

УДК 541.49; 546.562; 546.732; 546.742

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} С АДИПИНОВОЙ КИСЛОТОЙ.

А.И. Егоров, аспирант гр. ХННаз-151, V курс
Научный руководитель: Т.Г. Черкасова, д.х.н., профессор,
директор института химических и нефтегазовых технологий
Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачёва
г. Кемерово

Адипиновая кислота, выделенная из водно-кислого стока производства капролактама [1], использована при синтезе комплексных соединений с переходными металлами.

Адипиновая кислота ($\text{C}_6\text{O}_4\text{H}_{10}$) - двухосновная предельная карбоновая кислота, является кристаллическим твердым веществом с температурой плавления 151-153°C (в кристаллической форме бесцветна; в виде порошка является белой), без запаха [2].

Основным направлением ее использования является производство нейлона. Она также используется в производстве некоторых низкотемпературных синтетических смазочных масел, синтетических волокон, шпаклёвок, полиуретановых смол, пластификаторов и в качестве основного компонента различных средств для удаления накипи.

Перспективным направлением является использование адипиновой кислоты в качестве сырья для синтеза адипинатов. Минеральные адипинаты - это соли адипиновой кислоты, которые образуются в результате соединения минерального катиона с адипинатным анионом. Каждый из четырех концевых карбоксильных атомов кислорода в лиганде адипината может образовывать координационные связи с центральным ионом металла. В результате этого, в координационные соединения могут входить, как сама адипиновая кислота, так и ее соли (адипинаты). Эти соединения можно легко синтезировать в мягких условиях (температура и давление), они термически стабильны до 400°C. Дикарбоксилаты имеют тенденцию образовывать высококристаллические продукты. Это облегчает определение их кристаллографических структур более точно, чем в монокарбоксилатах.

Комплексы с адипиновой кислотой применяются в различных сферах: катализе, люминесценции, газовой адсорбции и разделении [3-5].

Ранее описаны [6-8] синтезы комплексов адипиновой кислоты с кобальтом, никелем и медью, в которых для характеристики каждого комплексного соединения были проведены спектральные, магнитные и термические исследования.

Цель данной работы заключается в синтезе комплексных соединений солей Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} с адипиновой кислотой и изучению структуры полученных соединений.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали кристаллы адипиновой кислоты, выделенной из водно-кислого стока производства капролактама, карбонат кобальта (CoCO_3), гексагидрат хлорида никеля (II) ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), декагидрат карбоната натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), дигидрокарбонат меди (II) ($(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$) марок «хч».

Синтез $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4)$ (1). В адипиновую кислоту, растворённую в дистиллированной воде, добавили при постоянном перемешивании карбонат кобальта в соотношении 1:8. Образуется розовый раствор ($\text{pH} \approx 5,5$) с небольшим количеством осадка, который отфильтровывается. Через 10 дней, при комнатной температуре образовались кристаллы, которые промыли этиловым спиртом и отфильтровали.

Синтез $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4)$ (2). Для синтеза приготовили водные растворы гексагидрата хлорида никеля (II) и декагидрата карбоната натрия. В результате смешения растворов выпал осадок, который отфильтровали, промыли дистиллированной. Высушенный осадок дигидрокарбоната никеля (II) ($(\text{NiOH})_2\text{CO}_3$), добавили при постоянном перемешивании, в водный раствор адипиновой кислоты в соотношении 1:2. В результате образовался зелёный раствор с $\text{pH} \approx 6,0$. Через 10 дней, при комнатной температуре образовались кристаллы. Кристаллы промыли этиловым спиртом и отфильтровали.

Синтез $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3). К водному раствору адипиновой кислоты добавил, при постоянном перемешивании дигидрокарбонат меди (II) в соотношении 1:10. Образуется тёмно-зелёный раствор ($\text{pH} \approx 5,5$) с небольшим количеством осадка, который отфильтровывается. Через 10 дней, при комнатной температуре, образовались кристаллы. Кристаллы промыли этиловым спиртом и отфильтровали.

ИК-спектроскопия

ИК-спектры комплексов снимали на ИК-Фурье-спектрометре Cary 630 FTIR фирмы Agilent в интервале $4000\text{-}650 \text{ см}^{-1}$ в матрице KBr. Основные частоты полос поглощения соединений (ν , см^{-1}):

(1): 3532 (сл.), 3046 (сп.), 2957 (сп.), 1517 (с.), 1466 (сп.), 1439 (сп.), 1411 (с.), 1338 (сп.), 1299 (сп.), 1226 (сп.), 1143 (сп.), 875 (сп.), 780 (сп.), 707 (сп.).

(2): 3504 (сл.), 3085 (сп.), 2962 (сп.), 1690 (сл.), 1511 (с.), 1439 (сп.), 1411 (с.), 1338 (сп.), 1299 (сп.), 1226 (сп.), 1143 (сп.), 984 (сп.), 908 (сп.), 780 (сп.), 707 (сп.).

(3): 2951 (сп.), 2884 (сп.), 2348 (сл.), 2114 (сл.), 2008 (сл.), 1874 (сл.), 1695 (сп.), 1578 (с.), 1466 (сп.), 1427 (с.), 1405 (с.), 1321 (с.), 1215 (сп.), 1048 (сп.), 931 (сп.), 858 (сп.), 763 (сп.), 741 (с.), 713 (с.).

На ИК-спектрах **1**, **2** обнаружены широкие полосы с пиками в 3535 и 3504 см^{-1} , соответственно, обусловленные $\nu(\text{OH})$ молекул воды. Полосы поглощения при 3046, 2957 (**1**), 3085, 2962 (**2**) и 2951, 2884 см^{-1} (**3**) можно отнести к асимметричным и симметричным валентным колебаниям C-H групп CH_2 . Полосы поглощения асимметричных и симметричных валентных колебаний группы COO^- наблюдаются при 1517, 1411 (**1**), 1511, 1411 (**2**) и 1578, 1405 см^{-1} (**3**).

Рентгеноструктурный анализ

Кристаллические структуры веществ исследованы методом РСА монокристаллов. Анализ выполнен на автоматическом четырёхкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащённом двухкоординатным CCD детектором, при температуре 100-150K с использованием молибденового излучения и графитового монохроматора.

Кристаллографические данные:

1) моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c(14)$, $a = 4,7867(2)$, $b = 9,7801(4)$, $c = 11,7042(5)$ Å; $\alpha = 90,0000$, $\beta = 98,9980(10)$, $\gamma = 90,0000^\circ$; $V = 541,182$ Å³.

2) моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c(14)$, $a = 4,7516(2)$, $b = 9,7143(5)$, $c = 11,6678(6)$ Å; $\alpha = 90,0000$, $\beta = 90,0080(10)$, $\gamma = 90,0000^\circ$; $V = 531,925$ Å³.

3) триклинная сингония, пространственная группа $P\bar{1}(2)$, $a = 3,7994(4)$, $b = 4,9310(5)$, $c = 11,3112(12)$ Å; $\alpha = 85,2930(3)$, $\beta = 87,5520(3)$, $\gamma = 83,3180^\circ(3)$; $V = 209,631$ Å³.

Результаты и их обсуждение

Полученные соединения имеют разный цвет: **1** – розовый, **2** – зеленый, **3** – голубой. Они устойчивы на воздухе. Соединения малорастворимы в воде (ммоль/дм³, 20,0±0,5°C): 67,81 (**1**), 25,48 (**2**), 12,61 (**3**). Соединения не растворяются в этиловом спирте, ДМФА, ДМСО, ацетоне, толуоле. Они разлагаются в концентрированных растворах соляной, азотной и серной кислот. Соединение **1,3** разлагаются в 30 % растворе гидроксида натрия, а соединение **2** не разлагается.

Выводы

В результате взаимодействия солей Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} с адипиновой кислотой образуются адипинаты. Соединения можно использовать в качестве исходных веществ для синтеза биядерных комплексов.

Список литературы:

1. Егоров А. И. Использование водно-кислого стока производства капролактама // Материалы X Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых с международным участием «Россия

молодая», Кемерово, 24-27 апреля 2018 г. – Кемерово: Изд-во КузГТУ, 2018. – С. 53404.1-53404.4.

2. Петров А.А. Органическая химия: Учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. – СПб.: Иван Фёдоров, 2002. – 624 с.

3. Ситуация на мировом рынке адипиновой кислоты в 2000-2005 гг. / А. Филимонов // *The Chemical Journal*. – 2005. № 8. – С. 52-53.

4. Suresh E. Metal α , ω dicarboxylate complexes–3. Synthesis, characterization and single crystal X-ray investigation of [tetrakis(2-methylimidazolo)(μ -diadipato)dicobalt(II)] monohydrate / E. Suresh, M. M. Bhadbhade and K. Venkatasubramanian // *Polyhedron*. – 1997. – V. 16, No. 23. P. 3941-3946. DOI: 10.1016/S0277-5387(97)00193-9.

5. Ab-initio crystal structure of hydroxy adipate of nickel and hydroxy subarate of nickel and cobalt from synchrotron powder diffraction and magnetic properties / A. Mesbah [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2008, – V. 181, – P. 3229-3235. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.06.059.

6. Thermal, spectral and magnetic studies of some first-row transition metal complexes of adipic acid / J. R. Allan [et al.] // *Thermochimica Acta*. – 1990. – V. 161, № 1. – P. 105-109.

7. Crystal architecture and magnetic properties of four transition-metal adipate coordination polymers / E. G. Bakalbassis [et al.] // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 2001. – № 6. – P. 850-857. DOI: 10.1039/b009075l.

8. Zheng Y.-Q. Crystal structure of catena-adipato-O,O'-diaquacopper(II), $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ / Y.-Q. Zheng, A.-Y. Pan and J.-L. Lin // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 2001. – № 216. – P. 263-264. DOI: 10.1524/ncrs.2001.216.14.273.