

СИНТЕЗ УЛЬТРАЧИСТЫХ ХЕЛАТОВ МЕДИ

© 2020 г. Н. Н. Костюк*, Т. А. Дик

Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск, 220030 Беларусь
*e-mail: nnkostyuk@bsu.by

Поступило в Редакцию 26 июня 2020 г.
После доработки 26 июня 2020 г.
Принято к печати 16 июля 2020 г.

Рассмотрены различные методы синтеза хелатов (β -дикетонатов и этилендиаминтетраацетатов) меди(II). На основании литературных и экспериментальных данных выявлены наиболее эффективные методы получения ультрачистых хелатов меди(II) на базе кислотно-основных превращений и электрохимического синтеза. Синтезированы ультрачистые бис(ацетилацетонат), бис(бензоилацетонат), бис(дибензоилметанат), бис(трифторацетилацетонат), бис(пивалоилтрифторацетонат), этилендиаминтетраацетат меди(II), а также натрийэтилендиаминтетраацетат меди(II). Степень чистоты хелатов оценена методом масс-спектрометрии.

Ключевые слова: хелат, β -дикетонат меди, этилендиаминтетраацетат меди, синтез хелатов, электрохимический синтез хелатов меди, ультрачистые соединения

DOI: 10.31857/S0044460X20110190

Бис(ацетилацетонат) и этилендиаминтетраацетат меди(II) – востребованные химические соединения. Бис(ацетилацетонат) меди(II) используется в современных технологиях масштабного производства металлических изделий с модифицированной поверхностью на базе метода термического осаждения из газовой фазы (CVD-процесс) [1–6]. Натрийэтилендиаминтетраацетат меди(II) применяется в промышленном животноводстве в качестве ветеринарного препарата и кормовой добавки для предотвращения заболевания животных гипомикроэлементозом [7–10]. Широкое использование этих соединений обусловлено как их высокой эффективностью, так и низкой себестоимостью.

Переход к современным высоким технологиям предъявляет особые требования к химическим соединениям, в первую очередь, к их чистоте. Чистота исходных материалов – прекурсоров химических процессов, ветеринарных и медицинских препаратов – становится одним из основных параметров, которые наряду с надмолекулярным строением определяют их востребованные функциональные свойства. Востребованы не просто химические соединения, а ультрачистые вещества.

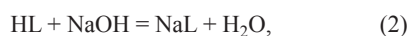
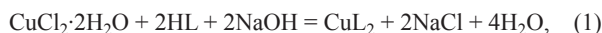
Получение ультрачистых веществ – специфическая область химии, связанная с использованием специальных методов очистки химических соединений [11, 12]. Как правило, получение особо чистых веществ сопряжено с дорогостоящими манипуляциями, достаточно низким выходом и сложным аппаратным оформлением [11, 12]. До начала интенсивного развития нанохимии, нанопизики и наноматериаловедения не было необходимости в масштабном производстве особо чистых химических соединений. В настоящее время спрос на них постоянно возрастает [3]. Появилась необходимость в новых эффективных методах синтеза ультрачистых веществ, которые могут быть масштабированы хотя бы до уровня малотоннажного производства.

Альтернативным решением возникшей проблемы может служить более тщательный выбор методов и приёмов синтетической химии с целью прямого получения ультрачистых веществ. Каких-либо работ, связанных с изучением препаративно-синтетических методов получения ультрачистых хелатов меди, в литературе не обнаружено.

Нами рассмотрены существующие методы синтеза хелатов меди с целью их получения в ульт-

трачистом виде без использования трудоемких и дорогостоящих методов глубокой очистки. По литературным данным, для синтеза β -дикетонатов переходных и *p*-металлов используются не менее 12 методов [13–15]. С точки зрения возможности масштабирования синтеза и обеспечения максимального выхода хелата, можно не рассматривать темплатный синтез и метод доокисления металла-комплексообразователя. Темплатный синтез излишне сложен при получении комплексных соединений с простыми лигандами [16]. Доокисление атома-комплексообразователя возможно лишь при наличии комплексного соединения с металлом в пониженной степени окисления, т. е. в случае хелатов меди задача практически сводится к получению близкого по составу прекурсора.

Прямое взаимодействие металлической меди и лиганда затруднено из-за слабой кислотности большинства лигандов, а также из-за низкой активности меди. Наиболее распространены методы синтеза хелатов меди, основанные на обмене лигандов, реакция (1) или реакции (2), (3).



Здесь HL – β -дикетон, комплексон или другой лиганд, способный к образованию хелата металла. Вместо хлорида меди возможно использование сульфата, нитрата, ацетата или другой соли, вместо NaOH – KOH или раствора (газообразного) аммиака.

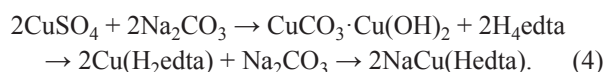
При получении хелата меди по уравнению (1) синтез протекает в едином реакционном объеме. Даже при проведении реакции в неводной среде комплекс гидратируется и загрязняется хлоридом натрия. Чтобы снизить вероятность гидратации комплекса, синтез можно проводить по двухстадийной схеме [реакции (2), (3)], используя на второй стадии безводные соли меди. Однако проблема очистки от NaCl по-прежнему остается актуальной.

Одним из наиболее чувствительных, информативных и надежных методов контроля чистоты химического соединения является масс-спектрометрия [17, 18]. По данными масс-спектрометрии, в масс-спектрах хелатов меди, полученных по реакциям (2), (3), наблюдаются пики, m/z 23, сви-

детельствующие о присутствии натрия. Примеси солей натрия присутствовали независимо от природы используемой в синтезе исходной соли меди.

Для того, что бы удалить примеси из хелата, необходимо проводить либо ряд последовательных перекристаллизаций, либо использовать дополнительные трудоемкие методы. В любом случае значительно уменьшается выход продукта реакции. Обычно для очистки β -дикетонатов меди применяют возгонку в вакууме [19]. Данный путь дает возможность получения ультрачистых хелатов меди в лабораторных условиях, но слишком затратен и трудновыполним при масштабировании синтеза.

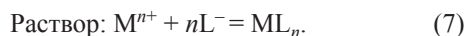
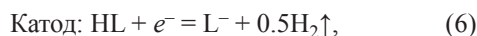
Для получения хелатов меди можно использовать кислотно-основные реакции. Оксид меди(II), как и металл, медленно взаимодействует со слабыми кислотами. Получение чистого $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – сложная задача. В одних случаях осадки гидроксида меди загрязняются основными солями, а в других дегидратируются до CuO [20]. Нами найден максимально простой и эффективный метод получения ультрачистых комплексонатов меди за счет использования в качестве промежуточного соединения основного карбоната меди, реакция (4).



Как видно из приведенной схемы, реакция идет в три стадии. Наиболее затратна по времени первая стадия. Для получения качественного основного карбоната меди требуется его созревание и тщательная отмывка водой. Эти процессы длятся до 2 сут. Масс-спектрометрический контроль чистоты $\text{Cu}(\text{H}_2\text{edta})$ зафиксировал отсутствие натрия в его составе, поэтому, и для комплекса $\text{NaCu}(\text{Hedta})$ можно присвоить квалификацию ОСЧ. По аналогичной схеме можно синтезировать β -дикетонаты меди(II). В большинстве случаев получаются гидратированные хелаты, что приемлемо при использовании их в ветеринарии и для кормления животных [8–10], но не совсем удобно при их использовании в качестве прекурсоров в CVD-процессах. В последнем случае требуется дополнительная стадия дегидратации путем нагревания или сублимация.

В работах [6, 18, 21–23] представлены данные по электрохимическому получению бис(ацетилацетонатов) меди. Считалось, что электролиз пере-

ходных металлов (М) можно описать достаточно простой системой уравнений (5)–(7) [13].

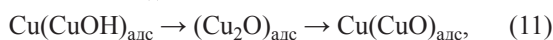
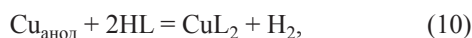
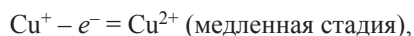
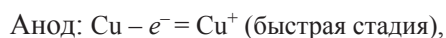


Однако при проведении электролиза с медным анодом в инертной атмосфере в присутствии β-дикетонатов происходит рафинирование меди без образования хелатов [21]. Такое ее поведение обусловлено как электрохимическими, так и химическими свойствами. На аноде происходит ступенчатое окисление меди (8), (9) [23].



При анодном растворении меди в неводных средах ее окисления до Cu^{2+} (9) практически не происходит, а Cu^+ не образует устойчивых β-дикетонатов [21], и в итоге происходит рафинирование меди. Поэтому в электрохимической ячейке создавали окислительную среду, пропуская умеренный ток сухого воздуха. После проведения электролиза реакционную массу разбавляли водой, выпавший осадок отделяли, промывали водой и охлажденным ацетонитрилом. Окончательно продукт электролиза очищали двойной перекристаллизацией из ацетонитрила. Выход $Cu(acac)_2$ по току доходит до 130%, что свидетельствует об активизации химического растворения меди. В спиртовых средах электролиз протекает медленно.

Наиболее эффективно препаративный электрохимический синтез протекает в среде ацетонитрила при постоянном токе в условиях, описанных в работе [21]. Электрохимическое получение бис(ацетилацетонатов) меди в ацетонитрильном электролите – сложный процесс, описываемый суммой электрохимических и химических уравнений (8)–(19).

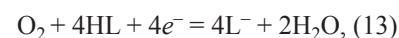


Реакция (10) не вносит заметного вклада в выход хелата вследствие ее крайне медленного протекания. Прямое взаимодействие материала анода и лиганда зафиксировано экспериментально: через

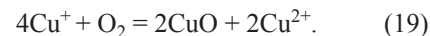
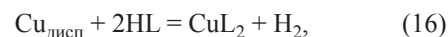
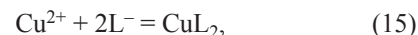
5–7 мин после начала электролиза в присутствии ацетилацетона в ацетонитриле ток выключали, и в течение нескольких часов протекала медленная реакция меди с ацетилацетоном с образованием $Cu(acac)_2$, увеличение концентрации которого фиксировали спектрально в видимой области. Реакции (11) и (12) протекают на поверхности анода по мере наработки воды по ходу электролиза [22] и носят слабовыраженный характер, хотя и могут в ряде случаев приводить к пассивации анода.

Вариант катодной реакции (13) соответствует предложенной в работе [23].

Катод:



Раствор:



Реакции (15) и (19) – по-видимому, основные, так как без барботирования кислорода или воздуха в ячейку происходит лишь рафинирование меди без образования CuL_2 . Образование мелкодисперсной меди по реакции (14) и ее взаимодействие с лигандом (16), если учитывать 130%-ный суммарный выход по току в неводных средах, могут давать не менее 30% хелата в зависимости от кислотности лиганда. Реакция (17) вносит заметный вклад в генерацию воды дополнительно к катодному процессу восстановления кислорода (13). Реакция (18) подтверждается образованием на дне ячейки черного осадка CuO , который идентифицировали методом качественного рентгенофазового анализа.

Электролизом водных растворов в окислительной атмосфере в присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты были получены $Na_2Cu\text{едта} \cdot 2H_2O$ и $CuH_2\text{едта} \cdot H_2O$. Электросинтез $CuH_2\text{едта} \cdot H_2O$ протекал в гетерогенной системе при увеличении плотности тока по ходу электролиза. Этилендиаминтетрауксусная кислота мало растворима в воде. В первой фазе электролиза она в твердом состоянии находилась на дне ячейки. По мере протекания электролиза нарабатывались ее медные

Данные элементного анализа хелатов меди(II)

Название хелата	Обозначение хелата	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
		C	H	Cu		C	H	Cu
Бис(ацетилацетонат) меди(II)	Cu(acac) ₂	46.33	5.59	24.18	C ₁₀ H ₁₄ CuO ₄	45.88	5.39	24.28
Бис(бензоилацетонат) меди(II)	Cu(bac) ₂	62.08	4.60	16.61	C ₁₀ H ₁₀ CuO ₂	62.25	4.70	16.47
Бис(добензоилметанат) меди(II)	Cu(dbm) ₂	71.00	4.51	12.29	C ₁₅ H ₁₂ CuO ₂	70.65	4.70	12.46
Бис(трифторацетилацетонат) меди(II)	Cu(tfa) ₂	–	–	17.77	C ₅ H ₅ CuF ₃ O ₂	–	–	17.19
Бис(пивалоилтрифторацетонат) меди(II)	Cu(pta) ₂	–	–	14.34	C ₅ H ₅ CuF ₃ O ₂	–	–	14.00
Этилендиаминтетраацетат меди(II)	CuH ₂ edta	23.82	3.01	20.74	C ₆ H ₆ CuN ₂ O ₈	24.21	2.03	21.35
Этилендиаминтетраацетат меди(II) гидрат	CuH ₂ edta·H ₂ O	23.20	3.19	20.63	C ₆ H ₈ CuN ₂ O ₉	22.83	2.55	20.13
Натрийэтилендиаминтетраацетат меди(II)	NaCuHedta	22.13	1.97	20.07	C ₆ H ₅ CuN ₂ NaO ₈	22.55	1.58	19.88
Натрийэтилендиаминтетраацетат меди(II) дигидрат	NaCuHedta·2H ₂ O	20.83	2.44	17.72	C ₆ H ₉ CuN ₂ NaO ₁₀	20.26	2.83	17.87

соли, растворимые в воде. Это приводило к уменьшению сопротивления раствора и к увеличению плотности тока. Хелат Na₂Cuedta·2H₂O получался в результате электролиза раствора Na₂H₂edta, который одновременно служил исходной токопроводящей добавкой. Выходы меди по току для водных растворов превышали 100%, что свидетельствовало о частичном химическом растворении анода. К специфике электрохимического синтеза динатрийэтилендиаминтетраацетата меди(II) относится использование образующегося комплекса в качестве токопроводящей добавки. Это исключает необходимость проведения дополнительных процедур по удалению фонового электролита и гарантирует итоговую чистоту хелата.

Полученные электрохимическим методом хелаты меди (кроме Na₂Cuedta·2H₂O) были проверены масс-спектрометрически на отсутствие натрия и соответствовали квалификации ОСЧ. Состав полученных хелатов устанавливали на основании элементного анализа C, H, Cu (см. таблицу).

Как видно из приведенных данных, электрохимический синтез хелатов меди значительно отличается от приведенной выше упрощенной схемы получения координационных соединений переходных металлов (5–7). Электролиз сопровождается дополнительными химическими реакциями,

которые играют важную роль в формировании комплекса и дополнительно приводят к генерации воды и оксида меди(II). Вместе с тем, электролиз можно рассматривать в качестве перспективного метода получения ультрачистых хелатов меди(II).

Таким образом, метод обмена лиганда позволяет в лабораторных условиях получать особо чистые хелаты меди(II) (β-дикетонаты, этилендиаминтетраацетаты) в небольших количествах за счет дополнительной очистки хелата (многократная перекристаллизация, вакуумная сублимация). Данный метод дает малый выход вещества и не может рассматриваться как перспективный для масштабирования. Использование кислотно-основных реакций при подборе промежуточных оснований – реагентов увеличивает стадийность синтеза, но гарантирует получение ультрачистого хелата. Данные реакции проводятся, как правило, в воде и генерируют воду в качестве побочного продукта, что приводит к гидратации получаемых хелатов. Синтез с использованием основного карбоната меди(II) в качестве прекурсора гарантирует высокую степень чистоты хелата без дополнительных манипуляций. Полученные таким методом комплексоны меди(II) могут быть использованы в сельском хозяйстве в качестве ветеринарных препаратов или кормовых добавок.

Надежный метод получения ультрачистых хелатов меди(II) – электролиз водных и неводных (ацетонитрил) растворов. Анодное растворение меди в присутствии хелатирующего лиганда в окислительной атмосфере приводит к сумме химических и электрохимических реакций, дающих ультрачистые хелаты меди(II) с выходом по току до 130%. В ряде случаев электролиз можно проводить, используя в качестве токопроводящей добавки сам хелат, что является позитивной особенностью метода, способствующей получению ультрачистого хелата. Электросинтез можно проводить в гетерофазном варианте без предварительного растворения хелатирующего лиганда. Как кислотно-основной, так и электрохимический методы получения ультрачистых хелатов меди(II) могут быть достаточно легко масштабированы и распространены на синтез других типов хелатирующих лигандов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При получении ультрачистых хелатов меди в качестве хелатирующих агентов применяли ацетилацетон (ЧДА, Merck), бензоилацетон (Hbac), дибензоилметан (Hdbm), трифторацетилацетон (Htfa), трифторпивалоилметан (Hpta) – производства фирм «Merck», «Fluka» или «Aldrich» и этилендиаминтетрауксусную кислоту (98%, H_4edta). Воду дважды перегоняли. Использовали следующие органические растворители: ацетонитрил (Ч), абсолютный этанол, полученный из 96%-ного спирта квалификации РВО, диэтиловый эфир (ЧДА), ацетон (ЧДА), гексан (ЧДА). Растворители дополнительно очищали [24, 25]. Тетраэтиламония бромид (Ч) дважды перекристаллизовывали из этанола и хранили в вакуумном эксикаторе над оксидом фосфора(V). Хлорид лития (ХЧ) использовали без дополнительной очистки. Медный анод изготавливали из прутка рафинированной меди чистотой не менее 99.9%. Гидраты хлорида и сульфата меди (ХЧ) дважды перекристаллизовывали из бидистиллированной воды.

ИК спектры регистрировали на двухлучевом спектрометре Specord IR-75 в диапазоне 4000–400 cm^{-1} . Исходные образцы готовили методами таблетирования с КВг или суспендирования в вазелиновом масле. ИК спектры исследуемых соединений полностью соответствуют литературным данным [26, 27]. В диапазоне 1500–1700 cm^{-1} присутствуют полосы поглощения, появившиеся в результа-

те bathochromного сдвига частот валентных колебаний связей C=O, C=C и свидетельствующие об образовании квазиароматического металлоцикла: $[Cu(acac)_2]$ 1575, 1545, 1525 cm^{-1} ; $[Cu(bac)_2]$ 1590, 1560, 1535, 1515 cm^{-1} ; $[Cu(dbm)_2]$ 1620, 1595, 1550, 1535 cm^{-1} ; $[Cu(pta)_2]$ 1607, 1588, 1535, 1510, 1500 cm^{-1} ; $[Cu(tfa)_2]$ 1605, 1590, 1525 cm^{-1} .

Спектры в видимой области регистрировали на спектрофотометре Specord M-40. Рентгенограммы снимали на рентгеновском дифрактометре Дрон-3. Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре МХ-1320 до 2000 а. е. м. при энергии ионизации 50 В в токе эмиссии 60 мкА при ускоряющем напряжении 30 кВ. Вещество вводили в масс-спектрометр при 200°C. Порог чувствительности прибора ($10^{-4}\%$) достаточен для суммарного контроля примесей в ультрачистых соединениях [12].

Контроль примесей металлов в хелатах меди(II). Навеску вещества сжигали на воздухе, медленно поднимая температуру до 400°C. Зола растворяли в соляной кислоте, раствор нейтрализовали 10%-ным водным раствором аммиака до pH = 6–7, затем к раствору добавляли двукратный избыток ацетилацетона (в расчете на медь) и эквимолярное количество 10%-ного водного раствора аммиака (по отношению к ацетилацетону). Раствор упаривали, осадок сушили до постоянной массы в сушильном шкафу при 100°C. Полученный ацетилацетонат меди(II) исследовали масс-спектрометрически. Масс-спектр $Cu(acac)_2$ подробно представлен в работе [6]. Масс-спектры остальных β -дикетонатов меди(II) соответствуют представленным в работе [18].

Электролиз проводили в потенциостатических условиях в термостатированной электрохимической ячейке цилиндрической формы общим объемом ~500 cm^3 с медным анодом и стальным катодом (Ст-3) одинаковых размеров. Плотность тока составляла 5–70 mA/cm^2 . В качестве фонового электролита использовали 0.1 н. раствор тетраэтиламония бромида в ацетонитриле и 0.1 н. раствор хлорида лития в этаноле [6, 21]. Количество прошедшего через ячейку электричества измеряли с помощью медного кулонометра.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вертопрахов В.Н., Круподер С.А.* // Усп. хим. 2000. Т. 69. № 12. С. 1149; *Vertoprakhov V.N., Krupoder S.A.* // Russ. Chem. Rev. 2000. Vol. 69. N 12. P. 1057. doi 10.1070/RC2000v069n12ABEN000572
2. *Сыркин В.Г.* CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. М.: Наука, 2000. 496 с.
3. CVD Technology. <https://www.ionbond.com/technology/cvd/>.
4. *Морозова Н.Б., Стабников П.А., Байдина И.А., Семянников П.П., Трубин С.В., Игуменов И.К.* // ЖСХ. 2007. Т. 48. № 5. С. 947; *Morozova N.B., Stabnikov P.A., Baidina I.A., Semyannikov P.P., Trubin S.V., Igumenov I.K.* // J. Struct. Chem. 2007. Vol. 48. N 5. P. 889. doi 10.1007/s10947-007-0132-7
5. *Куратьева Н.В., Викулова Е.С., Шушанян А.Д., Николаева Н.С., Доровских С.И., Михалева Н.С., Морозова Н.Б.* // ЖСХ. 2017. Т. 58. № 5. С.1042. doi 10.15372/JSC20170521; *Kuratieva N.V., Vikulova E.S., Shushanyan A.D., Nikolaeva N.S., Dorovskikh S.I., Mikhaleva N.S., Morozova N.B.* // J. Struct. Chem. 2017. Vol. 58. N 5. P. 1004. doi 10.1134/S0022476617050213
6. *Костюк Н.Н., Дик Т.А., Казак М.С., Метельский Ю.М.* // ЖСХ. 2019. Т. 60. № 12. С. 2025. doi 10.26902/JSC_id47633; *Kostyuk N.N., Dick T.A., Kazak M.S., Metelsky Y.M.* // J. Struct. Chem. 2019. Vol. 60. N 12. P. 1940. doi 10.1134/S0022476619120096
7. *Васильев В.П.* // Соросовс. образоват. ж. 1996. № 4. С. 39.
8. *Сапего В.И., Берник Е.В., Ляхова Е.Н.* // Белорусское сельское хозяйство. 2004. № 5. С. 19.
9. *Костюк Н.Н., Дик Т.А., Терешко Н.В., Обьедков Г.А., Глушенкова Т.А.* // Эпизоотология. Иммунобиология. Фармакология. Санитария. 2006. № 1. С. 57.
10. Пат. 12220 (2006). РБ // Офиц. бюлл. НЦИС. 2009. № 4. С.69.
11. Химическая энциклопедия / Под ред. В.М. Степанова. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. Т. 3. С. 834.
12. *Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е.* Глубокая очистка веществ. М.: Высшая школа, 1974. С. 4.
13. *Скопенко В.В., Гарновский А.Д., Козозей В.Н., Кузжаров А.С., Гохон-Зорилла Г., Бурлов А.С., Васильев О.Ю., Павленко В.А., Харисов Б.И., Херец Б.Н., Бланко М.Л., Гарновский Д.А.* Прямой синтез координационных соединений. Киев: Вентури, 1997. С. 40.
14. Comprehensive Coordination Chemistry II Amsterdam: Elsevier, 2003. Vols 1, 3–7, 9.
15. *Костюк Н.Н., Дик Т.А.* // Матер. докл. Междунар. конф. «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии», Минск, 2014. Ч. 2. С. 191.
16. *Гэрбэлэу Н.В.* Темплатный синтез макроциклических соединений. Кишинев: Штиинца, 1990. 373 с.
17. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ, 2003. С. 5.
18. *Гэрбэлэу Н.В., Индричан К.М.* Масс-спектрометрия координационных соединений. Кишинев: Штиинца, 1984. С. 8.
19. *Седова Л.Г., Широкий В.Л., Костюк Н.Н., Андрианов Ю.А., Молотовицков М.Б.* // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 2. С. 98.
20. *Чалый В.П.* Гидроокиси металлов. Киев: Наукова думка, 1972. 160 с.
21. *Широкий В.Л., Винокуров И.И., Костюк Н.Н., Дик Т.А., Седова Л.Г., Майер Н.А.* // ЖОХ. 1996. Т. 66. Вып. 2. С. 184.
22. *Костюк Н.Н.* // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 11. С.1804. *Kostyuk N.N.* // Russ. J. Appl. Chem. 2004. Vol. 77. N 11. P. 1786. doi 10.1007/s11167-005-0160-z
23. Прикладная электрохимия / Под. ред. А.А. Ротиняна. Л.: Химия, 1974. 536 с.
24. Спутник химика / Под ред. А. Гордона, Р.Форда. М.: Мир, 1976. С. 437.
25. *Райхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. С. 583.
26. *Краденов К.В., Колесов Б.А.* Деп. ВИНТИ. Новосибирск, 1986. № 8696-в86.
27. *Краденов К.В., Колесов Б.А.* Деп. ВИНТИ. Новосибирск, 1986. № 8595-в86.

Synthesis of Ultrapure Copper Chelates

N. N. Kostyuk* and T. A. Dik

Belarusian State University, Minsk, 220030 Belarus

**e-mail: nnkostyuk@bsu.by*

Received June 26, 2020; revised June 26, 2020; accepted July 16, 2020

Various methods for the synthesis of copper(II) chelates (β -diketonates and ethylenediaminetetraacetates) were considered. Based on the literature and experimental data, the most effective methods for the preparation of ultrapure copper(II) chelates based on acid-base transformations and electrochemical synthesis were revealed. Ultrapure copper(II) bis(acetylacetonate), bis(benzoylacetonate), bis(dibenzoylmethanate), bis(trifluoroacetylacetonate), bis(pivaloyltrifluoroacetonate), copper(II) ethylenediaminetetraacetate, as well as copper(II) sodium ethylenediaminetetraacetate were synthesized. The purity of the chelates was assessed by mass spectrometry method.

Keywords: chelate, copper β -diketonate, copper ethylenediaminetetraacetate, synthesis of chelates, electrochemical synthesis of copper chelates, ultrapure compounds