

# КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) С 4,4'-БИПИРИДИНОМ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2022 г. Н. А. Богачев, М. М. Жеребцова, В. Г. Носов, К. А. Подрядова,  
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 31 декабря 2021 г.  
После доработки 7 февраля 2022 г.  
Принято к печати 10 февраля 2022 г.

Методом электронной спектроскопии изучено комплексообразование ионов никеля(II) и меди(II) с 4,4'-бипиридином в безводных растворителях: диметилсульфоксиде, диметилформамиде, диметилацетамиде, ацетонитриле, этаноле и метаноле. Рассчитаны константы устойчивости образующихся комплексов.

**Ключевые слова:** комплексообразование, 4,4'-бипиридин, кобальт, никель, медь, безводные растворители, электронная спектроскопия

**DOI:** 10.31857/S0044460X2205016X, **EDN:** CKVOSE

Металлорганические каркасные структуры – это координационные полимеры, структура которых построена из ионов металлов (или металлосодержащих кластеров), связанных органическими лигандами-линкерами по донорно-акцепторному механизму [1, 2]. Пористая структура и сорбционные свойства металлорганических каркасных соединений обуславливают их использование в очистке, разделении и хранении газов и топлива, а также при создании гетерогенных катализаторов и в разработке сенсорных материалов [3–5].

Условия синтеза, в том числе температура и выбор растворителя, составляющего жидкую среду для сольвотермального синтеза, существенно влияют на топологию структуры каркасных соединений [6, 7]. Выбор растворителя напрямую зависит от его полярности и донорно-акцепторных свойств. В жидкофазном синтезе металлорганических каркасных соединений наиболее часто используют диметилсульфоксид, диметилформамид, диметилацетамид, ацетонитрил, этанол и

метанол [8]. Исследование влияния растворителей на структуру и размеры каркасных соединений – важная задача для материаловедения, так как подробный механизм и кинетика образования металлорганических каркасных соединений до сих пор малоизучены.

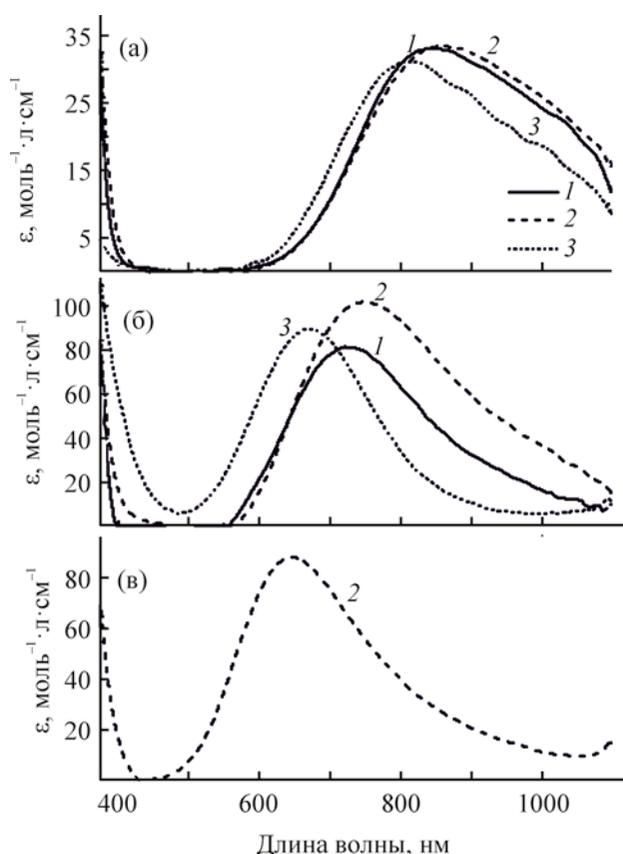
Ранее была исследована первая стадия формирования каркасных соединений в безводных растворителях из ионов кобальта(II) и бидентатного линкера – 4,4'-бипиридина (4,4'-bipy) [9–11]. В продолжение работы [9] методом электронной спектроскопии поглощения растворов нами изучено комплексообразование ионов меди(II), никеля(II) с 4,4'-бипиридином. Посредством хемометрической обработки результатов с использованием программы ReactLab Equilibria рассчитаны константы устойчивости соответствующих комплексов в безводных растворителях: ДМСО, диметилацетамиде, ДМФА, этаноле и метаноле.

Спектры поглощения комплексов меди(II) с 4,4'-бипиридином представлены на рис. 1. В из-

ученных растворителях наиболее вероятно образование гексакоординированных комплексов меди(II), в которых локальная симметрия иона меди(II) соответствует искаженному октаэдру. В спектрах поглощения наблюдается широкая полоса  $d-d$ -перехода между электронными состояниями  $E_g$  и  $T_{2g}$ . Вследствие ян-теллеровского искажения наблюдается дальнейшее расщепление уровней  $E_g$  и  $T_{2g}$ , что приводит к спектральному уширению и асимметричной форме полосы  $d-d$ -перехода в спектре поглощения. В отсутствие 4,4'-бипиридина в растворах существуют только сольватоккомплексы меди(II)  $[Cu(Solv)_6]^{2+}$ , спектры поглощения которых представлены на рис. 1а. В диметилацетамиде максимум поглощения сольватоккомплекса находится при 865 нм, в диметилсульфоксиде – при 845 нм, в диметилформамиде – при 810 нм.

В присутствии 4,4'-бипиридина в растворах протекает реакция комплексообразования иона меди с 4,4'-бипиридином. В диметилацетамиде, диметилсульфоксиде и диметилформамиде образуются комплексы  $[Cu(4,4'-bipy)(Solv)_x]^{2+}$  (рис. 1б). 4,4'-Бипиридин за счет комбинации выраженных  $\sigma$ -донорных и  $\pi$ -акцепторных свойств – лиганд более сильного поля, чем молекулы использованных растворителей [12], поэтому при переходе от сольватированных ионов к комплексу с соотношением медь:4,4'-бипиридин = 1:1 наблюдается гипсохромный сдвиг максимума поглощения. Максимумы поглощения комплексов  $[Cu(4,4'-bipy)(Solv)_x]^{2+}$  наблюдаются при 750 нм в диметилацетамиде, при 720 нм в диметилсульфоксиде и при 670 нм в диметилформамиде.

В диметилацетамиде (DMA) протекает реакция комплексообразования меди с 4,4'-бипиридином по второй ступени с образованием комплекса  $[Cu(4,4'-bipy)_2(DMA)_y]^{2+}$ , и в спектре поглощения



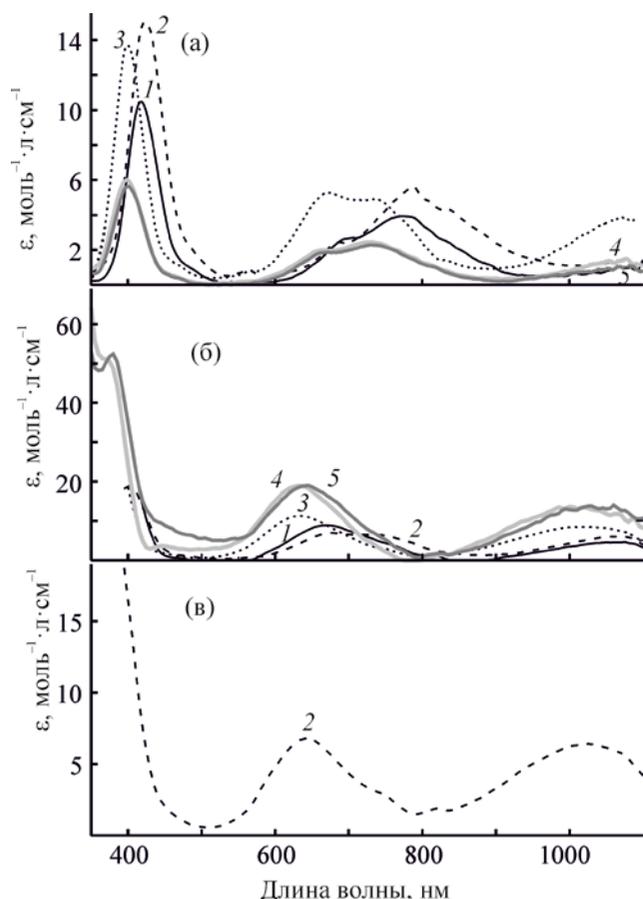
**Рис. 1.** Электронные спектры поглощения сольватоккомплексов  $[Cu(Solv)_6]^{2+}$  (а) и комплексов меди(II) с 4,4'-бипиридином  $[Cu(4,4'-bipy)(Solv)_x]^{2+}$  (б) и  $[Cu(4,4'-bipy)_2(Solv)_y]^{2+}$  (в) в диметилсульфоксиде (1), диметилацетамиде (2) и диметилформамиде (3) по данным хемометрической обработки данных (программа ReactLab Equilibria).

наблюдается гипсохромный сдвиг максимума поглощения до 645 нм за счет  $\sigma$ -донорных и  $\pi$ -акцепторных свойств 4,4'-бипиридина (рис 1в).

На рис. 2 представлены спектры поглощения комплексов никеля(II) с 4,4'-бипиридином. Две полосы поглощения соответствуют переходам

**Таблица 1.** Максимумы полос поглощения (нм) сольватоккомплексов никеля(II) в диметилацетамиде, диметилсульфоксиде, метаноле, этаноле и диметилформамиде

$\lambda_{max}$	Диметилацетамид	ДМСО	ДМФА	Метанол	Этанол
$\lambda_1(^3A_2-^3T_2)$	>1100	>1100	1071	1053	1053
$\lambda_2(^3A_2-^3T_2)$	>1100	>1100	1088	1077	1078
$\lambda_1(^3A_2-^3T_1)$	789	776	671	664	664
$\lambda_2(^3A_2-^3T_1)$	837	830	736	733	728



**Рис. 2.** Электронные спектры поглощения сольваток комплексов  $[\text{Ni}(\text{Solv})_n]^{2+}$  (а) и комплексов никеля(II) с 4,4'-бипиридином  $[\text{Ni}(4,4'\text{-bipy})(\text{Solv})_x]^{2+}$  (б) и  $[\text{Ni}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{Solv})_y]^{2+}$  (в) в диметилсульфоксиде (1), диметилацетамиде (2), диметилформамиде (3), этаноле (4) и метаноле (5) по данным хемометрической обработки данных (программа ReactLab Equilibria).

с уровня  ${}^3\text{A}_2$  на уровни  ${}^3\text{T}_2$  и  ${}^3\text{T}_1$ . В отсутствие 4,4'-бипиридина в растворах присутствуют только сольваток комплексы никеля(II)  $[\text{Ni}(\text{Solv})_n]^{2+}$  ( $n = 4-6$ ), спектры поглощения которых представлены на рис. 2а. Полосы поглощения асимметричны вследствие суперпозиции нескольких

составляющих, что может быть связано либо с искажением структуры комплексов, либо с существованием двух форм комплексов с разными координационными числами. Существенное различие положения  $d-d$ -полос сольваток комплексов свидетельствует в пользу второй гипотезы: для никеля характерно равновесие между комплексами с координационными числами 6 и 4 [13, 14]. В связи с этим можно предположить, что в растворах присутствуют два вида комплексов 1 и 2, и у комплекса 2 координационное число ниже, так как расщепление кристаллическим полем меньше. У двух присутствующих в растворе комплексов различные энергии уровней  ${}^3\text{T}_2$  и  ${}^3\text{T}_1$ , в результате чего на спектре поглощения наблюдаются два максимума поглощения для каждого перехода.

В табл. 1 приведены длины волн максимумов поглощения сольваток комплексов никеля(II) в использованных безводных растворителях. В присутствии 4,4'-бипиридина в безводных растворителях никель(II), как и медь(II), образует комплекс с соотношением никель:4,4'-бипиридин = 1:1. Спектры поглощения образующегося комплекса представлены на рис. 2б. При переходе от сольватированных ионов никеля(II) к комплексу (1:1), как и в случае меди, происходит гипсохромный сдвиг максимума поглощения за счет  $\sigma$ -донорных и  $\pi$ -акцепторных свойств 4,4'-бипиридина. В табл. 2 приведены максимумы поглощения комплекса  $[\text{Ni}(4,4'\text{-bipy})(\text{Solv})_x]$ . Метанол выделяется из ряда растворителей немного более высокими длинами волн электронных переходов по сравнению с ожидаемыми. Вероятно, в метаноле образуется комплекс с иным координационным числом или полиэдром, чем в остальных растворителях.

В диметилацетамиде также возможно комплексообразование никеля с 4,4'-бипиридином по второй ступени с образованием комплекса  $[\text{Ni}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{DMA})_y]^{2+}$ , и в спектре поглоще-

**Таблица 2.** Максимумы полос поглощения (нм)  $[\text{Ni}(4,4'\text{-bipy})(\text{Solv})_x]^{2+}$  в диметилацетамиде, диметилсульфоксиде, метаноле, этаноле и диметилформамиде

$\lambda_{\text{max}}$	Диметилацетамид	ДМСО	ДМФА	Метанол	Этанол
$\lambda_1({}^3\text{A}_2-{}^3\text{T}_2)$	1075	1073	1023	1041	1006
$\lambda_2({}^3\text{A}_2-{}^3\text{T}_2)$	>1100	>1100	>1100	>1100	>1100
$\lambda_1({}^3\text{A}_2-{}^3\text{T}_1)$	682	673	633	643	632
$\lambda_2({}^3\text{A}_2-{}^3\text{T}_1)$	742	755	743	741	726

**Таблица 3.** Константы образования комплексов меди(II), кобальта(II) и никеля(II) с 4,4'-бипиридином в безводных растворителях при 25°C

Растворитель	Cu <sup>2+</sup>		Ni <sup>2+</sup>		Co <sup>2+</sup>
	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_1$
Диметилсульфоксид	14±2	–	10.3±0.2	–	1.52±0.02
Диметилацетамид	83±5	2100±100	570±40	21000±2000	2.04±0.01
Диметилформамид	9±2	–	21.8±0.4	–	3.03±0.05
Этанол	–	–	4.7±0.3	–	3.28±0.02
Метанол	–	–	3.2±0.8	–	–

**Таблица 4.** Свойства некоторых безводных растворителей

Растворитель	$D_N$ , ккал/моль	$A_N$	$\epsilon$
Диметилсульфоксид	29.8	19.3	46.7
Диметилацетамид	27.8	13.6	37.8
Диметилформамид	26.6	16.0	36.7
Этанол	19.2	37.9	24.3
Метанол	19.0	41.5	32.6

ния (рис. 2в) наблюдается гипсохромный сдвиг максимумов поглощения:  $\lambda(^3A_2-^3T_2) = 1027$  нм,  $\lambda(^3A_2-T_1) = 645$  нм.

Константы устойчивости комплексов бипиридина с ионами Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> в безводных растворителях (табл. 3) рассчитаны в программе ReactLab Equilibria, значения констант для кобальта привлечены для сравнения из работы [9]. В исследуемых системах существует конкуренция за положение лигандов в координационной сфере ионов металлов между бипиридином и молекулами растворителя, поэтому на константы устойчивости оказывает влияние не только природа металлоцентра, но и физико-химическая природа растворителей. Все растворители, указанные в табл. 3, как основания Льюиса образуют связь ион металла–лиганд в сольвокомплексах меди(II), никеля(II) и кобальта(II) через атом кислорода.

Из-за различия полярности и акцепторных свойств растворителей необходимо отдельно рассматривать комплексообразование в системах с метанолом и этанолом и в системах с растворителями-амидами и диметилсульфоксидом. Спирты – протондонорные растворители, в которых электроноакцепторные свойства выражены сильнее, чем в апротонных диметилацетамиде, ДМФА и ДМСО.

Последние, в свою очередь, проявляют более высокие электронодонорные свойства по сравнению со спиртами благодаря двойной связи у донорного атома кислорода. Указанные факты, а также различия в полярности растворителей можно охарактеризовать с помощью донорных и акцепторных чисел, а также относительной диэлектрической проницаемости (табл. 4) [15, 16].

Для спиртовых систем с ионами никеля(II) и бипиридина константа диссоциации комплекса зависит от полярности растворителя: чем выше относительная диэлектрическая проницаемость растворителя, тем ниже константа устойчивости комплексов. Такая зависимость в большей степени характерна для заряженных лигандов, а для неполярного и не имеющего заряда бипиридина между относительной диэлектрической проницаемостью и константами устойчивости существует, вероятно, незначительная корреляция. Константы устойчивости комплексов никеля(II) с бипиридином в метаноле и этаноле близки (практически совпадают в пределах погрешности эксперимента). Небольшое различие констант обусловлено различием в полярности растворителей: устойчивость комплекса Ni<sup>2+</sup>–4,4'-bipy выше в менее полярном этаноле.

Изменение констант устойчивости комплексов никеля(II) и кобальта(II), в этаноле происходит в соответствии с изменением плотности заряда на ионе: отношение заряда к радиусу больше у иона никеля, поэтому комплекс бипиридина с никелем в этаноле более устойчив, чем с кобальтом.

Анализ констант устойчивости комплексов с другими растворителями удобно проводить для отдельных групп, образованных, в одном случае, системами, в которых варьируется металлоцентр, во втором случае, системами, в которых изменяется растворитель. В первой группе комплексов обнаруживается подобие изменения констант устойчивости: константы изменяются при переходе от ионов никеля и меди к кобальту:  $(\text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}) > \text{Co}^{2+}$ . Такая последовательность в изменении констант ожидаема и находится в соответствии с известным рядом устойчивости Ирвинга–Уильямса для двухвалентных ионов и О-донорных лигандов. Анализ констант устойчивости комплексов с различными растворителями, но с одинаковыми ионами металлов, не обнаруживает явной зависимости порядка изменения констант от природы растворителя. Вероятно, для выявления этой связи необходимо более детальное изучение внутрисферного взаимодействия лигандов: влияния донорно-акцепторных свойств растворителей на вклады  $\sigma$ -донорных и  $\pi$ -акцепторных взаимодействий ион металла–4,4'-бипиридин.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении экспериментов использовали 4,4'-бипиридин (>98%, Sigma-Aldrich), перхлорат меди(II) гексагидрат (>98%, Sigma-Aldrich), перхлорат никеля(II) гексагидрат (>98%, Sigma-Aldrich), диметилсульфоксид (ХЧ, Ленреактив), диметилформамид (ХЧ, Ленреактив), диметилацетамид (ХЧ, Невареактив) этанол (ХЧ, Ленреактив), метанол (ХЧ, Ленреактив); растворы с одинаковыми концентрациями перхлората меди(II) (10 ммоль/л) или никеля(II) (20 ммоль/л) и с различными концентрациями 4,4'-бипиридина (0–200 ммоль/л).

Рабочие растворы готовили из концентрированных растворов перхлората меди(II), перхлората никеля(II) и 4,4'-бипиридина. Концентрацию ионов меди(II) и никеля(II) в исходных концентри-

рованных растворах определяли методом комплексометрического титрования с Трилоном Б (аммиачный буфер, индикатор – мурексид). Исходные концентрированные растворы 4,4'-бипиридина заданных концентраций готовили весовым методом. Измерения проводили при 25°C в течение 5 мин после приготовления растворов во избежание полимеризации (образования металлоорганических каркасных структур).

Спектры поглощения регистрировали на прецизионном спектрофотометре марки СФ-2000 в стеклянных кюветках (1 и 3 см). Обработку результатов проводили с помощью программного обеспечения ReactLab Equilibria.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Подрядова Кристина Александровна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8663-0024>

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

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

Жеребцова Марианна Михайловна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5556-7002>

Носов Виктор Геннадиевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9817-0048>

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и ««Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Криогенный отдел», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Вычислительный центр», «Магнитно-резонансные методы исследования».

### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-70025 «Стабильность»).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dinca M., Gabbaï F.P., Long J.R.* // *Organometallics*. 2019. Vol. 38. N 18. P. 3389. doi 10.1021/acs.organomet.9b00539
2. *Li J.-R., Sculley J., Zhou H.-C.* // *Chem. Rev.* 2012. Vol. 112. P. 869. doi 10.1021/cr200190s
3. *Furukawa H., Cordova K.E., O'Keefe M., Yaghi O.M.* // *Science*. 2013. Vol. 341. N 6149. doi 10.1126/science.1230444
4. *Das S., Maloth S., Pal. S.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. N 27. P. 4270. doi 10.1002/ejic.201100355
5. *Czaja A.U., Trukhan N., Müller U.* // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38. P. 1284. doi 10.1039/b804680h
6. *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
7. *Safaei M., Foroughi M.M., Ebrahimpoor N., Jahani S., Omid A., Khatami M.* // *Trends Anal. Chem.* 2019. Vol. 118. P. 401. doi 10.1016/j.trac.2019.06.007
8. *Seetharaj R., Vandana P.V., Arya P., Mathew S.* // *Arabian J. Chem.* 2016. Vol. 12. N 3. P. 295. doi 10.1016/j.arabjc.2016.01.003
9. *Жеребцова М.М., Богачев Н.А., Скрипкин М.Ю., Мерещенко А.С.* // *ЖОХ*. 2021. Т. 91. Вып. 9. С. 1474; *Zherebtsova M.M., Bogachev N.A., Skripkin M.Y., Mereshchenko A.S.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. Vol. 91. N 9. P. 1794. doi 10.1134/S1070363221090206
10. *Manna K., Zhang T., Greene F.X., Lin W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137. N 7. P. 2665. doi 10.1021/ja512478y
11. *Hu D.-X., Chen P.-K., Luo F., Xue L., Che Y., Zheng J.-M.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2007. Vol. 360. P. 4077. doi 10.1016/j.ica.2007.03.038
12. *Baker A.T.* // *J. Chem. Educ.* 1998. Vol. 75. N 1. P. 98. doi 10.1021/ed075p98
13. *Du M., Jiang X.J., Zhao X.J.* // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46. N 10. P. 3984. doi 10.1021/ic062098+
14. *Sone K., Fukuda Y.* *Inorganic Thermochromism*. Berlin: Springer, 1987. Vol. 10. P. 43. doi 10.1007/978-3-642-51017-5\_3
15. *Mayer Ü., Gutmann V., Gerger W.* // *Monatsh. Chem.* 1975. Vol. 106. P. 1235. doi 10.1007/BF00913599
16. *Yizhak M.* *Ions in solution and their solvation*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2015. P. 82.

## Complex Formation of Nickel(II) and Copper(II) Ions with 4,4'-Bipyridine in Non-Aqueous Solvents

N. A. Bogachev, M. M. Zherebtsova, V. G. Nosov, 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 December 31, 2021; revised February 7, 2022; accepted February 10, 2022

The complex formation of nickel(II) and copper(II) ions with 4,4'-bipyridine in non-aqueous solvents such as dimethyl sulfoxide, dimethylformamide, dimethylacetamide, acetonitrile, ethanol and methanol has been studied by electron spectroscopy. The stability constants of the resulting complexes were calculated.

**Keywords:** complex formation, 4,4'-bipyridine, cobalt, nickel, copper, non-aqueous solvents, electronic absorption spectroscopy