

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Wanda BRZYSKA

**Budowa o-, m-, p-ftalanów niektórych pierwiastków
na podstawie widm IR**

Структура о-, m-, p-фталатов некоторых элементов на основе спектров IR

Structure of o-, m-, p-phthalates of some Elements on the Basis of their IR Spectra

W piśmiennictwie można spotkać szereg prac dotyczących preparatyki ftalanu amonu, sodu [1, 2], potasu [3, 4], rubidu, cezu, baru [2, 5], wapnia [2], miedzi [6, 7, 8, 9], magnezu [10], talu [11], bizmutu [12], żelaza [13] oraz niektórych lantanowców, jak ceru [14], itru [15] i lantanu [16]. Systematycznie przebane zostały warunki tworzenia się ftalanów La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd i Y, ich skład ilościowy oraz rozpuszczalności w wodzie, w 0,1n, 0,01n HCl i 1n roztworze NH_4Cl [17]. Wagina [18] podała warunki preparatyki ftalanów Y, Er i Yb, Jacymirski i Wasiliew [19] określili stałe trwałości dla kompleksów ftalanowych baru, wapnia i kobaltu, a Peacock i James [20] — dla ftalanów kadmu, kobaltu, miedzi i lantanu.

Sole kwasu izoftalowego są o wiele mniej znane. W piśmiennictwie znajdujemy wzmianki o właściwościach izoftalanów: potasu, amonu, sodu [21], wapnia i żelaza [13].

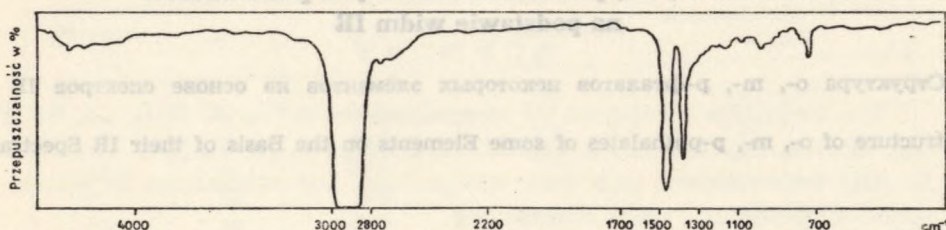
Bardzo mało znane są także sole kwasu tereftalowego. Przebadane zostały warunki preparatyki tereftalanów wapnia [2], strontu i baru [22] oraz ich rozpuszczalności w wodzie.

W poprzednich pracach [17, 23, 24, 25] zostały podane warunki tworzenia się o-, m-, p-ftalanów lantanowców lekkich, p-ftalanów większości lantanowców ciężkich i niektórych kationów jedno-, dwu- i trójwartościowych, ich skład ilościowy i rozpuszczalność w wodzie w temperaturze pokojowej.

Celem niniejszej pracy była próba wyjaśnienia charakteru wiązania, jakie występuje w powyższych kompleksach między pierwiastkiem metalicznym a tlenem grupy karboksylowej kwasu o-, m- i p-ftalowego. Dlatego też wybrano z przygotowanych preparatów sole niektórych lantanowców, a mianowicie o-, m- i p-ftalany Nd, Gd i Y oraz p-ftalany sodu, potasu, rtęci (I), miedzi (II), kobaltu, manganu (II), niklu, wapnia, strontu, baru, ołowiu i cynku oraz przebadano ich widma w podczerwieni.

Pomiary przeprowadzano na spektrofotometrze UR-20 w zakresie od 5000 do 500 cm^{-1} . Próbkę przygotowywano przez rozcieranie substancji stałej z nujolem i analizowano między płytkami solnymi.

Nujol wykazuje pasma absorpcji w zakresie od 3100 do 2800 cm^{-1} i od 1500 do 1300 cm^{-1} . Widmo nujolu podano na ryc. 1.



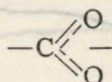
Ryc. 1. Widmo IR nujolu

W widmie związków aromatycznych najcharakterystyczniejsze są pasma w obszarze niskich częstotliwości, między 900 a 675 cm^{-1} . Są to silne pasma absorpcji, powstające w wyniku niepełskich drgań deformacyjnych pierścienia. Pasma płaskich drgań deformacyjnych pojawiają się w zakresie 1300 — 1000 cm^{-1} . Drgania walencyjne wiązań między atomami węgla w pierścieniu pochłaniają w zakresie 1600 — 1585 cm^{-1} oraz 1500 — 1400 cm^{-1} . Pasma w tym przypadku występują jako dublety, zależnie od rodzaju podstawnika. Aromatyczne pasma walencyjne C—H przypadają między 3100 — 3000 cm^{-1} . Słabe pasma kombinacyjne oraz wyższe harmoniczne pojawiają się w zakresie 2000 — 1650 cm^{-1} . Ze względu na ich małe natężenie pasma harmoniczne i kombinacyjne są najlepiej widoczne w warstwach grubych. Pasma absorpcji ukazują się często w widmach podstawionych benzenów ok. 710 — 675 cm^{-1} i jest związane z niepełskimi deformacyjnymi drganiami pierścienia.

Dimery kwasów karboksylowych wykazują szerokie pasmo drgań walencyjnych OH w obszarze 3300 — 2500 cm^{-1} . Monomery kwasów aromatycznych wykazują pasma walencyjne C=O ok. 1700 — 1650 cm^{-1} . Są to drgania grup COOH związane z odszczepieniem jonu wodorowego. W widmach kwasów karboksylowych dwa pasma wywołane drganiami walencyjnymi C—O i deformacyjnymi O—H powstają ok. 1300 — 1200 cm^{-1} .

oraz $1440\text{--}1395\text{ cm}^{-1}$. Oba pasma są spowodowane oddziaływaniem między drganiami deformacyjnymi C—O a płaskimi deformacyjnymi C—O—H. Ostatnie pasmo jest słabe. W widmach dimerów kwasów karboksylowych jedno z charakterystycznych pasm powstaje w wyniku niepłaskich drgań deformacyjnych związanej grupy O—H ok. 920 cm^{-1} . Jest charakterystycznie szerokie i ma średnie natężenie [26, 27].

Anion karboksylanowy ma dwa silne sprzężone wiązania węgiel—tlen, przy czym siła wiązania jest pośrednia między C=O i C—O.



Jon karboksylanowy powoduje powstanie dwu pasm antysymetrycznych drgań walencyjnych ok. $1650\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ i słabego pasma symetrycznych drgań walencyjnych ok. 1400 cm^{-1} .

Przy przeprowadzeniu kwasu w sól znika pasmo walencyjne ok. 1700 cm^{-1} , a pojawiają się pasma charakterystyczne dla absorpcji grupy karbonylowej.

Bezwodniki kwasowe dają dwa pasma walencyjne w obszarze karbonylowym, będące wynikiem drgań symetrycznych i antysymetrycznych C=O, oraz pasma absorpcji ok. $952\text{--}909\text{ cm}^{-1}$ i ok. $1299\text{--}1176\text{ cm}^{-1}$ dla bezwodników cyklicznych.

Wszystkie grupy OH wykazują pasma walencyjne ok. $955\text{--}890\text{ cm}^{-1}$; związane grupy OH ok. $3300\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ i wolne grupy OH ok. $3550\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ i drgania HOH ok. $1630\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$.

Związki o wiązaniu jonowym posiadają pasma charakterystyczne dla niesymetrycznych drgań COO^- i wykazują pochłanianie w zakresie $1650\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$. Brak pasm absorpcji w zakresie $3550\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OH}) i $1630\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{H}_2\text{O}}$) wskazuje na to, że w cząsteczce związku nie ma cząsteczek wody.

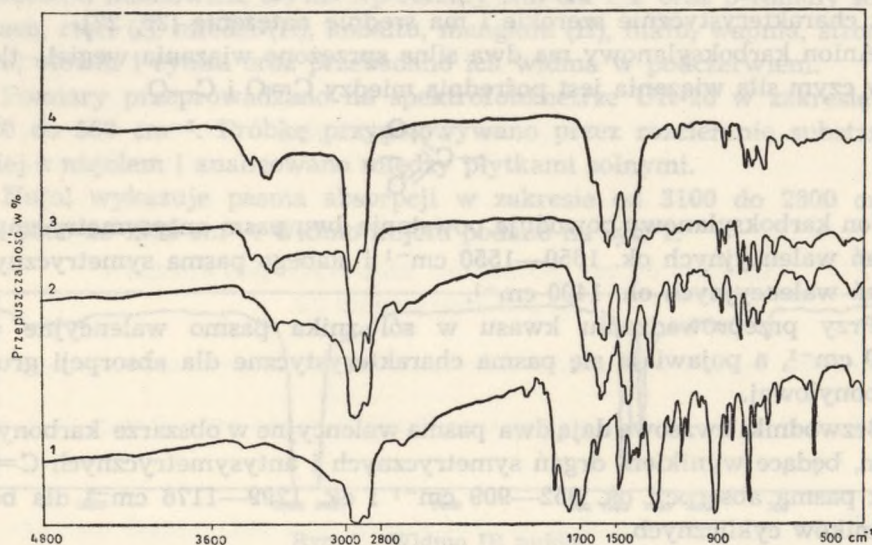
Na ryc. 2 przedstawiono widmo bezwodnika ftalowego. Występują tu pasma absorpcji charakterystyczne dla drgań symetrycznych i antysymetrycznych grupy C=O ok. 1780 cm^{-1} i 1860 cm^{-1} , drgań walencyjnych ok. 1270 cm^{-1} i ok. 920 cm^{-1} .

Ponadto przedstawiono widma absorpcyjne o-ftalanów neodymu, gadolinu i itru (ryc. 2). Następuje tu zanik charakterystycznych pasm absorpcji dla bezwodnika kwasowego i pojawienie się pasm charakterystycznych dla grupy COO^- ok. 1580 cm^{-1} .

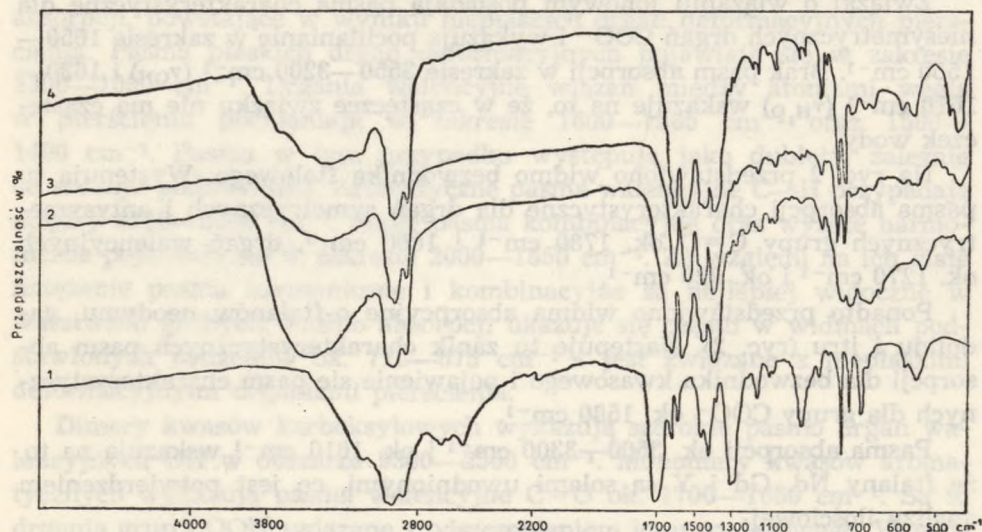
Pasma absorpcji ok. $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ i ok. 1610 cm^{-1} wskazują na to, że ftalany Nd, Gd i Y są solami uwodnionymi, co jest potwierdzeniem analizy ilościowej.

Celem porównania podano widma kwasu izoftalowego i izoftalanów Nd, Gd i Y (ryc. 3). Zanik pasm absorpcji ok. 1700 cm^{-1} i pojawienie się

pasma absorpcji ok. 1580 cm^{-1} świadczy o tworzeniu się związków o charakterze soli. Szerokie pasmo absorpcji ok. $3550\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ i ok. 1610 cm^{-1} potwierdza istnienie wody krystalizacyjnej w badanych związkach.



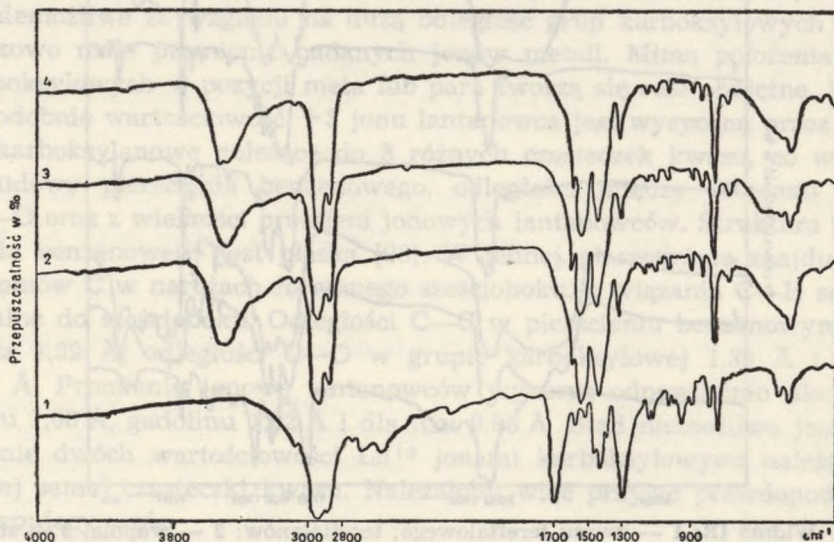
Ryc. 2. Widma IR: 1 — bezwodnika ftalowego; ftalanów: 2 — neodymu, 3 — gadolinu, 4 — itru



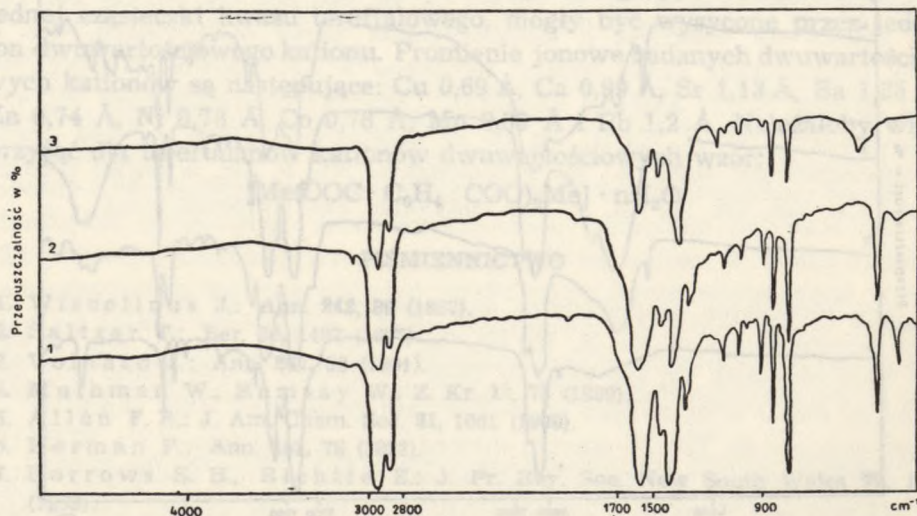
Ryc. 3. Widma IR: 1 — kwasu izoftalowego; izoftalanów: 2 — neodymu, 3 — gadolinu, 4 — itru

Widmo kwasu tereftalowego oraz tereftalanów Nd, Gd i Y (ryc. 4) wskazuje, że otrzymane związki mają charakter uwodnionych soli.

Widma tereftalanów: Na, K, Hg (I), Ca, Sr, Ba, Pb, Zn, Cu, Co, Ni i Mn (ryc. 5, 6, 7), posiadają charakterystyczne dla grupy COO^- pasma absorpcji ok. $1580\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$. Tereftalany Ca, Sr, Zn, Cu, Ni i Mn są hydratami, co potwierdzają charakterystyczne pasma absorpcji. Tereftalany na-



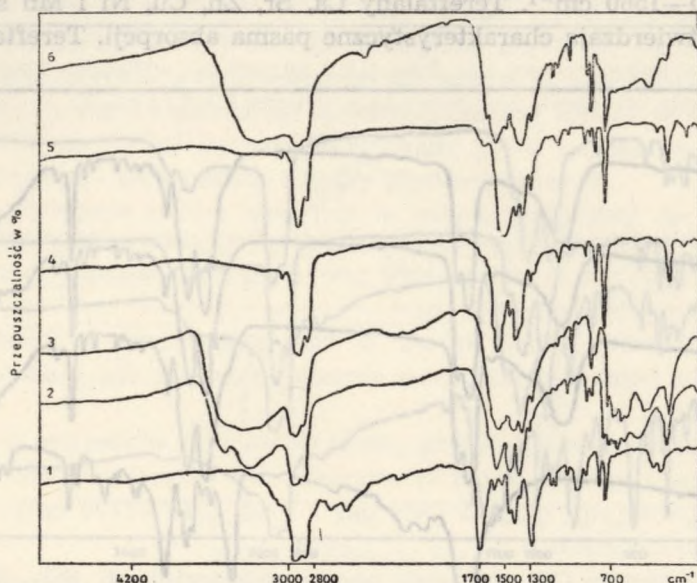
Ryc. 4. Widma IR: 1 — kwasu tereftalowego; tereftalanów: 2 — neodymu, 3 — gadolinu, 4 — itru



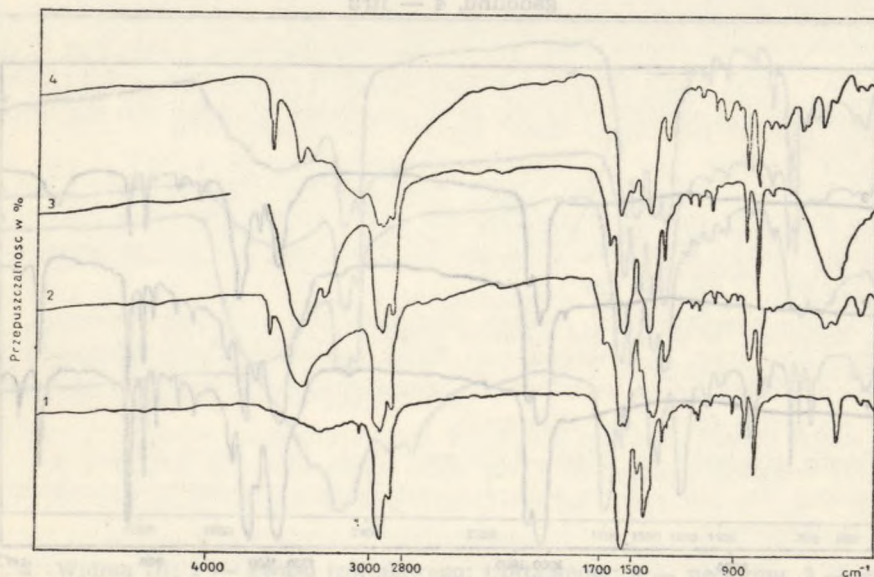
Ryc. 5. Widma IR tereftalanów: 1 — sodu, 2 — potasu, 3 — rtęci (I)

tomiast Na, K, Hg (I), Ba i Pb są solami bezwodnymi. Nie wykazują pasm absorpcji ok. $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ i ok. 1610 cm^{-1} .

Na tej podstawie można stwierdzić, że w o-, m- i p-ftalanach lantanowców oraz w tereftalanach innych kationów jedno- i dwuwartościowych



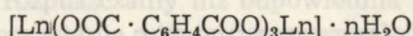
Ryc. 6. Widma IR: 1 — kwasu tereftalowego; tereftalanów: 2 — wapnia, 3 — strontu, 4 — baru, 5 — ołowiu, 6 — cynku



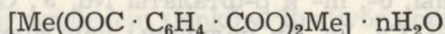
Ryc. 7. Widma IR terftalanów: 1 — miedzi, 2 — kobaltu, 3 — manganu, 4 — niklu

występuje wiązanie jonowe między metalem a tlenem grupy karboksylowej oraz, że większość soli to hydraty, z wyjątkiem nielicznych, między innymi przebadanych tereftalanów Na, K, Hg (I), Ba i Pb.

Otrzymane sole są obojętne. Oba wodory grup karboksylowych, bez względu na położenie grup w pozycji orto, meta lub para, są podstawione metalem. W położeniu orto obie wartościowości grup COO^- mogą być wysycane przez ten sam jon metalu. Ale w położeniu meta lub para jest to niemożliwe ze względu na dużą odległość grup karboksylowych i stosunkowo małe promienie badanych jonów metali. Mimo położenia grup karboksylowych w pozycji meta lub para tworzą się sole obojętne. Prawdopodobnie wartościowość $+3$ jonu lantanowca jest wysycana przez aniony karboksylanowe należące do 3 różnych cząsteczek kwasu, co wynika z budowy pierścienia benzenowego, odległości między atomami C—C i C—O oraz z wielkości promieni jonowych lantanowców. Struktura pierścienia benzenowego jest płaska [28]. W jednej płaszczyźnie znajduje się 6 atomów C w narożach foremnego sześcioboku, a wiązania C—H są diagonalne do sześcioboku. Odległości C—C w pierścieniu benzenowym wynoszą 1,39 Å, odległości C—O w grupie karboksylowej 1,39 Å i C=O 1,21 Å. Promienie jonowe lantanowców wynoszą odpowiednio dla: neodymu 1,08 Å, gadolinu 1,02 Å i dla itru 0,93 Å. Stąd niemożliwe jest wysycenie dwóch wartościowości Ln^{+3} jonami karboksylowymi należącymi do tej samej cząsteczki kwasu. Należałoby więc przyjąć prawdopodobnie następujący wzór:



To samo można powiedzieć o tereftalanach metali dwuwartościowych, których promienie jonowe są zbyt małe, by obie grupy COO^- , należące do jednej cząsteczki kwasu tereftalowego, mogły być wysycane przez jeden jon dwuwartościowego kationu. Promienie jonowe badanych dwuwartościowych kationów są następujące: Cu 0,69 Å, Ca 0,99 Å, Sr 1,13 Å, Ba 1,35 Å, Zn 0,74 Å, Ni 0,78 Å, Co 0,78 Å, Mn 0,80 Å i Pb 1,2 Å. Należałoby więc przyjąć dla tereftalanów kationów dwuwartościowych wzór:



PIŚMIENNICTWO

1. Wiscelinus J.: Ann. **242**, 89 (1887).
2. Saltzer T.: Ber. **30**, 1497 (1897).
3. Volhard J.: Ann. **267**, 53 (1891).
4. Muthman W., Ramsay W.: Z. Kr. **17**, 73 (1889).
5. Allan F. B.: J. Am. Chem. Soc. **31**, 1061 (1909).
6. Herman F.: Ann. **151**, 78 (1852).
7. Borrowes S. H., Richtie E.: J. Pr. Roy. Soc. New South Wales **72**, 175 (1939).
8. Rayley H. L.: J. Chem. Soc. 1307 (1929).

9. Pole H. G.: J. Chem. Soc. 1378 (1929).
10. Smith S. B., Ely E. C.: J. Am. Chem. Soc. **60**, 2909 (1938).
11. Smith D. B.: Chem. and Ind. **14**, 244 (1953).
12. Vanino L., Hartel E. B.: J. Pr. **74**, 149 (1858).
13. Weinland R., Paschen F.: Z. anorg. Chem. **92**, 9 (1915).
14. Rimbach E., Killian H. F. C.: Ann. **368**, 116 (1909).
15. Tanatar S., Woljanski I.: Z. **42**, 589 (1910); C. Z. II, 1361 (1910).
16. Bogdan E.: Ann. stiint Univ. Jasi sec. chem. **1**, 6, 967 (1960).
17. Brzyska W.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **24/25**, 139 (1969/1970).
18. Вагина Н. С.: Ж. неорг. хим., **11**, 1618 (1966).
19. Яцимирски К. В., Васильев В. П.: Константы нестойкости комплексных соединений, Москва 1959.
20. Peacock J. M., James C.: J. Chem. Soc. 2233 (1951).
21. Lorentz R., Scheuerman A.: Z. anorg. Chem. **117**, 129 (1921).
22. Hell C., Rockenbach T.: Ber. **22**, 508 (1889).
23. Brzyska W.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **24/25**, 131 (1969/1970).
24. Brzyska W.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **24/25**, 121 (1969/1970).
25. Brzyska W.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **26/27**, 105 (1971/1972).
26. Silverstein R. M., Bassler G. C.: Spektroskopowe metody identyfikacji związków nieorganicznych. PWN, Warszawa 1969.
27. Cross A. D., Jones Allan R.: An Introduction to Practical Infra-Red Spectroscopy. Butterworths, London 1969.
28. Amiel J.: Cours de Chimie. vol. 1, Dunod, Paris 1969.

РЕЗЮМЕ

Приготовили фталаты, изофталаты и терефталаты Nd, Gd, Y, а также терефталаты Na, K, Hg (I), Ca, Sr, Ba, Mn, Cu, Ni, Co, Zn, Pb. На основе их спектров в инфракрасной части обнаружено, что в этих соединениях связь между металлом и кислородом карбоксильной группы носит ионный характер. Спектры подтверждают то, что терефталаты Na, K, Hg (I), Ba Pb не содержат в своем составе кристаллизационной воды; о-, m- и p-фталаты Nd, Y, Gd, а также p-фталаты Cu, Mn, Co, Ni, Ca, Sr, Zn получены как гидраты соли.

SUMMARY

The phthalates, isophthalates and terephthalates of Nd, Gd and Y, and terephthalates of Na, K, Hg (I), Ca, Sr, Ba, Mn, Cu, Ni, Zn, Co and Pb were obtained. On the basis of their IR-spectra it was found that the bond of metal with oxygen of carboxylate group had ionic character in those compounds. The IR-spectra showed that p-phthalates of Na, K, Hg (I), Ba and Pb did not contain crystallization water; o-, m-, and p-phthalates of Nd, Gd and Y, as well as p-phthalates of Cu, Mn, Co, Ni, Ca, Sr and Zn were obtained as hydrated salts.