

Б.Т. Усубалиев, Д.М. Ганбаров, А.Ш. Томуева

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КЛАТРАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРЕФТАЛАТОВ МЕДИ (II) И КАДМИЯ (II)

На основе комплексных соединений синтезированы клатраты Cu (II) и Cd (II) с терефталевой кислотой. Полученные кристаллы были подвергнуты рентгенографическому, элементному, ИК-спектроскопическому и дериватографическому анализам. По их результатам установлены химические формулы клатратных соединений: $[\text{CuC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 1.5\text{HCOOH}$; $[\text{CdC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HCOOH}$.

Структурные исследования комплексов переходных металлов с одноосновными ароматическими карбоновыми кислотами и получение на их основе клатратных соединений [1—6] показали, что последние образуют комплексы только с димерной и полимерной структурами [6—9]. Было установлено, что структура клатратов определяется “гостевыми” молекулами (спирты, вода, ароматические кислоты, муравьиная и уксусная кислоты и ряд других).

Ранее [10] нами показана возможность получения клатратных соединений некоторых переходных металлов с многоосновными ароматическими карбоновыми кислотами — пиромелитовой, фталевой и терефталевой кислотами [11—13]. В образовании этих клатратов в качестве “гостевых” использовали молекулы уксусной кислоты. Слоистая структура [14, 15] терефталатов ряда металлов позволяет использовать их в качестве “хозяина” в процессе клатратообразования с участием “гостевой” молекулы муравьиной кислоты.

Значительный интерес к терефталатам металлов определяется возможностью их широкого применения как мономеров в реакции поликонденсации полиалкил-терефталатов, загустителей смазочных материалов, сшивающих агентов при синтезе карбоксилатных полимеров, активаторов вулканизации при производстве резины, адсорбентов для поглощения N_2 , Ag и Xe, емкостных диэлектриков, полупроводников, добавок к текстильным волокнам [16] и т.д.

Терефталаты ряда металлов, помимо практического, представляют и научный интерес в плане получения соединений с заранее заданной структурой с помощью подбора подходящих “гостевых” молекул. Такой подбор, в сочетании с исходными комплексами, дает возможность практической реализации гипотетических структур клатратов. Поэтому настоящая работа посвящена получению

и структурно-химическому изучению клатратов на основе комплексов меди (II) и кадмия (II) с терефталевой кислотой.

Исходные комплексы Cu (II) и Cd (II) с терефталевой кислотой $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ синтезировали из натриевой соли кислоты. Натриевую соль терефталевой кислоты получали реакцией нейтрализации кислоты гидрокарбонатом натрия при мольном соотношении 1:2 и температуре $\sim 50^\circ\text{C}$. Комплексы Cu (II) и Cd (II) получены взаимодействием соответствующих солей $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CdCl}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с насыщенным раствором соли натрия терефталевой кислоты. Образовались кристаллы следующего состава: Cu $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и Cd $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

В качестве растворителя для клатратообразования использовали муравьиную кислоту HCOOH . Комплексы Cu (II) и Cd (II) растворяли в муравьиной кислоте при температуре $50\text{—}60^\circ\text{C}$. Осажденные из раствора кристаллы промывали дистиллированной водой и сушили. Кристаллы терефталата Cu (II) имели голубой цвет с зеленым оттенком, а Cd (II) — прозрачные белые.

Полученные кристаллы были подвергнуты рентгенографическому, элементному, ИК-спектроскопическому и дериватографическому анализам, что позволило установить химические формулы клатратных соединений: $[\text{CuC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 1.5\text{HCOOH}$ и $[\text{CdC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HCOOH}$.

Сравнение рентгенограмм исходных комплексов и полученных на их основе соответствующих клатратных соединений показало индивидуальность конечных продуктов кристаллизации. Анализ их проводился на установке ДРОН-3,0 ($\text{CuK}\alpha$ излучение; Ni-фильтр) (таблица).

ИК-спектры образцов снимали на спектрометре Specord-M80 в области $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ в вазелине в виде суспензии. Дериватограммы записа-

Рентгенодифрактометрические данные исходных комплексов Cu (II) и Cd (II) с терефталевой кислотой и клатратов на их основе

Cu $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$[\text{Cu } n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1.5\text{HCOOH}$		Cd $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$		$[\text{Cd } n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCOOH}$	
$d_1, \text{Å}$	J/J_0	$d_1, \text{Å}$	J/J_0	$d_1, \text{Å}$	J/J_0	$d_1, \text{Å}$	J/J_0
15.23	100	9.026	3	6.42	9	13.40	7
12.27	5	8.559	11.2	6.17	8	5.326	46
10.28	5	7.07	3	5.05	6	4.64	100
9.02	10	5.65	9	4.27	5	4.56	56
8.34	80	5.26	9	3.62	72	4.28	84
6.99	40	5.04	14	3.28	15	3.67	18
6.12	35	4.87	34	2.85	100	3.37	28
5.47	5	4.68	73	2.40	20	3.28	14
4.31	8	4.20	100	2.03	20	3.03	7
4.00	7	3.63	7	1.85	21	2.80	14
3.68	10	3.55	10	1.82	46	2.56	28
3.47	15	3.42	6	1.59	13	2.53	21
3.33	5	3.33	17	1.55	13	2.44	14
3.12	3	3.05	3	1.50	13	2.29	21
3.03	5	2.87	14			2.19	14
2.97	3	2.59	38			2.04	35
2.88	5	2.55	8			1.86	7
2.66	3	2.33	11			1.82	90
2.35	3	2.22	20			1.76	21
2.20	3	2.11	50				

ны на дериватографе Q-1500Д системы Паулик–Паулик–Эрдей (скорость нагревания 10 град/мин, эталон — Al_2O_3).

В ИК-спектре конечного продукта-клатрата наблюдается группа полос поглощения, обусловленных колебаниями карбоксильной группы, которые легко интерпретируются при сравнительном рассмотрении ИК-спектров исходного комплекса и клатрата (рис. 1). Сравнение ИК-спектров исходного комплекса и полученного на его основе клатратного соединения показало, что в ИК-спектре последнего появляются новые полосы поглощения в области $1700, 1320, 793 \text{ см}^{-1}$, отвечающие асимметричным $\nu(\text{CO})$ и симметричным $\nu(\text{CO})$ валентным колебаниям карбоксильной группы муравьиной кислоты, которая, очевидно, не координирована металлом (рис. 1, а). Полоса поглощения в области $3600\text{—}3200 \text{ см}^{-1}$ соответствует координационным и кристаллизационным молекулам воды. Подтверждением такого предположения могут быть данные термографического

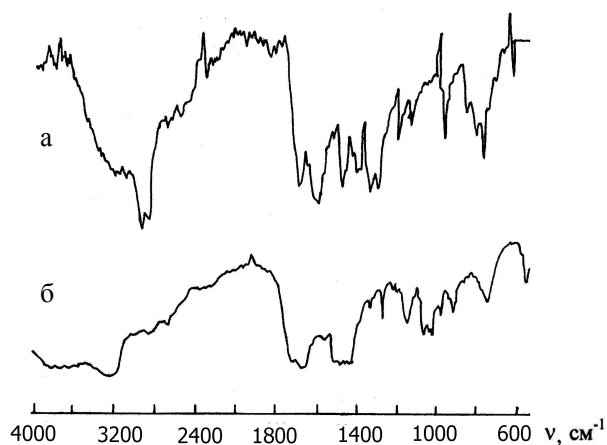


Рис. 1. ИК-спектры клатратных соединений: $[\text{Cu } n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1.5\text{HCOOH}$ (а); $[\text{Cd } n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCOOH}$ (б).

анализа, поскольку при нагревании соединения до температуры $165 \text{ }^\circ\text{C}$ указанные полосы поглощения в ИК-спектре исчезают.

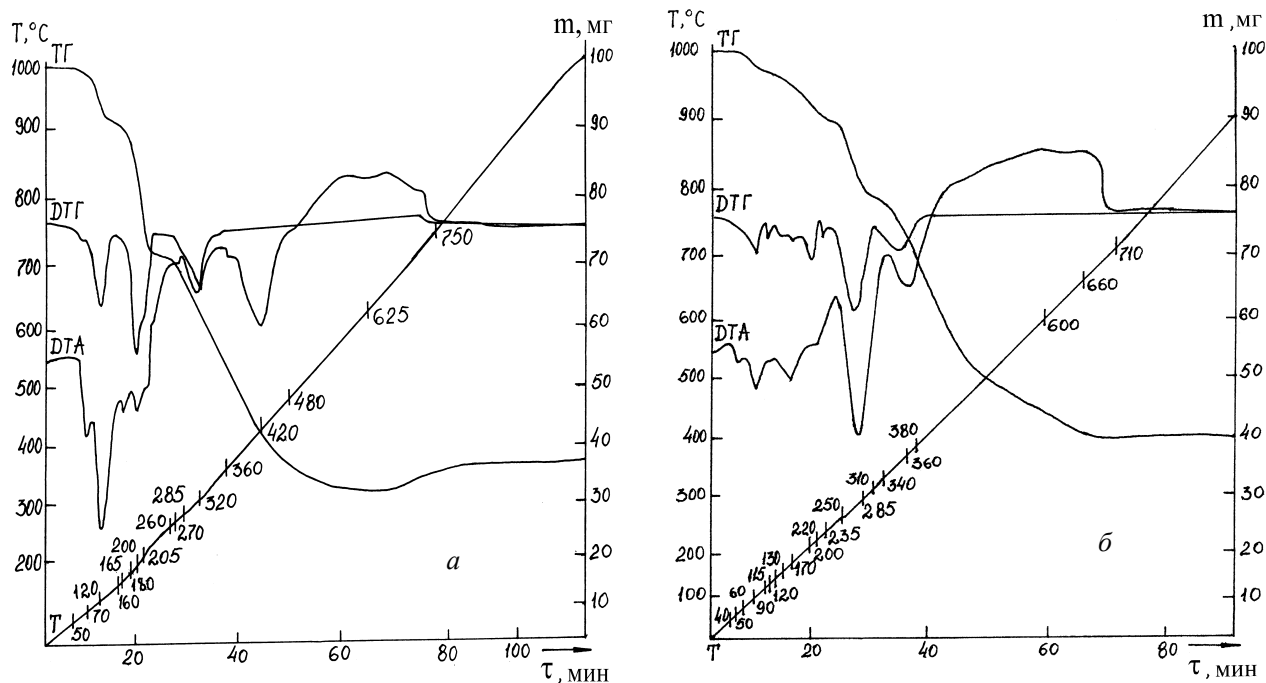


Рис. 2. Термограмма клатратных соединений: $[\text{Cu}n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 1.5\text{HCOOH}$ (а) и $[\text{Cd}n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HCOO}$ (б).

Разложение клатрата $[\text{CuC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 1.5\text{HCOOH}$ происходит в температурном интервале 50—165 °С в две стадии, что подтверждено двумя четкими эффектами с максимумами при 70 и 120 °С и сопровождается уменьшением массы, соответствующей 1.5 молекулам муравьиной кислоты. При этом определенная потеря массы составляет 11.2, а вычисленная — 11.56 %. Как видно из дериватограммы этого клатрата, представленной на рис. 2, а, после удаления муравьиной кислоты молекулы воды выделяются в температурном интервале 160—205 °С, что сопровождается двумя эндотермическими эффектами с максимумами при 165 и 200 °С. При этом общая потеря массы составляет 12.0 % от общего веса, что полностью согласуется с вычисленным значением.

Начиная с температуры 205 °С происходит разложение исходного комплекса—“хозяина”, удаление и возгорание органической части молекулы в температурном интервале 205—750 °С. Эти процессы сопровождаются тремя эндотермическими эффектами с максимумами при 270, 320 и 420 °С в температурных интервалах 260—285, 285—360 и 360—480 °С. Экзотермический эффект выявлен в интервале 480—750 °С с максимумом 625 °С.

Рентгенографическим анализом продукта тер-

молиза определено, что при температуре 600 °С образуется закись меди, а затем на дериватограмме (рис. 2) на кривой ТГ наблюдается увеличение веса, которое обнаруживается указанным выше экзотермическим эффектом, что свидетельствует об окислении меди (I): $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$. По данным РФА конечным продуктом термоллиза является окись меди (II).

По итогам термогравиметрического анализа установлено, что общая потеря массы при термоллизе составляет 49.5 %. Это значение на 11.2 % больше по сравнению с соответствующими данными исходного комплекса меди (II) с терефталевой кислотой. Найденная разница между комплексом и клатратом на его основе соответствует потере 1.5 молекулы муравьиной кислоты. А это, в свою очередь, свидетельствует об образовании соединения включения на основе данного комплекса с участием молекул HCOOH.

Как видно из дериватограммы (рис. 2, б), разложение клатратного соединения состава $[\text{Cd}n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HCOO}$ в отличие от клатрата с медью происходит в шесть стадий в температурном интервале 50—250 °С. Эти стадии проявляются тремя эндоэффектами на кривой ДТА. Согласно кривой ДТГ, процесс разложения про-

текает по сложному механизму. Поскольку на кривой ДТГ обнаружено шесть четких максимумов эндоэффектов при температурах 90, 115, 140, 170, 220, 235 °С, есть основания считать, что такое поэтапное удаление отдельных компонентов клатрата связано с его структурой. Из кривой ТГ видно, что во всех этих стадиях общая потеря массы составляет 12.0 % от общего веса, а вычисленная — 12.2 %. Это значение соответствует одной молекуле муравьиной кислоты.

Удаление молекул из клатрата характеризуется следующей последовательностью: сначала удаляется муравьиная кислота, а затем — три молекулы воды. Последние удаляются в температурном интервале 250—340 °С и сопровождаются четким глубоким эндоэффектом с максимумом при 310 °С. При этом общая потеря массы составляет 14.0 % от общего экспериментального веса, а вычисленная — 14.3 %, что соответствует трем молекулам воды. После эндотермического эффекта начинается разложение исходного комплекса-терефталата кадмия в температурном интервале 340—380 °С с максимумом при 360 °С. Следующим этапом термического процесса является выгорание органической части комплекса, которое сопровождается широким экзотермическим эффектом в интервале температур 380—710 °С. В этой области обнаружены два максимума при 600 и 660 °С. При этом экспериментально определенная потеря массы составляет 38.4, а вычисленная — 39.2 % от общего веса. Конечным продуктом термолиза данного клатрата является CdO, что подтверждено рентгенофазовым анализом.

Таким образом, полученные термографические данные, помимо результатов других анализов, свидетельствуют об образовании клатратных соединений: $[\text{CuC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 1.5\text{HCOOH}$; $[\text{CdC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HCOO}$.

Вхождение молекул муравьиной кислоты в качестве “гостевых” в состав клатрата кадмия, так же, как и в случае клатрата меди, установлено ИК-спектроскопическим методом анализа. ИК-спектры его и исходного комплекса $\text{Cd} n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ представлены на рис. 1, б, из которых видно, что в отличие от исходного комплекса в спектре клатрата появляются полосы поглощения в области 1700, 1320 и 793 cm^{-1} , соответствующие асимметричным $\nu(\text{CO})$ и симмет-

ричным $\nu(\text{CO})$ валентным колебаниям карбоксильной группы муравьиной кислоты, координированной атомом металла.

РЕЗЮМЕ. На основі комплексних сполук синтезовано клатрати з терефталевою кислотою. Одержані кристали були піддані рентгенографічному, елементному, ІЧ-спектроскопічному та дериватографічному аналізу. За їх результатами встановлено формули клатратних сполук: $[\text{CuC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 1.5\text{HCOOH}$ та $[\text{CdC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HCOO}$.

SUMMARY. Synthesis – chemical investigation the tereftalats are copper (II) and cadmium (II) clatratric connections. The way complex connections have been synthesized clatratric Cu (II) and Cd (II) with tereftalats on acid. The received crystals in rengenografic, element, IR spectroscopic and deriootografik analyses have been subjected. By results analyses chemical formulos clatratric connections are installed: $[\text{CuC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 1.5\text{HCOOH}$, $[\text{CdC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HCOO}$.

1. Усубалиев Б.Т., Ганбаров Д.М., Мовсумов Э.М. и др. // Журн. неорганической химии. -1992. -**37**, вып. 2. -С. 397—402.
2. Усубалиев Б.Т., Мусаев Ф.М., Гулиев Ф.И. и др. // Там же. -1991. -**3**, вып. 4. -С. 964—968.
3. Усубалиев Б.Т., Гулиев Ф.И., Ганбаров Д.М., и др. // Координационная химия. -1992. -**18**, вып. 12. -С. 1167—1172.
4. Мехтиев М.С., Усубалиев Б.Т., Ганбаров Д.М. и др. // Журн. неорганической химии. -1997. -**23**, № 9. -С. 705—713.
5. Усубалиев Б.Т., Гулиев Ф.И., Ганбаров Д.М. и др. // Журн. структурной химии. -1992. -**33**, № 6. -С. 203—212.
6. Ашурова С.А. Дисс. ... канд. хим. наук. -Баку, 2004.
7. Амирасланов И.Р., Мусаев Ф.Н., Мамедов Х.С. // Журн. структурной химии. -1982. -**23**, № 2. -С. 114—121.
8. Усубалиев Б.Т., Шпушин А.Н., Мамедов Х.С. // Координационная химия. -1982. -**8**, вып. 11. -С. 1532—1538.
9. Мовсумов Э.М. Дисс. ... докт. хим. наук. -Ташкент, 1989.
10. Ганбаров Д.М., Томуева А.Ш., Ашурова С.А., Усубалиев Б.Т. // Докл. АН Азерб. -2005.
11. Ганбаров Д.М., Мамедова С.Р., Томуева А.Ш., Усубалиев Б.Т. // Уч. записки АН Азейб. -2006. -**VII**. -С. 373—391.
12. Ганбаров Д.М., Мамедова С.Р., Томуева А.Ш., Усубалиев Б.Т. // Тез. докл. IV нац. кристаллохим. конф. -Москва, Черноголовка, 26–30 июня.
13. Ганбаров Д.М., Томуева А.Ш., Ашурова С.А., Усубалиев Б.Т. // Уч. записки АГПУ. -2005. -№ 5. -С. 102—110.
14. Cobbleddick R.E., Small R.W. // Akta Crystallogr., Sect. B. -1972. -**28**, № 10. -P. 2924—2930.
15. Smith R.A. // Ibid. -1975. -**31**. -H. 1773—1780.
16. Панасюк Г.П., Азарова Л.А., Ворошилов И.Л. и др. // Неорганические материалы. -2005. -**41**, № 11. -С. 1361—1365.