

УДК 541.49+546.562+547.233.1:548.312.5+661.743.24+661.743.74/78+631.81.095.337

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСОВ ФУМАРАТА И СУКЦИНАТА МЕДИ С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

© 2025 г. Б. И. Петров<sup>1,\*</sup>, В. В. Семенов<sup>1</sup>, Н. М. Лазарев<sup>1</sup>, Е. В. Баранов<sup>1</sup>,  
М. А. Лопатин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

\* e-mail: bip@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 14.06.2024 г.

После доработки 28.06.2024 г.

Принята к публикации 03.07.2024 г.

Получены новые водорастворимые комплексы меди(II) с дикарбоновыми кислотами по реакции основного карбоната меди с янтарной и фумаровой кислотами в водной среде в условиях гетерофазного процесса при 50°C. Дополнительное введение в комплексы моноэтанолamina (МЭА) обеспечило высокую растворимость сукцината и фумарата меди. Строение комплексов  $[\text{Cu}(\text{Suc}) \cdot 2\text{МЭА}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Cu}(\text{Fum}) \cdot 2\text{МЭА}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  исследовано методом РСА (CCDC № 2352578 и 2352579 соответственно). Установлено, что соединения имеют полимерное строение в форме зигзагообразных цепочек.

**Ключевые слова:** сукцинат меди, фумарат меди, моноэтанолamin, рентгеноструктурный анализ, электронный спектр поглощения, растворимость

DOI: 10.31857/S0132344X25020032, EDN: MEJRMA

Известно, что дикарбоновые кислоты склонны к комплексообразованию. В ряде работ представлен синтез: сукцинатов [1–5], фумаратов [6–8], малеатов [6, 9]. Помимо этого, в литературе описано получение медных комплексов дикарбоновых кислот с различными аминокислотными производными [10–13] или ароматическими азотсодержащими гетероциклами (1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридил и другие) [14–17]. Подобные соединения находят применения в медицине (антибактериальные свойства, биологические добавки) [11, 12], при производстве композитных материалов [5, 18, 19]. Также показано наличие магнитных свойств [3, 7, 14], к примеру, комплекс типа  $\{[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2] (\text{H}_2\text{O})_2\}_n$  (L = дианион янтарной кислоты) при низких температурах обладает слабым ферромагнитным взаимодействием между двумя атомами меди [3].

На основе дикарбоновых кислот получают металл-органические координационные полимеры [7, 8, 12, 15, 16, 20], имеющие широкое применение в качестве функциональных материалов. Кроме того, интерес к данным производным обусловлен перспективой

использования этих комплексов в качестве источника микроэлемента  $\text{Cu}^{2+}$  в сельском хозяйстве, а именно при обработке растений с целью повышения их устойчивости к грибковым и бактериальным заболеваниям. Однако выясненная невысокая растворимость таких комплексов в водной среде значительно снижает возможность их практического применения. Одним из эффективных способов получения водорастворимых комплексов сукцинатов и фумаратов меди является реакция присоединения к ним различных промоторов растворимости — аминокислот [10, 13], либо более простых органических аминов, например 2-аминоэтанола (моноэтанолamina)  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (МЭА) [21].

Настоящая работа посвящена синтезу новых комплексов сукцината и фумарата меди  $[\text{Cu}(\text{Suc}) \cdot 2\text{МЭА}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I) и  $[\text{Cu}(\text{Fum}) \cdot 2\text{МЭА}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II) (Suc =  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ , Fum =  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$ ), изучению их свойств и строения. Кроме этого, исследовано влияние МЭА на электронный спектр поглощения (ЭСП) водных растворов комплексов I, II и известных из литературы ацетата и малеата меди.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили на воздухе в водной среде. Исходные реагенты получали из коммерческих источников. ИК-спектры записывали на Фурье-спектрометре ФСМ-1201 в диапазоне 4000–450 см<sup>-1</sup>. Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом и фторированном маслах между пластинками КВг. Элементный анализ выполняли на С,Н,N-анализаторе EuroVector 3000.

Изучение влияния МЭА на комплексообразование водных растворов сукцината, ацетата и малеата меди проводили спектрофотометрическим методом. ЭСП комплексов регистрировали в области 400–1100 нм на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda-25 в кварцевых кюветках на воздухе с толщиной слоя 1 см при температуре 20°C.

**Синтез [Cu(Suc)<sup>2-</sup>(<sup>+</sup>NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>] · H<sub>2</sub>O (I).**

а) К навеске Cu(CO<sub>3</sub>) · Cu(OH)<sub>2</sub> (2.21 г, 0.01 моль) в 50 мл H<sub>2</sub>O в виде суспензии добавили раствор 2.36 г (0.01 моль) янтарной кислоты в 50 мл H<sub>2</sub>O в течение 1 ч и перемешивали при нагревании до 50°C. Окраска раствора изменилась с зеленой на голубую, и образовался осадок. После фильтрования осадок сушили при 110°C. Выход Cu(Suc) · 2H<sub>2</sub>O 2.17 г (98%).

Найдено, %: С 21.91; Н 4.42.

Для C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>Cu

вычислено, %: С 22.07; Н 4.63.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 1623 с, 1510 ср, 1430 с, 1330 ср, 1300 с, 1191 ср, 999 сл, 972 сл, 893 ср, 875 ср, 695 ср, 570 ср.

б) К суспензии 2.17 г (0.01 моль) Cu(Suc) · 2H<sub>2</sub>O в 100 мл воды приливали 1.2 г (0.02 моль) моноэтаноламина (молярное соотношение 1 : 2) в 20 мл H<sub>2</sub>O и перемешивали в течение 20 мин. При растворении суспензии образовался раствор сине-фиолетового цвета с небольшим количеством осадка (0.8 г). После отделения осадка маточный раствор упарили до вязкой жидкости. Через сутки при стоянии на воздухе и естественном испарении при комнатной температуре образовались темно-синие кристаллы, которые промывали водой и сушили на воздухе, а затем в шкафу при 90°C. Выход комплекса I 2.0 г (62.5%).

Найдено, %: С 29.68; Н 6.42; N 8.38.

Для C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Cu (I)

вычислено, %: С 29.95; Н 6.59; N 8.72.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3271 с, 1623 с, 1574 с, 1235 с, 1167 ср, 1070 с, 1045 с, 821 ср, 742 с, 690 с.

**Синтез [Cu(Fum)<sup>2-</sup>(<sup>+</sup>NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>] · H<sub>2</sub>O (II).**

а) К суспензии основного карбоната меди Cu(CO<sub>3</sub>) · Cu(OH)<sub>2</sub> (2.20 г, 0.01 моль) в 50 мл воды прибавляли порциями суспензию 2.32 г (0.02 моль) фумаровой кислоты в 100 мл воды при интенсивном перемешивании и нагревании до 50°C в течение 3 ч. При этом окраска раствора изменялась с зеленой до голубой, выделялся осадок. Через сутки раствор просветлел, образовавшийся осадок отфильтровывали и высушивали. Выход Cu(Fum) · H<sub>2</sub>O 3.48 г (89%).

ИК-спектр соответствовал спектру фумарата меди, полученному в работе [14].

Найдено, %: С 24.32; Н 1.92.

Для C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cu

вычислено, %: С 24.56; Н 2.06.

б) К навеске 0.46 г (0.002 моль) Cu(Fum) · H<sub>2</sub>O добавляли 50 мл H<sub>2</sub>O и к полученной суспензии при перемешивании прибавляли 0.62 мл моноэтаноламина в 10 мл воды. Наблюдалось мгновенное окрашивание раствора в темно-синий цвет и растворение суспензии. Смесь фильтровали, к фильтрату добавляли 0.5 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и помещали в холодильник. Через сутки образовывались темно-синие кристаллы, пригодные для РСА. Выход комплекса II 0.62 г (83%).

Найдено, %: С 29.87; Н 5.56; N 8.64.

Для C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Cu (II)

вычислено, %: С 30.02; Н 5.71; N 8.37.

ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3271 с, 1663 сл, 1561 с, 1525 с, 1200 ср, 10 сл, 865 ср, 713 ср.

РСА монокристаллов I и II выполнен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Agilent Xcalibur E (MoK<sub>α</sub>-излучение, -сканирование, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор). Сбор дифракционных данных, начальное индицирование отражений, уточнение параметров элементарной ячейки и интегрирование экспериментального набора интенсивностей произведены в программе CrysAlisPro [22]. Алгоритм SCALE3 ABSPACK [23] использовался для эмпирического учета поглощения. Структуры I и II расшифрованы прямыми методами по dual-space алгоритму в программе SHELXT [24] и уточнены полноматричным МНК по F<sup>2</sup><sub>hkl</sub> в анизотропном приближении для неводородных атомов с помощью программного пакета SHELXTL [25, 26]. Атомы водорода метиленовых групп (–CH<sub>2</sub>–) помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно в модели “наездника” с фиксированными тепловыми параметрами

$U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$ . Остальные атомы H локализованы из разностного синтеза Фурье электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. В кристаллах **I** и **II** найдены сольватные молекулы воды в частном положении, в соотношении 1 : 1 к комплексам меди [Cu(Suc) · 2МЭА] и [Cu(Fum) · 2МЭА] соответственно. Графические изображения кристаллических структур **I** и **II** получены в программе OLEX2 [27]. Основные кристаллографические характеристики, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнений для **I** и **II** приведены в табл. 1, основные длины связей и углы — в табл. 2.

Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2352578 (**I**), 2352579 (**II**) и доступны по адресу: [ccdc.cam.ac.uk/getstructures](http://ccdc.cam.ac.uk/getstructures)).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексов **I** и **II** проводили в две стадии. На первом этапе получали труднорастворимые в водной среде комплексы сукцината и фумарата меди(II) по реакции основного карбоната меди с янтарной или фумаровой кислотами соответственно [28]. Использование карбонатной соли

**Таблица 1.** Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнений структур комплексов **I** и **II**

Параметр	Значение	
	<b>I</b>	<b>II</b>
Брутто-формула	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
<i>M</i>	319.80	317.78
Температура, <i>K</i>	100.0(1)	100.0(1)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	8.5225(2)	8.4860(2)
<i>b</i> , Å	15.2101(3)	15.2661(2)
<i>c</i> , Å	10.3905(3)	10.3575(2)
β, град	108.343(3)	109.274(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1278.46(6)	1266.59(4)
<i>Z</i>	4	4
ρ(выч.), мг/см <sup>3</sup>	1.661	1.666
μ, мм <sup>-1</sup>	1.737	1.753
Размер кристалла, мм	0.643 × 0.223 × 0.196	0.293 × 0.117 × 0.082
<i>F</i> (000)	668	660
Область сбора данных по θ, град	2.68–30.03	2.67–30.03
Число отражений измеренных/независимых	18857/1872	17914/1858
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0402	0.0296
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.01846, 0.0491	0.0201, 0.0526
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (по всем данным)	0.0195, 0.0495	0.0228, 0.0539
<i>S</i>	1.086	1.082
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup>	0.451/–0.564	0.455/–0.507

Таблица 2. Основные длины связей и углы в комплексах I и II

Связь	I	II	Угол	I	II
	<i>d</i> , Å			ω, град	
Cu(1)-O(1)	1.9780(7)	1.9854(9)	O(1)Cu(1)N(1)'	171.14(3)	171.75(4)
Cu(1)...O(2)	3.1856(8)	3.1822(10)	O(1A)Cu(1)N(1)	171.14(3)	171.75(4)
Cu(1)-O(3)	2.5144(8)	2.4969(10)	O(3)Cu(1)O(3)'	164.74(4)	162.97(5)
Cu(1)-N(1)	2.0145(9)	2.0093(11)	O(1)Cu(1)O(3)'	95.45(3)	95.76(3)
Cu(1)-O(1A)	1.9780(7)	1.9854(9)	O(3)'Cu(1)N(1)'	76.72(3)	77.51(4)
O(1)-C(1)	1.2765(12)	1.2757(15)	N(1)'Cu(1)O(3)	92.96(3)	90.94(4)
O(2)-C(1)	1.2481(12)	1.2500(16)	O(3)Cu(1)O(1)	95.52(3)	96.64(4)
C(1)-C(2)	1.5221(13)	1.4981(17)	N(1)Cu(1)O(3)	76.73(3)	77.51(4)
C(2)-C(2)'	1.5156(19)	1.331(2)	O(3)H(3)...O(2)	165(2)	166(2)
O(1)'-Cu(1B)	1.9780(7)	1.9854(9)	O(2)...H(1S)-O(1S)	176.8(18)	177(2)
O(3)-H(3)	0.78(2)	0.74(2)			
H(3)...O(2)	1.97(2)	2.00(2)			
O(2)...H(1S)	1.967(18)	2.00(2)			
O(1S)-H(1S)	0.804(18)	0.76(2)			

меди имеет преимущество перед другими солями, так как в качестве побочного продукта выделяется летучий углекислый газ и равновесие реакции смещается вправо, т.е. в сторону образования основного продукта. Взаимодействие с кислотами протекает в условиях гетерофазного процесса при 50°C.

Введение дополнительного лиганда — моноэтаноламина — производилось для достижения водорастворимости сукцината и фумарата меди, что является необходимым условием получения жидких микроудобрений, применяемых для внекорневой подкормки сельскохозяйственных культур. Полученные водные растворы оказались устойчивыми и не выделяли осадков при длительном хранении. В результате концентрирования были синтезированы устойчивые на воздухе кристаллические комплексы I и II, удовлетворяющие условиям рентгеноструктурного анализа. ИК-спектры полученных комплексов меди(II) близки между собой, поскольку лиганды являются производными одного класса дикарбоновых кислот и отличаются лишь наличием одинарной связи  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  в I или двойной связи  $-\text{CH}_2=\text{CH}_2-$  в II.

Кроме того, изучены спектры поглощения водных растворов I, ацетата и малеата меди, которые ведут себя сложнее, чем твердотельные.

Двухвалентный ион меди  $\text{Cu}^{2+}$  с электронной конфигурацией  $3d^9$  имеет полосу поглощения в видимой области спектра ( $d-d$ -переход) с молярным коэффициентом экстинкции  $\epsilon = 11$ . Переход является запрещенным, но проявляется вследствие частичного снятия запрета и происходит с занятых орбиталей иона меди на одну и ту же вакантную орбиталь комплекса.

Длина волны максимума поглощения комплекса зависит от лигандного и сольватного окружения и лежит в диапазоне от 600 до 830 нм. Такая зависимость позволяет исследовать уникальное лигандное окружение медных комплексов, имеющих структуру плоского квадрата. Комплексы аналогичного строения исследовались в работе [29].

Исследование методом DFT позволяет провести анализ электронной структуры и выявить неспаренную локализацию спина на  $x^2-y^2$  орбитали меди(II), как и ожидается для иона металла  $d^9$  с тетрагональным удлинением Яна–Теллера.

Твердотельные УФ-видимые спектры соединений такого типа демонстрируют интенсивную полосу поглощения в ультрафиолетовой области, типичную для внутренних переходов  $p \rightarrow p^*$  для лигандов 2L. Широкие полосы в видимой

области можно разделить на пять гауссовых поддиапазонов и отнести к переходам типа LMCT ( $L \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ),  $L \rightarrow d-d$  ( $d_z^2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  и  $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ) посредством вычислений методом TD-DFT [30]. Эти переходы предполагают искаженную октаэдрическую геометрию меди(II) с неспаренным электроном на  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, в то время как  $d_z^2$ -орбиталь стабилизирована из-за слабого взаимодействия с лигандом по оси  $Z$ , что хорошо согласуется с литературными данными [31].

В растворах медные комплексы ведут себя сложнее. Сольватированный ион меди имеет в водном растворе полосу поглощения с максимумом 833 нм [31]. Однако с уксусной и малеиновой кислотами образуются координационные комплексы по типу, описанному выше. Максимум поглощения иона меди в водном растворе смещается в область 760 нм для ацетата (рис. 1) и 750 нм для малеата и сукцината (рис. 2, 3). Обертон поглощения воды остается в области 970 нм для всех типов комплексов.

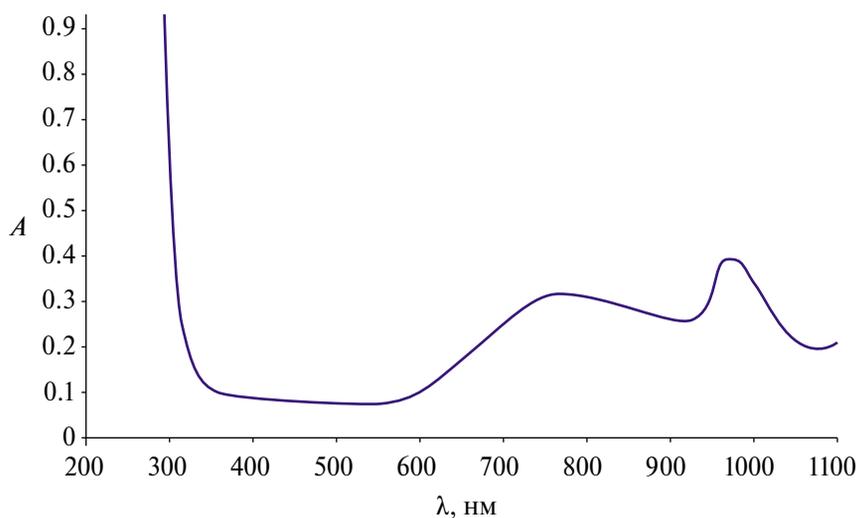


Рис. 1. ЭСП водного раствора ацетата меди концентрации  $5 \times 10^{-3}$  моль/л (кювета 1 см).

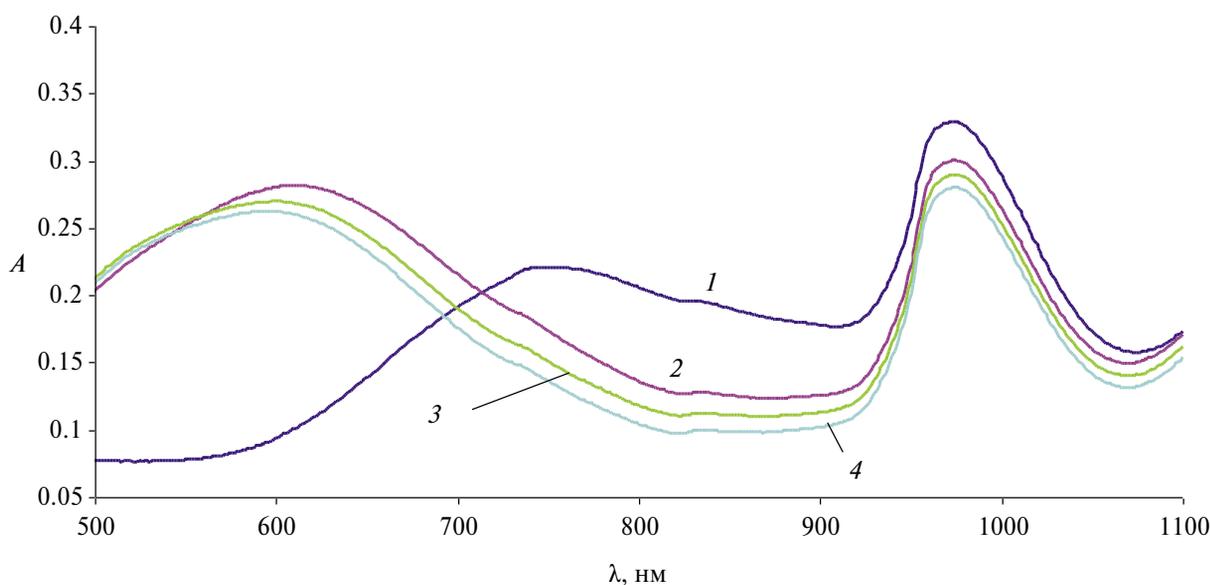
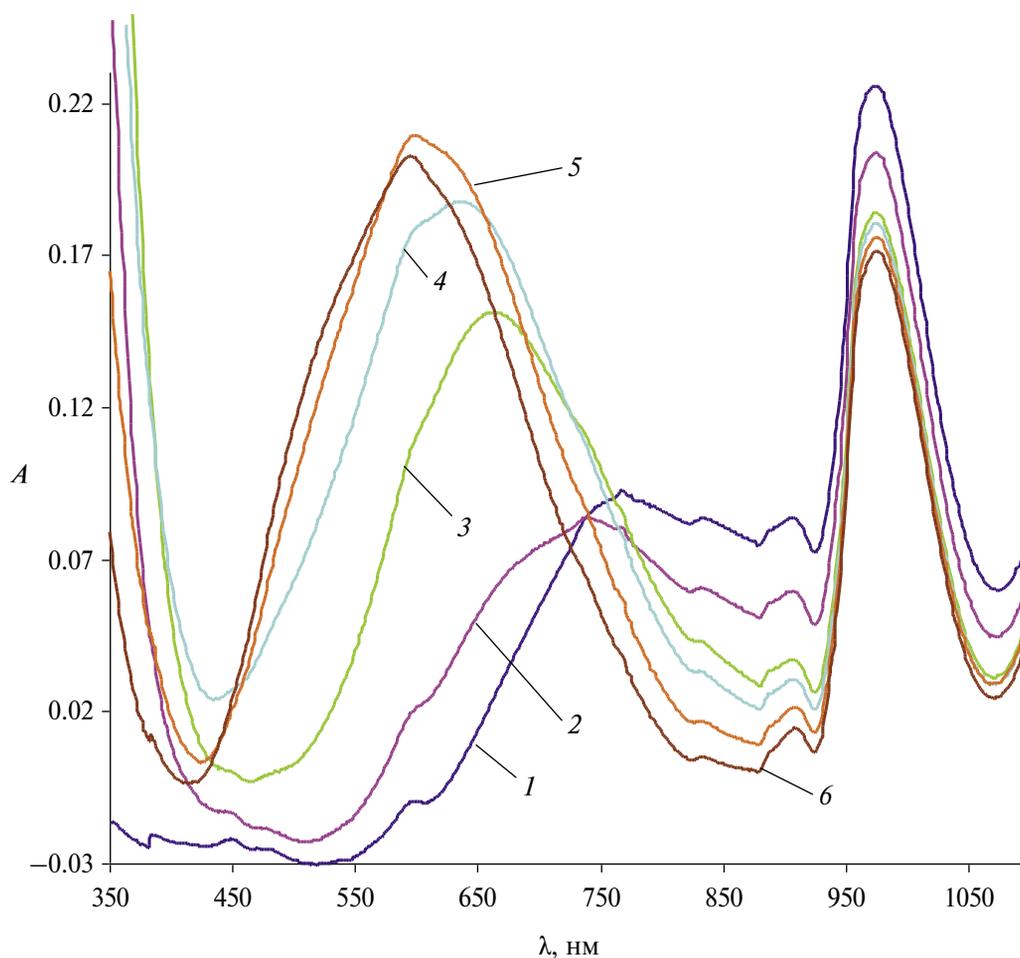


Рис. 2. ЭСП малеата меди в воде концентрацией  $3 \times 10^{-3}$  моль/л (1), тот же образец с добавкой  $5 \times 10^{-5}$  моль МЭА (2),  $1 \times 10^{-4}$  моль МЭА (3) и  $2 \times 10^{-4}$  моль МЭА (4).



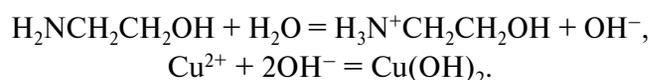
**Рис. 3.** ЭСП водного раствора сукцината меди (1). Кривые (2–6) — поглощение того же комплекса с последовательным добавлением МЭА к исходному раствору комплекса сукцината меди (в тех же количествах, что и для малеата меди — кривые (2–4),  $3 \times 10^{-4}$  моль МЭА (5) и  $4 \times 10^{-4}$  моль МЭА (6).

В растворе малеата меди в области 833 нм поглощение есть, но основная более сильная полоса находится при 750 нм.

Наиболее четко изменение спектров поглощения при формировании комплексов меди при замене лигандов в комплексах проявляется при исследовании малеата и сукцината меди. На рис. 2 представлен ЭСП малеата меди с добавкой 0.5 мкл МЭА с максимумом полосы поглощения 680 нм и обертоном воды при 970 нм.

При добавлении моноэтаноламина эта полоса смещается в коротковолновую область и даже становится несколько более интенсивной. Полоса 833 нм не исчезает полностью, но ее интенсивность значительно снижается. Наблюдаемое при этом незначительное помутнение приводит к смещению базовой линии поглощения в область более высоких значений.

Спектр можно интерпретировать следующим образом: в растворе малеата меди присутствуют катионы малеата меди и катионы меди, сольватированные только молекулами воды. Катионы малеата меди имеют полосу поглощения в области 750 нм, сольватированные молекулами воды — полосу с максимумом 833 нм. Добавление моноэтаноламина в минимальных количествах порядка 1 мкг вызывает слабое изменение рН среды, вследствие чего появляется опалесценция раствора из-за образования гидроокиси меди, которая затем растворяется в результате вторичных процессов при последовательном добавлении МЭА, при этом опалесценция исчезает.



Обращает на себя внимание тот факт, что  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  имеет ограниченную растворимость,

поэтому его гидролизованные растворы мутнеют, что отражается в увеличении базового поглощения всего спектра (рис. 2, кривая 2).

Исследование влияния МЭА на процесс комплексообразования осуществляли методом электронной спектроскопии на примере малеата меди, последовательно добавляя амин малыми порциями и получая таким образом промежуточные комплексы. Из-за ограниченной растворимости исследованный нами исходный раствор малеата меди оказался опалесцирующим. Опалесценция исчезает уже при добавке 2 мкл МЭА (рис. 2). Таким образом, увеличение растворимости было достигнуто с помощью добавления дополнительного количества моноэтаноламина. Последний замещает в комплексе молекулы лиганда или растворителя. При этом полоса поглощения комплекса меди смещается в коротковолновую область спектра.

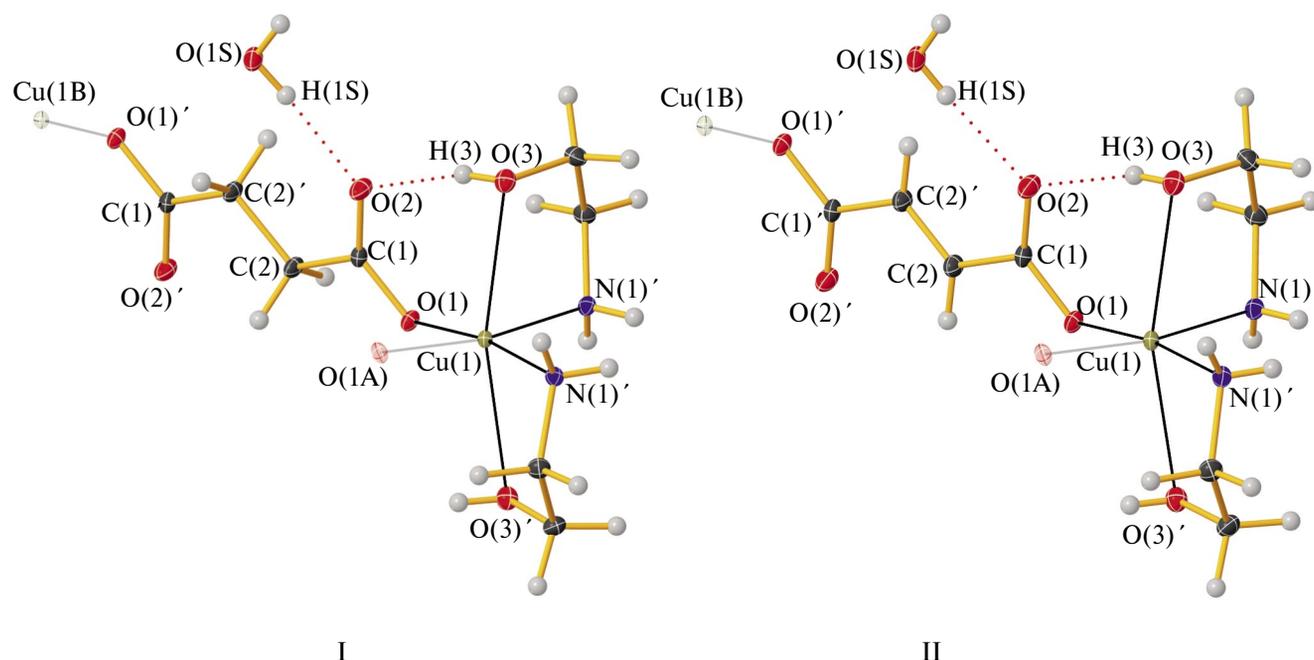
На спектре видно, что последовательное добавление микроколичеств (от 2 до 4 мкл) МЭА с помощью микрошприца в изучаемый раствор приводит к последовательному смещению полосы поглощения комплекса до 590 нм через промежуточные значения 620 и 600 нм. При этом раствор становится прозрачным, что указывает на хорошую растворимость комплексов с МЭА.

Объяснить наблюдаемый эффект можно следующим образом. Моноэтаноламин входит в координационную сферу малеата меди, последовательно замещая все четыре позиции. Координационное окружение катиона изменяется, полоса поглощения в ЭСП смещается в коротковолновую область спектра. В конечном растворе концентрация сольватированных только молекулами воды катионов меди сильно уменьшается. Дальнейшее увеличение концентрации МЭА не приводит к изменению структуры комплекса. Следует отметить, что интенсивность поглощения комплекса меняется незначительно на всех этапах модификации комплекса.

Исследование спектров при последовательном добавлении микроколичеств МЭА выполнено также и по отношению к комплексу сукцината меди. Результат представлен на рис. 3.

Из рисунка видно, что МЭА оказывает аналогичное влияние на водные растворы сукцината и малеата меди. Отличие заключается в том, что не наблюдается помутнения раствора, а также добавление более 5 мкл МЭА к исходному раствору практически не влияет на спектр поглощения комплекса.

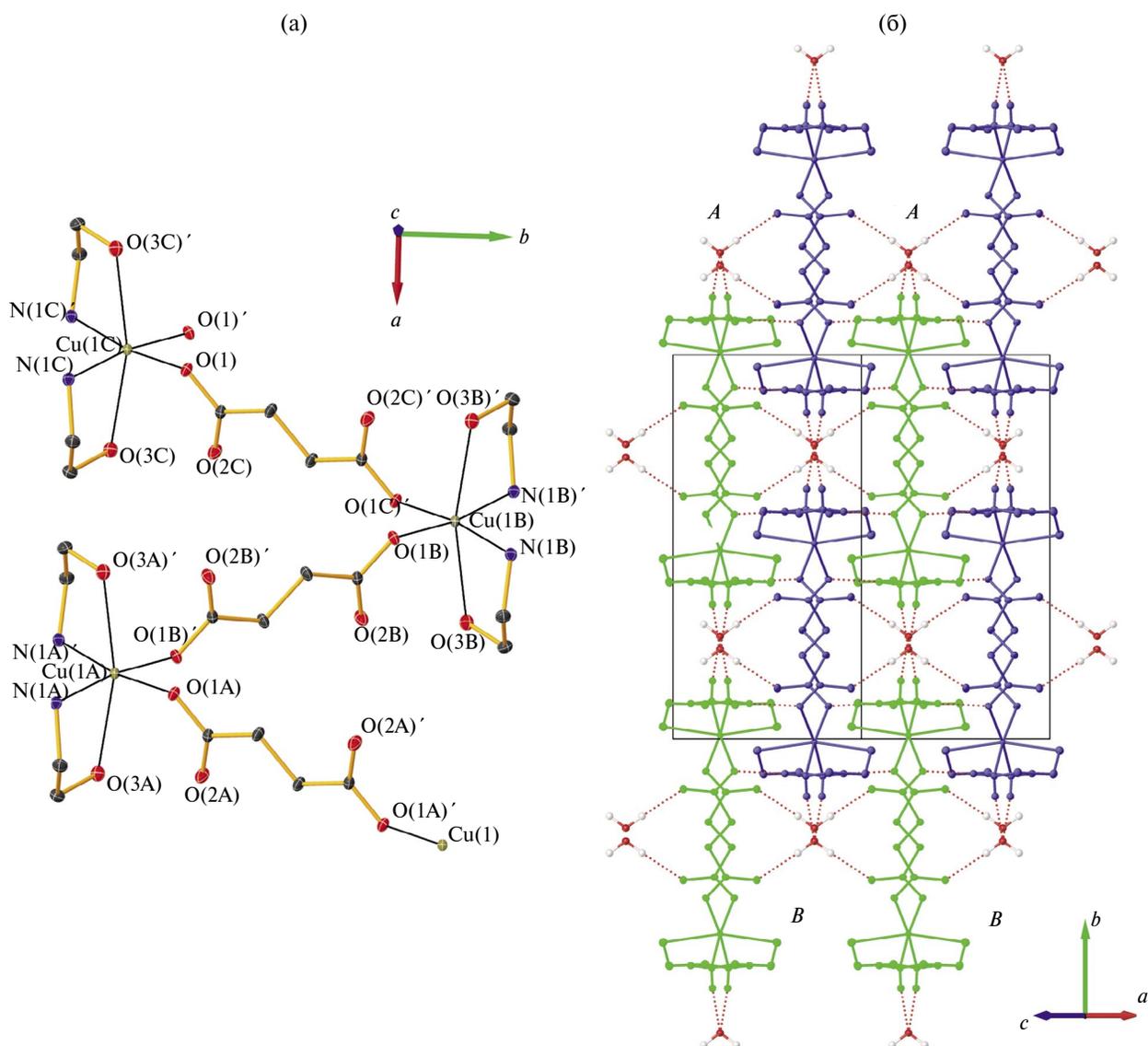
Строение комплексов I и II установлено методом РСА, их структуры приведены на рис. 4–6.



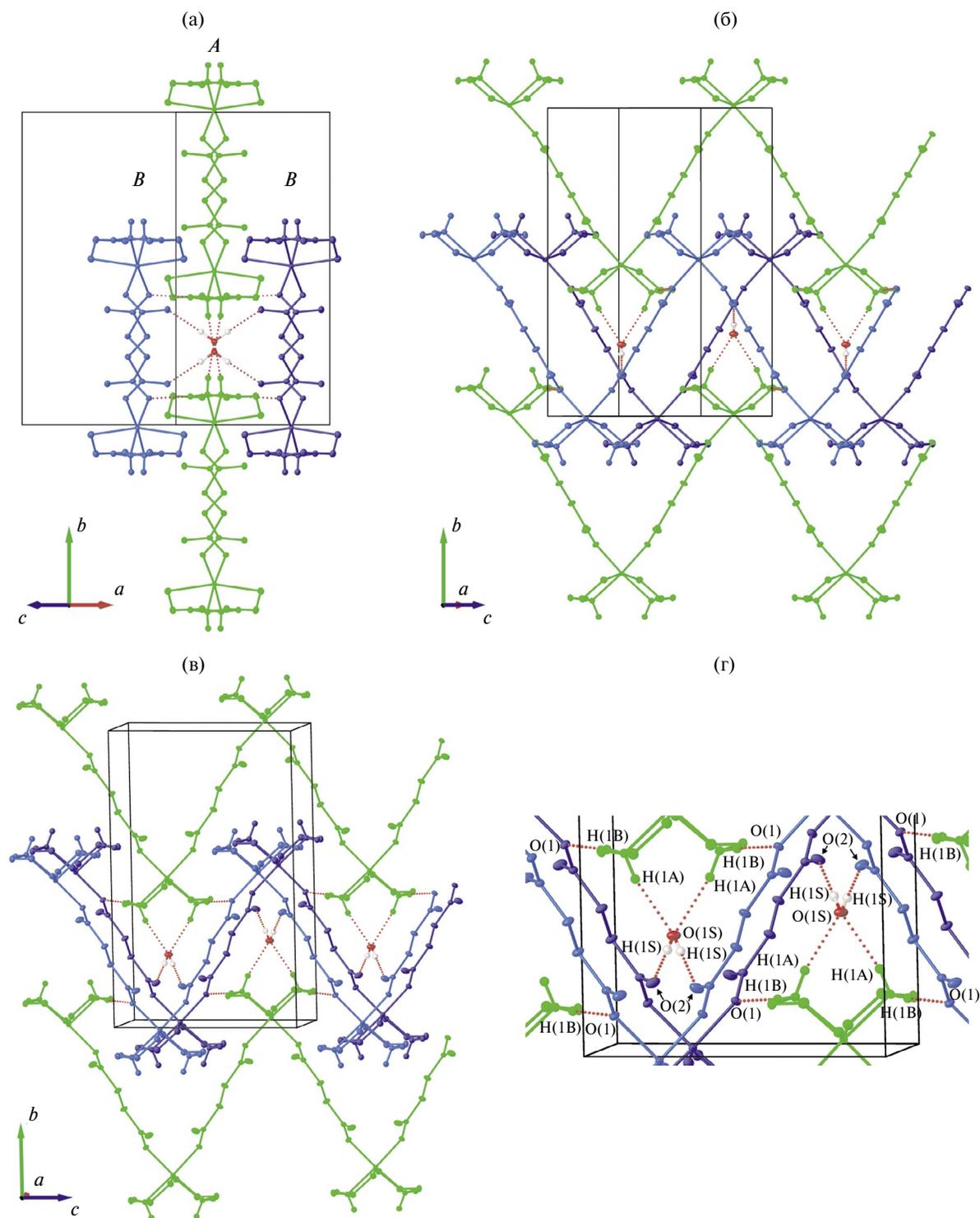
**Рис. 4.** Структуры комплексов  $[\text{Cu}(\text{Suc}) \cdot 2\text{МЭА}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I) и  $[\text{Cu}(\text{Fum}) \cdot 2\text{МЭА}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II) в кристалле. Тепловые эллипсоиды атомов приведены с 50%-ной вероятностью. Символом ' обозначены симметрично эквивалентные атомы комплексов, буквами А и В — симметричные атомы соседних звеньев полимерных цепочек  $\{[\text{Cu}(\text{L}) \cdot 2\text{МЭА}] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ .

Согласно данным РСА, соединения **I** и **II** изоструктурные (рис. 4) и имеют полимерное строение в форме зигзагообразных цепочек (рис. 5а). В цепочках мостиковые сукцинатные и фумаратные лиганды centrosymmetricны и связывают атомы меди бидентатно по типу  $\mu_2$ -кО:кО' атомами кислорода O(1) и O(1)'. Соответственно, атом меди Cu(1) связан с двумя дикарбоксилатными лигандами и дополнительно координирован в хелатной форме двумя симметричными нейтральными молекулами 2-аминоэтанола. Кроме центра инверсии на связи C(2)–C(2)', дополнительная симметрия полимерной цепочки присутствует в виде поворотной оси 2-го поряд-

ка, которая проходит через атом Cu(1) и делит пополам валентные углы O(1)Cu(1)O(1)' и N(1)Cu(1)N(1)0'. Таким образом, атом меди имеет искаженное октаэдрическое окружение. Второй атом кислорода O(2) карбоксилатной группы участвует в образовании двух водородных связей: с сольватной молекулой воды (O(2)⋯H(1S) 1.967(18) Å (**I**), 2.00(2) Å (**II**)) и гидроксильной группой координированной молекулы 2-аминоэтанола (O(2)⋯H(3) 1.97(2) Å (**I**), 2.00(2) Å (**II**)). Длины связей Cu(1)–O(1) составляют 1.9780(7) Å (**I**) и 1.9854(9) Å (**II**), а расстояния Cu(1)⋯O(2) имеют значительно большие величины — 3.1856(8) Å и 3.1822(10) Å соответственно. Вследствие



**Рис. 5.** Фрагмент полимерной цепочки комплексов  $\{[\text{Cu}(\text{L}) \cdot 2\text{МЭА}] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  **I** и **II** с тепловыми эллипсоидами атомов 50%-ной вероятности (атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны) (а); фрагмент кристаллической упаковки **I** и **II** (б).



**Рис. 6.** Система водородных O⋯H связей в кристаллах комплексов **I** и **II** в различных проекциях (внутрицепочечные H-связи O(2)⋯H(3) не приведены) (а–в); фрагмент кристаллической упаковки **I** и **II** с нумерацией атомов водородных связей (г). Двумя оттенками синего цвета показаны полимерные цепочки разных рядов одного типа (д).

асимметричной координации карбоксилатных групп расстояния C(1)–O(1) и C(1)–O(2) отличаются (1.2765(12) и 1.2481(12) Å (**I**), 1.2757(15)

и 1.2500(16) Å (**II**)). Также заметное различие в структуре мономерного звена комплексов  $\{[Cu(L) \cdot 2MЭА] \cdot H_2O\}_n$  найдено в длинах связей

C(2)–C(2)' сукцинат- и фумарат-лигандов L, значения для которых составляют соответственно 1.5156(19) и 1.331(2) Å.

В кристалле зигзагообразные полимерные цепочки комплексов I и II распространяются вдоль кристаллографического направления [101] (рис. 5а) и укладываются рядами параллельно оси *b* (рис. 5б). В проекции на плоскость (101) смежные ряды цепочек *A* и *B* чередуются со смещением вдоль *b*, формируя упаковочный мотив типа шахматной доски. Между цепочками I и II расположены сольватные молекулы воды, связывая полимерные комплексы меди посредством водородных O...H связей. Также обнаружено участие аминокрупп координированных молекул 2-аминоэтанола в формировании H-связей.

Основной структурный мотив водородных O...H связей в кристаллах I и II показан на рис. 6а. Дополнительно отметим, что полимерные цепочки двух ближайших рядов одного типа (например, *B*) смещены относительно друг друга в направлении их распространения (рис. 6б). Это приводит к тому, что молекулы воды вдоль цепочек попеременно чередуются с двумя различными положениями. Симметричные водородные H(1S)...O(2) связи, длины которых составляют 1.967(18) Å в I и 2.00(2) Å в II, связывают полимерные цепочки двух соседних рядов одного типа (*B*) (рис. 6в и 6г). Дополнительно молекулы воды также участвуют в образовании симметричных водородных O(1S)...H(1A) связей с аминокруппами (2.122(18) Å (I), 2.20(2) Å (II)), соединяя, таким образом, полимерные цепочки трех соседних рядов *B...A...B*. Вторые атомы водорода H(1B) аминокрупп принимают участие в формировании водородных H(1B)...O(1) связей (2.116(18) Å (I), 2.21(2) Å (II)), “сшивая” цепочки смежных рядов *B...A...B*, минуя молекулы воды.

Таким образом, в результате проделанной работы получены новые водорастворимые комплексы меди. Установлено, что добавление моноэтаноламина увеличивает растворимость синтезируемых соединений и тем самым обеспечивает возможность их применения в качестве жидкого микроудобрения для внекорневой подкормки сельскохозяйственных растений с целью увеличения их урожайности.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность н.с., к.х.н. Н.М. Хамалетдиновой (Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН) за проведение ИК-экспериментов. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центра ИМХ РАН”.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № FFSE-2023-0005 “Органические, элементоорганические и координационные соединения — компоненты материалов для современных наукоемких технологий”, рег. № 123031000051-4).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O'Connor B.H., Maslen E.N. // *Acta Crystallogr.* 1966. V. 20. P. 824.
2. Bassi P.S., Chopra G.S., Gupta B.R. // *Thermochim. Acta.* 1988. V. 124. P. 197.
3. Ghoshal D., Ghosh A.K., Mostufa G. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2007. V. 360. № 5. P. 1771.
4. Caires F.J., Lima L.S., Carvalho C.T. et al. // *Thermochim. Acta.* 2010. V. 500. P. 6.
5. Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Юданов Н.Ф. и др. // Неорг. материалы. 2014. Т. 50. № 9. С. 1022 (Yudanov L.I., Logvinenko V.A., Yudanov N.F. et al. // *Inorg. Mater.* 2014. V. 50. P. 945). <https://doi.org/10.1134/S0020168514090180>
6. Carr N.J., Galwey A.K. // *Faraday Trans. 1.* 1988. V. 84. P. 1357.
7. Inoue M., Kawaji H., Tojo T. et al. // *Thermochim. Acta.* 2005. V. 431. P. 58.
8. Ying M., Yang G., Xu Y. et al. // *Analyst.* 2022. V. 147. P. 40.
9. Prout C.K., Carruthers J.R., Rossotti F.J.C. // *J. Chem. Soc. A.* 1971. P. 3342.
10. Sobel S., Haigney A., Kim M. et al. // *Chem. Spec. Bioavailab.* 2010. V. 22. P. 109.
11. Kondratenko Y., Zolotarev A.A., Ignatyev I. et al. // *Transition Met. Chem.* 2020. V. 45. P. 71.
12. Batool S.S., Gilani S.R., Zainab S.S. et al. // *J. Coord. Chem.* 2020. V. 73. P. 1778.
13. Скорик Н.А., Васильева О.А. // Журн. неорг. химии. 2023. Т. 68. № 4. С. 529 (Skorik N.A., Vasil'eva O.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. P. 458). <https://doi.org/10.1134/S0036023623600211>
14. Yao Y.W., Xin W., Qi Z.S. // *Transition Met. Chem.* 2002. V. 27. P. 481.
15. Padmanabhan M., Kumary S.M., Huang X. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2005. V. 358. P. 3537.

16. *Gonzalez Garmendis M.J., San Nacianceno V., Seco J.M. et al. // Acta Cryst. C. 2009. V. 65. P. m436.*
17. *Thebo K.H., Shad H.A., Malik M.A. et al. // J. Mol. Struct. 2010. V. 970. P. 75.*
18. *Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Юданов Н.Ф. и др. // Коорд. химия. 2013. Т. 39. № 5. С. 309 (Yudanova L.I., Logvinenko V.A., Yudanov N.F. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. P. 415). <https://doi.org/10.1134/S1070328413050102>*
19. *Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Корольков И.В. и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 11. С. 1753 (Yudanova L.I., Logvinenko V.A., Korol'kov I.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2018. V. 92. № 11. P. 2247). <https://doi.org/10.1134/S003602441811047X>*
20. *Ganguly A., Ahmad T., Ganguli A.K. // Dalton Trans. 2009. P. 3536.*
21. *Семенов В.В., Золотарева Н.В., Новикова О.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2022. Т. 71. № 5. С. 980 (Semenov V.V., Zolotareva N.V., Novikova O.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. P. 980). <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3500-8>*
22. *Data Collection, Reduction and Correction Program, CrysAlisPro 1.171.41.93a — Software Package, Rigaku OD, 2020.*
23. *SCALE3 ABSPACK: Empirical absorption correction, CrysAlisPro 1.171. 41.93a — Software Package, Rigaku OD, 2020.*
24. *Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.*
25. *Sheldrick G.M. SHELXTL. Version 6.14. Structure Determination Software Suite; Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.*
26. *Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.*
27. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.*
28. *Золотарева Н.В., Семенов В.В., Петров Б.И. // Журн. орган. химии. 2013. Т. 83. № 11. С. 1781 (Zolotareva N.V., Semenov V.V., Petrov B.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. P. 1985). <https://doi.org/10.1134/S1070363213110030>*
29. *Fachini L.G., Baptistella G.B., Postal K. // RSC Adv. 2023. V. 13. P. 27997.*
30. *Hathaway B.J., Billing D.E. // Coord. Chem. Rev. 1970. V. 5. № 2. P. 143.*
31. *Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 245 с.*

## Synthesis and Structure of Water-Soluble Complexes of Copper Fumarate and Succinate with Monoethanolamine

**B. I. Petrov<sup>a,\*</sup>, V. V. Semenov<sup>a</sup>, N. M. Lazarev<sup>a</sup>, E. V. Baranov<sup>a</sup>, and M. A. Lopatin<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia*

*\*e-mail: bip@iomc.ras.ru*

New water-soluble copper(II) complexes with dicarboxylic acids were obtained by the heterogeneous reaction of copper hydroxy carbonate with succinic or fumaric acid in water at 50°C. The additional introduction of monoethanolamine (MEA) into the complexes ensured high solubility of copper succinate and fumarate. The structures of the complexes [Cu(Suc) · 2MEA] · H<sub>2</sub>O and [Cu(Fum) · 2MEA] · H<sub>2</sub>O were studied by X-ray diffraction (CCDC nos. 2352578 and 2352579, respectively). The compounds were found to have a polymeric structure composed of zigzag chains.

*Keywords:* copper succinate, copper fumarate, monoethanolamine, X-ray diffraction, UV-Vis spectrum, solubility