

УДК 546.817;847.583;548.737

**Ф.Б.Алиева**

*Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева  
НАН Азербайджана  
a.fira01ch@mail.ru*

## **СИНТЕЗ И СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕКСААКВА КОМПЛЕКСА Co(II) С БЕНЗОЛ-1,2,4,5- ТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ**

*Ключевые слова: пиромеллитовая кислота, гексааквакомплекс, кристаллизационная вода, водородная связь, термическая устойчивость*

Впервые синтезирован комплекс кобальта (II) с бензол-1,2,4,5-тетракарбонической кислотой. По данным элементного, рентгенографического, ИК-спектроскопического и дифференциально-термического анализов, установлены индивидуальность, химическая формула комплексного соединения, а также изучен процесс его термического разложения. Установлено, что все координации кобальта заполнены молекулами воды, то есть образуется гексааквакомплекс ионного типа, внешнюю сферу которого составляет анион бензол-1,2,4,5-тетракарбонической кислоты и две молекулы кристаллизационной воды.

**F.B.Əliyeva**

## **BENZOL- 1,2,4,5- TETRAKARBON TURŞUSU İLƏ Co (II) HEKSAAKVA KOMPLEKSİNİN SİNTEZİ VƏ QURULUŞ-KİMYƏVİ TƏDQIQI**

*Açar sözlər: piromellit turşusu, heksaakvakompleks, kristallallaşma suyu, hidrogen rabitəsi, termiki davamlıq*

İlk dəfə benzol- 1,2,4,5- tetrakarbon turşusu ilə Co (II) kompleksi sintez edilmişdir. Onun kimyəvi formulu və fərdiliyi İQ spektroskopik, differensial-termiki və element analizi üsulları ilə öyrənilmişdir. Kompleksin termiki parçalanması prosesi tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, kobaltın bütün koordinasiya su molekulları ilə dolub. Beləliklə, ion tip heksaakvakompleks yaranır. Benzol- 1,2,4,5- tetrakarbon turşusunun anionu və iki kristallaşmış su molekulları sintez olan kompleksin xarici sferasında yerləşmişlər.

*F.B.Aliyeva*

## **SYNTHESIS AND STRUCTURAL-CHEMICAL RESEARCH OF HEXAQUA COMPLEX OF Co (II) WITH BENZENE- 1,2,4,5- TETRACARBON ACID**

**Keywords:** *piromellit acid, hexaaquacomplex, crystallization water, hydrogen bond, thermik stability*

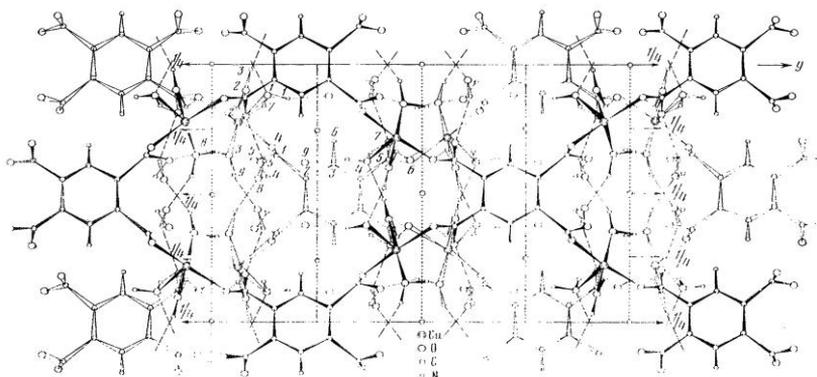
For the first time the complex of Co (II) with benzene- 1,2,4,5 -tetracarbon acid has been synthesized. Its chemical formula and individuality were obtained by the methods of IR spectroscopy, differential-thermic and element analysis. Process of thermic decomposition of synthesized complex also was researched. It was established that of all of cobalt coordinations were occupied by the water molecules. So ion type hexaaquacomplex was formed. There were the anion of benzene- 1,2,4,5-tetracarbon acid and two molecules of crystallization water in the outer sphere of synthesized complex.

### **Введение**

Ранее нами были синтезированы карбоксилаты двухосновных кислот, в частности фталевой и терефталевой. Установлено, что они имеют соответственно зигзагообразную и ленточную структуры, которые с органическими кислотами (уксусной и муравьиной) дают соединения включения типа «гость-хозяин» [2; 4; 6-8, с.100-112, с.43-47, с.1181-1186, с.77-90, с.1183-1189]. Некоторые из этих комплексов удачно применялись в нефтяной промышленности, именно благодаря их свойствам клатрообразования самосброской со смолами [5: 12, с.117-126, с.16-20].

Также установлено, что образование таких типов соединений непосредственно связано с их структурами, то есть они при взаимодействии с нефтью, благодаря своим полимерно-канальным структурам, включают в себя ухудшающие реологические свойства смолы нефти. Количество включаемых молекул зависит от размера и геометрических форм пор (каналов) и соответствия размеров и форм включаемых молекул.

Также нами были синтезированы и изучены физико- и структурно-химические свойства комплексов некоторых металлов с пиромеллитовой кислотой. Расшифрована кристаллическая структура декагидратного комплекса меди (II) (рис.1) [9-11; 13;14, с.1532-1538, с.12-17, с.10-16, с.6-8, с.1-5].



**Рис.1.** Кристаллическая структура комплексного соединения  $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_8)](\text{H}_2\text{O})_2$ .

Из структуры данного соединения видно, что комплекс состоит из полимерных сеток параллельной плоскости (011). Кислотный анион для координационного воздействия использует все четыре карбоксильные группы.

В состав кристаллического соединения кроме координационно-связанных с атомами меди молекул воды входят также две молекулы кристаллизационной воды, которые с помощью водородных связей, охватывающих все атомы кислорода, связывают слои в единое целое в виде кристаллической 3D структуры.

Также изучены комплексные соединения меди (II) с двумя молекулами воды, цинка (II), железа (II) и (III) из этой серии. Установлено, что указанные соединения также образуют изоморфную структуру [10:11: 13:14, с.12-17, с.10-16, с.6-8, с.1-5].

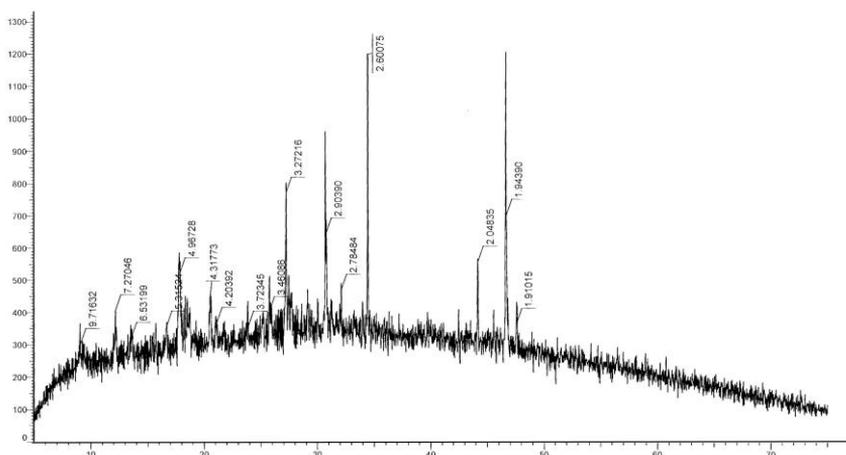
Как продолжение предыдущих работ, в данной работе представлены результаты синтеза, физико- и структурно-химического исследования комплексного соединения кобальта (II).

### Обсуждение результатов

Рентгенограмма комплексного соединения приведена на рис.2.

Рентгенограмма снята из монокристаллов яркорозового цвета в форме параллелепипеда. По расположению максимумов можно предполагать, что монокристаллы имеют моноклинную сингонию.

С индцированием рентгенограммы вычислены параметры элементарной ячейки:  $a=9.716$ ,  $b=13.06$ ,  $c=14.54\text{Å}$  или  $21.81\text{Å}$ .



**Рис.2.** Рентгенограмма комплексного соединения кобальта (II).

Сопоставление параметров элементарной ячейки настоящего соединения с параметрами элементарных ячеек известных комплексов из этой серии показало, что они не сильно отличаются. Возможно, синтезированное соединение изоморфно с ними (табл. 1).

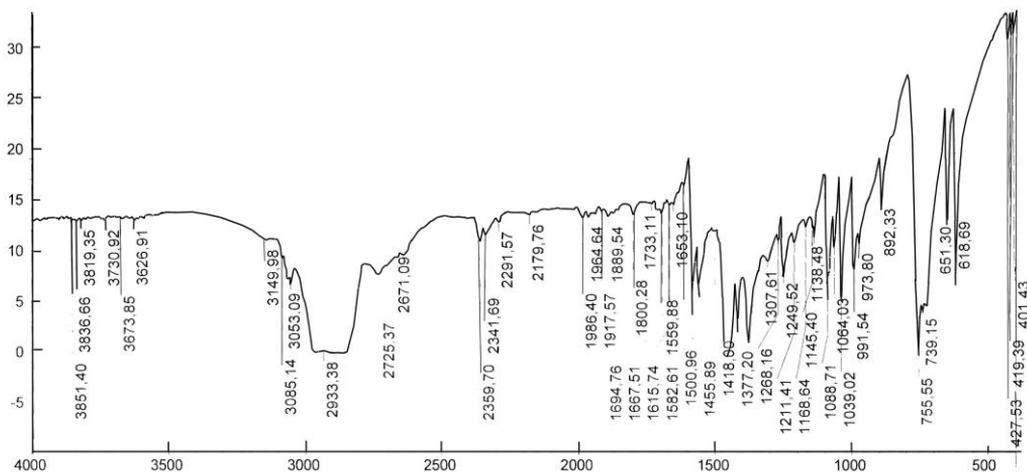
**Таблица 1.** Параметры элементарных ячеек синтезированных соединений

Химические формулы	a, Å	b, Å	c, Å	Молекулярный вес	Литература
$\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)(\text{H}_2\text{O})_{10}$	9.679	18.17	12.18	557.36	[8]
$\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	10.68	19.11	11.28	413.24	[9]
$\text{Zn}_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)(\text{H}_2\text{O})_4$	9.78	19.70	11.76	452.92	[10]
$\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)(\text{H}_2\text{O})_6$	10.10	18.24	11.76	469.90	[11]
$\text{Fe}_4(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6$	10.33	15.92	11.21	1081.55	[12]
$\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)(\text{H}_2\text{O})_{14}$	9.76	14.54 или 21.81	13.06	620.188	

По результатам элементного анализа для полученного соединения можно записать химическую формулу  $\text{Co}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_{14}$ . Если результаты элементного анализа совпадают с результатами других методов анализа, то это значит, что данное соединение имеет ионную структуру.

**ИК-спектроскопический анализ**

ИК-спектр комплексного соединения представлен на рис.3.



**Рис. 3.** ИК-спектр комплексного соединения кобальта (II).

В ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения при 458 и 542  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к вибрационным или крутильным колебаниям кристаллизационных молекул воды [3, с.535].

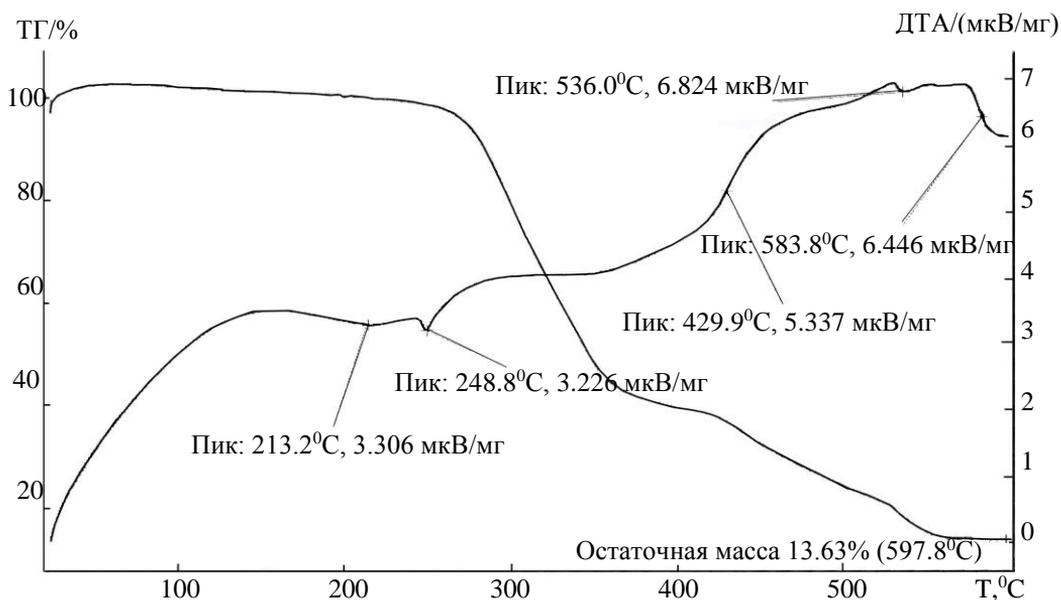
Кроме того в ИК-спектре также наблюдается широкая полоса поглощения при 3600–3200  $\text{см}^{-1}$  (асимметричные и симметричные) валентные колебания ОН-групп воды) и при 1663–1600  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания НОН), которые характерны для кристаллизационных молекул воды.

Полосы поглощения при 1582 ( $\nu_a$ ) и 1376  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_s$ ) относятся к карбоксильным группам кислотного аниона. Значения разности величины  $\Delta(\nu_a - \nu_s)$  составляет 206  $\text{см}^{-1}$ , что хорошо согласуется с подобными величинами ионных соединений [1, с.318].

Таким образом, результаты ИК-спектроскопического исследования показывают, что комплексное соединение имеет ионную структуру, то есть кобальт с пиромеллитовой кислотой образует гексааквакомплекс.

**Термографический анализ.** Термограмма комплексного соединения кобальта представлена на рис. 4. Разложение комплексного соединения начинается при 242 $^{\circ}\text{C}$  в температурном интервале 242–331 $^{\circ}\text{C}$  и сопровождается неглубоким, но четким эндотермическим эффектом с максимумом при 248 $^{\circ}\text{C}$  и соответствует удалению 14 молекул воды. Экспериментальное значение потери массы при этом составляет 40.9% (вычислено 40.61%).

После полного удаления молекул воды сразу начинается разложение безводного комплексного соединения и сгорание органики. Этот процесс сопровождается экзотермическим эффектом в широком температурном интервале (331–580<sup>0</sup>С) с максимумом при 530<sup>0</sup>С. При этом потеря массы составляет экспериментально 45.47% (вычислено 40.33%). В виде конечного продукта остается СоО. Масса конечного продукта экспериментально составляет 13.63% (вычислено 12.08%).



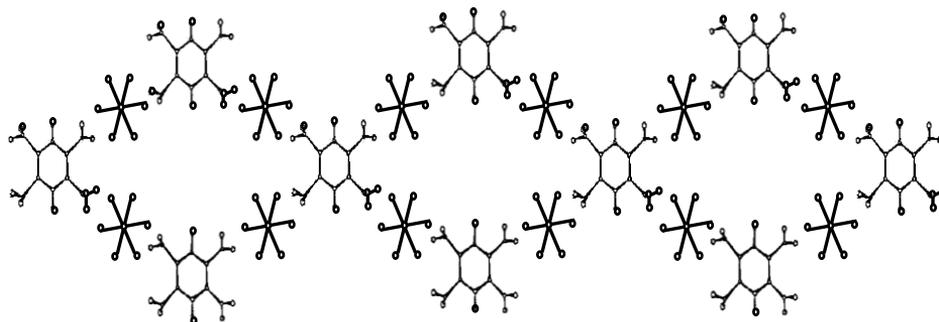
**Рис.4.** Термогравиграмма комплексного соединения кобальта (II).

Важно отметить, что до начала разложения комплексного соединения (242<sup>0</sup>С) в термограмме наблюдается широкий, нечеткий и неглубокий эндотермический эффект без изменения массы в температурном интервале 154–242<sup>0</sup>С с максимумом 213<sup>0</sup>С. Мы предполагаем, что на этом этапе процесса происходит перестройка кристаллической структуры комплексного соединения, точнее с повышением температуры ослабляется связь между металлом и кислородом молекулы воды и анион пиромеллитовой кислоты стремится к координации с центральным атомом. Слишком высокая температура не дает процессу дойти до конца и сразу начинается удаление воды. Также важно отметить, что температура начала удаления воды в этом комплексе выше, чем в предыдущих комплексах. Это еще раз доказывает, что структура данного комплекса резко отличается от структуры других комплексов из этой серии (табл.1).

Таким образом, результаты проведенных исследований подтверждают, что исследуемое комплексное соединение имеет ионную структуру, в котором во внутренней сфере находится гексаакваион  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ , а во внешней сфере- анион пиромеллитовой кислоты  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4^{4-}$  и две молекулы воды. Координационная сфера полностью занята кислородами шести молекул воды, то есть координационное число  $\text{Co}(\text{II})$ -шесть, а координационный полиэдр-октаэдр.

Разложение комплексного соединения при высокой температуре показывает, что все молекулы воды участвуют в образовании внутри и межслоевых водородных связей, в результате образуется 3D супрамолекула.

На рис.5 представлена предполагаемая схематическая структура одного слоя.



**Рис.5.** Предполагаемая схематическая структура одного слоя комплексного соединения кобальта(II)

### Экспериментальная часть

Элементный состав полученного соединения определяли методом газовой хроматографии на анализаторе CHN30E Carlo ERBA. Содержание металла рассчитывали из кривой потери массы по количеству оксида, полученного после нагревания на дериватографе до  $600^{\circ}\text{C}$ .

Рентгенофазовый анализ проводили на приборе Commander Sample ID (Coupled Two Thet/Theta) WL/1.54060, ИК-спектр снимали на приборе SPECORD- M80 в области  $400\text{-}4000\text{см}^{-1}$ .

Дериватограммы записывали на дериватографе NETZCH STA 449F3 STA449 F3A-0836-M (диапазон  $20/10.0(\text{к/мин})/600$ ).

**Синтез соединения.** Исходными веществами служили  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_4$  (пиромеллитовая кислота марки ВЕКTON 197376 Россия,)

кобальт хлористый (ГОСТ 4525-48) ,  $\text{NaHCO}_3$  квалификации ХЧ (ГОСТ 3759-75).

Синтез комплексного соединения проводился в два этапа. На первом этапе получается натриевая соль пиромеллитовой кислоты при стехиометрическом соотношении  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_4$ :  $\text{NaHCO}_3=1:4$ .

Для проведения синтеза брали 0,2541 г (0,001 моль) пиромеллитовой кислоты и к нему прибавили 100 мл дистиллированной воды, затем туда порциями добавили 0,336 г (0,004 моль) порошка гидрокарбоната натрия с нагреванием. После полного растворения кислоты к раствору прибавили (0,002 моль) кобальта хлористого и нагревали до кипения, после чего смесь охлаждали до комнатной температуры. Через трое суток из раствора обильно выпадали яркорозового цвета мелкие монокристаллы в форме параллелепипеда. Монокристаллы отфильтровывали и несколько раз промывали холодной дистиллированной водой, потом бензолом. Химическую формулу комплексного соединения установили на основании результатов рентгенофазового (РФА), элементного, термогравиметрического (ТГА) и ИК-спектроскопического анализов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971, 318 с.
2. Ганбаров Д.М., Усубалиев Б.Т., Томуева А.Ш. и др. Образование соединений включения комплексов кадмия, никеля и кобальта (II) с терефталевой кислотой со слоистой структурой // Вестник Азербайджанской Инженерной Академии, 2013, Т.5, №2, с.100-112
3. Накамато К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991, 535 с.
4. Томуева А. Ш., Усубалиев Б. Т., Ганбаров Д. М. Синтез и структурно-химические исследования клатратных соединений терефталатов меди (II) и кадмия (II) // Химия и химическая технология, 2012, Т.55, №2, с.43-47
5. Усубалиев Б.Т., Рамазанова Е.Е., Алиева Ф.Б. и др. Использование наноструктурных координационных соединений для снижения вязкостей тяжелых товарных нефтей при транспортировке // Проблемы сбора, подготовки транспорта нефти и нефтепродуктов. 2015, №3 (101), с.117-126
6. Усубалиев Б.Т., Томуева А.Ш., Ганбаров Д.М. и др. Клатратообразование бисфталата дигидроксомоноаквадикадмия (II) и гексагидроксотетраникеля (II) // Журнал общей химии, 2013, Т.83 (145), №7, с.1181-1186

7. Усубалиев Б.Т., Томуева А.Ш., Мунишева М.К. Алиева Ф.Б. и др. Изучение клатратообразования бистерефталата дигидроксодимеди (II) // Вестник Азербайджанской Инженерной Академии, 2014, Т.6, № 3, с.77-90
8. Усубалиев Б.Т., Шабанов А.Л., Томуева А.Ш., Алиева Ф.Б. и др. Синтез самосборкой невалентных соединений цинка (II) с 1,2 и 1,4-бензолдикарбоновыми кислотами // Журн. общей химии. 2014, Т.84, в. 7, с 1183-1189
9. Усубалиев Б.Т., Шнулин А.Н., Мамедов Х.С. Кристаллическая и молекулярная структура декагидратного комплекса меди с 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотой // Координационная химия, 1982, в.11, с.1532-1538
10. Usubaliyev B.T., Munshiyeva M.K., Aliyeva F.B. et all. Synthesis, physical and structure – chemical research of compounds of diaqua-1,2,4,5-benzoltetracarboxylate dicopper (II) // Bulletin of Environment, Pharmacology and life Sciences. India. 2016, v.5 (3) pp.12-17
11. Usubaliyev B.T., Munshiyeva M.K., Aliyeva F.B. Synthesis and structural Chemical Research of coordinating compounds of Tetraaqua – Bisbenzol – 1,2,4,5 Tetracarboxylate. Zinc (II) // Bulletin of Environment, Pharmacology and life Sciences. India, 2016 , v.5(4), pp.10-16
12. Usubaliyev B.T., Ramazanova E.E., Aliyeva F.B. et all. Application of coordination polymers to increase of reservoir oil recovery // Science and Applied Engineering Quarterly, 2015, № 6, pp.16-20
13. Usubaliyev B.T., Tagiyev D. B., Nurullayev V. Kh.et all. Synthesis and structural-chemical studies of hexaaquatribenzene-1,2,4,5-tetracarboxylate-iron (III) coordination compound // Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology. 2017, v.3 (2), pp.6-8
14. Usubaliyev B.T., Tagiyev D.B., Nurullayev V.Kh., Aliyeva F.B. etall. Structural and chemical research of coordination compounds of hexaaqua-bisbenzol 1,2,4,5-tetracarboxylate diiron (II) with a layered –porous structure // Journal of Nanomaterials and Molecular Nanotechnology, 2017, v.6, pp.1-5