

УДК 544.344.3

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ КОБАЛЬТА(II) С 4,4'-БИПИРИДИНОМ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2021 г. М. М. Жеребцова, Н. А. Богачев, 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 комплексов кобальта(II) и 4,4'-бипиридина в неводных растворителях и определены константы устойчивости комплексов. Величины констант устойчивости комплексов и донорных чисел растворителей изменяются антибатно.

Ключевые слова: комплексообразование, 4,4'-бипиридин, кобальт, неводные растворители, электронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S00444460X21090201

Ионы кобальта(II) и 4,4'-бипиридин (4,4'-bpy) как бидентатный лиганд используются для создания металлоорганических каркасных структур [1–3]. На топологию каркасных структур существенным образом влияют условия синтеза, в частности, подбор растворителей, для сольвотермального синтеза [4]. Наиболее часто в сольвотермальном синтезе применяются полярные донорные органические растворители, такие как диметилсульфоксид, диметилформамид, диметилацетамид, этанол [5]. Подробные механизм и кинетика кристаллизации каркасных структур не изучены, несмотря на большое число синтезированных соединений и широкие области применения [6].

Нами исследована первая стадия образования вторичных строительных блоков каркасных структур на основе 4,4'-бипиридина и ионов кобальта(II). Методом УФ спектроскопии исследовано комплексообразование ионов кобальта(II) и 4,4'-бипиридина и определены константы устойчивости комплексов в неводных растворителях (ДМСО, ДМФА, диметилацетамид, этанол). Из-

мерены электронные спектры поглощения растворов $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ (10 ммоль/л) и 4,4'-бипиридина (0–200 ммоль/л) в ДМСО, ДМФА, диметилацетамиде и этаноле. Установлено, что во всех растворителях образуется только один комплекс – $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})^{2+}$. Индивидуальные спектры комплекса в разных растворителях, полученные по результатам хеометрической обработки спектров указанных выше серий растворов, показаны на рис. 1. В исследуемом спектральном диапазоне наблюдается полоса поглощения с максимумами поглощения при 490–525 нм как для сольваток комплексов Co^{2+} , так и для комплексов $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})^{2+}$ ($d-d$ -переходы). Спектры комплекса $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})^{2+}$ характеризуются более высокими коэффициентами экстинкции, чем спектры сольваток комплексов, что, по-видимому, связано с более низкой симметрией комплексов кобальта(II) с 4,4'-бипиридином, чем сольваток комплексов.

На основании полученных данных рассчитаны равновесные концентрации комплексов и константы их устойчивости (табл. 1). Выявлена

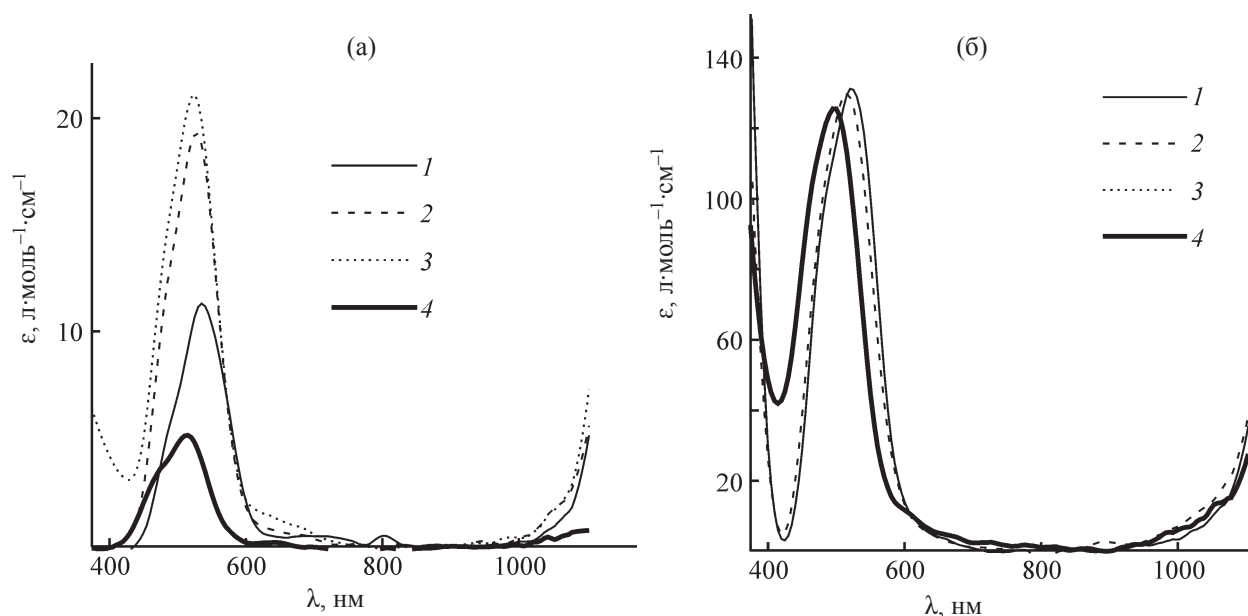


Рис. 1. Электронные спектры поглощения сольваток комплексов Co^{2+} (а) и комплексов кобальта(II) с 4,4'-бипиридином (Co(4,4'-bpy)^{2+}) (б) в диметилсульфоксиде (1), диметилацетамиде (2), диметилформамиде (3) и этаноле (4).

антибатность изменения констант устойчивости комплексов кобальта(II) с 4,4'-бипиридином и донорных чисел растворителей [7]: с увеличением основности растворителя константы устойчивости комплексов уменьшаются. Следовательно, именно сольватация катиона конкурирует с ацидокомплексобразованием в рассмотренных системах и определяет возможность формирования каркасных структур в этих системах.

В работе использовали реактивы: 4,4'-бипиридин (>98%, Sigma-Aldrich), $\text{Co(ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (>98%, Sigma-Aldrich), ДМСО (ХЧ, Ленреактив), ДМФА (ХЧ, Ленреактив), диметилацетамид (ХЧ, Невареактив), этанол (ХЧ, Ленреактив); растворы с одинаковой концентрацией перхлората кобаль-

та(II) (5 ммоль/л) и различными концентрациями 4,4'-бипиридина (0–200 ммоль/л).

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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 универ-

Таблица 1. Полные константы образования комплексов кобальта(II) с 4,4'-бипиридином в различных растворителях и донорные числа растворителей

Растворитель	K_1	Донорное число, ккал/моль
ДМСО	1.52 ± 0.02	29.8
Диметилацетамид	2.04 ± 0.01	27.8
ДМФА	3.03 ± 0.05	26.6
EtOH	3.28 ± 0.02	19.2

ситета «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Y.-S., Enright G. D., Breeze S. R., Wang S. // *New J. Chem.* 1999. Vol. 23. P. 625. doi 10.1039/A900562E
2. Lu J., Yu C., Niu T., Paliwala T., Crisci G., Somosa F., Jacobson A. J. // *Inorg. Chem.* 1998. Vol. 37. P. 4637. doi 10.1021/ic971614g
3. Amiri N., Nour S., Hajji M., Roisnel T., Guerfel T., Simonneaux G., Nasri H. // *J. Saudi Chem. Soc.* 2019. Vol. 23. N 7. P. 781. doi 10.1016/j.jscs.2019.03.003
4. 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
5. Seetharaj R., Vandana P.V., Arya P., Mathew S. // *Arab. J. Chem.* 2019. Vol. 12. N 3. P. 295. doi 10.1016/j.arabjc.2016.01.003
6. Safaei M., Foroughi M. M., Ebrahimpour N., Jahani S., Omid A., Khatami M. // *Trends Analyt. Chem.* 2019. Vol. 118. P. 401. doi 10.1016/j.trac.2019.06.007
7. Marcus Y. Ions in solution and their solvation. Hoboken: John Wiley & Sons, 2015. P. 82.

Complex Formation of Cobalt(II) Ions with 4,4'-Bipyridine in Non-Aqueous Solvents

M. M. Zherebtsova, N. A. Bogachev, 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 cobalt(II) complexes with 4,4'-bipyridine 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, 4,4'-bipyridine, cobalt, non-aqueous solvents, electronic absorption spectroscopy