

# СУКЦИНАТ МЕДИ(II): ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА МИКРОРАЗМЕРНЫХ ВОЛОКОН ОКСИДА МЕДИ(II)

© 2024 г. Е. О. Андрийченко<sup>1,\*</sup>, В. И. Зеленев<sup>1</sup>, А. В. Беспалов<sup>1</sup>, В. Е. Бовыка<sup>1</sup>,  
Е. К. Панина<sup>1</sup>, В. А. Волынкин<sup>1</sup>, Н. Н. Буков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Кубанский государственный университет, Краснодар, 350040 Россия  
\*e-mail: leka91@mail.ru

Поступило в редакцию 6 июня 2024 г.  
После доработки 19 августа 2024 г.  
Принято к печати 21 августа 2024 г.

Методом электрохимического синтеза в средах различного состава получено координационное соединение меди(II) с янтарной кислотой. Образцы охарактеризованы методами количественного анализа, ЭПР и ИК спектроскопии, а также синхронного термического анализа. Осуществлен квантово-химический расчет колебательных частот сукцината меди(II) методом DFT, на основании которого проведена интерпретация экспериментальных ИК спектров. Термическим разложением синтезированных образцов получены микроразмерные волокна оксида меди(II). Показано, что для формирования умеренно агрегированных частиц с выраженной нитевидной морфологией оптимальным является использование системы растворителей вода–диметилсульфоксид с объемным соотношением компонентов 1:1.

**Ключевые слова:** электрохимический синтез, сукцинат меди(II), оксид меди(II), спектроскопия, термический анализ, растровая электронная микроскопия

**DOI:** 10.31857/S0044460X24050119, **EDN:** FJQICO

## ВВЕДЕНИЕ

Микро- и наночастицы оксида меди(II) – материал, обладающий рядом ценных свойств и находящий всё более широкое применение: особенно активно в последние годы ведутся исследования, нацеленные на выявление способности оксида меди к интеркаляции ионов лития с целью создания литий-ионных батарей высокой эффективности [1–5]. Морфология микро-/наночастиц во многом определяет их свойства, при этом на размер и форму частиц оказывает влияние множество различных факторов [4–9].

Термолиз карбоксилатов меди – простой и эффективный способ синтеза микро-/наноразмерного оксида меди(II), при этом частицы CuO по форме и

размеру мало отличаются от частиц предшественника. Одним из наиболее широко используемых прекурсоров является оксалат меди(II), что обусловлено его доступностью, достаточно низкой температурой разложения и морфологическим многообразием, достигаемым путем варьирования условий синтеза [2, 3, 9]. Однако замена оксалат-иона на другие, даже близкие по строению лиганды, позволяет добиться принципиально иных результатов. Так, частицы сукцината меди(II), образующиеся в условиях, благоприятствующих анизотропному росту, в большинстве случаев имеют волокнистую, стержнеобразную или нитевидную форму, трудно-достижимую в случае оксалата [10–12]. Высокие значения отношения средней длины частиц к их

диаметру ( $a/b$ ) обеспечивают большую удельную площадь поверхности, что, в свою очередь, улучшает кинетические показатели процессов диффузии носителей заряда в материале, а значит, и его общие электрохимические характеристики [3].

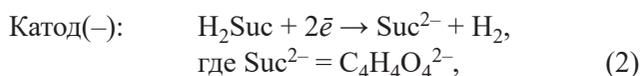
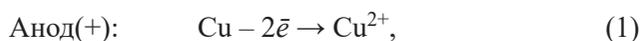
Метод электрохимического синтеза предоставляет возможность тонкой настройки параметров процесса [9, 13–15] и поэтому перспективен для получения прекурсоров нано- и микроразмерных материалов с заданной морфологией. При электрохимическом синтезе нано-/микрочастиц используются, как правило, водные растворы, в то время как варьирование состава растворителя и использование неводных или смешанных водно-органических сред может служить эффективным инструментом контроля морфологии образующихся частиц.

Применение органического растворителя, обладающего высоким донорным числом, в условиях электрохимического синтеза оксалата меди(II) – прекурсора CuO – позволило нам получить интересные результаты: образующиеся микрочастицы оксида меди по форме резко отличаются от частиц, полученных с использованием водного раствора [9].

По этой причине в настоящей работе нами было рассмотрено влияние растворителей с высокими донорными числами – диметилформамида (ДМФА) и диметилсульфоксида (ДМСО) – на процесс электрохимического синтеза другого возможного предшественника CuO – сукцината меди(II), проведено исследование полученного прекурсора методами химического и физико-химического анализа, установлен характер влияния растворителя на морфологию конечного продукта (CuO) и выявлены оптимальные условия получения оксида меди(II) с выраженной нитевидной микроструктурой и развитой поверхностью.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Осуществленный процесс электрохимического синтеза сукцината меди(II) может быть описан уравнениями (1)–(3) (в уравнениях возможные процессы сольватации не учитываются).



Суммарное уравнение:



Значение плотности тока  $6 \text{ mA/cm}^2$ , оптимальное для медных электродов, позволяет достичь максимального выхода продукта, избежав эрозии электродов, наблюдаемой при слишком высоких значениях плотности тока. Для предотвращения солевой поляризации электрохимический синтез осуществлялся с применением импульсного тока переменной полярности.

Растворы с высоким содержанием ДМФА или ДМСО (более 50%) обладают сравнительно низкой электропроводностью, что требует использования высоких напряжений для достижения оптимальной плотности тока, а это, в свою очередь, может привести к интенсификации побочных процессов и загрязнению осадка сукцината меди(II).

Данные количественного анализа свидетельствуют о том, что образцы, полученные в водном растворе (CuSuc-1) и двухкомпонентных водно-органических растворителях состава вода–ДМФА (1:1, об.) (CuSuc-2) и вода–ДМСО (1:1, об.) (CuSuc-3), идентичны по составу и соответствуют формуле  $[\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_4]$ .

Для сукцинат-аниона описаны бис-монодентатный [16–19] и бис-бидентатно-мостиковый [18–22] типы координации. В рамках второго типа возможна реализация нескольких альтернативных структур сукцината меди(II) [21–25], среди которых только две описаны на основе данных рентгеноструктурного анализа.

Так, гидратированный сукцинат меди(II), полученный в результате обменных реакций в растворе [21, 26], представляет собой металлополимер, где каждый сукцинат-анион связан с четырьмя ионами меди, а каждый ион меди – с четырьмя остатками янтарной кислоты, образуя структуру типа «китайский фонарик». Тот же структурный паттерн был описан недавно [27] для дигидрата сукцината меди(II), кристаллизация которого осуществлялась методом ионной диффузии в матрице гидросиликагеля.

Согласно данным РСА, моногидрат сукцината меди, полученный в результате обработки природного азурита средством, содержащим янтарную кислоту, также представляет собой металлополимер,

однако один сукцинат-ион в этом случае связан с тремя катионами металла, причем два О-атома (по одному от каждой карбоксилатной группы) образуют хелатный цикл с одним ионом меди, а два других участвуют в построении соседних узлов. Для этого способа координации характерно тетрагонально-пирамидальное окружение комплексообразователя, где основание пирамиды составляют атомы кислорода карбоксилатных групп, а молекула воды занимает апикальное положение [22]. Следует отметить, что сукцинат меди с описанной структурой удалось получить только в результате гетерогенного синтеза на поверхности азурита, кристаллическое строение которого несомненно является определяющим фактором при построении решетки конечного продукта. Получение же подобной структуры в гомогенных системах представляется гораздо менее вероятным, чем формирование биядерного координационного узла типа «китайский фонарик», что относится и к случаю безводного сукцината меди(II): взаимодействие между полимерными цепочками в отсутствие молекул воды должно осуществляться не за счет водородных связей, а напрямую, посредством ионов меди и О-атомов карбоксилатных групп соседних цепей [28].

Для подтверждения данного предположения был зарегистрирован спектр ЭПР полученного сукцината меди в поликристаллической форме при комнатной температуре.

Теоретически, спектры соединений меди(II), построенных из биядерных структурных единиц типа «китайский фонарик» с  $S = 1$ , должны содержать шесть сигналов ( $H_{x1}, H_{x2}, H_{y1}, H_{y2}, H_{z1}, H_{z2}$ ), однако в экспериментальных спектрах обычно

проявляются лишь три ( $H_{z1}, H_{\perp 2(x2, y2)}, H_{z2}$ ). Кроме того, для металлополимерных структур, которые содержат биядерные строительные блоки, напрямую взаимодействующие друг с другом вследствие отсутствия лигандов в апикальных положениях, характерно возникновение дополнительных сигналов в области 100–450 мТл, достигающих высокой интенсивности при комнатной температуре. Согласно литературным данным, присутствие этих линий может быть объяснено вкладом высших спиновых состояний, заселенных при комнатной температуре, а также наличием межмолекулярных обменных взаимодействий между триплетными состояниями соседних биядерных единиц, что также объясняет большую ширину сигналов и отсутствие сверхтонкой структуры в спектрах полимерных комплексов [28].

Вид спектра ЭПР образца CuSuc-3 (рис. 1), зарегистрированного при комнатной температуре, полностью соответствует описанным признакам. Сигналы  $H_{z1}, H_{\perp 2(x2, y2)}$  и  $H_{z2}$  наблюдаются около 10, 460 и 570 мТл соответственно. Широкая резонансная линия  $H^*$ , характерная для полимерных структур описанного типа, расположена в области 170–440 мТл.

Приближенные значения  $g_{\perp}$  и  $g_{\parallel}$  ( $g_z$ ) рассчитаны из приведенных данных с использованием стандартных уравнений [29] и составили 2.03 и 2.34 соответственно. Соотношение найденных величин ( $g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e$ , где  $g_e$  – g-фактор свободного электрона) свидетельствует о том, что ионы меди имеют конфигурацию  $\{d_{x^2-y^2}\}^1$ , стандартную для координационного узла типа «китайский фонарик». Локализация неспаренных электронов на орбиталях, лежащих в

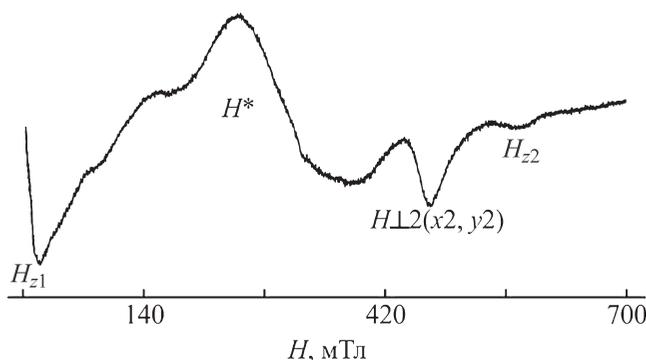


Рис. 1. Спектр ЭПР поликристаллического образца CuSuc-3 при 298 К.

плоскости экваториального окружения меди  $\text{CuO}_4$ , позволяет двум центральным атомам биядерного узла осуществлять антиферромагнитное обменное взаимодействие [27, 28], но химические связи  $\text{Cu}-\text{Cu}$  в подобных системах достаточно слабы, что подтверждается результатами квантово-химического расчета порядка связи по Левдину, величина которого для триплетного состояния ( $S = 1$ ) составила всего 0.08, а для непарамагнитного синглетного ( $S = 0$ ) – 0.30, что согласуется с результатами, полученными для гидрата ацетата меди(II), имеющего аналогичную структуру [30].

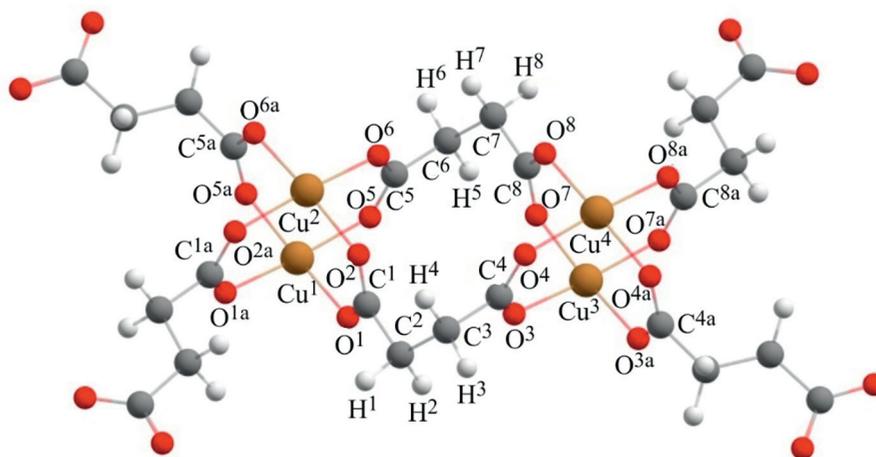
В рамках исследования, нацеленного на определение способа координации сукцинат-иона, были также записаны ИК спектры синтезированных образцов. Набор полос поглощения, наблюдаемых во всех трех случаях, практически идентичен, что свидетельствует об одинаковом строении координационного узла продуктов независимо от состава реакционной среды.

Интерпретация данных ИК спектров на основе литературных данных представляется затруднительной. Точное отнесение максимумов поглощения в спектрах координационных соединений меди(II) с янтарной кислотой в литературных источниках не приводится: в большинстве случаев авторы ограничиваются рассмотрением отдельных полос в высокочастотной области. Классический критерий – разность волновых

чисел асимметричных и симметричных колебаний карбоксилатной группы – не всегда надежен в случае координационных соединений, содержащих остаток янтарной кислоты. Так, для тетрагидрата сукцината меди(II) авторами [16] приводятся значения 1623 и 1436  $\text{cm}^{-1}$  (разность составляет 187  $\text{cm}^{-1}$ ), что соответствует доказанному в работе монодентатному типу координации. В то же время авторы [31], рассматривая ряд координационных соединений меди с дикарбоксилатными анионами, выступающими в качестве бис-бидентатных лигандов, относят к валентным асимметричным колебаниям полосу около 1585  $\text{cm}^{-1}$ , к валентным симметричным – около 1410  $\text{cm}^{-1}$ . Максимумы поглощения, таким образом, несколько смещены в низкочастотную область, но разность волновых чисел (около 175  $\text{cm}^{-1}$ ) лишь незначительно отличается от заявленной в случае монодентатного типа координации.

Авторами [18] описан ряд гетеролигандных соединений меди, в которых сукцинат-ион проявляет разную дентатность, однако прямой корреляции между способом координации и разностью волновых чисел не наблюдается: 172 (1556–1384  $\text{cm}^{-1}$ ) и 166  $\text{cm}^{-1}$  (1549–1383  $\text{cm}^{-1}$ ) в случае монодентатной координации, 176 (1601–1425  $\text{cm}^{-1}$ ) и 124  $\text{cm}^{-1}$  (1552–1428  $\text{cm}^{-1}$ ) в случае бидентатно-мостиковой.

С целью точной интерпретации полос в экспериментальных ИК спектрах исследуемых соединений



**Рис. 2.** Оптимизированная структура фрагмента полимерной цепочки сукцината меди(II), расчет на уровне B3LYP-D3BJ/6-311G(d,p).

был осуществлен DFT квантово-химический расчет колебательных частот с предварительной оптимизацией геометрии на уровне B3LYP-D3BJ/6-311G(d,p). В основу расчета положено предположение о том, что синтезированные вещества имеют структуру, аналогичную структуре сукцината меди(II), полученного методом обмена лигандов и описанного в работе [27]. Оптимизированная структура фрагмента полимерной цепочки представлена на рис 2.

В целом, результаты квантово-химического расчета согласуются с опубликованными данными рентгеноструктурного анализа [27]. Рассчитанные геометрические параметры оптимизированной структуры приведены в табл. 1.

В результате проведенных расчетов колебательных частот сукцината меди (табл. 2) было установлено, что использование поправочных коэффициентов несколько увеличивает погрешность в определении волновых чисел валентных колебаний карбоксилатных групп, однако в целом улучшает сходимость расчетных значений с экспериментом. Так, средняя абсолютная ошибка (МАРЕ) в определении колебательных частот составляет 2.79% (без использования поправочных коэффициентов) и 2.49% (с их использованием).

Используемые расчетные схемы приводят к достаточно хорошему согласию между вычисленными и экспериментальными частотами. Таким образом,

**Таблица 1.** Геометрические параметры координационного узла сукцината меди по результатам квантово-химического расчета на уровне B3LYP-D3BJ/6-311G(d,p).

Связь	Длина, Å	Угол	$\omega$ , град
O <sup>1a</sup> -Cu <sup>1</sup>	1.963	O <sup>1a</sup> Cu <sup>1</sup> O <sup>5a</sup>	90.2
O <sup>2a</sup> -Cu <sup>2</sup>	1.968	O <sup>1a</sup> Cu <sup>1</sup> O <sup>1</sup>	90.0
O <sup>5a</sup> -Cu <sup>1</sup>	1.960	O <sup>1a</sup> Cu <sup>1</sup> O <sup>5</sup>	174.8
O <sup>6a</sup> -Cu <sup>2</sup>	1.977	O <sup>2a</sup> Cu <sup>2</sup> O <sup>6a</sup>	90.8
Cu <sup>1</sup> -O <sup>1</sup>	1.975	O <sup>2a</sup> Cu <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	90.1
Cu <sup>1</sup> -O <sup>5</sup>	1.981	O <sup>2a</sup> Cu <sup>2</sup> O <sup>6</sup>	172.8
Cu <sup>2</sup> -O <sup>2</sup>	1.983	O <sup>1</sup> Cu <sup>1</sup> O <sup>5</sup>	89.5
Cu <sup>2</sup> -O <sup>6</sup>	1.985	O <sup>2</sup> Cu <sup>2</sup> O <sup>6</sup>	88.2
		O <sup>5a</sup> Cu <sup>1</sup> O <sup>1</sup>	173.9
		O <sup>5a</sup> Cu <sup>1</sup> O <sup>5</sup>	89.8
		O <sup>6a</sup> Cu <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	173.6
		O <sup>6a</sup> Cu <sup>2</sup> O <sup>6</sup>	90.1

данные ИК спектроскопии свидетельствуют в пользу геометрии, полученной с использованием квантово-химических расчетов. Это, в свою очередь, подтверждает, что строение координационного узла синтезированного сукцината меди(II) согласуется с литературными данными, положенными в основу расчета.

В результате предварительного дериватографического исследования было установлено, что разложение сукцината меди в атмосфере воздуха

**Таблица 2.** Экспериментальные (CuSuc-3) и расчетные колебательные частоты в ИК спектре сукцината меди(II).

Отнесение	$\nu$ , см <sup>-1</sup>		
	Эксперимент	B3LYP-D3BJ	Расчет с поправочными коэффициентами <sup>a</sup>
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	3001	3136	3017
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2918	3038	2922
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2893	3026	2911
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	1616	1579	1519
$\nu_s(\text{COO}^-)$	1427	1415	1361
$\delta_s(\text{CH}_2)$	1385	1418	1364
$\omega(\text{CH}_2)$	1321	1357	1305
$\omega(\text{CH}_2)$	1296	1329	1278
$\tau(\text{CH}_2)$	1171	1209	1163
$\nu_{skel}(\text{C}-\text{C})$	1103	1007	969
$\nu_{skel}(\text{C}-\text{C})$	997	991	1001
$\delta_{skel}(\text{C}-\text{C}), \delta(\text{COO}^-)$	974	911	920
$\delta_{skel}(\text{C}-\text{C}), \delta(\text{COO}^-)$	878	883	892
$\delta_{skel}(\text{C}-\text{C}), \delta(\text{COO}^-)$	727	728	735
$\delta_{skel}(\text{C}-\text{C}), \delta(\text{COO}^-)$	675	687	694
$\delta_{skel}(\text{C}-\text{C})$	644	650	657
$\delta_{skel}(\text{C}-\text{C})$	613	603	609
$\delta_{skel}(\text{C}-\text{C})$	577	596	602
$\delta_{skel}(\text{C}-\text{C})$	490	479	484
$\delta_{skel}(\text{C}-\text{C})$	424	415	419
МАРЕ, %	—	2.79	2.49

<sup>a</sup> 0.9619 для высокочастотных (>1000 см<sup>-1</sup>) и 1.0100 для низкочастотных колебаний (<1000 см<sup>-1</sup>) [32].

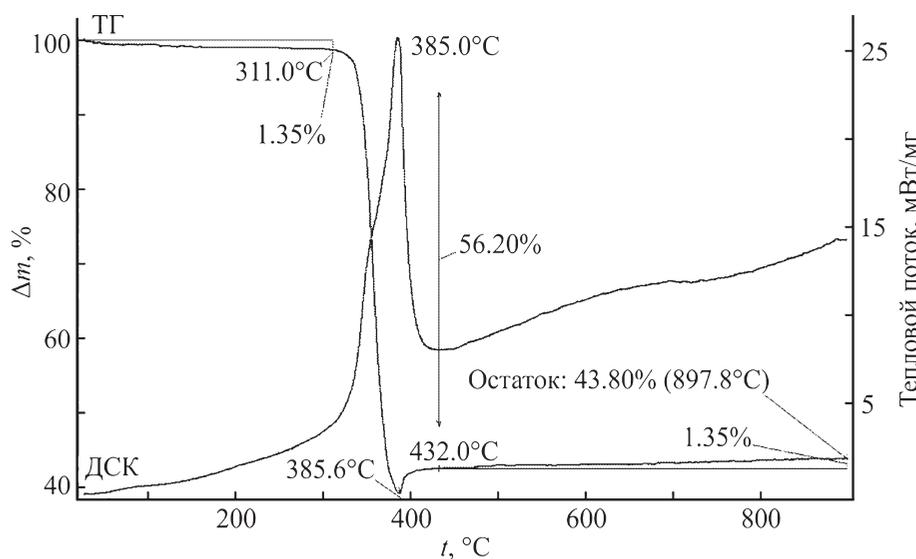


Рис. 3. ТГ–ДСК кривые для образца CuSuc–3.

протекает в температурном интервале 310–385°C и сопровождается экзотермическим эффектом, обусловленным термоокислительной деструкцией остатка янтарной кислоты (рис. 3). Так как основным продуктом, образующимся на этой стадии, является оксид меди(I), прирост массы, наблюдаемый преимущественно в диапазоне 385–400°C, объясняется дальнейшим окислением  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{CuO}$  [33].

Оптимальная температура, необходимая для разложения прекурсора, составляет, таким образом,

400°C. В течение 4 ч происходит полное превращение сукцината в оксид меди(II), что подтверждается результатами трилонометрического титрования. Образующийся при этом продукт имеет более развитую пористую поверхность, чем в случае термолiza при повышенной температуре, приводящей к спеканию и нарушению вторичной структуры (рис. 4).

Частицы  $\text{CuO}$ , полученные путем термического разложения синтезированных образцов сукцината меди(II) при 400°C (CuO–1, CuO–2 и CuO–3 соот-

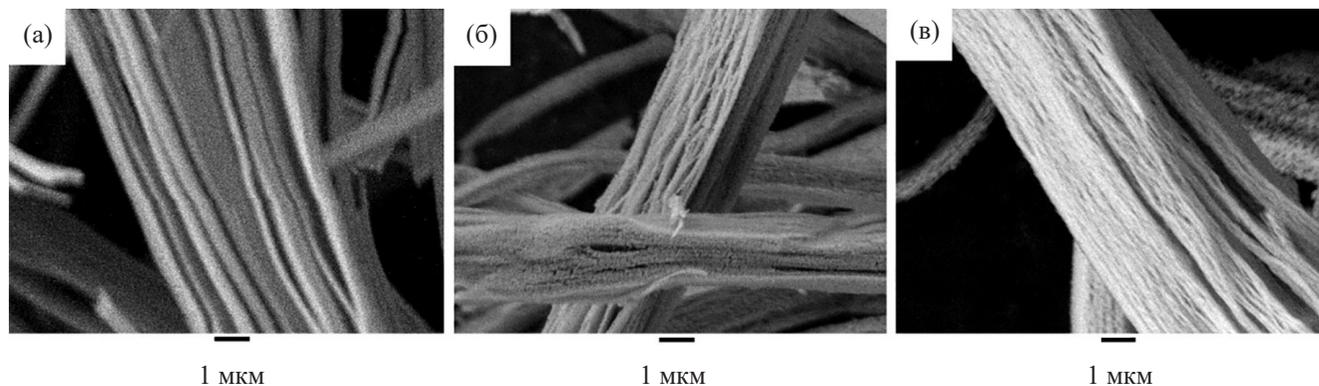


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения волокон образца CuSuc–1 (а) и оксида меди, полученного путем его термолiza при 400 (б) и 500°C (в).

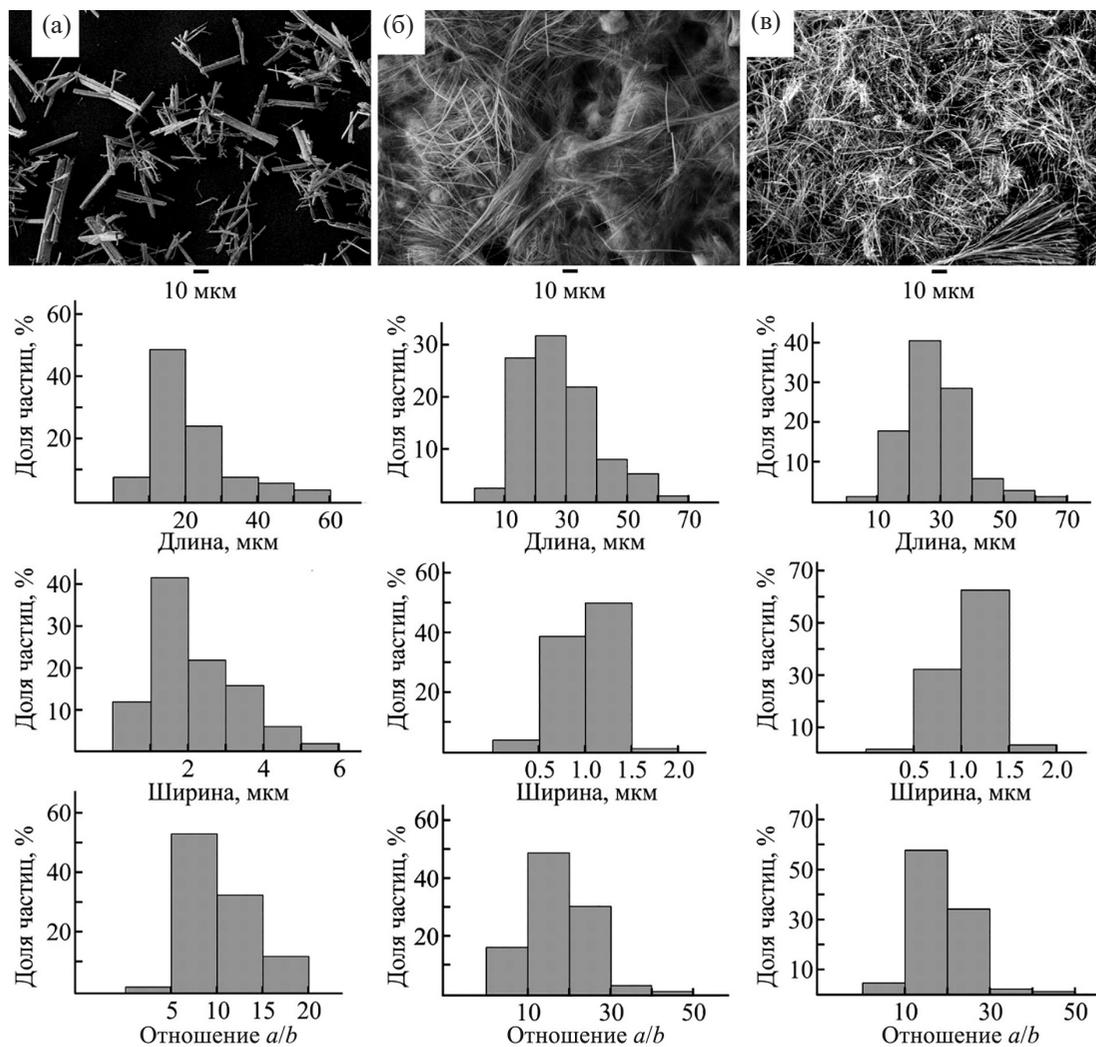


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения и гистограммы распределения по размерам микроволокон оксида меди(II): CuO–1 (а), CuO–2 (б), CuO–3 (в).

ветственно), во всех случаях имеют нитевидную форму, однако геометрические параметры волокон заметно различаются в зависимости от состава растворителя, использованного при электрохимическом синтезе прекурсора (рис. 5).

В случае систем, содержащих ДМФА и ДМСО, происходит образование более длинных и тонких нитей, чем при использовании водного раствора. Волокна CuO–2 и CuO–3 имеют сопоставимые геометрические параметры, однако использование ДМСО позволяет добиться несколько более узкого размерного распределения и, кроме того, заметно снизить агрегацию частиц.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, метод электрохимического синтеза может быть успешно применен для получения координационного соединения меди с янтарной кислотой. На основе данных ЭПР и ИК спектроскопии показано, что образцы сукцината меди(II), полученные в разных средах, имеют идентичное полимерное строение, где сукцинат-ионы координированы по бис-бидентатно-мостиковому типу. Синтезированное таким образом комплексное соединение может быть использовано в качестве прекурсора микроразмерных волокон оксида меди(II). Состав растворителя оказывает

значительное влияние на морфологию конечного продукта синтеза: так, присутствие растворителя с высоким донорным числом (ДМФА или ДМСО) способствует образованию частиц с выраженной нитевидной микроструктурой, в то время как применение водного раствора не позволяет добиться подобного результата.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие реактивы  $C_4H_6O_4$  и KCl квалификации ЧДА, безводные ДМФА, ДМСО (Merck) и электроды, изготовленные из меди марки M00.

Спектры ЭПР поликристаллических образцов регистрировали на приборе JEOL JES-FA300 ESR (X-диапазон) при комнатной температуре, рабочая частота – 9.15 ГГц. ИК спектры записывали на ИК Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70, оснащенный приставкой НПВО, в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Процесс термического разложения сукцината меди(II) исследовали с помощью прибора синхронного ТГ-ДТА/ДСК анализа Netzsch STA 409 PC Luxx при нагреве образца со скоростью 10 град/мин в атмосфере воздуха в интервале температур от 20 до  $900^\circ\text{C}$ . Микрофотографии получали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7500F. Содержание меди в синтезированных образцах определяли методом трилометрического титрования с мурексидом, содержание сукцинатионов – методом кислотно-основного титрования после проведения реакции ионного обмена между соединением и катионитом КУ-2-8 в Н-форме, подготовленным по стандартной методике [34].

Квантово-химические расчеты методом DFT проводили в программном пакете ORCA [35, 36] с использованием гибридного функционала B3LYP [37, 38] с дисперсионной поправкой D3BJ [39] и валентно-расщепленного базисного набора 6-311G(d,p). Расчеты порядка связи Cu–Cu по Левдину и колебательных частот сукцината меди(II) осуществлялись после предварительной оптимизации геометрии координационного узла. Сравнение рассчитанных частот с экспериментальными осуществляли с учетом поправочных коэффициентов (0.9619 для высокочастотных ( $>1000\text{ см}^{-1}$ ) и 1.0100 для низкочастотных колебаний ( $<1000\text{ см}^{-1}$ ) [32]). Для генерации Input-файлов применяли програм-

му Gabedit [40]. Для визуализации молекулярной геометрии и колебательных частот использовали программу ChemCraft.

**Сукцинат меди(II) (CuSuc–1).** В бездиафрагменную ячейку с двумя медными электродами помещали 80 мл водного раствора 1.65 г (14 ммоль) янтарной кислоты и 0.4 г (5.4 ммоль) хлорида калия. Через раствор в течение 5 ч пропускали импульсный электрический ток переменной полярности (плотность тока –  $6\text{ мА/см}^2$ , длительность импульса – 10 с, скважность – 2). Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием, промывали 3 раза водой, 3 раза этанолом и сушили при  $50^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 12 ч. Выход 62%. Найдено, %:  $Cu^{2+}$  35.86;  $C_4H_4O_4^{2-}$  63.92.  $[CuC_4H_4O_4]$ . Вычислено, %:  $Cu^{2+}$  35.38;  $C_4H_4O_4^{2-}$  64.62.

**CuSuc–2.** Синтез проводили аналогично, но для приготовления раствора вместо воды использовали смесь растворителей вода–ДМФА (1:1, об.). Выход 86%. Найдено, %:  $Cu^{2+}$  36.15;  $C_4H_4O_4^{2-}$  63.78.  $[CuC_4H_4O_4]$ . Вычислено, %:  $Cu^{2+}$  35.38;  $C_4H_4O_4^{2-}$  64.62.

**CuSuc–3.** Образец получали аналогично, но для приготовления раствора использовали смесь растворителей вода–ДМСО (1:1, об.). Выход 81%. Найдено, %:  $Cu^{2+}$  34.93;  $C_4H_4O_4^{2-}$  65.12.  $[CuC_4H_4O_4]$ . Вычислено, %:  $Cu^{2+}$  35.38;  $C_4H_4O_4^{2-}$  64.62.

Результаты количественного анализа, а также данные ИК спектроскопии позволяют сделать вывод об идентичности образцов CuSuc–1, CuSuc–2 и CuSuc–3.

**Оксид меди(II).** 0.5 г образца сукцината меди CuSuc–1–3 помещали в фарфоровый тигель, нагревали в муфельной печи до  $400^\circ\text{C}$  (программируемый нагрев со скоростью 10 град/мин) и выдерживали при этой температуре 4 ч.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Андрейченко Елена Олеговна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2324-8987>

Зеленов Валерий Игоревич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3031-3844>

Беспалов Александр Валерьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9829-9674>

Бовыка Валентина Евгеньевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9419-0818>

Волынкин Виталий Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3352-9862>

Буков Николай Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8559-110X>

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Эколого-аналитический центр системных исследований, математического моделирования и экологической безопасности Юга России» Кубанского государственного университета и Научного образовательного центра «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» – Центра коллективного пользования Кубанского государственного университета.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X24050119 для авторизованных пользователей.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jia S., Wang Y., Liu X., Zhao S., Zhao W., Huang Y., Li Z., Lin Z. // *Nano Energy*. 2019. Vol. 59. P. 229. doi 10.1016/j.nanoen.2019.01.081
2. Wan M., Jin D., Feng R., Si L., Gao M., Yue L. // *Inorg. Chem. Commun.* 2011. Vol. 14. P. 38. doi 10.1016/j.inoche.2010.09.025
3. Yeoh J.S., Armer C.F., Lowe A. // *Mater. Today Energy*. 2018. Vol. 9. P. 198. doi 10.1016/J.MTENER.2018.05.010
4. Hameed M.U., Khan Y., Ali S., Wu Z., Dar S.U., Song H., Ahmad A., Chen Y. // *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. N 1(A). P. 741. doi 10.1016/j.ceramint.2016.10.003
5. Feng L., Xuan Zh., Bai Y., Zhao H., Li L., Chen Y., Yang X., Su Ch., Guo J., Chen X. // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 600. P. 162. doi 10.1016/j.jallcom.2014.02.132
6. Anu Prathap M.U., Kaur B., Srivastava R. // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. Vol. 370. P. 144. doi 10.1016/j.jcis.2011.12.074
7. Siddiqui H., Qureshi M.S., Haque F.Z. // *Optik*. 2016. Vol. 127. P. 2740. doi 10.1016/j.ijleo.2015.11.220
8. Rao M.P., Ponnusamy V.K., Wu J.J., Asiri A.M., Anandan S. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. Vol. 6. P. 6059. doi 10.1016/j.jece.2018.09.041
9. Андрийченко Е.О., Зеленов В.И., Бовыка В.Е., Буков Н.Н. // *ЖОХ*. 2021. Т. 91. № 4. С. 638. doi 10.31857/S0044460X2104020X; *Andriychenko E.O., Zelenov V.I., Bovyka V.E., Bukov N.N.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. Vol. 91. N 4. P. 707. doi 10.1134/S1070363221040204
10. Bhosale M.A., Karekar S.C., Bhanage B.M. // *ChemistrySelect*. 2016. Vol. 1. N 19. P. 6297. doi 10.1002/slct.201601484
11. Ganguly A., Ahmad T., Ganguli A.K. // *Dalton Trans.* 2009. Vol. 18. P. 3536. doi 10.1039/B820778J
12. Das S., Srivastava V.Ch. // *Mater. Lett.* 2015. Vol. 150. P. 130. doi 10.1016/j.matlet.2015.03.018
13. Rodríguez A., García-Vázquez J.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2015. Vol. 303. P. 42. doi 10.1016/j.ccr.2015.05.006
14. Андрийченко Е.О., Зеленов В.И., Беспалов А.В., Бовыка В.Е., Буков Н.Н. // *ЖОХ*. 2021. Т. 91. № 9. С. 1416. doi 10.31857/S0044460X21090134; *Andriychenko E.O., Zelenov V.I., Bepalov A.V., Bovyka V.E., Bukov N.N.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. Vol. 91. N 9. P. 1697. doi 10.1134/S1070363221090139
15. Саргсян С.А., Саргсян Т.С., Агаджанян И.Г., Хизанцян К.М., Саркисян А.С., Маргарян К.С. // *ЖОХ*. 2020. Т. 90. Вып. 6. С. 906; *Sargsyan S.H., Sargsyan T.S., Agadjanyan I.G., Khizantsyan K.M., Sargsyan A.S., Margaryan K.S.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. N 6. P. 906. doi 10.31857/S0044460X20060108
16. Ghoshal D., Ghosh A.K., Mostafa G., Ribas J., Chaudhuri N.R. // *Inorg. Chim. Acta*. 2007. Vol. 360. P. 1771. doi 10.1016/j.ica.2006.08.054
17. Kawata S., Kitagawa S., Machida H., Nakamoto T., Kondo M., Katada M., Kikuchi K., Ikemoto I. // *Inorg. Chim. Acta*. 1995. Vol. 229. P. 211. doi 10.1016/0020-1693(94)04247-S
18. Ghoshal D., Maji T.K., Mostafa G., Sain S., Lu T.-H., Ribas J., Zangrando E., Chaudhuri N.R. // *Dalton Trans.* 2004. Vol. 11. P. 1687. doi 10.1039/b401738b
19. Kawata S., Kitagawa S., Enomoto M., Kumagai H., Katada M. // *Inorg. Chim. Acta*. 1998. P. 80. doi 10.1016/S0020-1693(98)00223-0
20. González Garmendia M.J., San Nacianceno V., Seco J.M., Zúñiga F.J. // *Acta Crystallogr. (C)*. 2009. Vol. 65. P. m436. doi 10.1107/S0108270109040566
21. O'Connor B.H., Maslen E.N. // *Acta Crystallogr.* 1966. Vol. 20. P. 824. doi 10.1107/S0365110X66001932
22. Rastsvetaeva R.K., Pushcharovsky D.Yu., Furmanova N.G. // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 1996. Vol. 211. P. 808. doi 10.1524/zkri.1996.211.11.808
23. Asai O., Kishita M., Kubo M. // *J. Phys. Chem.* 1959. Vol. 63. N 1. P. 96. doi 10.1021/j150571a024
24. Jasien P.G., Dhar S.K. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1980. Vol. 42. N 6. P. 924. doi 10.1016/0022-1902(80)80471-4
25. Ganguly A., Ahmad T., Ganguli A.K. // *Dalton Trans.* 2009. P. 3536. doi 10.1039/b820778j

26. Djeghri A., Balegroune F., Guehria-Laidoudi A., Roisnel T. // *Z. Kristallogr. NCS.* 2004. Vol. 219. P. 471. doi 10.1524/ncrs.2004.219.14.503
27. Binitha M.P., Pradyumn P.P. // *Bull. Mater. Sci.* 2017. Vol. 40. N 5. P. 1007. doi 10.1007/s12034-017-1459-0
28. Kozlevčar B., Leban I., Petrič M., Petriček S., Roubeau O., Reedijk J., Šegedin P. // *Inorg. Chim. Acta.* 2004. Vol. 357. P. 4220. doi 10.1016/j.ica.2004.06.012
29. Harish S.P., Sobhanadri J. // *Inorg. Chim. Acta.* 1985. Vol. 108. P. 147. doi 10.1016/S0020-1693(00)84533-8
30. Shee N.K., Verma R., Kumar D., Datta D. // *Comput. Theor. Chem.* 2015. Vol. 1061. P. 1. doi 10.1016/j.comptc.2015.03.003
31. Sharrock P., Melnik M. // *J. Coord. Chem.* 1985. Vol. 14. P. 65. doi 10.1080/00958978508080679
32. Andersson M.P., Uvdal P. // *J. Phys. Chem. (A).* 2005. Vol. 109. P. 2937. doi 10.1021/jp045733a
33. Nikumbh A.K., Pardeshi S.K., Raste M.N. // *Thermochim. Acta.* 2001. Vol. 374. P. 115. doi 10.1016/S0040-6031(01)00483-X
34. ГОСТ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытанию. М.: ИПК Изд. стандартов, 1998. 7 с.
35. Neese F. // *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2012. Vol. 2. P. 73. doi 10.1002/wcms.81
36. Neese F. // *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2017. Vol. 8:e1327. P. 1. doi 10.1002/wcms.1327
37. Becke A. D. // *Phys. Rev. (A).* 1988. Vol. 38. P. 3098. doi 10.1103/PhysRevA.38.3098
38. Lee C., Yang W., Parr R. G. // *Phys. Rev. (B).* 1988. Vol. 37. P. 785. doi 10.1103/PhysRevB.37.785
39. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // *J. Comput. Chem.* 2011. Vol. 32. P. 1456. doi 10.1002/jcc.21759
40. Allouche A.-R. // *J. Comput. Chem.* 2011. Vol. 32. P. 174. doi 10.1002/jcc.21600

## Copper(II) Succinate: Electrochemical Synthesis, Characterization and Application As A Precursor for Micron-Sized Copper(II) Oxide Fibers

E. O. Andriychenko<sup>1,\*</sup>, V. I. Zelenov<sup>1</sup>, A. V. Bespalov<sup>1</sup>, V. E. Bovyka<sup>1</sup>,  
E. K. Panina<sup>1</sup>, V. A. Volynkin<sup>1</sup>, and N. N. Bukov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia*

\*e-mail: leka91@mail.ru

Received June 6, 2024; revised August 19, 2024; accepted August 21, 2024

A coordination compound of copper(II) with succinic acid was obtained by electrochemical synthesis in media of various compositions. The samples were characterized by methods of quantitative analysis, ESR and IR spectroscopy, synchronous thermal analysis. The vibrational frequencies of copper(II) succinate were calculated by using DFT and the experimental IR spectra were interpreted on the basis of the results. Micro-sized copper(II) oxide fibers were obtained by thermal decomposition of synthesized samples. It was shown that the use of the water–dimethyl sulfoxide system with a volume ratio 1:1 is optimal to achieve the formation of moderately aggregated particles with a distinct filamentous morphology.

**Keywords:** electrochemical synthesis, copper(II) succinate, copper(II) oxide, spectroscopy, thermal analysis, scanning electron microscopy