

УДК 544.344.3

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ МЕДИ(II) С ФТАЛАТ-ИОНАМИ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2021 г. Н. А. Богачев, К. А. Подрядрова, М. Ю. Скрипкин, А. С. Мерещенко*

*Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
e-mail: a.mereshchenko@spbu.ru

Поступило в Редакцию 4 июня 2021 г.

После доработки 28 июня 2021 г.

Принято к печати 3 июля 2021 г.

Получены электронные спектры фталатных комплексов меди(II) в неводных растворителях. Определены константы устойчивости комплексов. Показано, что величины констант устойчивости и донорных чисел растворителей изменяются антибатно.

Ключевые слова: комплексообразование, фталаты, ионы меди, неводные растворители, электронная спектроскопия поглощения

DOI: 10.31857/S0044460X21080187

Фталат-ион (1,2-бензолдикарбоксилат-ион, 1,2-bdc) как бидентатный лиганд используется в качестве линкера при получении металлоорганических каркасных структур [1–3]. На топологию каркасных структур влияют условия синтеза, в частности, подбор растворителей для сольвотермального синтеза [4]. Наиболее часто применяются полярные донорные органические растворители диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), этанол и ацетонитрил [5]. Подробные механизм и кинетика кристаллизации каркасных структур, в том числе образование вторичных строительных блоков, остаются не до конца изученными несмотря на большое число синтезированных соединений и широкие области применения [6].

Нами исследована первая стадия образования вторичных строительных блоков металлоорганических каркасных структур на основе фталевой кислоты и ионов меди(II). Методом УФ спектроскопии измерены спектры поглощения растворов $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (5 ммоль/л) и фталата тетраэтиламмония (0–200 ммоль/л) в ДМСО, ДМФА, этаноле

и ацетонитриле. Использование фталата тетраэтиламмония как источника фталат-ионов обусловлено тем, что он полностью диссоциирует в выбранных растворителях [7]. Хемометрическая обработка спектров позволила установить количество равновесных химических форм в растворе и индивидуальные спектры этих форм (рис. 1). В ацетонитриле комплексообразование иона меди с фталат-ионом протекает в 3 ступени, в остальных растворителях оно ограничивается стадией образования комплекса $\text{Cu}(1,2\text{-bdc})_2^{2-}$. В исследуемом спектральном диапазоне наблюдаются полосы поглощения, соответствующие $d-d$ -переходам иона меди(II), с максимумами при 785–845 нм для сольваток комплексов Cu^{2+} и при 730–760, 590–700 и 575 нм, соответствующие $\text{Cu}(1,2\text{-bdc})$, $\text{Cu}(1,2\text{-bdc})_2^{2-}$ и $\text{Cu}(1,2\text{-bdc})_3^{4-}$. Гипсохромный сдвиг связан с тем, что фталат-ион, как и бензоат-ион [8–10], является лигандом более сильного поля, чем молекулы используемых растворителей. Спектры фталатных комплексов меди(II) характеризуются более высокими коэффициентами экстинк-

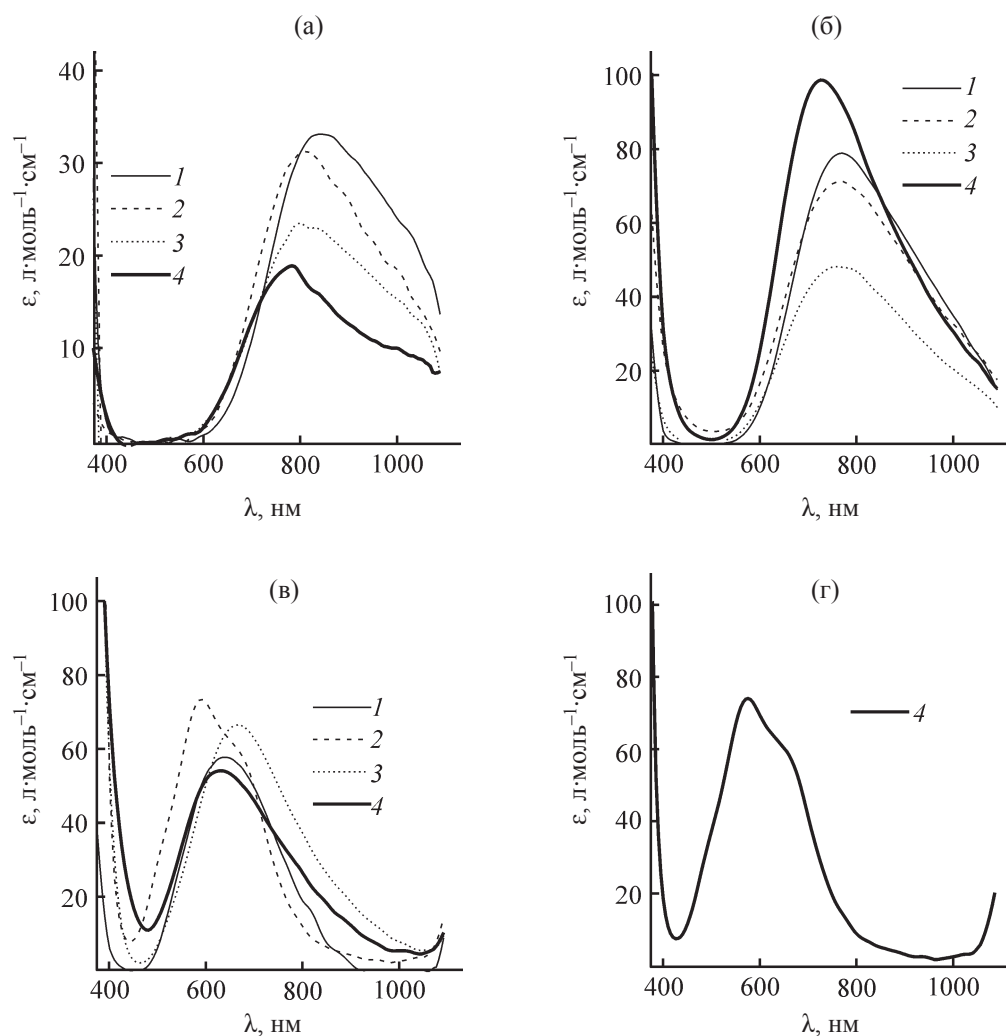


Рис. 1. Электронные спектры поглощения сольватоконплекса Cu^{2+} (а) и конплексов меди(II) с фталат-ионами (1,2-bdc): $\text{Cu}(1,2\text{-bdc})$ (б), $\text{Cu}(1,2\text{-bdc})_2^{2-}$ (в) и $\text{Cu}(1,2\text{-bdc})_3^{4-}$ (г) в ДМСО (1), ДМФА (2), этаноле (3) и ацетонитриле (4), по результатам хемометрической обработки данных.

ции, чем спектры сольватоконплексов (рис. 1), что, по-видимому, связано с более низкой симметрией конплексов меди(II) с фталат-ионами, чем сольватоконплексов.

В табл. 1 приведены константы устойчивости конплексов. Выявлена антибатность изменения констант устойчивости фталатных конплексов меди(II) и донорных чисел растворителей [11]: с увеличением основности растворителя наблюдается уменьшение констант устойчивости конплексов. Это позволяет сделать вывод о том, что сольватация катиона конкурирует с ацидоконплексообразованием в рассмотренных системах и определяет

термодинамику формирования металлоорганических каркасных структур в этих системах.

В работе использовали реактивы: фталевая кислота (> 99.5%, Sigma-Aldrich), гидроксид тетраэтиламмония (35%-ный водный раствор, Sigma-Aldrich), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (> 98%, Sigma-Aldrich), ацетонитрил (ОСЧ, Криохром), ДМСО (ХЧ, Ленреактив), ДМФА (ХЧ, Ленреактив), EtOH (ХЧ, Ленреактив). Синтез и характеристики фталата тетраэтиламмония описаны ранее [7].

Использовали растворы с одинаковой концентрацией перхлората меди(II) (5 ммоль/л) и с различными концентрациями фталата тетраэти-

Таблица 1. Общие константы образования фталатных комплексов меди(II) в различных растворителях и донорные числа растворителей

Растворитель	β_1	β_2	β_3	Донорное число, ккал/моль
Диметилсульфоксид	490±10	1480±10	–	29.8
Диметилформамид	(1.3±0.5)×10 ⁶	(1.0±0.5)×10 ⁹	–	26.6
Этанол	(1.0±0.5)×10 ¹²	(1.0±0.5)×10 ¹⁹	–	19.2
Ацетонитрил	(1.3±0.5)×10 ¹³	(1.3±0.5)×10 ¹⁸	7±2×10 ¹⁹	14.1

ламмония (0–200 ммоль/л). Измерение спектров проводили в течение 5 мин после приготовления растворов во избежание полимеризации (образования металлорганических каркасных структур) при 25°C на прецизионном спектрофотометре СФ-2000 в кварцевых кюветах толщиной 1 см. Обработку результатов проводили с помощью программного обеспечения ReactLab Equilibria.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Богачев Никита Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9495-0669>

Скрипкин Михаил Юрьевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9841-150X>

Мерещенко Андрей Сергеевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9390-1446>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-70025 «Стабильность») с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mason J.A., Veenstra M., Long J.R. // Chem. Sci. 2014. Vol. 5. N 1. P. 32. doi 10.1039/c3sc52633j
- Bagheri A.R., Ghaedi M. // Arab. J. Chem. 2020. Vol. 13. N 5. P. 5218. doi 10.1016/j.arabj.2020.02.020
- Wang Q., Astruc D. // Chem. Rev. 2020. Vol. 120. N 2. P. 1438. doi 10.1021/acs.chemrev.9b00223
- Niu Y.-F., Cui L.-T., Han J., Zhao X.-L. // J. Solid State Chem. 2016. Vol. 241. P. 18. doi 10.1016/j.jssc.2016.05.024
- Seetharaj R., Vandana P.V., Arya P., Mathew S. // Arab. J. Chem. 2019. Vol. 12. N 3. P. 295. doi 10.1016/j.arabj.2016.01.003
- Safaei M., Foroughi M. M., Ebrahimpoor N., Jahani S., Omidi A., Khatami M. // Trends Analyt. Chem. 2019. Vol. 118. P. 401. doi 10.1016/j.trac.2019.06.007
- Носов В.Г., Подрядова К.А., Васильева М.С., Богачев Н.А., Скрипкин М.Ю., Мерещенко А.С. // ЖОХ. 2021. Т. 91. Вып. 5. С. 659; Nosov V.G., Podryadova K.A., Vasilyeva M.S., Bogachev N.A., Skripkin M.Yu., Mereshchenko A.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. N 5. P. 753. doi 10.1134/S1070363221050017
- Odunola O. A., Adeoye I. O., Woods J. A. O. // Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem. 2002. Vol. 32. N 4. P. 801. doi 10.1081/SIM-120004447
- Hausmann J., Klingele M. H., Lozan V., Steinfeld G., Siebert D., Journaux Y., Girerd J. J., Kersting B. // Chem. Eur. J. 2004. Vol. 10. N 7. P. 1716. doi 10.1002/chem.200305705
- Greenwood N. N., Earnshaw A. Chemie der Elemente. Weinheim: VCH, 1988. P. 1707
- Marcus Y. Ions in solution and their solvation. Hoboken: John Wiley & Sons, 2015. P. 82.

Complex Formation of Copper(II) Ions with Phthalate Ions in Non-Aqueous Solvents

N. A. Bogachev, K. A. Podryadova, M. Yu. Skripkin, and A. S. Mereshchenko*

St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

**e-mail: a.mereshchenko@spbu.ru*

Received June 4, 2021; revised June 28, 2021; accepted July 3, 2021

The electronic absorption spectra of copper(II) complexes and 1,2-benzenedicarboxylate ions in non-aqueous solvents were registered, and the stability constants of these complexes were determined. The values of stability constants decrease by increase of the donor numbers of solvents.

Keywords: complex formation, phthalates, copper, non-aqueous solvents, electronic absorption spectroscopy