

ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ, РАССЕЯННЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ TECHNOLOGY OF RARE, SCATTERED AND RADIOACTIVE ELEMENTS

Научная статья

УДК 541.49; 546.562; 546.732; 546.742

DOI: 10.26730/1999-4125-2025-1-54-60

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА АДИПИНАТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Черкасова Татьяна Григорьевна¹
Егоров Анатолий Игоревич²

¹Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева

²ООО «Химпром»

* для корреспонденции: ctg.htnv@kuzstu.ru



Информация о статье

Поступила:

22 ноября 2024 г.

Одобрена после
рецензирования:

22 января 2025 г.

Принята к публикации:

30 января 2025 г.

Опубликована:

05 марта 2025 г.

Ключевые слова:

адипиновая кислота,
комплексные соединения,
переходные металлы, РСА,
ИК-спектроскопия.

Аннотация.

Адипионатные полимерные комплексы $[M(A \cdot (H_2O)_4)]_n$ ($M = Co^{2+}$ (I) и Ni^{2+} (II), $A =$ адипионат-дианион, $(C_6H_8O_4)^{2-}$) и $[Cu(A) \cdot 2H_2O]_n$ (III) синтезированы растворением карбонатов переходных металлов в водном растворе адипиновой кислоты в стехиометрических соотношениях. Соединения охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа на монокристалле и инфракрасной спектроскопией с Фурье-преобразованием. Кристаллические данные для соединений следующие: I) моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c(14)$, $a = 4,79(2) \text{ \AA}$, $b = 9,78(4) \text{ \AA}$, $c = 11,70(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 99,00(10)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$; II) моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c(14)$, $a = 4,75(2) \text{ \AA}$, $b = 9,71(5) \text{ \AA}$, $c = 11,67(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 90,01(10)^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$; III) триклинная сингония, пространственная группа $P\bar{1}(2)$, $a = 3,80(4) \text{ \AA}$, $b = 4,93(5) \text{ \AA}$, $c = 11,31(12) \text{ \AA}$, $\alpha = 85,29(3)^\circ$, $\beta = 87,55(3)^\circ$, $\gamma = 83,32(3)^\circ$. Исследования с помощью инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием определили наличие во всех соединениях кристаллизационной воды. Комплексы I и II представляют собой удлиненные линейные полимеры; звенья $Co(H_2O)_4$ и $Ni(H_2O)_4$ связаны карбоксильной группой, с любого конца расширенной депротонированной адипиновой кислоты. Атом меди в комплексе III координирован в октаэдрической геометрии с карбоксилатом и молекулой воды. Определены количественные значения растворимости комплексов в воде и качественно установлена химическая устойчивость соединений в некоторых органических растворителях, кислотах и щелочах.

Для цитирования: Черкасова Т.Г., Егоров А.И. Синтез и структура адипионатных полимерных комплексов с переходными металлами // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2025. № 1 (167). С. 54-60. DOI: 10.26730/1999-4125-2025-1-54-60, EDN: IYNLPO

Введение

Адипионатные полимерные комплексы с металлами образуются в результате взаимодействия адипинового дианиона $(C_6H_8O_4)^{2-}$ и металла, который выступает в роли катиона. Их используют в катализе, магнетизме,

люминесценции, ионном обмене, адсорбции и методах разделения [1-4].

Проведены обширные исследования кристаллизации и свойств дикарбоксилатов металлов, таких как тартраты и сукцинаты [5-8]. Однако исследования получения и свойств металлических адипиноватов встречаются в

литературе крайне редко. В работах [9-11] описаны синтезы адипинатных полимерных комплексов с Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} . Эти соединения получены в гидротермальных условиях. Для характеристики комплексов выполнены спектральные, магнитные и термические исследования.

В последние годы активно исследуются биядерные комплексы металлов с участием адипинатов. Адипинаты являются эффективным связующим лигандом. Много авторов описывают синтез комплексов адипинатов с амминами, в частности с 3-аминопиридином (3-apy) [12], 4,4'-дипиридилдисульфидом (Dpds) [13], 3-пиридиллизоникотинамидом (3-pina) [14], 2,2'-дипиридиламином (2,2'-dpa) [15], 2,2'-бипиридиллом (2,2'-bipy) [16], 3-фенил-5-(пиридин-3-ил)-1,2,4-триазол (3-Hppt) [17] и имидазолом [18]. Адипинатный дианион может быть концевым или мостиковым. Мостиковый адипинатный лиганд может связывать два, три,

четыре, пять или шесть атомов металла [19].

Цель данной работы заключается в синтезе адипинатных комплексных соединений Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} и изучении их структур методами РСА и ИК-спектроскопии.

Методика проведения эксперимента

Для приготовления растворов использованы карбонат кобальта(II) (CoCO_3), декагидрат карбоната натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), дигидрокарбонат меди(II) ($(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$), гексагидрат хлорида никеля(II) ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) марок «х. ч.» и кристаллы адипиновой кислоты, выделенной из водно-кислого стока производства капролактама [20, 21].

Синтез комплексов I-III осуществлен следующим образом. Карбонаты Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} добавляли при постоянном перемешивании в водный раствор адипиновой кислоты до полного растворения. Полученные растворы оставляли при комнатной температуре. В течение нескольких дней образовались кристаллы. Их

Таблица 1. Кристаллографические данные комплексных соединений

Table 1. Crystallographic data of complex compounds

Параметр	Комплекс		
	$\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4)$	$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4)$	$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2)$
Брутто-формула	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{CoO}_8$	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NiO}_8$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{CuO}_6$
Молекулярная масса	275,1196	274,8798	243,7019
Сингония	моноклинная	моноклинная	триклинная
Пространственная группа	$P 2_1/c(14)$	$P 2_1/c(14)$	$P \bar{1}(2)$
Параметры ячейки,	$a = 4,7867(2) \text{ \AA}$	$a = 4,7516(2) \text{ \AA}$	$a = 3,7994(4) \text{ \AA}$
	$b = 9,7801(4) \text{ \AA}$	$b = 9,7143(5) \text{ \AA}$	$b = 4,9310(5) \text{ \AA}$
	$c = 11,7042(5) \text{ \AA}$	$c = 11,6678(6) \text{ \AA}$	$c = 11,3112(12) \text{ \AA}$
	$\alpha = 90,00^\circ$	$\alpha = 90,00^\circ$	$\alpha = 85,239(3)^\circ$
	$\beta = 98,9980(10)^\circ$	$\beta = 99,0080(10)^\circ$	$\beta = 87,552(3)^\circ$
	$\gamma = 90,00^\circ$	$\gamma = 90,00^\circ$	$\gamma = 83,318(3)^\circ$
Объем, \AA^3	541,182	531,925	209,631
$\rho_{\text{выч.}}, \text{ г/см}^3$	1,6798	1,6854	1,8617
Z, Z'	2; 0	2; 0	1; 0
R-фактор	1,75	1,63	2,59

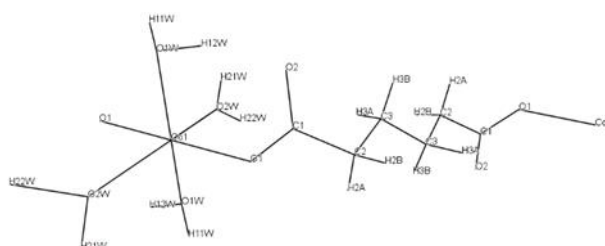


Рис. 1. Структура и нумерация атомов в структуре $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4)$
Fig. 1. The structure and numbering of atoms in the structure $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4)$

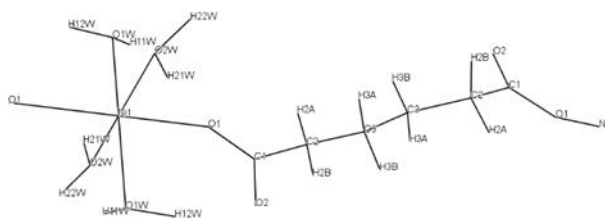


Рис. 2. Структура и нумерация атомов в структуре $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4)$
Fig. 2. The structure and numbering of atoms in the structure $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4)$

промывали этиловым спиртом и отфильтровывали.

ИК-спектры комплексов снимали на ИК-Фурье-спектрометре Cary 630 FTIR фирмы Agilent в интервале $4000-650\text{ см}^{-1}$ в матрице KBr. Основные частоты полос поглощения соединений (ν , см^{-1}): **1**): 3532 (сл.), 3046 (ср.), 2957 (ср.), 1517 (с.), 1466 (ср.), 1439 (ср.), 1411 (с.), 1338 (ср.), 1299 (ср.), 1226 (ср.), 1143 (ср.), 875 (ср.), 780 (ср.), 707 (ср.); **2**): 3504 (сл.), 3085 (ср.), 2962 (ср.), 1690 (сл.), 1511 (с.), 1439 (ср.), 1411 (с.), 1338 (ср.), 1299 (ср.), 1226 (ср.), 1143 (ср.), 984 (ср.), 908 (ср.), 780 (ср.), 707 (ср.); **3**): 3100 (сл.), 2951 (ср.), 2884 (ср.), 2348 (сл.), 2114 (сл.), 2008 (сл.), 1874 (сл.), 1695 (ср.), 1578 (с.), 1466 (ср.), 1427 (с.), 1405 (с.), 1321 (с.), 1215 (ср.), 1048 (ср.), 931 (ср.), 858 (ср.), 763 (ср.), 741 (с.), 713 (с.).

Кристаллические структуры веществ исследованы методом РСА монокристаллов. Анализ выполнен на автоматическом

четырёхкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8Apeh, оснащённом двухкоординатным CCD детектором, при температуре 100-150K с использованием молибденового излучения и графитового монохроматора. Данные экспериментов и уточнения приведены в Таблице 1.

Результаты и их обсуждение

Полученные соединения устойчивы на воздухе. Они имеют следующую растворимость в воде (моль/дм³, $20,0\pm 0,5^\circ\text{C}$): 0,06781 (**1**), 0,02548 (**2**), 0,01261 (**3**). Соединения не растворяются в этиловом спирте, ДМФА, ДМСО, ацетоне, толуоле. Они разлагаются в концентрированных растворах соляной, азотной и серной кислот. Соединения **1**, **3** разлагаются в 30% растворе гидроксида натрия, а соединение **2** не разлагается.

На ИК-спектрах обнаружены широкие полосы с пиками в 3535, 3504 и 3100 см^{-1} , соответственно, обусловленные $\nu(\text{OH})$ молекул

Таблица 2. Длины связей и величины валентных углов в соединениях
Table 2. Bond lengths and bond angles in compounds

Co(C ₆ H ₈ O ₄ •(H ₂ O) ₄)			
Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Co1–O2W	2,0880	O2–C1	1,2530(2)
Co1–O1	2,0899	C1–C2	1,5160(2)
Co1–O1W	2,1058	C3–C2	1,5320(2)
O1–C1	1,2780(2)	C3–C3	1,5290(2)
Валентный угол	Величина, °	Валентный угол	Величина, °
O2W–Co1–O1	88,51	O1W–Co1–O1W	180,00
O2W–Co1–O1W	90,85	Co1–O1–C1	130,14
O2W–Co1–O2W	180,00	O1–C1–O2	123,50(1)
O2W–Co1–O1W	89,15	O1–C1–C2	117,10(1)
O2W–Co1–O1	91,49	O2–C1–C2	119,50(1)
O1–Co1–O1W	89,32	C3–C2–C1	112,10(1)
O1–Co1–O1	180,00	C2–C3–C3	111,30(1)
Ni(C ₆ H ₈ O ₄ •(H ₂ O) ₄)			
Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Ni1–O2W	2,0686	O2–C1	1,2550(1)
Ni1–O1	2,0597	C1–C2	1,5160(2)
Ni1–O1W	2,0522	C3–C2	1,5340(2)
O1–C1	1,2760(1)	C3–C3	1,5270(1)
Валентный угол	Величина, °	Валентный угол	Величина, °
O2W–Ni1–O1	88,63	O1W–Ni1–O1W	180,00
O2W–Ni1–O1W	91,62	Ni1–O1–C1	130,36
O2W–Ni1–O2W	180,00	O1–C1–O2	123,60(1)
O2W–Ni1–O1W	88,38	O1–C1–C2	117,01(9)
O2W–Ni1–O1	91,37	O2–C1–C2	119,37(9)
O1–Ni1–O1W	89,15	C3–C2–C1	111,99(9)
O1–Ni1–O1	180,00	C2–C3–C3	111,34(9)
Cu(C ₆ H ₈ O ₄ •(H ₂ O) ₂)			
Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Cu1–O1	1,9360	O2–C1	1,2410(2)
Cu1–O1W	1,9740	C1–C2	1,5130(3)
Cu1–O1W	2,7550	C2–C3	1,5270(3)
O1–C1	1,2950(3)	C3–C3	1,5270(3)
Валентный угол	Величина, °	Валентный угол	Величина, °
O1–Cu1–O1W	89,24	O1W–Cu1–O1W	74,29
O1–Cu1–O1W	90,76	Cu1–O1–C1	120,40
O1–Cu1–O1	180,00	O1–C1–O2	123,50(2)
O1–Cu1–O1W	85,82	O1–C1–C2	115,60(2)
O1–Cu1–O1W	94,18	O2–C1–C2	120,80(2)
O1W–Cu1–O1W	180,00	C1–C2–C3	114,00(2)
O1–Cu1–O1W	105,71	C2–C3–C3	111,80(2)

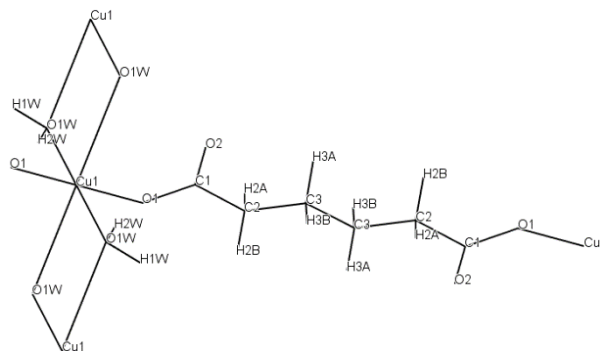


Рис. 3. Структура и нумерация атомов в структуре $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2)$
 Fig. 3. The structure and numbering of atoms in the structure $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2)$

воды. Полосы поглощения при 3046, 2957 (1), 3085, 2962 (2) и 2951, 2884 cm^{-1} (3) можно отнести к асимметричным и симметричным валентным колебаниям С-Н групп CH_2 . Полосы поглощения асимметричных и симметричных валентных колебаний группы COO^- наблюдаются при 1517, 1411 (1), 1511, 1411 (2) и 1578, 1405 cm^{-1} (3) [22].

Повторяющиеся звенья линейных полимеров $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4\text{-C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{-M}(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ ($\text{M} = \text{Co}$ (1) и Ni (2)) показаны на Рис. 1, 2.

Основные длины связей и валентные углы приведены в Таблице 2. Как видно из Рис. 1, 2, последовательные звенья $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4$ связаны монодентатными карбоксилатными группами на обоих концах полностью вытянутой алифатической цепи адипиновой кислоты. Координационная геометрия металлов является слегка искаженной октаэдрической; четыре молекулы воды и два транс-карбоксилатных атома кислорода (O1) из разных кислот завершают гекса-координацию. Расстояния М-О очень похожи: М-О1W = 2,1058 и 2,0522 Å, М-О2W = 2,0880 и 2,0686 Å и М-О1 = 2,0899 и 2,0597 Å соответственно. Небольшую разницу в расстоянии М-О координированных молекул воды (~ 0,02 Å) можно объяснить на основе сильных Н-связей.

В кристаллической структуре III (Рис. 3) каждый атом Cu в плоскости квадрата координирован четырьмя атомами О от двух бис-монодентатных адипатных лигандов и двух молекул воды с образованием транс-конфигурации с $\text{Cu-O1W} = 1,9740$ Å и $\text{Cu-O1} = 1,9360$ Å (Таблица 2). Атом Cu точно расположен в плоскости квадратов, определяемой четырьмя координирующими атомами О. Через атомы карбоксила О на обоих концах адипинатные лиганды соединяют атомы Cu с образованием одномерной цепи, которые распространяются параллельно и удерживаются вместе за счет межцепочечных Н-связей между водой и карбоксильными атомами О.

Выводы

При взаимодействии адипиновой кислоты с карбонатами кобальта(II), никеля(II) и меди(II)

синтезированы адипинатные полимерные комплексы. Изучена их структура методами РСА и ИК-спектроскопии, а также проведены количественные и качественные исследования растворимости.

Авторы выражают глубокую благодарность к.х.н. Куратьевой Н. В. и к.х.н. Первухиной Н. В. за интерес к работе и помощь в проведении РСА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kathalikkattil A. C., Subramanian P. S., Eringathodi S. Structural Investigation of Metal-Organic Cu(II) Coordination Frameworks Constructed from N-donor and α, ω -Dicarboxylate Ligands by One Pot Synthesis: Zigzag Strands, Layered Networks and Its Interaction with Lattice Water Molecules // J. Chem. Crystallogr. 2010. V. 40. Pp. 1087–1093. DOI: 10.1007/s10870-010-9800-0.
- Saines P. J., Jain P., Cheetham A. K. Evolution of the structures and magnetic properties of the manganese dicarboxylates, $\text{Mn}_2(\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2)(\text{OH})_2$ and $\text{Mn}_4(\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2)_3(\text{OH})_2$ // Chem. Science. 2011. № 2. Pp. 1929–1939. DOI: 10.1039/c1sc00253h.
- Xu J. Q., Zheng Y. Q., Xu W. Synthesis, Crystal Structures, and Properties of Copper(II) Dicarboxylate Complexes with [Bis(2-Pyridylcarbonyl)amido] // Rus. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 1. Pp. 63–72. DOI: 10.1134/S1070328417010092.
- Tan X.-F., Zhou J., Zou H.-H., Xiao H.-P., Tang Q., Jiang T., Zhang X. Synthesis, Crystal Structures and Properties of a Series of Lanthanide Adipates $[\text{Ln}_2(\text{ad})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\text{Ln} = \text{Y}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) // J. Clust. Sci. 2016. V. 27. Pp. 2025–2033. DOI: 10.1007/s10876-016-1066-z.
- Malecka B., Łącz A. Thermal decomposition of cadmium succinate dihydrate // J. Therm. Anal. Calorim. 2007. V. 88. Pp. 295–299. DOI: 10.1007/s10973-006-8220-z.
- Want B., Ahmad F., Kotru P. N. Dielectric and thermal characteristics of gel grown single crystals of ytterbium tartrate trihydrate // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. Pp. 9324–9330. DOI: 10.1007/s10853-007-1907-0.
- Quasim I., Firdous A., Want B., Khosa S. K., Kotru P. N. Micromechanical and thermal behaviour of gel grown pure- and sodium-modified copper tartrate

crystals // J. Phys. Chem. Solids. 2010. V. 71. Pp. 1501–1512. DOI: 10.1016/j.jpcs.2010.07.010.

8. Binitha M. P., Pradyumnan P. P. Structural, thermal and electrical characterization on gel grown copper succinate dihydrate single crystals // Phys. Scr. 2013. V. 87. P. 065603. DOI: 10.1088/0031-8949/87/06/065603.

9. Jumanath E. C., Pradyumnan P. P. Structural, spectroscopic and thermal property studies of cobalt adipate tetrahydrate single crystals // J. Cryst. Growth. 2017. V. 479. Pp. 83–88. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2017.09.025.

10. Mesbah A., Carton A., Aranda L., Mazet T., Porcher F., Francois M. Ab-initio crystal structure of hydroxy adipate of nickel and hydroxy subarate of nickel and cobalt from synchrotron powder diffraction and magnetic properties // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. Pp. 3229–3235. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.06.059.

11. Allan J. R., Carson B. R., Gerrard D. L., Birnie J. Thermal, spectral and magnetic studies of some first-row transition metal complexes of adipic acid // Thermochimica Acta. 1990. V. 161. № 1. Pp. 105–109.

12. Lah N., Clérac R. Cu (II) coordination polymers incorporating 3-aminopyridine and flexible aliphatic dicarboxylate ligands: Synthesis, structure and magnetic properties. Polyhedron. 2009. V. 28. Pp. 2466–2472. DOI: 10.1016/j.poly.2009.04.047.

13. Zhu H.-L., Yao F.-Y., Zheng Y.-Q. Synthesis and Crystal Structures of Two New Zn(II) Coordination Polymers with 4,4'-Dipyridyl Disulfide and Dicarboxylate Acid. Rus // J. Coordin. Chem. 2012. Vol. 38. № 7. Pp. 450–455. DOI: 10.1134/S1070328412060127.

14. Pochodylo A. L., Wilson J. A., Uebler J. W., Qiblawi S. H., LaDuca R. L. Influence of geometric isomerism within dipyridylamide coligands on topology of copper adipate coordination polymers, including a new simple self-penetrated network // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 423. Pp. 298–306. DOI: 10.1016/j.ica.2014.08.009.

15. Setifi Z., Setifi F., Ghazzali M., El-Ghozzi M., Avignat D., Perez O., Reedijk J. Adipate as a tetradentate bridging ligand: Synthesis, structure and properties of Cu(II) and Ni(II) compounds with 2,2'-dipyridylamine as a terminal co-ligand // Polyhedron. 2014. V. 75. Pp. 68–72. DOI: 10.1016/j.poly.2014.03.014.

16. Wu Q., Xing N., Liu X., Xu L., Ma X., Yan Z., Xing Y. Two novel Cu(II) complexes: Synthesis, structure and application in C-H bond activation // Polyhedron. 2015. V. 87. Pp. 390–397. DOI: 10.1016/j.poly.2014.12.003.

17. Liu X., Ma X., Cen P., An F., Wang Z., Song W., Zhang Y.-Q. One-dimensional cobalt(II) coordination polymer featuring single-ion-magnet-type field-induced slow magnetic relaxation // New J. Chem. 2018. V. 42. Pp. 9612–9619. DOI: 10.1039/c8nj01236a.

18. Suresh E. Crystal Structure of Tetrakis Imidazole Copper(II) Diadipate Complex // J. Chem. Crystallogr. 2009. V. 39. Pp. 104–107. DOI: 10.1007/s10870-008-9432-9.

19. Cechova D., Svoboda I., Jomova K., Ruzickova Z., Valko M., Moncol J. Synthesis, crystal structures and properties of coordination polymers from copper(II) adipate // Transition Met. Chem. 2015. V. 40. Pp. 857–868. DOI: 10.1007/s11243-015-9982-6.

20. Сивачев Е. Л., Егоров А. И. Использование стоков производства капролактама // Сб. тр. II Всерос. молод. науч.-практ. конф. «Экологические проблемы промышленно развитых и ресурсодобывающих регионов: пути решения». Кемерово : КузГТУ, 2017. С. 343.1–343.4.

21. Егоров А. И. Использование водно-кислого стока производства капролактама // Сб. тр. X Всерос. науч.-практ. конф. мол. ученых с междунар. участием «Россия молодая». Кемерово : КузГТУ, 2018. С. 53404.1–53404.4.

22. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М. : Мир, 1991. 536 с.

© 2025 Авторы. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Об авторах:

Черкасова Татьяна Григорьевна – научный руководитель ИХНТ КузГТУ, д.х.н., профессор каф. ХТНВиН КузГТУ, ORCID (0000-0002-5337-1337), e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Егоров Анатолий Игоревич – соискатель КузГТУ, инженер ООО «Химпром», e-mail: egorov_tol@mail.ru

Заявленный вклад авторов:

Черкасова Татьяна Григорьевна – постановка исследовательской задачи, научный менеджмент, концептуализация исследования, выводы, написание текста.

Егоров Анатолий Игоревич – научный менеджмент, обзор соответствующей литературы, концептуализация исследования, сбор и анализ данных, написание текста.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Original article

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF ADIPINATE POLYMER COMPLEXES WITH TRANSITION METALS

Tatiana G. Cherkasova¹
Anatoly I. Egorov²¹T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University²LLC Khimprom

* for correspondence: ctg.htnv@kuzstu.ru



Article info

Received:

22 November 2024

Accepted for publication:

22 January 2025

Accepted:

30 January 2025

Published:

05 March 2025

Keywords: adipinic acid, complex compounds, transition metals, XRD, IR spectroscopy

Abstract.

Adipinate polymer complexes $[M(A \cdot (H_2O)_4)]_n$ ($M = Co^{2+}$ (I) and Ni^{2+} (II), $A =$ adipate-dianion, $(C_6H_8O_4)^{2-}$) and $[Cu(A) \cdot 2H_2O]_n$ (III) are synthesized by dissolving transition metal carbonates in an aqueous solution of adipic acid in stoichiometric proportions. The compounds were characterized by single crystal X-ray diffraction analysis and Fourier transform infrared spectroscopy. The crystal data for the compounds are as follows: I) monoclinic system, space group $P2_1/c(14)$, $a = 4.79(2) \text{ \AA}$, $b = 9.78(4) \text{ \AA}$, $c = 11.70(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 99.00(10)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$; II) monoclinic system, space group $P2_1/c(14)$, $a = 4.75(2) \text{ \AA}$, $b = 9.71(5) \text{ \AA}$, $c = 11.67(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.01(10)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$; III) triclinic system, space group $P\bar{1}(2)$, $a = 3.80(4) \text{ \AA}$, $b = 4.93(5) \text{ \AA}$, $c = 11.31(12) \text{ \AA}$, $\alpha = 85.29(3)^\circ$, $\beta = 87.55(3)^\circ$, $\gamma = 83.32(3)^\circ$. Studies using infrared spectroscopy with Fourier transform determined the presence of crystallization water in all compounds. Complexes I and II are elongated linear polymers; the $Co(H_2O)_4$ and $Ni(H_2O)_4$ units are linked by a carboxyl group at either end with expanded deprotonated adipic acid. The copper atom in complex III is coordinated in octahedral geometry with a carboxylate and a water molecule. The quantitative values of the solubility of the complexes in water were determined, and the chemical stability of the compounds in some organic solvents, acids and alkalis was qualitatively established.

For citation: Cherkasova T.G., Egorov A.I. Synthesis and structure of adipinate polymer complexes with transition metals. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*=Bulletin of the Kuzbass State Technical University. 2025; 7(167):54-60. (In Russ., abstract in Eng.). DOI: 10.26730/1999-4125-2025-1-54-60, EDN: IYNLPO

REFERENCES

- Kathalikkattil A.C., Subramanian P.S. and Eringathodi S. Structural Investigation of Metal-Organic Cu(II) Coordination Frameworks Constructed from N-donor and α , ω -Dicarboxylate Ligands by One Pot Synthesis: Zigzag Strands, Layered Networks and Its Interaction with Lattice Water Molecules. *J. Chem. Crystallogr.* 2010; 40:1087–1093. DOI: 10.1007/s10870-010-9800-0.
- Saines P.J., Jain P., Cheetham A.K. Evolution of the structures and magnetic properties of the manganese dicarboxylates, $Mn_2(CO_2(CH_2)_nCO_2)(OH)_2$ and $Mn_4(CO_2(CH_2)_nCO_2)_3(OH)_2$. *Chem. Science.* 2011; 2:1929–1939. DOI: 10.1039/c1sc00253h.
- Xu J.Q., Zheng Y.Q., Xu W. Synthesis, Crystal Structures, and Properties of Copper(II) Dicarboxylate Complexes with [Bis(2-Pyridylcarbonyl)amido]. *Rus. J. Coordin. Chem.* 2017; 43(1):63–72. DOI: 10.1134/S1070328417010092.
- Tan X.-F., Zhou J., Zou H.-H., Xiao H.-P., Tang Q., Jiang T., Zhang X. Synthesis, Crystal Structures and Properties of a Series of Lanthanide Adipates $[Ln_2(ad)_3(H_2O)_4]$ ($Ln = Y^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}$). *J. Clust. Sci.* 2016; 27:2025–2033. DOI: 10.1007/s10876-016-1066-z.
- Malecka B., Łącz A. Thermal decomposition of cadmium succinate dihydrate. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2007; 88:295–299. DOI: 10.1007/s10973-006-8220-z.
- Want B., Ahmad F., Kotru P. N. Dielectric and thermal characteristics of gel grown single crystals of ytterbium tartrate trihydrate. *J. Mater. Sci.* 2007; 42:9324–9330. DOI: 10.1007/s10853-007-1907-0.

7. Quasim I., Firdous A., Want B., Khosa S. K., Kotru P. N. Micromechanical and thermal behaviour of gel grown pure- and sodium-modified copper tartrate crystals. *J. Phys. Chem. Solids*. 2010; 71:1501–1512. DOI: 10.1016/j.jpcs.2010.07.010.
8. Binitha M.P., Pradyumnan P.P. Structural, thermal and electrical characterization on gel grown copper succinate dihydrate single crystals. *Phys. Scr.* 2013; 87:065603. DOI: 10.1088/0031-8949/87/06/065603.
9. Jumanath E.C., Pradyumnan P.P. Structural, spectroscopic and thermal property studies of cobalt adipate tetrahydrate single crystals. *J. Cryst. Growth*. 2017; 479:83–88. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2017.09.025.
10. Mesbah A., Carton A., Aranda L., Mazet T., Porcher F., Francois M. Ab-initio crystal structure of hydroxy adipate of nickel and hydroxy subarate of nickel and cobalt from synchrotron powder diffraction and magnetic properties. *J. Solid State Chem.* 2008; 181:3229–3235. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.06.059.
11. Allan J.R., Carson B.R., Gerrard D L., Birnie J. Thermal, spectral and magnetic studies of some first-row transition metal complexes of adipic acid. *Thermochimica Acta*. 1990; 161(1):105–109.
12. Lah N., Cl rac R. Cu (II) coordination polymers incorporating 3-aminopyridine and flexible aliphatic dicarboxylate ligands: Synthesis, structure and magnetic properties. *Polyhedron*. 2009; 28:2466–2472. DOI: 10.1016/j.poly.2009.04.047.
13. Zhu H.-L., Yao F.-Y., Zheng Y.-Q. Synthesis and Crystal Structures of Two New Zn(II) Coordination Polymers with 4,4'-Dipyridyl Disulfide and Dicarboxylate Acid. *Rus. J. Coordin. Chem.* 2012; 38(7):450–455. DOI: 10.1134/S1070328412060127.
14. Pochodylo A.L., Wilson J.A., Uebler J.W., Qiblawi S.H., LaDuca R.L. Influence of geometric isomerism within dipyridylamide coligands on topology of copper adipate coordination polymers, including a new simple self-penetrated network. *Inorg. Chim. Acta*. 2014; 423:298–306. DOI: 10.1016/j.ica.2014.08.009.
15. Setifi Z., Setifi F., Ghazzali M., El-Ghozzi M., Avignan D., Perez O., Reedijk J. Adipate as a tetradentate bridging ligand: Synthesis, structure and properties of Cu(II) and Ni(II) compounds with 2,2'-dipyridylamine as a terminal co-ligand. *Polyhedron*. 2014; 75:68–72. DOI: 10.1016/j.poly.2014.03.014.
16. Wu Q., Xing N., Liu X., Xu L., Ma X., Yan Z., Xing Y. Two novel Cu(II) complexes: Synthesis, structure and application in C-H bond activation. *Polyhedron*. 2015; 87:390–397. DOI: 10.1016/j.poly.2014.12.003.
17. Liu X., Ma X., Cen P., An F., Wang Z., Song W., Zhang Y.-Q. One-dimensional cobalt(II) coordination polymer featuring single-ion-magnet-type field-induced slow magnetic relaxation. *New J. Chem.* 2018; 42:9612–9619. DOI: 10.1039/c8nj01236a.
18. Suresh E. Crystal Structure of Tetrakis Imidazole Copper(II) Diadipate Complex. *J. Chem. Crystallogr.* 2009; 39:104–107. DOI: 10.1007/s10870-008-9432-9.
19. Cechova D., Svoboda I., Jomova K., Ruzickova Z., Valko M., Moncol J. Synthesis, crystal structures and properties of coordination polymers from copper(II) adipate. *Transition Met. Chem.* 2015; 40:857–868. DOI: 10.1007/s11243-015-9982-6.
20. Sivachev E. L., Egorov A. I. Use of caprolactam production effluents. *Jekologicheskie problemy promyshlenno razvityh i resursodobyvajushhijh regionov: puti reshenija. Sb. tr. II Vseros. molod. nauch.-prakt. konf. Kemerovo: KuzSTU; 2017. Pp. 343.1–343.4. (in Russian).*
21. Egorov A. I. The use of aqueous-acidic effluent of caprolactam production. *Rossija molodaja: Sb. Tr. X Vseros. nauch.-prakt. konf. mol. uchenyh s mezhdunar. uchastiem. Kemerovo: KuzSTU; 2018. Pp. 53404.1–53404.4. (in Russian).*
22. Nakamoto K. *IK spectry i spectry KR neorganicheskijh i koordinacionnyh soedinenij. M.: Mir; 1991. 536 p. (in Russian).*

  2025 The Authors. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).
The authors declare no conflict of interest.

About the authors:

Tatiana G. Cherkasova – Scientific Supervisor Institute of Chemical and Oil-Gas Technologies KuzSTU, Doctor of Chemical Sciences, Professor, e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Anatolij I. Egorov – The applicant is an engineer of LLC Khimprom, e-mail: egorov_tol@mail.ru

Contribution of the authors:

Tatiana G. Cherkasova – formulation of a research problem, scientific management, conceptualization of research, conclusions, writing a text.

Anatolij I. Egorov – scientific management, review of relevant literature, conceptualization of research, data collection and analysis, writing text

All authors have read and approved the final manuscript.

