической технологии» (Душанбе, 2001г.); Международной конференции - «Строение и стабилизация полимеров», посвященной 60-летию Т.Б. Бобоева (Душанбе, 2002г.); V - научной конференции молодых ученых РТ, посвященной 1000-летию Н. Хусрава (Курган-Тюбе, 2003г.); Международной конференции - «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», (г. Плес, Россия, 2004г.).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликованы 4 статьи и 5 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертация представляет собой рукопись, изложенную на 110 страницах машинного текста, состоит из введения и трех глав, посвященных обзору литературы, экспериментальной части, обсуждению результатов исследований, выводов. Иллюстрирована 16 рисунками, 21 таблицами. Список использованной литературы включает 125 наименований.

Основное содержание работы.

Во введении обоснована актуальность проблемы, изложены цель, задачи, научная новизна, практическая ценность диссертации и ее структура.

В первой главе приведен обзор литературы о природных соединениях молибдена, способах его получения и области применения. Приведены более подробные сведения о способах получения, физико-химических, термических и термодинамических свойствах галогенидов и оксогалогенидов молибдена, широко используемые для эффективной переработки молибденосодержащего рудного сырья с получением молибдена высокой степени чистоты.

Отмечается возможность молибдена образовывать многочисленные координационные соединения с различными органическими лигандами. Указывается на недостаточность сведений о термических превращениях и термодинамических характеристиках оксогалогенидов, за исключением хлоридов, и координационных соединений молибдена (V) аммония. Обоснованы цель и задачи настоящей работы.

Во второй главе приведены методы синтеза, анализа и исследование физико-химических свойств исходных соединений молибдена: оксопентахлоро – и оксопентабромо – молибдата (V) аммония, а также замещенных органическими лигандами: - 2-

меркаптоимидазолом и 1-метил-2- меркаптоимидазолом. Приведены данные элементного химического анализа синтезированных соединений, их кристаллооптические показатели, электропроводность, результаты РФА и ИК-спектроскопии.

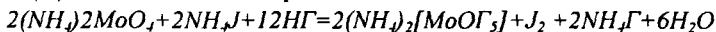
Третья глава диссертации посвящена исследованию процесса термического превращения полученных координационных соединений молибдена (V), характеру и химической схеме этих процессов, также определению термодинамических характеристик протекающих реакций. Проведено обсуждение экспериментальных результатов полуэмпирическими методами, рассчитаны термодинамические характеристики индивидуальных оксопентагалогенидов молибдата (V) аммония и их изменение в пределах естественного ряда аналогов сходных соединений.

Свойства объектов изучали с помощью физико-химических методов: электропроводность растворов комплексов определяли при помощи моста переменного тока Р-5021 в термостатируемой ячейке с платиновыми электродами; кристаллооптические данные получали на поляризационном микроскопе МИН-8; рентгенограммы порошка получали на дифрактометре TUR-M62 с гониметрическим устройством HCG-3 (CuK α - излучения): колебательные спектры твердых образцов, в области 400-4000 см⁻¹, записывали на приборе «SPECORD – IR-75», длинноволновые, в области 100-400см⁻¹, снимали на приборе УКС-31. Исследования термических превращений координационных соединений молибдена (V) проводили на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей марки «Q-1500D» и тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром.

Состав синтезированных соединений определяли элементарным химическим анализом. Молибден – гравиметрически, восстановлением навески образцов комплексов в токе водорода; хлор, бром – потенциометрическим методом, титрованием растворов исследуемых соединений нитратом серебра и гравиметрическим труднорастворимые осадки Ag Γ (Γ -Cl, Br), азот – микрометодом Дюма; водород – сжиганием навески образца в токе кислорода.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА

При взаимодействии эквимолекулярного количества (NH₄)₂[MoO₄] в растворе 6 моль/л HCl и 7 моль/л HBr были получены оксопентагалогениды молибдата (V) аммония согласно реакции:



где Γ – хлор, бром.

Полученную смесь кипятили до полного удаления паров иода. Раствор охлаждали и насыщали парами галогеноводорода. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали трижды концентрированным раствором галогеноводорода и высушивали в эксикаторе до постоянной массы. Выход целевого продукта составил 85-90 % от теоретического. Результаты элементного анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1

**Результаты элементного анализа
координационных соединений Mo(V) с 2-меркаптоимидазолом**

Соединение	Найдено, %			Вычислено, %			Степень окисления
	Mo	Г	N	Mo	Г	N	
$(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$	30,08	53,80	9,02	29,49	54,53	8,61	4,9
$(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5]$	16,08	71,55	4,84	17,51	72,99	5,10	5,1
$[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22,30	23,10	13,80	21,66	22,92	12,06	5,0
$[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	28,10	18,30	13,67	22,96	17,00	13,36	4,9
$[\text{MoOL}_2\text{Br}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16,10	39,01	8,10	15,58	38,96	9,09	4,9
$[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4] \text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22,05	35,86	10,80	21,38	35,63	9,24	5,0
$[\text{MoOCl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26,82	49,36	7,42	26,55	49,10	7,75	5,0

Синтезированные соединения растворимы в воде, минеральных кислотах, ацетоне и практически не растворимы в бензоле, толуоле и хлороформе, активно реагируют с эфиром и ацетонитрилом.

Индивидуальность полученных соединений определяли на поляризационном микроскопе МИН-8 с набором стандартных имерсионных жидкостей с показателями преломления от 1,400 до 1,750. Кристаллооптические данные оксопентагалогенидомолибдата (V) аммония приведены в таблице 2.

Таблица 2

Кристаллооптические данные оксопентахлоромолибдатов аммония

Соединение	Цвет	Показатель преломления		Тип кристалла
		N_d	K_p	
$(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	темно-зелен.	1,615	1,705	ромбический
$(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$	зелен.	1,610	1,685	ромбический
$(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5]$	вишнево-красные	1,680	1,655	игольчатый

В таблице 3 приведены значения молярной электропроводности (μ) некоторых синтезированных соединений.

Таблица 3

Значения молярной электрической проводимости

Соединение	$С10^{-3}$ моль/л	Растворитель	μ $ом^{-1} см^2$ моль $^{-1}$	Тип электролита
$(NH_4)_2[MoOCl_5] \cdot 2H_2O$	1,0	ацетон	175,8	2:1
		нитробензол	45,3	2:1
		ацетонитрил	218,5	2:1
$(NH_4)_2[MoOCl_5]$	1,0	ацетон	179,2	2:1
		нитробензол	43,8	2:1
		ацетонитрил	225,6	2:1

В ИК-спектре комплекса $(NH_4)_2[MoOCl_5] \cdot 2H_2O$ проявляются интенсивные полосы поглощения симметричных и несимметричных валентных колебаний ν (Mo-O) при $480 - 510 см^{-1}$, для ν (Mo=O) – при $980 см^{-1}$. Максимумы полос в области $3250 - 3255 см^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям $\nu(NH_4)$. Полосы в области $3415 см^{-1}$ и $1620 см^{-1}$ относятся к валентным $\nu(OH)$ и деформационным $\delta(OH)$ колебаниям молекул воды.

Таблица 4

Результаты индирования рентгенограммы

№ п/п	$(NH_4)_2[MoOCl_5] \cdot 2H_2O$						$(NH_4)_2[MoOCl_5]$				
	I	d, A°	$N_{n/n}$	I	d, A°	$N_{n/n}$	I	d, A°	$N_{n/n}$	I	D, A°
1.	100	2,978	10	3	1,176	1	100	2,753	11	40	1,265
2.	5	2,604	11	100	1,080	2	40	2,421	12	10	1,193
3.	10	1,724	12	5	1,045	3	10	1,742	13	20	1,169
4.	20	1,666	13	10	1,013	4	7	1,715	14	10	1,119
5.	30	1,558	14	10	1,010	5	5	1,555	15	5	1,107
6.	40	1,550	15	15	0,976	6	20	1,529	16	7	1,081
7.	35	1,360	16	60	0,966	7	60	1,449	17	10	1,043
8.	50	1,350	17	40	0,876	8	50	1,441	18	3	1,022
9.	70	1,227				9	30	1,418	19	25	1,010
10.						10	35	1,295			

ИК-спектры темно-красных, блестящих кристаллов $(NH_4)_2[MoOBr_5]$ имеют интенсивные полосы поглощения в области 283 (ср.), 447 (с.), 518 (ср.), 767 (с.), 1093 (ср.), 3050 (ср.) и 3270 (с.) $см^{-1}$.

В таблице 4 приведены результаты рентгенофазового анализа полученных соединений. Соединение $(NH_4)_2[MoOCl_5]$ имеет ромбическую, границентрированную ячейку с параметрами: $a=12,85 \text{ \AA}$, $b=10,01 \text{ \AA}$, $c=8,47 \text{ \AA}$, $\rho_{\text{ячейки}}=0,544 \text{ г/см}^3$, $\rho_k=Z \rho_w=2,216 \text{ г/см}^3$

Число формульных единиц в ячейке $Z = 4$.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА (V) С 2-МЕРКАПТОИМИДАЗОЛОМ

Синтез координационных соединений молибдена с производными имидазола-2-меркаптоимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом осуществляли взаимодействием $(NH_4)_2[MoOГ_5]$ с соответствующими лигандами в растворах галогеноводородных кислот различной концентрации и мольном соотношении Mo:L от 1:1 до 1:6, путем интенсивного перемешивания охлажденных и горячих растворов. Синтезированы координационные соединения молибдена с 2-меркаптоимидазолом общих составов:

$[MoOL_2Г_3] \cdot 2H_2O$; $[MoOLГ_3] \cdot 2H_2O$; $[MoOL_4Г]Г_2 \cdot 2H_2O$
 $(NH_4)_2[MoOГ_5] \cdot 2H_2O$; $[Mo_2O_3L_4Г_4] \cdot 2H_2O$; $[Mo_2O_2L_2(OH)_2Г_4] \cdot 2H_2O$,
где Г – Cl, Br.

ИК-спектры комплексов $[MoOL_2Г_3] \cdot 2H_2O$ и $[MoOL_4Г]Г_2 \cdot 2H_2O$ характеризуются низкочастотным смещением полос соответствующих $\nu(C=S)$ связей на 20-40 $см^{-1}$, по сравнению со спектрами некоординированного L, проявляющегося при 810 $см^{-1}$. Отсутствие изменений в полосе поглощения $\nu(CN)$ (1535 $см^{-1}$) указывает на то, что атом азота не участвует в координации с молибденом (V). Полосы поглощения, характерные для валентных колебаний $\nu(C=S)$ в спектрах указанных комплексов проявляются при 785 $см^{-1}$ и 770 $см^{-1}$ для оксохлоридных и при 780 $см^{-1}$ и 763 $см^{-1}$ для оксобромидных комплексов, со смещением в низкочастотную область, по сравнению со спектром некоординированного L. Это свидетельствует об участии серы тионной группы в координации с молибденом (V).

Полосы валентных колебаний $\nu(Mo=O)$ проявляются при 970-975 $см^{-1}$ для оксохлоридных и при 960-967 $см^{-1}$ для оксобромидных комплексов.

В длинноволновой области спектра проявляются полосы средней интенсивности при $325 - 340 \text{ см}^{-1}$ и $243 - 255 \text{ см}^{-1}$, характерные для $\nu(\text{Mo-Cl})$ и $\nu(\text{Mo-Br})$ соответственно.

Для комплекса $[\text{MoOL}\Gamma_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, наряду с проявлением основных полос $\nu(\text{C=S})$, в области $827 - 830 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Mo=O})$ при $965 - 973 \text{ см}^{-1}$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$ при $1622 - 1628 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{Mo-}\Gamma)$ в области $323 - 345 \text{ см}^{-1}$, проявляются дополнительные полосы при 440 см^{-1} для оксохлоридного и 430 см^{-1} для оксобромидного аналогов, которые можно отнести к $\nu(\text{Mo-N})$. Также проявляются новые полосы при $262 - 270 \text{ см}^{-1}$, характерные для $\nu(\text{Mo-S})$ связи. Приведенные данные указывают на то, что L в монозамещенных комплексах координировано бидентантно к атому молибдена, посредством атомов серы тионной группы и пиридинового атома азота гетероцикла.

ИК-спектры комплексов $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4\Gamma_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{OH})_2\Gamma_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в интервале частот $1600 - 4000 \text{ см}^{-1}$, идентичны спектру моно- и двухзамещенных комплексов. Существенное отличие заключается в незначительной интенсивности полос поглощения $\nu(\text{Mo=O})$ с высокочастотным смещением на $10-15 \text{ см}^{-1}$ для биядерных комплексов.

Дериватограмма комплекса $[\text{MoOL}\Gamma_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при 350K (для оксохлоридного) и при 365K (для оксобромидного) характеризуется сильными экзоэффектами и резким уменьшением массы. Общая потеря массы в интервале температур $293-410\text{K}$ составляет $70,5\%$ и $66,3\%$, что соответствует процессу их дегидротации.

Термическим путем получены нейтральные комплексы $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2\Gamma_4]$ из димерных комплексов $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\Gamma_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{MoOL}_2\Gamma_3]$ и внешнесферных соединений состава $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}\Gamma_5]$.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА (V)

С 1-МЕТИЛ-2-МЕРКАПТОИМИДАЗОЛОМ

В зависимости от соотношения Mo:L и концентрации NH при взаимодействии $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}\Gamma_5]$ с 1-метил-2-меркаптоимидазолом (L) получены и охарактеризованы комплексные соединения: $[\text{MoOL}_2\Gamma_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\Gamma_4]$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4\Gamma_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{OH})_2\Gamma_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{LH}_2)[\text{MoO}\Gamma_3]$ где $\Gamma - \text{Cl, Br}$.

По значению молярной электропроводимости (μ) комплексов определены типы электролитов. Установлены условия образования одно- и двухзамещенных мономерных и биядерных комплексов.

В ИК-спектрах комплексов состава $[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{MoOL}_2\text{Br}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проявляются интенсивные полосы при $950\text{--}965\text{см}^{-1}$, ответственные за валентными колебаниями ($\nu\text{Mo}=\text{O}$). Полоса, ответственные за $\nu(\text{CS}) + \nu(\text{Cl})$ при 735 см^{-1} , смещаются в низкочастотную область на $10\text{--}15\text{ см}^{-1}$, что вероятно связано с участием атома серы в координации с центральным атомом. Полосы поглощения $\nu(\text{H}_2\text{O})$ проявляется при 3375см^{-1} для оксохлоридных и при 3420см^{-1} для оксобромидных комплексов.

В спектрах комплексов $[\text{MoOL}_2\text{Г}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{LH}_2)[\text{MoOG}_5]$ полосы поглощения $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ проявляются в области $945\text{--}965\text{см}^{-1}$. Для всех комплексов в области $260\text{--}280\text{см}^{-1}$ проявляются характеристические полосы $\nu(\text{Mo-S})$.

Данные термогравиметрии показали, что первая стадия термического превращения этих соединений связана с удалением кристаллизационной воды из состава комплексов. Температура дегидратации комплекса $[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ несколько выше по сравнению с $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что, возможно, связано с образованием водородной связи между молекулами воды и координированными молекулами лиганда в составе $[\text{MoOL}_2\text{Г}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Термогравиметрические комплексы $[\text{MoOL}_2\text{Г}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ($\text{Г} - \text{Cl}, \text{Br}$) в интервале $293\text{--}675\text{K}$ характеризуются наличием эффектов, сопровождающихся общей потерей массы на 34% для оксохлоридного, из которых $7,47\%$ связано с дегидратацией, и $21,6\%$ для оксобромидного комплексов, из которых $5,84\%$ связано с дегидратацией. Вторая стадия при 560K и 523K , соответственно, сопровождается высокой скоростью потери массы комплекса, что связано с вскрытием внутренней сферы и разложением лиганда.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИССЛЕДОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В качестве основного метода изучения термической устойчивости и определения термодинамических характеристик координационных соединений оксопентагалогенидов молибдата (V) аммония и их замещенных органическими лигандами, нами был использован тензиметрический метод с мембранным нуль-манометром. По данным этого метода, полученным в равновесных условиях, рассчитаны термодинамические характеристики отдельных ступеней процесса термического превращения исследованных соединений.

Проведены предварительные опыты с целью определения оптимальных условий эксперимента. Кривая зависимости давления газообразных продуктов разложения от температуры (рис.1) показывает, что процесс термического превращения

оксопентагалогенидов молибдата (V) аммония имеет многоступенчатый характер. Первые две ступени, протекающие при 340 – 380К (первая) и 400-470К (вторая), соответствуют процессу гидратации, при этом возможен гидролиз исходного образца. Последующие ступени соответствуют термическому превращению самого комплекса.

Для получения термодинамических характеристик различных химических превращений необходимо иметь экспериментальные данные, полученные в равновесных условиях. Для достижения равновесия в изученных системах каждая изотермическая точка на барограммах выдерживалась в течение 20-24 часов до достижения постоянного значения давления в системе. Достижение равновесия в системе проверялось также по обратному ходу барограммы при охлаждении мембраны. Полное совпадение кривых при прямом и обратном ходе барограммы наблюдается для начальной стадии процесса дегидратации гидратированных комплексов. Давление при экспериментах измерялось с точностью ± 2 мм рт.ст., а температура в мембранной камере поддерживалась в интервале $\pm 2^{\circ}$ и измерялась с точностью $\pm 0,5^{\circ}$.

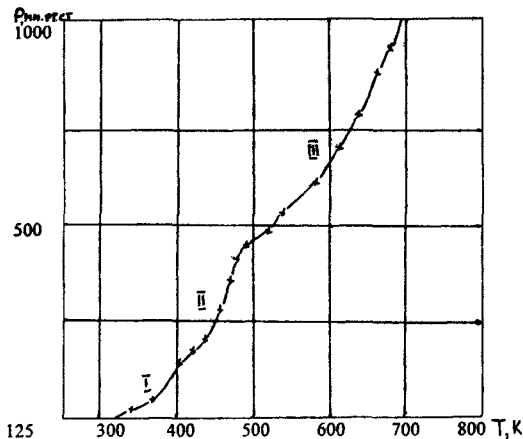


Рис. 1. Барограмма термолитиз $(NH_4)_2[MoOCl_5] \cdot 2H_2O$ в неравновесных условиях

Барограмма процесса термического превращения различных безводных образцов $(NH_4)_2[MoOCl_5]$ в равновесных условиях (рис. 2) показывает, что в интервале 300 – 810К процесс протекает в три ступени: первые две в интервале температур 470 – 670К и третья – 690 – 810К.

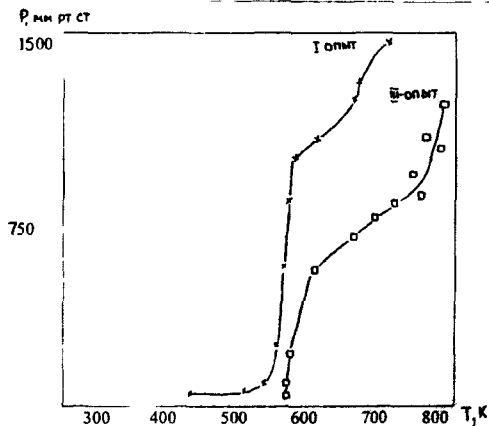


Рис. 2. Барограмма термолитза $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ в равновесных условиях

Таким же образом были проведены тензиметрические исследования процесса термических превращений координационных соединений молибдена состава $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5]$ и $[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4\text{Cl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L – 1-метил-2-меркаптоимидазол.

В литературе отсутствуют сведения о термической устойчивости 1-метил-2-меркаптоимидазола, который входит в состав исследованных в данной работе соединений в качестве лиганда. Поэтому возникла необходимость исследовать термическое превращение данного соединения. В интервале температур от 300 – 750K процесс термолитза состоит из трех ступеней.

Для качественного определения состава продуктов термолитза $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ нами проведен опыт с модифицированной мембраной с длинным отростком, выходящим из печи. Наличие градиента температуры позволяет наблюдать отложение продуктов термолитза на различных участках этого отростка. На холодном участке отростка наблюдается образование белых колечек, относящихся к хлориду аммония. В середине отростка наблюдается отложение оксохлоридов и хлоридов молибдена различной степени окисления. В высокотемпературной зоне отростка и по всему объему мембранной камеры наблюдается темно-коричневый налет, характерный для оксида молибдена (IV).

Для получения уравнений барограмм отдельных ступеней процесса термолитза экспериментальные данные приведены в виде $\lg P = f(1/T \cdot 10^3)$ и обработаны по МНК с использованием коэффициента Стьюдента при 95% доверительного уровня. Полученные уравнения барограмм приведены в табл. 5.

Таблица 5

**Уравнения барограмм ступеней процесса дегидратации
и разложения комплексов молибдена (V)**

Соединение	Процесс	Ступень	Интервал температур, К	$\lg P(mm) = B - \frac{A}{T} \cdot 10^3$	
				A	B
$(NH_4)_2[MoOCl_5] \cdot 2H_2O$	Дегидратация	I	320-380	3.22 ± 0.12	7.73 ± 0.21
	Дегидратация	II	385-470	5.05 ± 0.20	10.79 ± 0.30
	Термолиз	III	475-615	3.67 ± 0.15	6.08 ± 0.25
	Термолиз	IV	690-795	7.66 ± 0.15	9.44 ± 0.25
$(NH_4)_2[MoOCl_5]$	Термолиз	I	545-600	3.19 ± 0.15	4.71 ± 0.25
	Термолиз	II	610-650	8.52 ± 0.20	18.99 ± 0.30
	Термолиз	III	700-815	7.66 ± 0.25	9.44 ± 0.35
$(NH_4)_2[MoOBr_5] \cdot 2H_2O$	Дегидратация	I	453-510	1.13 ± 0.08	4.01 ± 0.11
	Термолиз	II	560-680	8.71 ± 0.15	15.82 ± 0.18
	Термолиз	III	680-710	23.3 ± 0.18	34.91 ± 0.21
	Термолиз	IV	710 и выше	16.1 ± 0.15	23.69 ± 0.19
$(NH_2)[MoOBr_5]$	Термолиз	I	560-680	9.52 ± 0.15	17.31 ± 0.08
	Термолиз	II	680-710	0.92 ± 0.05	4.33 ± 0.08
$[MoOL_2Cl_3] \cdot 2H_2O$	Дегидратация	I	360-380	0.61 ± 0.05	3.12 ± 0.08
	Термолиз	II	380-510	1.90 ± 0.05	6.03 ± 0.08
	Термолиз	III	510-630	4.34 ± 0.08	9.74 ± 0.11
	Термолиз	IV	680-820	6.01 ± 0.12	9.51 ± 0.15
$[MoOL_2Cl_4] \cdot 2H_2O$	Дегидратация	I	370-415	1.91 ± 0.05	7.23 ± 0.08
	Термолиз	II	450-545	1.34 ± 0.05	4.61 ± 0.08
	Термолиз	III	550-615	0.21 ± 0.02	2.92 ± 0.04
1-метил-2-меркаптоимидазол (мерказолил) (L) $C_4H_6N_2S$	Термолиз	I	480-525	11.71 ± 0.15	25.13 ± 0.18
	Термолиз	II	540-665	5.35 ± 0.08	10.92 ± 0.11
	Термолиз	III	670-745	1.14 ± 0.02	4.04 ± 0.08

По этим уравнениям рассчитаны термодинамические характеристики всех ступеней процессов дегидратации и разложения изученных соединений, которые приведены в таблице 6.

Таблица 6

Термодинамические характеристики ступеней процесса
термолиза изученных соединений молибдена (V)

Соединение	Ступень	$\Delta H_{I}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta S_{T}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
$(\text{NH}_4)_2 [\text{MoOCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	I	61.6 ± 1.5	148.1 ± 3.1
	II	96.6 ± 2.1	206.5 ± 4.5
	III	70.3 ± 1.5	116.3 ± 2.9
	IV	146.4 ± 3	180.0 ± 5
$(\text{NH}_4)_2 [\text{MoOCl}_5]$	I	61.0 ± 1.6	90.1 ± 3.2
	II	161.1 ± 3	248.8 ± 5
	III	146.4 ± 3.2	180.8 ± 5.3
$(\text{NH}_4)_2 [\text{MoOBr}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	I	21,6 ± 2	21,6 ± 3
	II	166,8 ± 4	247,8 ± 6
	III	446,3 ± 6	613,6 ± 8
	IV	308,1 ± 5	398,2 ± 8
$(\text{NH}_4)_2 [\text{MoOBr}_5]$	I	182.2 ± 4	275.6 ± 6
	II	17.5 ± 3	27.8 ± 5
$[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	I	10.6 ± 1	3.53 ± 2
	II	36.3 ± 3	59.0 ± 5
	III	82.3 ± 4	130.2 ± 6
	IV	115.1 ± 5	126.9 ± 8
$[\text{MoO}_3\text{L}_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	I	36.4 ± 3	82.3 ± 5
	II	25.1 ± 2	32.1 ± 3
	III	3.5 ± 1	1.5 ± 2
1-метил-2- меркаптоимидазол (мерказолил) (L) $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$	I	224.5 ± 5	427.0 ± 8
	II	102 ± 4	153.7 ± 6
	III	23.0 ± 3	23.5 ± 4

Относительно высокие значения термодинамических характеристик процесса дегидратации гидратированных комплексных соединений свидетельствуют, что молекулы воды связаны с комплексами не только межмолекулярной связью, но и, возможно, частично внутрисферной.

В исследованных нами сложных системах координационных соединений молибдена с органическими лигандами, наряду с многообразием галогенидов и оксогалогенидов молибдена, образуются также продукты термоллиза органических лигандов. Отсутствие надежных экспериментальных данных по термоллизу каждого компонента в таких сложных системах не позволяет производить их надежную термодинамическую оценку. Поэтому, на данном этапе нами проведена термодинамическая оценка для оксопентагалогенидов молибдата (V) аммония.

Анализ литературы показывает, что среди галогенидов и оксогалогенидов молибдена относительно подробно изучены и получены надежные термодинамические характеристики для хлоридов и оксохлоридов молибдена. Методами сравнительного расчета М.Х. Карапетьянца, разностей В.А. Киреева и графического, произведена оценка отсутствующей в литературе термодинамической характеристики остальных галогенидов и оксогалогенидов молибдена (табл. 7)

Полученные, таким образом, термодинамические характеристики галогенидов и оксогалогенидов молибдена различной степени окисления позволили рассчитать термодинамические характеристики оксопентагалогенидов молибдата (V) аммония. Расчет производился по аналогичной схеме, приведенной для оксопентахлоромолибдата (V) аммония.

Эспериментальные данные (табл.6) показывают, что процесс термического разложения оксопентахлоромолибдата (V) аммония в интервале температур 300 – 820K протекает в три стадии:

- первая стадия, протекающая в интервале 545-600K, соответствует процессу термоллиза исходного вещества, по схеме:

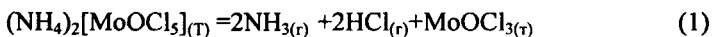
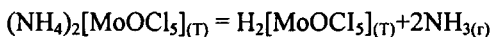


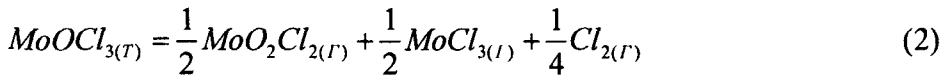
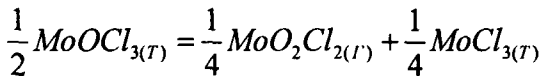
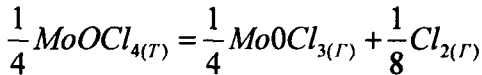
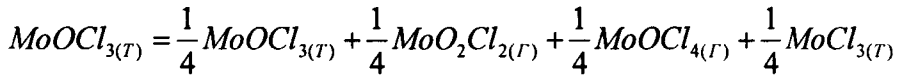
Таблица 7

**Значение термодинамических характеристик галогенидов
и оксогалогенидов молибдена (V)**

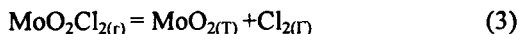
Соединение	-Δf H°298 кДж/моль				S°298 Дж/моль · град			
	F	Cl	Br	J	F	Cl	Br	J
[MoΓ ₂](K)	1359 8*	288 7	230 12	171 54*	50 2*	121 34	133 89	154 81
[MoΓ ₂](K)	1343.1*	238 49*	58 58*	121 34	234.3*	305 43*	317 98*	334 72*
[MoΓ ₃](K)	1464 4*	393 29	271.96	158 99*	100 42*	171.54	196 65*	221 75*
[MoΓ ₃](K)	1414 19*	305 43*	221.75*	144.35*	271 96*	359 82*	384 93*	405 85*
[MoΓ ₄](K)	1551 01*	479 49	317 15	152 72*	112 97*	179 91	217.57	255 22*
[MoΓ ₄](K)	1481.14*	372 38	283 26	211 29*	292 88*	376 56	405 85*	439 32*
[MoΓ ₅](K)	1602 47*	530 95	359 82*	192 46*	125.52*	238 49	301 25*	364 01*
[MoΓ ₅](K)	1569*	446 43	326.35*	202 92*	328 09	422 58	481 16*	548 1*
[MoΓ ₆](K)	1597.03*	523	355.64*	188.28*	133 89*	246 86	330 54*	412 12*
[MoΓ ₆](K)	1557.7*	439 32	317.98	196 65*	350 62*	430.95	518 82*	602 49*
[MoO ₂ Γ ₃](K)	1393.27*	-723.83	-629.27	-527.18*	41.84*	112 96	125 52*	146 44*
[MoO ₂ Γ ₂](K)	1121 31*	-630 52	-520 90	-420 07*	167 36*	263 59	297 06*	326 35*
[MoOΓ ₃](K)	1284 48*	-609 60	-459.82	-301.24*	96.23*	170.70	192.46*	216 73*
[MoOΓ ₃](K)	1163 15*	-494 13	-309 19	125 52*	280.32*	363 17	376 56*	389 11*
[MoOΓ ₄](K)	1311 68*	-640 15	-485 34*	326 35*	133 88*	230 12	311 70*	393 29*
[MoOΓ ₄](K)	1255 2	-589 94	-401 66	202 92*	297 06*	380 74	489.52*	598 31*

Примечание: * - оценены нами

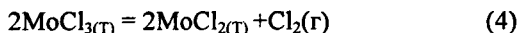
Согласно литературным данным, в этом и в более высоком интервале температур протекают процессы плавления, испарения и сублимации MoOCl_{3(T)}, а также его диспропорционирование по следующей обобщенной схеме:



При температурах выше 700 К протекают процессы термического разложения MoO₂Cl₂ по схеме:



и, возможно, диспропорционирование хлорида молибдена (III) согласно реакции:



В виду сложности исследуемых систем и многообразия параллельно протекающих реакций, расчет термодинамических характеристик индивидуальных соединений произведен по экспериментальным и литературным данным для высокотемпературных ступеней термоллиза (в данном случае для третьей ступени, включающей процессы (3) и (4)).

На основании данных табл.7 и с учетом аддитивности свойств параллельно протекающих процессов рассчитаны термодинамические характеристики процессов (3) и (4), которые составляет третью ступень термоллиза $(\text{NH}_4)[\text{MoOCl}_5]$:

$$\Delta H_{\text{общ.}}^{\text{литер}} = \Delta H_{\text{проц.}(3)}^{\text{литер}} + \Delta H_{\text{проц.}(4)}^{\text{литер}} = 170 \text{ к Дж / моль}$$

$$\Delta S_{\text{общ.}}^{\text{литер}} = \Delta S_{\text{проц.}(3)}^{\text{литер}} + \Delta S_{\text{проц.}(4)}^{\text{литер}} = 71.1 \cdot \text{Дж} / \text{моль} \cdot \text{К}$$

Экспериментально определенные нами по данным тензиметрических опытов значения этих величин равны:

$$\Delta H_{\text{общ. (IIIcllc)}}^{\text{экспер}} = 146.4 \text{ кДж / моль} \quad \text{и} \quad \Delta S_{\text{общ. (IIIcllc)}}^{\text{экспер}} = 180.8 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Вторая ступень термоллиза, протекающая по обобщенной схеме (2), с учетом процесса сублимации MoOCl_3 характеризуется следующими значениями термодинамических величин.

$$\Delta H_{\text{II ступ}}^{\text{литер}} = 168,7 \text{ к Дж / моль} \quad \text{и} \quad \Delta H_{\text{II ступ}}^{\text{эксп}} = 161,6 \text{ кДж / моль}$$

$$\Delta S_{\text{II ступ}}^{\text{литер}} = 266,5 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К} \quad \text{и} \quad \Delta S_{\text{II ступ}}^{\text{эксп}} = 248,8 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}$$

Таким образом, полученные относительно взаимосогласованные величины термодинамических характеристик, на основании литературных и экспериментальных данных для исследованных процессов дают основание сделать заключение о правильности подхода и определить термодинамические характеристики индивидуального оксопентахлоромолибдата (V) аммония из схемы (1), которые равны

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]_{(\text{т})} = -960 \text{ кДж/моль} \quad \text{и}$$

$$\Delta S^{\circ}(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]_{(\text{т})} = 838,8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Полученные величины позволили рассчитать аналогичные характеристики для оксопентайдомолибдата (V) аммония. Расчет произведен полуэмпирическими методами сравнительного расчета и графически. Оценка соответствующих величин для

оксопентафторомолибдата (V) аммония произведена методом разностей. Конечные результаты обобщены в табл. 8.

Таблица 8

Термодинамические характеристики оксопентагалогенидов молибдата (V) аммония

Соединение	$\Delta H_{f,298K}^{\circ}$ Дж/моль	S_{298}° Дж/моль.К
$(NH_4)_2[MoOF_5]_{(T)}$	1020 ± 20	820 ± 20
$(NH_4)_2[MoOCl_5]_{(T)}$	960 ± 10	$838,8 \pm 15$
$(NH_4)_2[MoBr_5]_{(T)}$	664 ± 10	915 ± 15
$(NH_4)_2[MoOI_5]_{(T)}$	276 ± 20	1020 ± 30

Выводы

1. Разработан оптимальный метод синтеза комплексных соединений-оксопентахлоро- и оксопентабromo- молибдата (v) аммония и их производных, замещенных органическими лигандами;

2. Методами ИК-спектроскопии, РФА, кондуктометрии и элементного химического анализа проведена идентификация синтезированных соединений. В одно- и двухядерных комплексах определены тип и характер химической связи органических лигандов с центральным атомом молибдена (v);

3. Установлен многоступенчатый характер термического разложения координационных соединений молибдена (v) в интервале температур 300÷840К методами термогравиметрии и тензиметрии с мембранным нульманометром. Для каждой ступени процесса термолитиза изученных соединений получены уравнения барограмм, по которым рассчитаны термодинамические характеристики всех ступеней термолитиза.

4. Определены термодинамические характеристики энтальпии образования и энтропии более 40 галогенидных и оксогалогенидных соединений молибдена различной степени окисления полуэмпирическими расчетными методами, которые являются суммарными итогами процесса термолитиза и получения новых соединений в целом.

5. Получены термодинамические характеристики всех оксопентагалогенидов молибдата (v) аммония. Установлено, что с возрастанием порядкового номера галогенидных ионов в пределах группы периодической системы химических элементов происходит закономерное линейное уменьшение термодинамической устойчивости исследованных комплексных соединений.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Зоиров Х.А., Мирзоева Ш.Б., Аминов Ш. Термическое разложение и термодинамические характеристики оксогалогенидных соединений молибдена (V) аммония. //Тезисы докладов международной конференции молодых ученых «Химия в начале XXI века», посвященная 80-летию академика АН РТ М.С. Осими., 18.10.2000.-с.73
2. Зоиров Х.А., Бадалов А.Б., Азизкулова О.А. Синтез и исследование физико-хим. свойств комплексных галогенидных соединений Мо (V). //Конференция молодых ученых РТ «Химия в начале XXI века», 2001.-с.75
3. Зоиров Х.А., Азизкулова О.А., Бадалов А.Б. Термическое превращение оксо-пентагалогенидных и 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов Мо (V). //Материалы первой конференции молодых ученых, исследователей и студентов ТГНУ, «Молодые ученые и современная наука». Душанбе, «Хумо» 2001.-с. 18-19
4. Зоиров Х.А., Азизкулова О.А., Бадалов А.Б., Исламова М.С., Назаров К.Н. Синтез, термолит и термодинамические свойства оксопентагалогенидов молибдата (V) аммония. //Материалы международной научно-практической конференции «16 сессия Шурои Оли РТ (12-го созыва) и ее историческая значимость в развитии науки и образования», ТГУ, Душанбе, 27-28 09.2002. -с.109
5. Азизкулова О.А., Аминджанов А.А., Бадалов А.Б., Зоиров Х.А. Термические превращения координационных соединений Мо (V) с 1-метил-2 меркаптоимидизолом //Доклады АН РТ, 2001. т. XL IV, №11-12, Душанбе. -с. 33-36.
6. Зоиров Х.А., Абдуллоева Ф.Н., Шарипов Д.Ш. Сравнительный анализ энтальпии образования галогенидов и оксогалогенидов молибдена. //Материалы V-научной конференции молодых ученых РТ, посвященной 1000-летию Н. Хусрава, Курган-Тюбе, 2003. -с.15-16.
7. Зоиров Х.А., Бадалов А.Б., Азизкулова О.А., Исламова М.С., Шарипов Д.Ш.. Получение и физико-химические свойства комплексных соединений оксогалогенидов молибдена (V) со смешенными лигандами. //Материалы международной конф. «Строение и стабилизация полимеров», посвящ. 60-летию Т.Б. Бобоева, Душанбе, 2002. -с. 112-114
8. Зоиров Х.А., Бадалов А.Б., Азизкулова О.А. Системный анализ термодинамических характеристик галогенидов и оксогалогенидов Мо (V). //Вестник ТГНУ, серия естест. наук №4 (18) 2003. -с. 158-160.

9. Бадалов А.Б., Азизкулова О.А., Зоиров Х.А., Термические превращение и термодинамические характеристики координационных соединений Мо (V) с 1-метал-2-меркаптоимидазолом. //Тезис докладов межд. конфер. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Плес. Россия. 2004., –с. 400

Подписано к печати 23.11.04

Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman Формат 60x84 1/16.

Печать офсетная. Тираж 100.

Отпечатано в РИО ТТУ



РНБ Русский фонд

2004-4

30878