

УДК 546.56:542.9

<sup>1</sup>Слагіна Н.В., PhD, асистент кафедри фармації;<sup>2</sup>Осокін Є.С., PhD, вчитель біології та хімії; <sup>1</sup>Лебедь С.О., PhD, асистент кафедри фармації

## СИНТЕЗ $\pi$ -КОМПЛЕКСІВ КУПРУМ(I) МАЛЕЇНАТУ З КУПРУМ(II) ХЛОРИДУ, НІТРАТУ ТА СУЛЬФАТУ

<sup>1</sup>ДВНЗ «Луганський державний медичний університет», 33028,  
м. Рівне, вул.16 Липня, 36<sup>2</sup>ТОВ «Дніпровський ліцей "ПРИМУС ІНТЕР ПАРЕС СКУЛ"», 49027  
м. Дніпро, вул. Січеславська Набережна, 53  
e-mail: [osokin@cf.dnu.dp.ua](mailto:osokin@cf.dnu.dp.ua)

У даній роботі досліджено вплив природи аніону солі купруму(II) на процес утворення  $\pi$ -комплексів купруму(I) з малеїновою кислотою при відновленні іонів Cu(II) аскорбіновою кислотою. Представлено результати порівняльного дослідження трьох розчинних солей купруму(II) –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  як прекурсорів для синтезу малеїнатних  $\pi$ -комплексів купруму(I). Установлено, що вибір аніону істотно впливає як на якісний склад утворених продуктів, так і на ефективність самого синтезу. Зокрема, було з'ясовано, що застосування купрум сульфату ( $\text{CuSO}_4$ ) та нітрату ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) приводило до формування цільового продукту у вигляді жовтих блискучих кристалів, характерних для  $\pi$ -комплексів купрум(I) малеїнату, тоді як використання купрум хлориду ( $\text{CuCl}_2$ ) супроводжується випадінням білого осаду, що, ймовірно, є наслідком утворення побічних продуктів або альтернативних координаційних сполук. Результати дослідження свідчать про доцільність застосування м'яких аніонів, таких як  $\text{SO}_4^{2-}$  та  $\text{NO}_3^-$ , що не заважають координації малеїнової кислоти до центру Cu(I) та забезпечують стабілізацію утворених  $\pi$ -комплексів у середовищі з рН у межах 2–5. Додатково встановлено, що одночасне підвищення концентрації як малеїнової кислоти, так і аскорбінової кислоти сприяє прискоренню кристалізації  $\pi$ -комплексів купрум(I) малеїнату, що є важливим фактором для оптимізації умов синтезу. Отримані результати створюють передумови для подальшої оптимізації синтезу  $\pi$ -комплексів купруму(I) малеїнату.

**Ключові слова:** синтез;  $\pi$ -комплекси купруму(I); малеїнова кислота; аскорбінова кислота; прекуртори; купрум(II) нітрат; купрум(II) хлорид; купрум(II) сульфат; координаційні сполуки.

$\pi$ -Комплекси перехідних металів займають особливе місце в хімії координаційних сполук через свої багатогранні функціональні властивості. Серед таких сполук слід виділити  $\pi$ -комплекси  $\text{Cu}^+$  з ненасиченими органічними лігандами, які проявляють бактерицидні, люмінесцентні та каталітичні властивості. Але і досі залишається актуальним покращення методів синтезу таких сполук.

Вперше синтез  $\pi$ -комплексів купруму(I) малеїнату було здійснено на базі Львівського національного університету ім. Івана Франка у роботі [1], використовуючи купрум(I)

хлорид в якості прекурсору. В цій роботі з використанням рентгеноструктурного аналізу було показано структуру та склад  $\pi$ -комплексу –  $\text{CuMA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Із недоліків такого синтезу можна відмітити використанням токсичного купрум(I) хлориду в якості вихідної речовини. В роботах [2, 3] була проведена спроба синтезу  $\pi$ -комплексів купрум(I) малеїнату з використанням прекурсору  $\text{CuSO}_4$ , а в якості відновлюючого агенту був використаний цинковий пил. Але результати ІЧ та енергодисперсійної спектроскопії показали, що утворена дисперсія була не індивідуальним

комплексом, а композитом з різним хімічним складом. Але, тим не менш, за результатами роботи [4], одним із компонентів такого композиту виявився саме  $\pi$ -комплекс

купрум(I) малеїнату у вигляді моногідрату. Такий висновок було зроблено на основі даних отриманих з рентгеноструктурного дослідження (рис. 1).

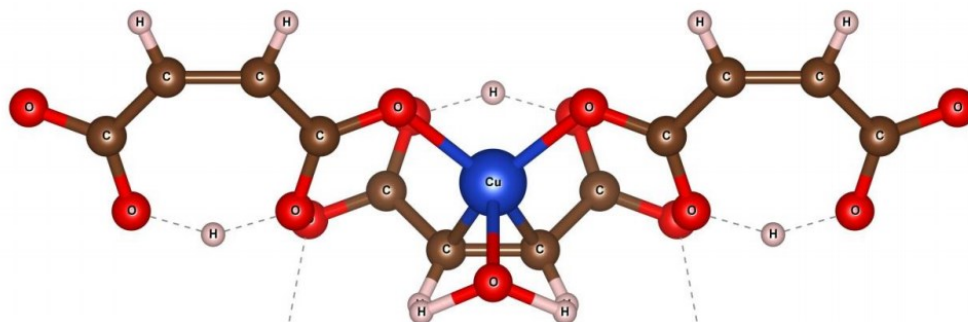


Рис. 1. Модель кристалічної структури  $[\text{Cu}(\text{MA})(\text{H}_2\text{O})]$  [4].

В роботі [5] було показано, що перспективним варіантом використання сполуки в якості відновлюючого агенту може виступати аскорбінова кислота, оскільки, окрім самого процесу відновлення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$  або  $\text{Cu}^0$ , вона додатково стабілізує іони  $\text{Cu}^+$ , що підвищує вірогідність утворення  $\pi$ -комплексів  $\text{Cu}^+$  в чистому вигляді. При цьому процес комплексоутворення за різних умов може відбуватись від декількох хвилин і до декількох діб. Тому є необхідним визначити, які фактори/умови та яким чином впливають на швидкість кристалізації досліджуваних  $\pi$ -комплексів, а також взаємозв'язок цих факторів з морфологією отримуваних дисперсій.

#### Визначення методики дослідження

В якості вихідних солей купруму(II) були обрані речовини класу ч.д.а.:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . В рамках дослідження брались однакові кількості вихідних компонентів для можливості порівняння між собою. В якості відновлюючого реагенту була обрана аскорбінова кислота, оскільки вона ефективно відновлює іони  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$ , які є нестабільними у водному розчині. Методика проведення синтезу умовно була поділена на два методи. Ці методи синтезу проводились за однаковим алгоритмом, але відрізнялися за мольним співвідношенням компонентів. У першому методі це співвідношення для іонів  $\text{Cu}^{2+}$ , малеїнової кислоти (МА) та аскорбінової кислот становило 1 : 1,5 : 1,5, відповідно, у другому методі — 1 : 2 : 2.

#### Експериментальна частина

За першим методом готувались три однакові розчини, але з різними прекурсорами. Об'єми розчинів становили по 25 мл з концентраціями прекурсорів по 0,05 М, а концентрації малеїнової та аскорбінової кислот становили по 0,075 М. На першому етапі синтезу готували розчини прекурсору та малеїнової кислоти в об'ємі 20 мл, та окремо розчиняли аскорбінову кислоту в об'ємі 5 мл до повного розчинення. Після чого змішували обидва розчини. У всіх випадках розчини ставали світло-зеленого кольору, (а на наступний день жовто-зеленого). Винятком був розчин, приготований з дигідратом купрум(II) хлориду. В цьому випадку, після утворення прозорого зеленого розчину, протягом однієї хвилини розчин мутнів і починав випадати білий осад. Після повного осадження білого осаду розчин ставав жовтим, що свідчило про стабілізацію іонів  $\text{Cu}^+$  у розчині. Але при цьому протікав побічний конкуруючий процес, пов'язаний з присутністю іонів  $\text{Cl}^-$ , який перешкоджав утворенню  $\pi$ -комплексів  $\text{Cu}^+$  у кристалічному вигляді. З метою перевірки даного відхилення від серії був проведений повторний синтез, який показав аналогічний результат.

Розчини герметично закривались, щоб зменшити можливість окислення іонів  $\text{Cu}^+$  в  $\text{Cu}^{2+}$ . На відміну від розчину  $\text{CuCl}_2$ , з розчинів  $\text{CuSO}_4$  та  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  протягом двох тижнів з моменту зливання розчинів утворювалися яскраво-жовті кристали

ромбічної форми (рис. 2). Слід зазначити, що розміри кристалів малеїнатних  $\pi$ -комплексів  $\text{Cu}^+$  з розчину  $\text{CuSO}_4$  та  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  мали приблизно однаковий розмір. Маса утворених комплексів склала 0,18 г та 0,13 г відповідно. Кислотність розчинів складала близько 2. Додатково була спроба синтезу малеїнатних  $\pi$ -комплексів  $\text{Cu}^+$  з розчину  $\text{CuSO}_4$  при pH 5–6. Під час додавання  $\text{NaOH}$  в розчині почав випадати осад морквяного кольору купрум(I) оксиду, який через тиждень у водному середовищі перетворювався на чорний осад купрум(II) оксиду та металеву мідь у вигляді «мідного дзеркала» на стінках ємності. Тобто в цьому випадку могли відбуватися такі процеси як реакція диспропорціонування, що є цілком характерною для іонів  $\text{Cu}^+$ :



Також могло відбуватись окислення  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{CuO}$  під дією атмосферного кисню та водного середовища.

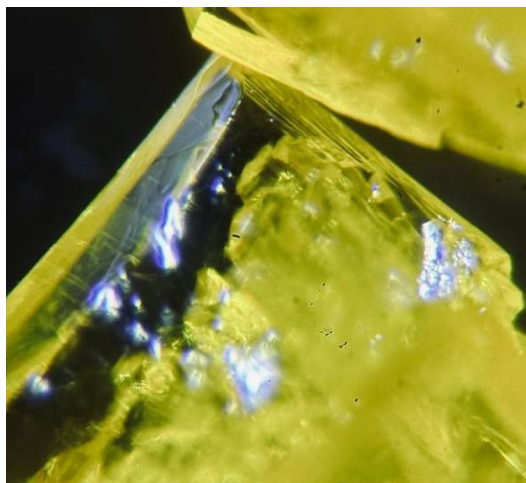


Рис. 2. Фото кристалів  $\pi$ -комплексу купрум(I) малеїнату, отриманих з розчину  $\text{CuSO}_4$ .

У розчинах отриманих з купрум(II) хлориду як при мольному співвідношенні  $\text{Cu} : \text{MA} : \text{Asc} = 1,5 : 1,5 : 1,5$ , так і при концентрації 0,1 М ( $\text{Cu} : \text{MA} : \text{Asc} = 1 : 2 : 2$ ) одразу після додавання розчину аскорбінової кислоти розчин ставав світло-зеленим (як і у випадку з  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  та  $\text{CuSO}_4$ ), що свідчило про відновлення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$ . Але протягом хвилини розчин мутнів і з нього випадав білий дрібнодисперсний осад (невідомого складу), який протягом тижня, знаходячись в закритому розчині, ставав

Додатково був проведений синтез малеїнатних  $\pi$ -комплексів купруму(I) при мольному співвідношенні  $\text{Cu} : \text{MA} : \text{Asc} = 1 : 2 : 2$ , а вихідна концентрація прекурсору бралась удвічі більшою, ніж в синтезі при мольному співвідношенні  $\text{Cu} : \text{MA} : \text{Asc} = 1 : 1,5 : 1,5$ . Тобто концентрація прекурсору становила 0,1 М, а концентрації MA та Asc по 0,2 М в об'ємі розчину 25 мл. На другий день після проведеного синтезу (з  $\text{CuSO}_4$  та  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) почали з'являтися яскраво-жовті кристали  $\pi$ -комплексів купрум(I) малеїнату. Тобто збільшення концентрації MA та Asc в декілька разів пришвидшило кристалоутворення. В розчині отриманого відновленням купрум (II) нітрату утворювались кристали більшого розміру, ніж у розчині отриманого відновленням купрум(II) сульфату. Таким чином, можна сказати, що, не зважаючи на значно більшу швидкість кристалізації, швидкість зародкоутворення була подібною для двох досліджуваних мольних співвідношень.

чорним за алгоритмом наведеним вище. Наступним етапом дослідження стане вивчення складу та хімічних властивостей невідомої комплексної сполуки отриманого з розчину  $\text{CuCl}_2$ .

## Висновки

У результаті проведеного дослідження було встановлено, що вибір солі купруму(II) істотно впливає на утворення  $\pi$ -комплексів купруму(I) з малеїновою кислотою в процесі

відновлення аскорбіновою кислотою. Зокрема, використання сульфату та нітрату купрум(II) призводило до утворення цільового продукту у вигляді жовтих кристалів, тоді як застосування хлориду супроводжувалося випадінням білого осаду, що свідчить про побічні процеси або утворення інших сполук. Отримані результати підтверджують доцільність використання м'яких аніонів, таких як  $\text{SO}_4^{2-}$  або  $\text{NO}_3^-$ , для синтезу  $\pi$ -комплексів купрум(I) малеїнату в діапазоні рН від 2 до 5. Також показано, що одночасне збільшення концентрації малеїнової та аскорбінової кислоти призводить до значного збільшення швидкості кристалізації утворюваних  $\pi$ -комплексів купрум(I) малеїнату. У подальших дослідженнях планується провести рентгеноструктурний та елементний аналіз отриманих комплексів.

### Список використаних джерел

1. Zavalij Y.P., Mys'kiv M.H., Hladyshevskyi E.I. Crystal structure of the monohydrate of copper(I) acid maleate. *Kristallografiya*. 1985, 30(4), 688–691.
2. Vargalyuk V.F., Polonsky V.A., Osokin Y.S., Lahuta O.V. Synthesis of copper composites containing maleic acid. *J. Chem. Technol.* 2021, 29(3), 400–409. Doi: 10.15421/jchemtech.v29i3.241965.
3. Vargalyuk V.F., Polonsky V.A., Osokin Y.S., Skok A.Y. Influence of maleic acid on the composition and structure of organocopper dispersions obtained by chemical and electrochemical reduction of  $\text{Cu}^{2+}$ -ions. *J. Chem. Technol.* 2020, 28(3), 231–241. Doi: 10.15421/082025.
4. Laguta O.V., Vargalyuk V.F., Polonsky V.A., Kushnerov O.I. Features of the structure of copper-containing composites based on  $\text{Cu}^+$  maleate complexes. *J. Chem. Technol.* 2023, 31(4), 727–733. Doi: 10.15421/jchemtech.v31i4.290194.
5. Ünaleroğlu C., Mert Y., Zümreoğlu-Karan B. Synthesis and characterization of copper ascorbate. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 2001, 31(9), 1531–1543. Doi: 10.1081/SIM-100107700.

Стаття надійшла до редакції: 30.04.2025

Прийняття до друку після рецензування: 05.06.2025

Публікація: 01.07.2025

## SYNTHESIS OF $\pi$ -COMPLEXES OF COPPER(I) MALEINATE WITH COPPER(II) CHLORIDE, NITRATE, AND SULPHATE

<sup>1</sup>Elagina N., <sup>2</sup>Osokin Y., <sup>1</sup>Lebed S.

<sup>1</sup>State Medical University of Luhansk, 33028,  
Rivne, 36, 16 Lypnya St.

<sup>2</sup>LLC "Dnipro Lyceum "PRIMUS INTER PARES SCHOOL", 49027  
Dnipro, 53, Sichoslavskya Naberezhna St.  
e-mail: [osokin@cf.dnu.dp.ua](mailto:osokin@cf.dnu.dp.ua)

In this work, the influence of the nature of the anion of the copper(II) salt on the process of formation of  $\pi$ -complexes of copper(I) with maleic acid during the reduction of  $\text{Cu(II)}$  ions with ascorbic acid is investigated. The results of a comparative study of three soluble copper(II) salts,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , as precursors for the synthesis of maleate  $\pi$ -complexes of copper(I) are presented. It was established that the choice of anion significantly affects both the qualitative composition of the formed products and the efficiency of the synthesis itself. In particular, it was found that the use of cupric sulfate ( $\text{CuSO}_4$ ) and nitrate ( $\text{Cu(NO}_3)_2$ ) led to the formation of the target product in the form of yellow shiny crystals, characteristic for  $\pi$ -complexes of copper(I) maleate, while the use of cupric chloride ( $\text{CuCl}_2$ ) is accompanied by the precipitation of a white precipitate, which is probably a consequence of the formation of by-products or alternative coordination compounds. The results of the study indicate the feasibility of using soft anions, such as  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$ , which do not interfere with the coordination of maleic acid to the  $\text{Cu(I)}$  center and

ensure the stabilization of the formed  $\pi$ -complexes in an environment with a pH within 2–5. In addition, it was found that a simultaneous increase in the concentration of both maleic acid and ascorbic acid contributes to the acceleration of the crystallization of  $\pi$ -complexes of copper(I) maleate, which is an important factor for optimizing the synthesis conditions. The obtained results create the prerequisites for further optimization of the synthesis of  $\pi$ -complexes of copper(I) maleate.

**Keywords:** synthesis;  $\pi$ -complexes of copper(I); maleic acid; ascorbic acid; precursors; copper(II) nitrate; copper(II) chloride; copper(II) sulfate; coordination compounds.

### References

1. Zavalij Y.P., Mys'kiv M.H., Hladyshchevskiy E.I. Crystal structure of the monohydrate of copper(I) acid maleate. *Kristallografiya*. 1985, 30(4), 688–691.
2. Vargalyuk V.F., Polonskyy V.A., Osokin Y.S., Lahuta O.V. Synthesis of copper composites containing maleic acid. *J. Chem. Technol.* 2021, 29(3), 400–409. Doi: 10.15421/jchemtech.v29i3.241965.
3. Vargalyuk V.F., Polonskyy V.A., Osokin Y.S., Skok A.Y. Influence of maleic acid on the composition and structure of organocopper dispersions obtained by chemical and electrochemical reduction of  $\text{Cu}^{2+}$ -ions. *J. Chem. Technol.* 2020, 28(3), 231–241. Doi: 10.15421/082025.
4. Laguta O.V., Vargalyuk V.F., Polonskyy V.A., Kushnerov O.I. Features of the structure of copper-containing composites based on  $\text{Cu}^+$  maleate complexes. *J. Chem. Technol.* 2023, 31(4), 727–733. Doi: 10.15421/jchemtech.v31i4.290194.
5. Ünaleroğlu C., Mert Y., Zümreoğlu-Karan B. Synthesis and characterization of copper ascorbate. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 2001, 31(9), 1531–1543. Doi: 10.1081/SIM-100107700.