

Санкт-Петербургский государственный университет

ПОДРЯДОВА Кристина Андреевна

Выпускная квалификационная работа

***Исследование комплексообразования меди(II) с
4,4'-бипиридином и анионами бензолдикарбоновых кислот в органических
растворителях***

Уровень образования: *магистратура*

Направление *28.04.04 «Наносистемы и наноматериалы»*

Основная образовательная программа *ВМ.5724.2019 «Фундаментальные и прикладные
аспекты наноматериалов и нанотехнологий»*

Научный руководитель: доцент,
кафедра лазерной химии и
лазерного материаловедения,
доктор химических наук,
Мерещенко Андрей Сергеевич

Рецензент: в.н.с., лаборатория
нанобиотехнологий ФГБУ ВПОиН
«Санкт-Петербургский
Национальный Исследовательский
Академический Университет имени
Ж.И. Алфёрова Российской
Академии Наук», кандидат
химических наук, Вязьмин Сергей
Юрьевич

Санкт-Петербург
2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	5
1.1. Характеристика используемых растворителей.....	5
1.2. π - π -стекинг ароматических молекул в различных растворителях.....	7
1.3. Комплексообразование ионов меди (II).....	17
1.4. Электронная спектроскопия поглощения.....	22
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	24
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	27
3.1. Исследование димеризации фталат-иона в органических растворителях методом электронной спектроскопии поглощения....	27
3.2. Исследование комплексообразования ионов меди (II) с фталат-ионом и 4,4'-бипиридином в органических растворителях методом электронной спектроскопии поглощения.....	32
ВЫВОДЫ.....	46
БЛАГОДАРНОСТИ.....	47
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	48

ВВЕДЕНИЕ

Металлоорганическая химия является активно развивающейся областью науки в настоящее время. металлоорганические соединения привлекательны для ученых своей обширной областью применения: они могут выступать в роли катализаторов, использоваться в энергетике, находить свое применение в доставке лекарств за счет своей высокой пористости, а также в терапии раковых заболеваний [1]. Одним из наиболее интересных направлений металлоорганической химии является синтез металлоорганических каркасных структур (metal-organic frameworks, или сокращенно MOFs).

Сами металлоорганические каркасные структуры представляют из себя координационные соединения, содержащие донорно-акцепторную связь. В качестве акцептора часто выступают ионы d-металлов, а донором являются различные органические соединения, например, карбоксилаты и азотсодержащие гетероциклические соединения, выступающие в качестве лигандов [2]. Путем выбора метода синтеза (сольвотермальный, микроволновый, микроволновый и др.) можно варьировать размер и форму синтезируемых каркасов, то есть получать материалы с заданными свойствами [3]. Однако именно на этом этапе разработки новых материалов появляется еще одна важная задача – подбор наиболее оптимальных условий эксперимента: метода синтеза, температуры, растворителя и так далее. Растворитель является одним из принципиальных аспектов синтеза, поэтому изучение его влияния на структуру и размеры металлоорганических соединений представляет интерес и для практического использования, и для расширения базы имеющихся данных, на основании которых впоследствии будут разработаны методики синтеза с оптимальными для данной задачи свойствами.

В данной работе рассмотрено состояние фталат-ионов (ионов 1,2-бензолдикарбоновой кислоты), которые используются в качестве лигандов при создании металлоорганических материалов, в различных органических растворителях. Растворители, используемые в работе, – диметилсульфоксид, диметилформамид, диметилацетамид, этанол, ацетонитрил, – широко распространены в области жидкофазного синтеза. Для изучения влияния растворителя на процесс образования комплекса с фталат-ионами в качестве акцептора были выбраны ионы меди (II) – они

являются стабильными, часто выступают в роли катализаторов процессов, имеют большое метаболическое значение [4]. Также для сравнения процессов комплексообразования фталат-ионов и ионов меди (II) в указанных растворителях в качестве еще одного донора был использован 4,4'-бипиридин. Все используемые реагенты широко применяются в тех или иных областях химии и биологии.

Таким образом, *цель работы* – определить форму существования фталат-ионов в органических растворителях, а также установить влияние свойств растворителя на процесс комплексообразования ионов меди (II) с фталат-ионами и 4,4'-бипиридином.

Задачи, необходимые для достижения поставленной цели:

- синтез фталата тетраэтиламмония (источника фталат-ионов);
- изучение процессов димеризации фталат-ионов в неводных растворителях методом электронной спектроскопии поглощения: определение констант димеризации и установление индивидуальных электронных спектров поглощения димеров с использованием хемометрической обработки данных;
- изучение процессов комплексообразования ионов меди (II) с фталат-ионами и 4,4'-бипиридином в неводных растворителях методом электронной спектроскопии поглощения: определение констант образования комплексов и установление их индивидуальных электронных спектров поглощения с использованием хемометрической обработки данных.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Характеристика используемых растворителей

Классификация выбранных растворителей с точки зрения донорно-акцепторных свойств является наиболее применимой в области координационной химии. Исследование состояния анионов в среде растворителя также можно описать, используя данный подход. Согласно теории кислот и оснований Льюиса, кислоты представляют собой акцепторы электронных пар, а основания являются донорами электронных пар. Комплекс A-D образуется благодаря перекрыванию занятой электронной парой орбитали донора :D и свободной орбитали акцептора A:



В дальнейшем теория кислот и оснований Льюиса была расширена еще одной – теорией жестких и мягких кислот и оснований Пирсона. Кислоты и основания Льюиса можно разделить на жесткие и мягкие, в общем случае такое деление будет определяться электроотрицательностью атомов. О количественной оценке мягкости кислот и оснований в рамках этой теории будет сказано далее.

В целом донорные растворители лучше сольватируют катионы, акцепторные – напротив, анионы [5]. Поскольку донорами электронной пары могут быть и атомы кислорода, и атомы азота, все используемые в работе растворители (табл. 1) являются донорными: в ацетонитриле донором электронной пары является атом азота, в остальных растворителях – атом кислорода.

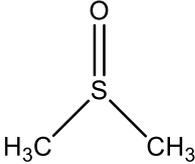
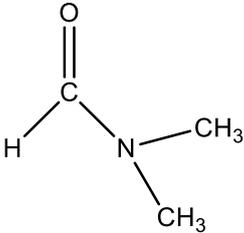
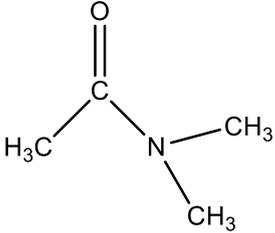
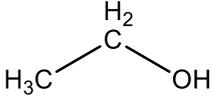
Для того, чтобы сравнить донорную способность растворителей, Гутманном была предложена эмпирическая полуколичественная мера – донорное число DN [6]. Донорным числом растворителя является значение энтальпии реакции образования продукта донорного растворителя D и пентахлорида сурьмы (занимает промежуточное место между жесткими и мягкими кислотами Льюиса) 1 к 1, взятое с обратным знаком:

$$DN = -\Delta H_{D-SbCl_5} \text{ (ккал/моль)}$$



Донорные числа растворителей, используемых в работе, представлены в табл. 2. Так, наиболее сильным донором является диметилсульфоксид, меньшими донорными свойствами обладает ацетонитрил.

Таблица 1. Используемые растворители

Растворитель	Формула
Диметилсульфоксид	
N,N-диметилформамид	
N,N-диметилацетамид	
Этиловый спирт	
Ацетонитрил	$\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{N}$

Оценка способности растворителя выступать акцептором электронной пары – акцепторное число AN – было получено при проведении измерений методом ЯМР [7]. Акцепторное число – это химический сдвиг сигнала в ЯМР спектре ^{31}P при взаимодействии триэтилфосфиноксида с исследуемым акцептором. AN – безразмерная величина, результат сравнения свойств данного растворителя со свойствами пентахлорида сурьмы (значение донорного числа принято за 100).

Для исследуемых диметилсульфоксида, диметилформамида, диметилацетамида, этанола, ацетонитрила представлены в табл. 2. Наибольшее акцепторное число из представленных растворителей имеет этанол, он же является единственным протонным растворителем, поэтому может сольватировать анионы путем образования водородных связей [8]. Возможность проявлять акцепторные свойства у остальных

растворителей объясняется смещением электронной плотности по связи углерод (сера в случае диметилсульфоксида) – гетероатом.

Еще одной количественной характеристикой растворителя является его мягкость μ , введенная Маркусом в рамках теории жестких и мягких кислот и оснований Пирсона. Данная величина является разностью между средней стандартной энергией Гиббса переноса ионов натрия и калия из воды в исследуемый растворитель [9]. С увеличением параметра μ возрастает мягкость растворителя. Значения мягкости μ для используемых в работе растворителей указаны в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики используемых растворителей: донорные числа DN, акцепторные числа AN, мягкость по Маркусу μ . Растворители расположены в порядке уменьшения донорного числа

Растворитель	DN	AN	μ
Диметилсульфоксид	29.8	19.3	0.22
Диметилформамид	27.8	16.0	0.11
Диметилацетамид	26.6	13.6	0.17
Этиловый спирт	19.2	37.1	0.08
Ацетонитрил	14.1	18.9	0.34

1.2. π - π -стекинг ароматических молекул в различных растворителях

Представленное исследование посвящено изучению состояния фталат-ионов (ионов 1,2-бензолдикарбоновой кислоты) и комплексообразования с ионами меди (II) фталат-ионов и 4,4'-бипиридина (рис. 1) в различных органических растворителях (диметилсульфоксиде, диметилформамиде, диметилацетамиде, этаноле, ацетонитриле).

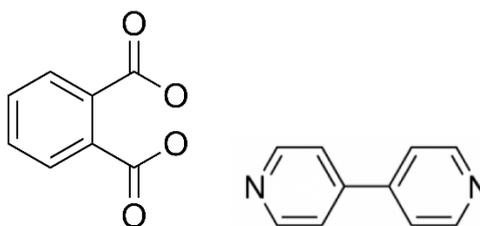


Рисунок 1. Структурные формулы фталат-иона (слева) и 4,4'-бипиридина (справа)

Исследование состояния фталат-ионов в органических растворителях относится к области супрамолекулярной химии – междисциплинарной области науки, объектом исследования которой являются более сложные, чем молекулы, химические системы. Супрамолекулярные структуры образуются и стабилизируются самопроизвольно посредством «слабых» межмолекулярных (нековалентных) взаимодействий, таких как π - π -стекинг, силы Ван-дер-Ваальса, водородная связь. Энергии упомянутых нековалентных взаимодействий представлены в табл. 3. В случае внутримолекулярных взаимодействий аналогичные величины составляют несколько сотен кДж/моль.

Таблица 3. Характеристики межмолекулярных взаимодействий

Типы взаимодействий	Энергии, кДж/моль
Электростатические	5-100
Водородные	12-30
π - π -стекинг	1-50
Ван-дер-Ваальса	0,4-4
Гидрофобные	< 40

Таким образом, сравнение энергий внутри- и межмолекулярных взаимодействий приводит к выводу: «чем более сложна система, тем более слабые взаимодействия определяют ее поведение» [10].

Образующиеся с помощью π - π -стекинга в растворах агрегаты в молекулярном виде представляют собой ароматические соединения, химические, фотохимические и спектральные свойства которых отличаются от свойств супрамолекул. В случае самоорганизации крупных молекул (например, порфиринов) преобладает «face-to-face» (параллельно друг другу) тип π - π -взаимодействий. Для молекул с небольшими ароматическими системами, таких как бензол, реализуется «face-to-edge» тип с перпендикулярным формированием агрегатов (рис. 2).

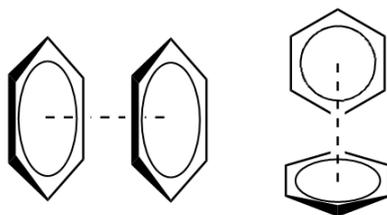


Рисунок 2. Взаимодействия «face-to-face» (слева) и «face-to-edge» (справа)

Отдельно стоит упомянуть гидрофобные взаимодействия, которые представляют собой взаимодействия молекул вещества друг с другом с целью минимизировать энергию. Гидрофобные взаимодействия, очевидно, влияют на формирование структуры супрамолекул и агрегатов и их стабилизацию. При попадании в водный раствор неполярной молекулы происходит разрыв водородных связей, что сопровождается повышением свободной энергии системы ($\Delta G > 0$). «Невыгодный» с точки зрения термодинамики контакт с водой минимизируется в случае притяжения неполярных молекул друг к другу (свободная энергия уменьшается), что влечет за собой упорядоченную реорганизацию структуры воды, снижая энтропию [11].

В общем случае такие взаимодействия могут наблюдаться в любых растворителях (в том числе органических); их называют сольвофобными. Изучение влияния растворителя на формирование макроструктур и их последующую стабилизацию сможет вывести науку на новый уровень, позволив исследователям направлять и контролировать синтез, получая соединения с необходимыми свойствами, найти новые области для применения катализа и различных средах. Кроме того, теоретическая химия требует построения точных моделей, где также важно учитывать все возможные эффекты, определяющиеся природой растворителя.

Несмотря на повышенный интерес к супрамолекулярной химии, не наблюдается достаточное количество теоретического и экспериментального материала, полностью раскрывающего тему влияния растворителя на формирование надмолекулярных соединений. В различных научных группах были предприняты попытки выявить роль природы органических линкеров, значения рН среды, длительности процесса, соотношения реагентов и природы растворителей на синтез представителей супрамолекулярных соединений – металлоорганических каркасных структур. Целый ряд примеров показывает, что выбор конкретной системы растворителей играет

большую роль в регулировании формирования координационного окружения, а также оказывает очень сильное влияние на процессы самоорганизации при формировании кристаллических структур. Растворители, используемые в ходе синтеза, могут входить в координационное окружение ионов металла, располагаться в пустотах образующейся структуры [12-13] или выступать в роли структурно-определяющих агентов или среды, в которой происходит рост кристаллов. В работе [14] было выявлено отрицательное влияние растворителя метанола на люминесцентные свойства каркасов с различными лигандами и металлоцентром кадмием с использованием теории функционала плотности.

В. И. Данилов и Н. В. Желтовский в своей работе [15] задаются вопросом вклада стекинг-взаимодействий в стабильность двойной спирали нуклеиновых кислот. Поскольку в неводных и водных растворах ассоциация веществ неодинакова, растворитель должен играть определяющую роль в стабилизации структуры. Имеются данные о стабилизации уотсон-криковских пар в органических растворителях за счет водородных связей, однако большую роль в этом случае играют свойства самих мономеров (их зарядовое распределение). В случае же водных растворов образуются ассоциаты за счет стекинг-взаимодействий.

Для выявления особенностей влияния растворителя на образование ассоциатов группой ученых проведено изучение свойств компланарных и стопкообразных гомоассоциатов тимина и урацила в воде методом Монте-Карло. Выяснено, что энергетически выгоднее образование стопкообразных ассоциатов. Поскольку структурная перестройка воды является главной движущей силой в стабилизации димеров, наблюдаемое явление объясняется более выгодной структурой воды вокруг «стопки» ассоциатов.

Однако детальное исследование ассоциации гуанозина и цитидина в смешанных растворителях диметилсульфоксид/четырёххлористый углерод (CCl_4) и диметилсульфоксид/ацетонитрил, проведенное в работе [16], показало, что наблюдается уменьшение числа пар гуанозин-цитидин и, соответственно, увеличение числа ассоциатов при увеличении концентрации диметилсульфоксида. Данная зависимость более характерна для смешанного растворителя с четырёххлористым углеродом, чем с ацетонитрилом, поскольку CCl_4 является более инертным по отношению к нуклеозидам. Более того, термодинамически менее выгодно протекание

реакции ассоциации производных аденина и урацила при добавлении этанола к хлороформу. Использование чисто полярного растворителя – воды – вообще не приводит к образованию нуклеозидных пар. Увеличивая содержание воды в смешанном растворителе вода/диоксан, представляется возможным достичь максимальное количество стекинг-ассоциатов при содержании воды 100%. Все вышеуказанные исследования говорят о существенном влиянии выбора растворителя на межмолекулярные взаимодействия: в данном случае чем более полярный растворитель, тем выгоднее протекает образование димеров нуклеозидов (вероятно, движущей силой являются гидрофобные взаимодействия) и хуже образование уотсон-криковских пар оснований.

В работе В. И. Данилова и Н. В. Желтовского [15] представлены результаты изучения устойчивости уотсон-криковских пар оснований в амфифильном (диметилсульфоксид) и полярном (вода) растворителях методом Монте-Карло. Представлены значения энергии образования пар аденин-урацил, аденин-тимин и гуанин-цитозин в диметилсульфоксиде: -15,6, -18,0 и -18,6 ккал/моль соответственно. Таким образом, данный растворитель способствует образованию компланарных ассоциатов, стабилизируя пары. Взаимодействие диметилсульфоксида и оснований является дестабилизирующим. Стоит отметить разный вклад растворителя в стабилизацию пар: для пары оснований аденин-урацил он особенно заметен, а для пары аденин-тимин – сопоставим с вкладом взаимодействий между основаниями.

Использование в качестве растворителя воды изменяет ситуацию. Здесь наблюдаются положительные значения энергии образования пар оснований аденин-урацил, аденин-тимин и гуанин-цитозин (26,0, 26,4 и 52,0 ккал/моль соответственно), что соответствует дестабилизации упомянутых пар. Поэтому наблюдаемая стабилизация пар определяется только взаимодействием между основаниями.

Исследование [17] вновь посвящено взаимодействиям пуриновых и пиримидиновых оснований в нуклеиновых кислотах, а именно их поведению в присутствии водных растворителей. В то время как стекинг-взаимодействия являются движущей силой образования вторичных структур в ДНК и РНК, сведения о происхождении и величинах этих взаимодействий между азотистыми основаниями были несколько противоречивыми.

Методом Монте-Карло было показано, что основной вклад в процесс π - π -стекинга азотистых оснований в воде вносит энтропия растворителя. Логичнее было бы ожидать, что энтропия, напротив, является движущей силой разупорядочения частиц, и это утверждение справедливо для газовой фазы, а не в случае растворителя. Более того, эта энтропийная составляющая процесса ассоциации азотистых оснований кажется универсальной для гидрофильных и гидрофобных растворителей. Методом Монте-Карло было установлено, что для азотистых оснований в низкомолекулярных полярных растворителях, таких как вода, значение энтропии растворителя приводит к небольшому отрицательному значению свободной энергии процесса стекинга.

В зависимости от молекулярной структуры растворителя и молекул растворенного вещества вклад энтропии сольватации для пары молекул вещества с определенным геометрическим расположением между молекулами растворителя может быть меньше, чем для двух отдельных (невзаимодействующих) молекул. Эта разница энтропии для азотистых оснований обычно составляет от 1 до 10 ккал/моль, что достаточно велико.

Весомый вклад энтропии растворителя в стекинг-взаимодействиях в нуклеотидных основаниях подводит к важному вопросу: какова роль взаимодействия между двумя молекулами растворенных веществ (дисперсионные и π - π взаимодействия)? Очевидно, что она будет неодинакова для разных полиароматических соединений (влияют и размер, и форма). Для нуклеотидных оснований ДНК и РНК в воде было показано, что дисперсионная сила между растворенными веществами в значительной степени нивелируется их взаимодействиями с молекулами растворителя, и только лишь энтропия растворителя составляет более 80% термодинамической движущей силы.

Для растворов полиароматических молекул выделяются два основных отличия от растворов азотистых оснований. Во-первых, растворители используются преимущественно органические. Их типичные молекулы по размеру, числу атомов и электронной плотности больше, чем молекулы воды, следовательно, молекулярное окружение полиароматических молекул более структурно разнообразно, чем в случае азотистых оснований. Во-вторых, полиароматические молекулы состоят из нескольких ароматических колец, что сильно увеличивает их по сравнению с основаниями ДНК и РНК. В статье [18] представлены результаты исследования структуры и стабильности

трех молекулярных димеров нафталина, антрацена и тетрацена (молекулы структурно похожи, но различаются по размеру: два конденсированных кольца содержится в нафталине, три – в антрацене и четыре – в тетрацене) в трех органических растворителях: четыреххлористом углероде (CCl_4), циклогексане и толуоле (рис. 3). Все три растворителя неполярны, различаются по размеру и геометрии. Из трех растворителей CCl_4 имеет наиболее компактную молекулярную форму и самую высокую симметрию; толуол является самым большим по размеру и имеет плоскую геометрию. Циклогексан существует преимущественно в конформации кресла в жидкой среде, по размеру ближе к толуолу.

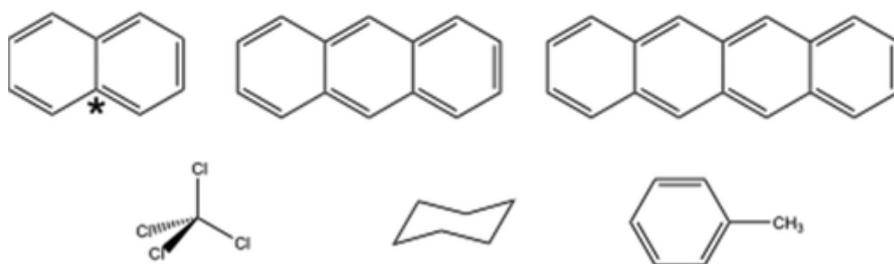


Рисунок 3. Используемые в работе [18] полиароматические молекулы (верхний рисунок, слева направо: нафталин, антрацен, тетрацен) и растворители (нижний рисунок, слева направо: четыреххлористый углерод, циклогексан, толуол)

В результате моделирования, как и в работе, описанной выше, было выяснено, что величина энтропии стабилизации определяется в первую очередь выбранным растворителем. В случае CCl_4 значение свободной энергии составляет около 5 ккал/моль и приводит к появлению стекинг-взаимодействий между двумя молекулами тетрацена и образованию димеров, тогда как в циклогексане и толуоле значение энергии уменьшается сильнее, чем до 2 ккал/моль, следовательно, образование димеров в данном случае является более выгодным. Кроме этого, более плоская геометрия молекул циклогексана и толуола по сравнению с CCl_4 , а также диполь-дипольные взаимодействия с молекулами растворенного вещества создают менее высокий энергетический барьер для сольватации отдельных молекул растворенного вещества, так как циклогексану и толуолу легче интеркалировать между двумя молекулами нафталина, антрацена или тетрацена.

Также учеными проводился расчет констант димеризации с использованием полученных методом Монте-Карло значений свободной энергии (табл. 4).

Смоделированные результаты соответствуют ограниченным экспериментальным данным по димеризации нафталина в CCl_4 , отмечают исследователи.

Таблица 4. Константы димеризации (M^{-1}) полиароматических молекул в исследуемых растворителях при 25°C [18]

Полиароматическая молекула	Растворитель		
	CCl_4	Циклогексан	Толуол
Нафталин	0,014	0,016	0,018
Антрацен	0,008	0,26	0,14
Тетрацен	0,47	4,5	1,3

Замена растворителя приводит к появлению более сложных явлений, что подчеркивает роль молекулярной структуры растворителя, его размера и формы в образовании и стабилизации димеров полиароматических молекул.

Группой ученых обсуждены дальнейшие эксперименты для проверки численных значений остальных исследуемых систем растворенное вещество/растворитель. Изучение влияния растворителя в стеклинг-взаимодействиях в системах растворенное вещество/растворитель обеспечивает основу для понимания характеристик растворителя, контролирующей агрегацию функциональных молекул красителя для применения в электронике и фотонных технологиях.

Следующая работа [19] рассматривает распределение бензойной кислоты между водной фазой и органической фазой $K_{D, HA}$ и ее димеризацию в органической фазе $K_{2, HA}$ (формулы 1 и 2 соответственно), которая в свою очередь является смешанным растворителем: смесь бензола/1-октанола и бензола/2-октанона:

$$K_{D, HA} = \frac{[HA]_o}{[HA]_w} \quad (1)$$

$$K_{2, HA} = \frac{[(HA)_2]_o}{[HA]_o^2} \quad (2)$$

Было обнаружено, что с увеличением концентраций 1-октанола и 2-октанона константа распределения бензойной кислоты увеличивается, а константа димеризации кислоты в каждой фазе смешанного растворителя уменьшается, что наблюдается в обеих системах. Наблюдаются значительные различия влияния растворителя на

равновесное распределение бензойной кислоты между системами 1-октанол/бензол и 2-октанон/бензол (табл. 5):

Таблица 5. Константы распределения и димеризации бензойной кислоты в системах бензол/1-октанол и бензол/2-октанон для некоторых концентраций 1-октанола и 2-октанона [19]

Концентрация 1-октанола (М)	log K_{D, HA}	log K_{2, HA}	Концентрация 2-октанона (М)	log K_{D, HA}	log K_{2, HA}
0	0.14	2.42	0	0.14	2.42
0.1	0.81	1.05	0.1	0.53	1.63
0.2	1.07	0.52	0.2	0.59	1.52
0.3	1.21	0.16	0.3	0.67	1.37
0.4	1.31	-0.09	0.4	0.74	1.23
0.5	1.39	-0.43	0.5	0.85	1.02

Это может быть связано с тем, что в системе 1-октанол/бензол гидроксильная группа в молекуле 1-октанола повышает сольватирующую способность молекулы, увеличивая растворимость воды в смешанном растворителе 1-октанол/бензол за счет присутствия водородных связей. Повышение растворимости воды в смесях 1-октанол/бензол с увеличением содержания 1-октанола в смешанных растворителях приводит к увеличению полярности и гидратационной способности смешанных растворителей. Следовательно, при более высокой концентрации 1-октанола, когда бензойной кислоте выгоднее быть сольватированной молекулами спирта, чем образовать димеры, в смешанном растворителе константы распределения и димеризации станут меньше, чем при сольватации мономерной бензойной кислоты молекулами 1-октанола. С другой стороны, в системах 2-октанон/бензол не только увеличение условной константы распределения, но и уменьшение условной константы димеризации, по-видимому, можно объяснить с помощью сольватации мономерной бензойной кислоты и 2-октанона. Это говорит о том, что на равновесие распределения бензойной кислоты вода будет влиять в менее значительной степени из-за более низкой концентрации в системах 2-октанон/бензол, что можно объяснить отсутствием гидроксильного заместителя в молекуле 2-октанона в отличие от 1-октанола.

В работе [20] обсуждается, каким образом π - π -взаимодействие влияет на сборку наноструктуры (т.к. ароматические взаимодействия обычно индуцируются десольватацией плоских молекул). Другими словами, являются ли π - π взаимодействия движущей силой для самосборки или же, наоборот, замедляют данный процесс. Эта зависимость была бы более очевидной, если бы π - π -взаимодействия и образующиеся структуры можно было изменять, варьируя условия десольватации. Однако стеккинг-взаимодействия во многих системах осложняются наложением других сил и являются недостаточно чувствительными к изменениям условий систем.

Учеными было исследовано поведение организации структуры Фр-пирена (где Фр – фрагмент молекулы, обведенный пунктирной линией) (рис. 4) в различных системах смешанных растворителей: тетрагидрофуран (ТГФ)/вода и диметилсульфоксид/вода. Связанные с ароматическими группами производные Фр являются идеальной модельной системой для исследования роли π - π -взаимодействий в сборке гидрофобных ароматических молекул.

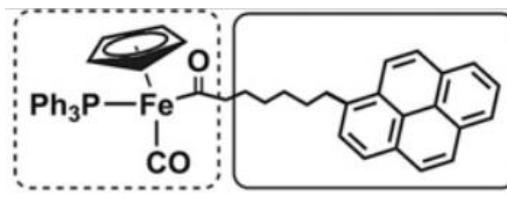


Рисунок 4. Химическая структура Фр-пирен

Пирен представляет собой большой полициклический ароматический углеводород, который проявляет относительно сильные ароматические взаимодействия. Ранее исследователями сообщалось о наличии π - π -взаимодействий пиреновых групп при образовании тримеров пирена в водной среде. Соответственно, возможно, что самоорганизация связанного с пиреном производного Фр (Фр-пирен) также будет определяться стеккинг-взаимодействиями. Выбор растворителей обусловлен растворимостью Фр-пирен в диметилсульфоксиде и ТГФ и крайне низкой растворимостью в воде. Растворимость молекул, очевидно, снижается в смешанных растворителях диметилсульфоксид/вода и ТГФ/вода с повышенным содержанием воды. Роль π - π -взаимодействий в процессе самоорганизации Фр-пирена определена в различных системах растворителей методом электронной спектроскопии (табл. 6).

Таблица 6. Роль π - π -взаимодействий при самосборке Fr-пирена в зависимости от условий раствора [20]

Система растворителей	Явление π - π -стекинга
Диметилсульфоксид/вода (40-80 об.% воды)	Присутствует
Диметилсульфоксид/вода (90 об.% воды)	Отсутствует
Тетрагидрофуран/вода (70-90 об.% воды)	Присутствует

Явление π - π -стекинга было отмечено для первой системы растворителей, т.к. содержание воды является достаточным для образования ассоциатов молекулами пирена (экспериментальное установлено минимальное содержание воды для ассоциации пиреновых циклов – 30 об.%). Однако в случае содержания воды в растворителе диметилсульфоксид/вода в количестве 90 об.% и более стекинг подавляется. Выводы, сделанные на основании спектров поглощения веществ, ученые подтверждают расчетными данными. Параметры, рассчитанные исследователями, определяют, может ли π - π -взаимодействие действовать как движущая сила. Когда они способствуют стекинг-взаимодействию, это приводит к сборке Fr-пирена в слоистые структуры с параллельной упаковкой пиреновых групп. Это π - π -взаимодействие в зависимости от системы растворителей приводит к образованию различных сборок одной и той же молекулы. Подобно влиянию растворителей на ход органического синтеза, варьирование состава растворителя является параметром, регулирующим роль π - π -взаимодействия в ассоциации молекул. Эта информация принципиально важна в контексте точного и сложного супрамолекулярного синтеза.

1.3. Комплексообразование ионов меди (II)

В рамках изучения комплексообразования ионов бензолдикарбоновых кислот и 4,4'-бипиридина в различных органических растворителях в качестве комплексообразователя был выбран ион меди (II). Биохимия меди довольно обширна: медь имеет биологическое значение для поддержания жизни, входит в состав медьсодержащих голубых белков [4], является катализатором в процессе преобразования дофамина [21], обладает антибактериальными свойствами. Для описания комплексных соединений переходных элементов, в частности меди (II), активно используется теория кристаллического поля (ТКП), которая позволяет

объяснить их свойства. В рамках ТКП комплекс образуется за счет притяжения между положительно заряженным центральным атомом и отрицательно заряженными лигандами. Для определения геометрического строения комплекса используется принцип максимального взаимного отталкивания лигандов: для координационного числа 4 характерен тетраэдр, для координационного числа 6 – октаэдр. В атоме все d-орбитали являются вырожденными, то есть имеют одинаковую энергию (рис. 5). В поле гипотетического сферического отрицательного заряда на орбитали будет действовать одинаковая сила отталкивания – орбитали также остаются вырожденными.

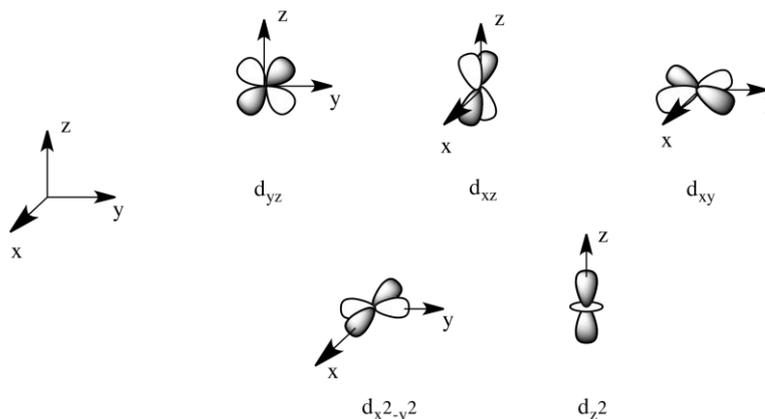


Рисунок 5. d-орбитали в координатной оси

Однако при попадании в октаэдрическое окружение энергия орбиталей d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$ увеличится (т.к. они расположены вдоль координатных осей и сильнее взаимодействуют с лигандами), а энергия орбиталей d_x^2 , d_y^2 , d_z^2 соответственно уменьшится. Таким образом происходит расщепление пяти d-орбиталей на группы с разными энергиями – e_g и t_{2g} (рис. 6).

$\Delta_{\text{окт}} = 10D_q$ – разность энергий e_g и t_{2g} орбиталей, или энергия расщепления кристаллическим полем d-подуровня, при этом увеличение энергии e_g -орбиталей составляет $6D_q$, или $3/5 \Delta_{\text{окт}}$, а уменьшение энергии d-орбиталей – $4D_q$, или $2/5 \Delta_{\text{окт}}$. Конфигурация d-подуровня меди в слабом октаэдрическом поле лигандов (то есть таком, где энергия спаривания электронов превышает энергию расщепления $10D_q$) будет выглядеть как $t_{2g}^6 e_g^3$ – заполнение электронов осуществляется по правилу Хунда. В противном случае, когда энергия спаривания электронов меньше энергии расщепления $10D_q$, то есть атом находится в сильном поле лигандов, конфигурация d-

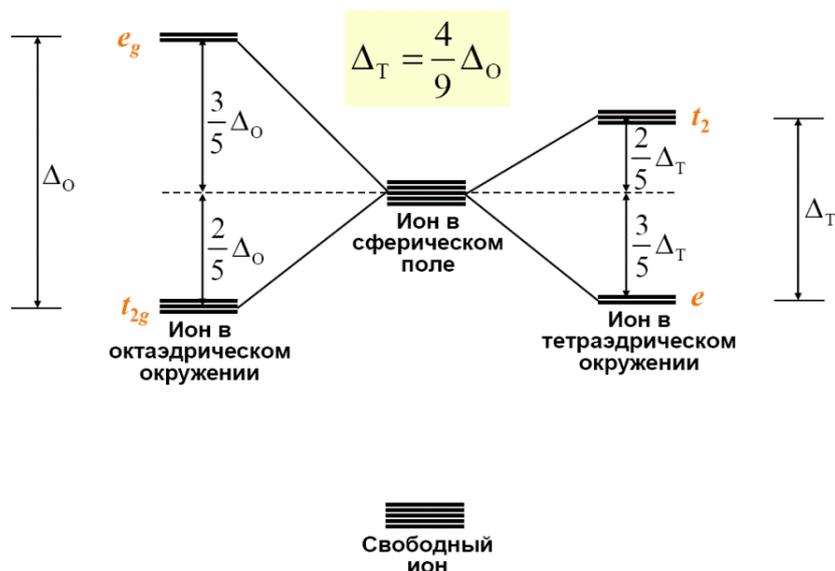


Рисунок 6. Расщепление d -орбиталей комплексобразователя в октаэдрическом (слева) и тетраэдрическом (справа) поле лигандов

подуровня меди не изменится, но заполнение подуровней в соответствии с принципом минимума энергии особенно заметно для d^4 - d^7 -орбиталей.

Обратная картина наблюдается в тетраэдрическом окружении: энергия орбиталей d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$ уменьшается ввиду меньшего взаимодействия с лигандами, а энергия более близких к лигандам орбиталей d_x^2 , d_y^2 , d_z^2 увеличивается (рис. 8). Энергия расщепления в тетраэдрическом поле меньше, чем в октаэдрическом, и составляет $4/9\Delta_{\text{окт}}$. В данном случае имеет место говорить только о лигандах слабого поля, поскольку в случае лигандов сильного поля формируется геометрия плоский квадрат.

Энергия расщепления кристаллическим полем зависит от многих параметров, в первую очередь – от природы и числа лигандов. Последнее следует из того, что расщепление d -орбитали октаэдрическим полем в два раза больше, чем тетраэдрическим. Но при одинаковой конфигурации комплекса одни лиганды могут сильнее расщеплять d -орбитали, чем другие. Такая способность лигандов была определена экспериментально, поскольку ТКП не принимает во внимание их электронную структуру. Результатом стал спектрохимический ряд лигандов, который начинается лигандами слабого поля и заканчивается лигандами сильного поля (рис. 7):

$\Gamma^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{N}_3^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{CH}_3\text{CN} <$
 пиридин $< \text{NH}_3 < \text{этилендиамин} < 2,2'\text{-бипиридин} < \text{NO}_2^- < \text{PPh}_3 < \text{CN}^- < \text{CO}$

Рисунок 7. Спектрохимический ряд лигандов

Характерная для комплексов меди октаэдрическая геометрия ($\text{КЧ} = 6$) претерпевает изменения, связанные с эффектом Яна-Теллера (рис. 8), образуя в итоге тетрагонально-искаженный октаэдр [22]. Искажения объясняются возможностью понижения энергии при переходе от более симметричного октаэдра до тетраэдра. При этом увеличивается длина связи между металлом и лигандами, расположенными вдоль оси z , - аксиальными лигандами. Напротив, длина связи между металлом и экваториальными лигандами (лежащими в квадратной плоскости) уменьшается.

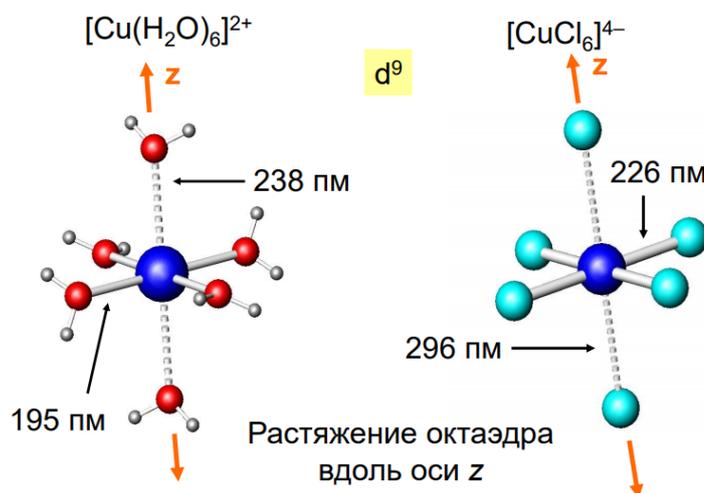


Рисунок 8. Эффект Яна-Теллера для комплексов меди (II)

Комплексы переходных металлов характеризуются двумя типами электронных переходов:

- переходы между молекулярными орбиталями (МО) металла – расщепление d -орбиталей и переход электронов на вышележащие уровни,
- переходы между МО металла и МО лигандов – перенос заряда с металла на лиганд, при этом происходит переход электрона с d оболочки металла на π^* орбиталь лиганда, и с лиганда на металл, где, напротив, электрон переносится с π орбитали лиганда на d оболочку металла.

Характеристикой d-элементов являются малоинтенсивные (запрещенные) d-d переходы с коэффициентом экстинкции $\epsilon < 10^2$ в ближней УФ и видимой области. Внутрелигандные переходы определяются природой лиганда. Переходам с переносом заряда присуще наличие высокоинтенсивной полосы $\epsilon > 10^3$ в УФ и видимой области [23]. При попадании в поле лиганда возникает расщепление, которое определяет смещение спектра относительно гипотетического сферического заряда.

Исследование комплексообразования ионов меди (II) с различными O- и N-донорами было проведено в работе [24]. Чтобы рассмотреть влияние природы растворителей на комплексообразование ионов меди, исследователи варьировали число атомов кислорода и азота в комплексе: первым комплексом был выбран гексааквакомплекс меди (II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, содержащий шесть атомов кислорода; второй комплекс – $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$, где EDTA – этилендиаминтетрауксусная кислота, – содержал два атома азота и четыре атома кислорода; наконец, в третьем комплексе, $[\text{Cu}(\text{en}_2(\text{H}_2\text{O})_2)]^{2+}$, где en – этилендиамин, присутствовал набор из четырех атомов азота и двух атомов кислорода. Исследователи отмечают эффект Яна-Теллера, который тем более выражен в электронных спектрах поглощения комплексов, чем большее количество лигандов сильного поля входит в координационную сферу металла и больше увеличивается энергия расщепления кристаллическим полем.

В рамках исследования влияния растворителей на тетраазамакроциклические комплексы меди (II) авторами [25] были выбраны такие растворители, как диметилсульфоксид, диметилформамида, метанол и вода. Для всех комплексов меди в указанных растворах наблюдался сдвиг максимума спектра поглощения в более коротковолновую область при уменьшении донорного числа растворителя. Полученные данные также согласуются со спектрохимическим рядом.

Исследование [26] посвящено исследованию комплексов меди (II) с бензоат-ионами и производными бензойной кислоты в различных растворителях методом электронной спектроскопии. Авторами рассмотрен ряд комплексов: бензоат, о-метилбензоат, о-хлорбензоат, о-нитробензоат, м-гидроксибензоат и п-гидроксибензоат меди (II). В качестве растворителей были выбраны вода и этиловый спирт. Авторы подмечают, что в выбранных мета- и пара-замещенных бензоатов существует корреляция между значениями констант диссоциации кислот pK и положением лигандов в спектрохимическом ряду. Значения констант диссоциации о-производных,

однако, не обладают такой зависимостью и показывают заметное отклонение. Такое поведение о-замещенных бензоатов, по-видимому, связано с так называемым «орто-эффектом», который часто наблюдается, например, в реакциях ароматических соединений, включая замещенные бензойные кислоты.

1.4. Электронная спектроскопия поглощения

Для того, чтобы исследовать влияние органических растворителей на состояние фталат-ионов, а также комплексообразование ионов меди (II) с фталат-ионами и 4,4'-бипиридином, был выбран метод электронной спектроскопии поглощения в ультрафиолетовой (УФ) (200-400 нм) и видимой областях (400-750 нм) [27]. Основой метода спектрофотометрии является процесс возбуждения валентного электрона молекулы и его переход на вышележащую орбиталь при поглощении фотонов в указанной спектральной области. Характеристиками получаемого спектра поглощения являются длина волны и интенсивность. Длина волны, на которой расположен максимум спектра, соответствует разности энергетических уровней электрона в невозбужденном и возбужденном состоянии. Интенсивность определяет вероятность перехода электрона, или поглощательную способность вещества, количественной характеристикой которой служит молярный коэффициент экстинкции ϵ , зависящий от природы вещества. Аналитическим сигналом является оптическая плотность A , которая связана с другими характеристиками процесса законом светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера (формула 3):

$$A = \lg \frac{I}{I_0} = \epsilon Cl \quad (3)$$

где I_0 – интенсивность падающего света, I – интенсивность прошедшего через вещество света, C – концентрация вещества (моль/л), l – толщина кюветы (см).

Принципиальная схема спектрофотометра приведена на рис. 9. В работе использовался прецизионный спектрофотометр марки СФ-2000, измерения проводились в кварцевых кюветах толщиной 0.02, 0.1 и 1 см.

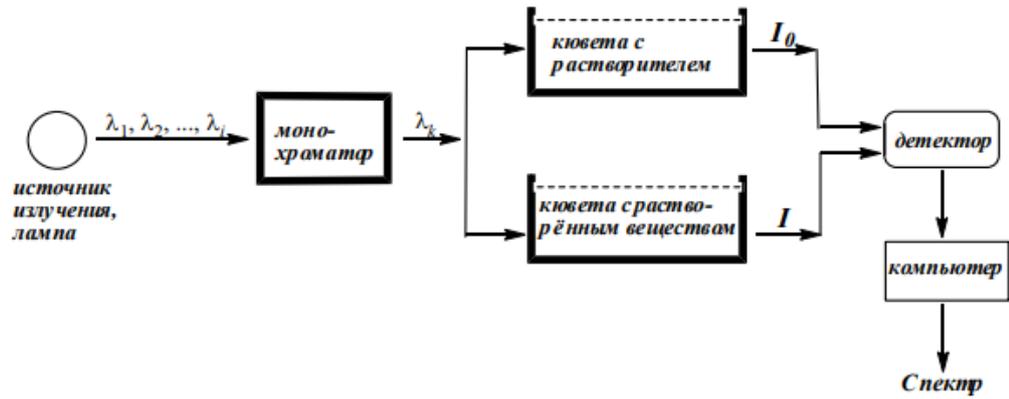


Рисунок 9. Принципиальная схема спектрофотометра

Большинство спектров поглощения в работе представлено в виде зависимости оптической плотности A от длины волны λ ; спектры нормированы на толщину кюветы.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие реактивы: фталевая кислота (>99,5%, Sigma-Aldrich), гидроксид тетраэтиламмония (35% водный раствор, Sigma-Aldrich), хлорид тетраэтиламмония (>98%, Sigma-Aldrich), ацетонитрил (осч, Криохром), диметилсульфоксид (хч, Ленреактив), диметилформаид (хч, Ленреактив), диметилацетамид (хч, Ленреактив), этанол (хч, Ленреактив). Хлорид тетраэтиламмония был высушен в вакуумном сушильном шкафу при температуре 110°C и давлении 15 мм.рт.ст. в течение 24 часов. Фталат тетраэтиламмония был получен реакцией нейтрализации из гидроксида тетраэтиламмония и фталевой кислоты: 8 г фталевой кислоты растворили в 40 мл 2,41 М водного раствора гидроксида тетраэтиламмония. Полученное соединение сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 50°C и давлении 15 мм.рт.ст. в течение 24 часов. Выход продукта составил 51% от теоретического. Хранение безводного фталата тетраэтиламмония осуществлялось при помощи эксикатора. Состав и чистота фталата тетраэтиламмония подтверждены ЯМР спектроскопией. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 7.1 д. (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 6.9 д.д. (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 3.1 к. (16H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 1.1 т. (24H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 173 с. (CO_2^-), 128 с. ($\text{C}_{\text{аром}}$), 125 с. ($\text{C}_{\text{аром}}$), 52 с. ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 8 с. ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$).

При исследовании равновесий фталата тетраэтиламмония в неводных растворителях были приготовлены следующие растворы:

- фталата тетраэтиламмония в органических растворителях этаноле, диметилсульфоксиде, ацетонитриле и диметилформамиде с концентрациями фталат-аниона: 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 125, 150 и 250 мМ,
- 250 мМ раствор хлорида тетраэтиламмония в диметилформамиде и ацетонитриле,
- смешанные растворы фталата (с концентрацией 0,5 мМ) и хлорида тетраэтиламмония (с концентрацией 250 мМ) в диметилформамиде и ацетонитриле.

Перед проведением измерения спектров поглощения растворы были термостатированы при температуре 25°C в течение двух часов.

Для исследования комплексообразования ионов меди (II) с органическими лигандами использовались две серии растворов: растворы с концентрацией перхлората меди (II) 5 ммоль/л и различной концентрацией фталата тетраэтиламмония в этаноле, диметилформамиде, диметилсульфоксиде и ацетонитриле, а также растворы с концентрацией перхлората меди (II) 5 ммоль/л и различной концентрацией 4,4'-бипиридина в диметилформамиде, диметилацетамиде и диметилсульфоксиде. Концентрации ионов меди (II) и фталат-ионов/4,4'-бипиридина представлены в таблице (табл. 7).

Таблица 7. Концентрации ионов меди (II) и фталат-ионов/4,4'-бипиридина в различных растворителях

Концентрация ионов Cu^{2+}, моль	Концентрация ионов фталата/ бипиридина, моль	Концентрация ионов Cu^{2+}, моль	Концентрация ионов фталата/ бипиридина, моль
0,005	0,000	0,005	0,019
0,005	0,001	0,005	0,020
0,005	0,002	0,005	0,025
0,005	0,003	0,005	0,030
0,005	0,004	0,005	0,035
0,005	0,005	0,005	0,040
0,005	0,006	0,005	0,045
0,005	0,007	0,005	0,050
0,005	0,008	0,005	0,060
0,005	0,009	0,005	0,070
0,005	0,010	0,005	0,080
0,005	0,011	0,005	0,090
0,005	0,012	0,005	0,100
0,005	0,013	0,005	0,120

0,005	0,014	0,005	0,140
0,005	0,015	0,005	0,160
0,005	0,016	0,005	0,180
0,005	0,017	0,005	0,200
0,005	0,018		

Растворы с указанными выше концентрациями готовили из концентрированных растворов перхлората меди (II), фталата тетраэтиламмония и 4,4'-бипиридина с использованием органических растворителей. Концентрация ионов меди (II) в исходных концентрированных растворах была определена методом комплексометрического титрования с Трилоном Б (аммиачный буфер, индикатор – мурексид). Исходные концентрированные растворы фталата тетраэтиламмония и 4,4'-бипиридина заданных концентраций готовились весовым методом. Проведение спектроскопических измерений проводилось сразу после приготовления растворов.

Электронные спектры поглощения всех растворов были измерены на прецизионном спектрофотометре марки СФ-2000 в кварцевых кюветах толщиной 0.02, 0.1 и 1 см. Представленные в работе оптические плотности нормированы на толщину кюветы. Все измерения проводились при температуре 25 °С. Полученные результаты были обработаны с помощью программного обеспечения ReactLab Equilibria.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Исследование димеризации фталат-иона в органических растворителях методом электронной спектроскопии поглощения

В рамках рассмотрения состояния ионов в растворах фталата тетраэтиламмония были исследованы растворы фталата методом электронной спектроскопии в органических растворителях при концентрациях 0.1–40 мМ в диапазоне длин волн 265–325 нм в случае диметилсульфоксида и диметилформаида и 240–310 нм для растворов в этаноле и ацетонитриле (рис. 10). В спектрах поглощения фталата тетраэтиламмония

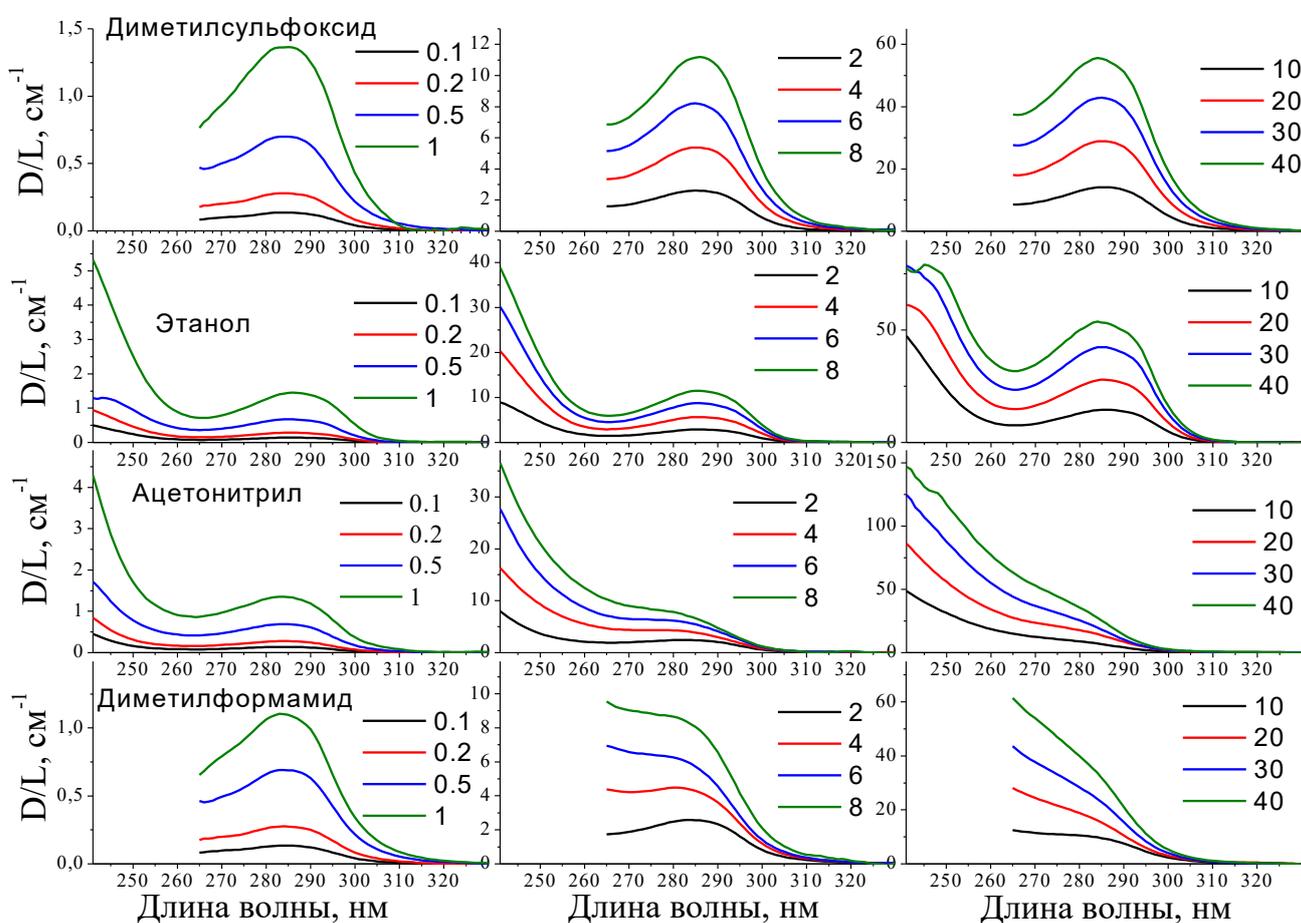


Рисунок 10. Электронные спектры поглощения растворов фталата тетраэтиламмония (0.1 мМ – 40 мМ) в различных растворителях. Концентрации указаны в ммоль/л в подписях к графикам. Оптическая плотность нормирована на толщину кюветы

наблюдается наличие максимума поглощения при 284 нм в диметилсульфоксиде и этаноле и отсутствие изменения формы при увеличении концентрации фталата, однако для полученных спектров растворов в диметилформамиде и ацетонитриле наблюдается изменение формы спектра поглощения с ростом концентрации фталата тетраэтиламмония. Данные факты означают, что для растворов в ацетонитриле и диметилформамиде можно сделать два предположения: происходит либо полимеризация (скорее, димеризация) фталата, либо ассоциация фталат-аниона с катионом тетраэтиламмония.

Была построена зависимость оптической плотности около максимума поглощения (280 нм) и на краю полосы (310 нм) от концентрации фталата тетраэтиламмония в этаноле и диметилсульфоксиде (рис. 11). В результате такого анализа выяснено, что закон Бугера-Ламбера-Бера выполняется в диапазоне концентраций фталата тетраэтиламмония 0.1-150 мМ. Это наблюдение указывает на полную диссоциацию фталата тетраэтиламмония и постоянство формы существования фталат-аниона в этаноле и в диметилсульфоксиде в указанном концентрационном диапазоне (то есть отсутствие ассоциации или полимеризации).

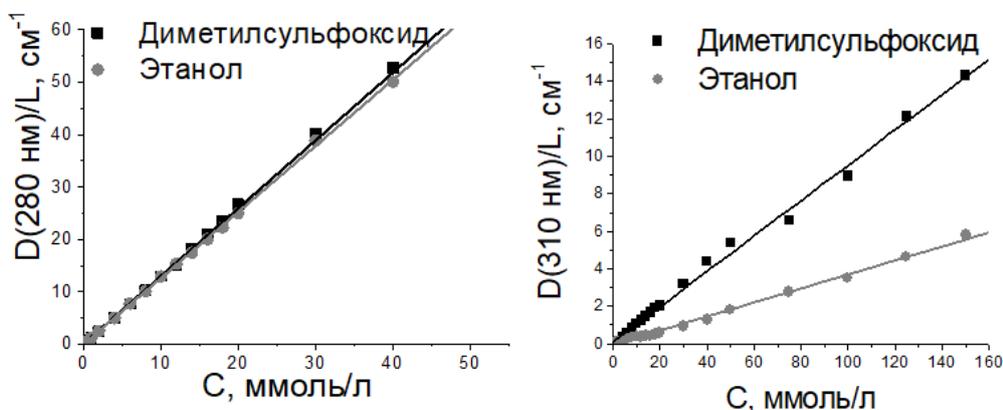


Рисунок 11. График зависимости поглощения оптической плотности (нормированной на толщину кюветы) растворов фталата тетраэтиламмония в диметилсульфоксиде и этаноле от концентрации на длинах волн 280 нм (слева) и 310 нм (справа) от концентрации (0.1 мМ – 150 мМ)

Помимо этого, для подтверждения гипотезы об отсутствии процессов полимеризации или ассоциации фталат-иона были получены данные о спектрах поглощения 250 мМ растворов фталата тетраэтиламмония во всех исследуемых

растворителях в тонком слое (рис. 12). Из приведённых графиков видно, что в более концентрированных растворах не появилось новых полос по сравнению с разбавленными, что опять подтверждает отсутствие процессов полимеризации/ассоциации в диметилсульфоксиде и этаноле. В растворах диметилформамида и ацетонитрила фталат ион существует в различных формах при низких и высоких концентрациях соли; возможны два равновесных процесса: димеризация фталат-ионов или ассоциация с катионом тетраэтиламмония с образованием $C_6H_4(COO)_2^{2-} \cdot NEt_4^+$.

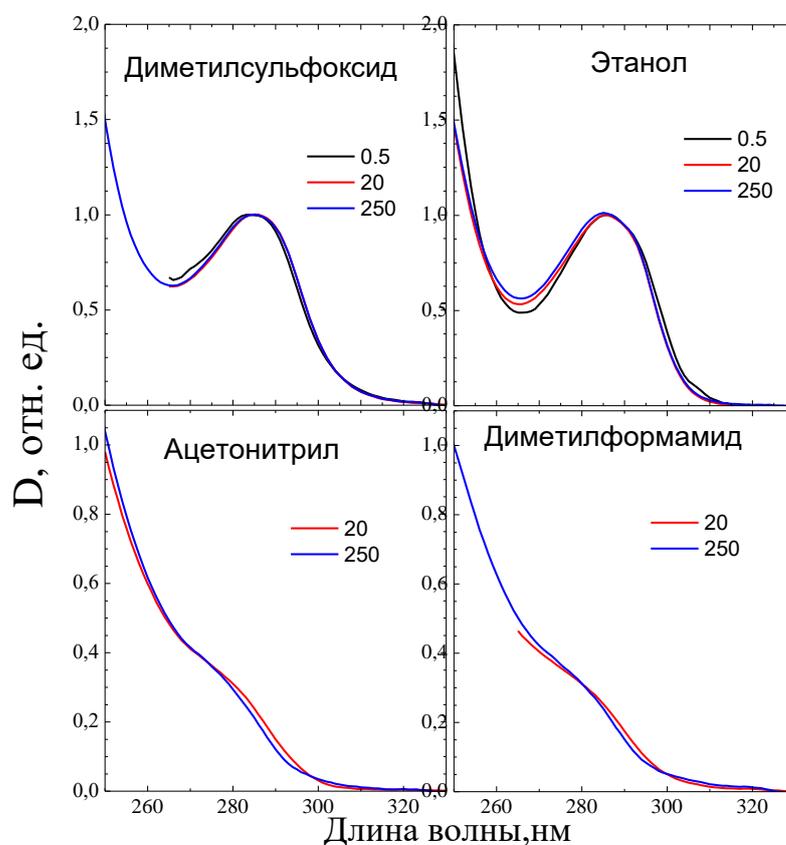


Рисунок 12. Зависимость оптической плотности, нормированной на толщину кюветы, растворов фталат-ионов от его концентрации в диметилсульфоксиде, этаноле, ацетонитриле и диметилформамиде. Концентрации указаны в ммоль/л в подписях к линиям

Для ответа на вопрос, имеет ли место ли процесс ассоциации фталат-аниона с катионом тетраэтиламмония в растворах с диметилформамидом и ацетонитрилом, были измерены электронные спектры 0,5 мМ раствора фталата тетраэтиламмония с добавлением избытка хлорида тетраэтиламмония (концентрация 250 мМ). Известно,

что последнее соединение полностью диссоциирует в ацетонитриле [28]. Как видно из рис. 13, спектр поглощения полученного раствора является суперпозицией отдельных спектров 0,5 мМ фталата тетраэтиламмония и 250 мМ хлорида тетраэтиламмония. Таким образом, была опровергнута гипотеза об ассоциации катиона тетраэтиламмония с фталат-анионом даже при добавлении избытка тетраэтиламмония.

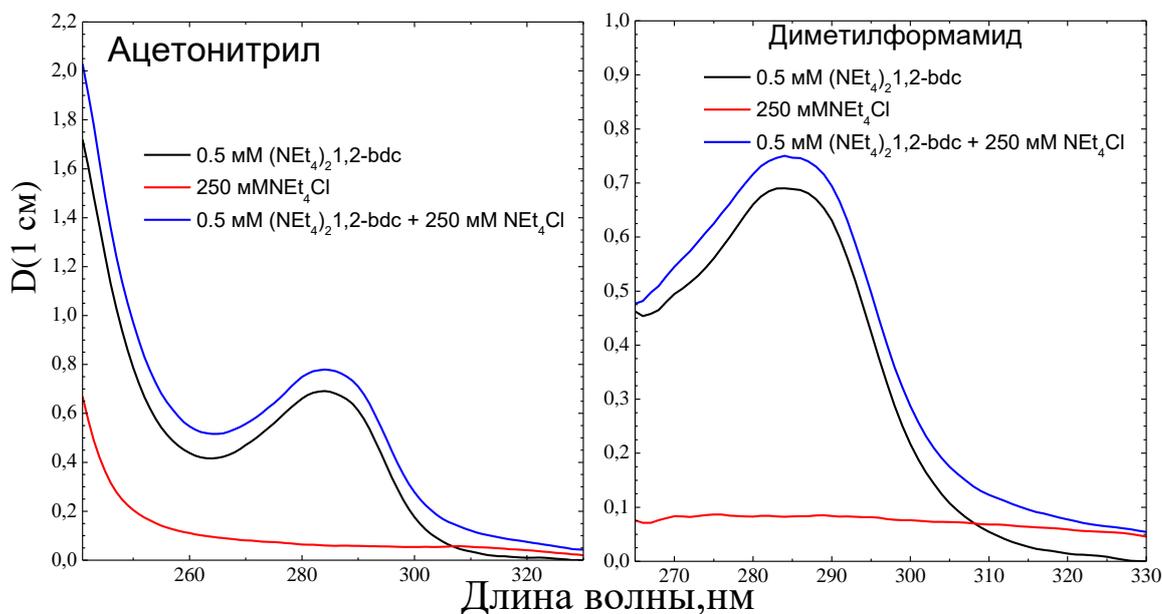


Рисунок 13. Электронные спектры поглощения растворов 0,5 мМ фталата тетраэтиламмония с добавкой избытка хлорида тетраэтиламмония в ацетонитриле и диметилформамиде. Толщина кюветы 1 см

Суммируя все полученные результаты, можно сделать вывод, что в растворах диметилформамида и ацетонитрила происходит процесс димеризации фталата за счет π -стекинга [29]. Дальнейшая хемометрическая обработка данных с помощью программы ReactLab Equilibria позволила определить индивидуальные электронные спектры поглощения димера фталата в ацетонитриле и диметилформамиде, мономерной формы фталата во всех органических растворителях и константу димеризации фталат-аниона по формуле 4:

$$K_{\text{димер}} = \frac{[(1,2\text{-bdc})_2]}{[1,2\text{-bdc}]^2} \quad (4)$$

Определено, что фталат-анион имеет электронный спектр с двумя полосами поглощения: с максимумом 285 нм и коэффициентом экстинкции $\epsilon_{285} = 1420 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ и с максимумом при $< 240 \text{ нм}$ ($\epsilon_{<240} = 4300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (рис. 14). Спектр димера фталата

имеет максимум при < 240 нм и коэффициент экстинкции $\varepsilon_{240} = 2500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (рис. 14). Электронные спектры фталат-иона и коэффициенты экстинкции слабо зависят от растворителя.

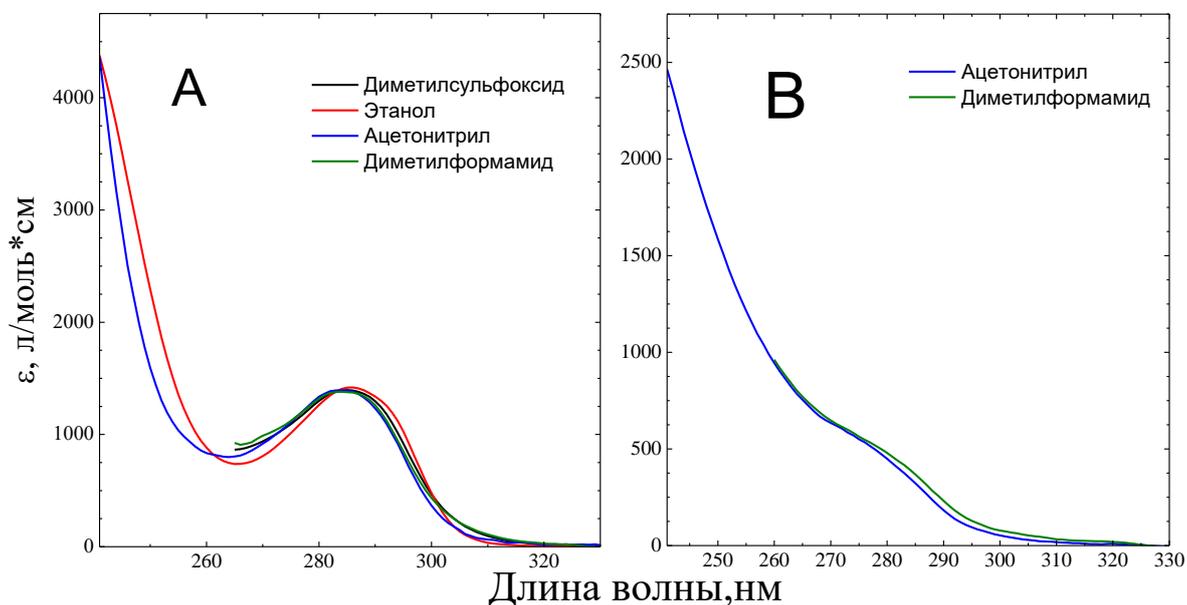


Рисунок 14. Электронные спектры поглощения фталат-аниона (спектр А) в диметилсульфоксиде, этаноле, ацетонитриле и диметилформамиде и димера фталат-аниона (спектр В) ацетонитриле и диметилформамиде по данным хемометрической обработки данных (программа ReactLab Equilibria)

С использованием равновесных концентраций мономера и димера фталат-аниона были получены константы димеризации в диметилформамиде и ацетонитриле (табл. 8). Полученные данные были сопоставлены с донорным и акцепторным числами растворителей. Ацетонитрил имеет минимальное донорное число из всех представленных растворителей, разница между ним и донорным числом предыдущего (диметилформамида) довольно велика. Акцепторное число этанола, напротив, выделяется в большую сторону, а минимальное значение имеет диметилформамид [30]. Таким образом, довольно сложно объяснить процесс димеризации фталата в определенном растворителе какой-либо из характеристик растворителя: более точным объяснением димеризации фталата кажется наличие невысоких значений и донорного, и акцепторного чисел. Последнее отмечено в литературе как особенность сольватации ароматических соединений: взаимодействие возможно и с донорными растворителями

из-за наличия вакантных π -разрыхляющих молекулярных орбиталей, и с акцепторными путем переноса электронной плотности с π -связывающих молекулярных орбиталей бензольного кольца [31-32]. В растворителях с высокими значениями как донорного, так и акцепторного числа, такими как диметилсульфоксид и этанол, димеризация не наблюдается, фталат-ион существует в виде мономера. Понижения как донорного (ацетонитрил), так и акцепторного числа (диметилформамид) способствует процессу димеризации фталат-ионов за счет π -стекинга. Константы димеризации фталат-ионов приведены в таблице 8.

Таблица 8. Свойства растворителей [30] и константы димеризации фталат-иона

Растворитель	Акцепторное число	Донорное число	$K_{\text{димер}}$
Этанол	37,1	32,0	-
Диметилсульфоксид	19,3	29,8	-
Диметилформамид	16,0	26,6	900±50
Ацетонитрил	18,9	14,1	550±50

3.2. Исследование комплексообразования ионов меди (II) с фталат-ионом и 4,4'-бипиридином в органических растворителях методом электронной спектроскопии поглощения

Для исследования комплексообразования ионов меди (II) с органическими лигандами были измерены электронные спектры поглощения растворов:

- с одной и той же концентрацией перхлората меди (II) и различной концентрацией фталата тетраэтиламмония в разных растворителях (этанол, ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид) при концентрациях 0–200 мМ в интервалах длин волн 375-1100 нм (диметилсульфоксид, диметилформамид) и 360-1100 нм (этанол, ацетонитрил),
- с одной и той же концентрацией перхлората меди (II) и различной концентрацией бипиридина в разных растворителях (диметилсульфоксид, диметилформамид, диметилацетамид) при концентрациях 0–200 мМ в интервалах длин волн 360-1100 нм.

Спектры поглощения в каждом растворителе представлены тремя рисунками с концентрационными диапазонами 0-6 мМ, 6-20 мМ, 20-200 мМ фталат-ионов/4,4'-бипиридина (рис. 15-21). Из приведенных данных видно, что в растворах присутствует смещение максимума в разных концентрационных диапазонах. Для спектров ионов меди (II) и фталат-ионов или 4,4'-бипиридина в различных растворителях в целом наблюдается сдвиг в коротковолновую область спектра при увеличении концентрации органического лиганда. При отсутствии фталата/4,4'-бипиридина в растворах ионы меди (II) существуют в виде сольватоккомплекса CuS_n^{2+} ($S = \text{растворитель}$, $n = 4-6$). Во всех спектрах присутствуют максимумы в ближней УФ и видимой области (в том числе и малоинтенсивные, соответствующие d-d переходам меди (II)), а также максимумы при $< 400 \text{ нм}$ – вероятно, соответствующие переносу заряда с лиганда на металл.

В этаноле и диметилформамиде (рис. 15-16) для концентрации 0-6 мМ фталат-ионов происходит смещение максимума от 810 до 750 нм. Полоса поглощения вблизи 800 нм соответствует d-d переходам в ионе меди (II), которая в отсутствие фталат-ионов существует в форме сольватоккомплекса CuS_n^{2+} .

Дальнейшее смещение максимума означает уменьшение доли сольватоккомплекса в растворе, появление и последующее увеличение доли новой формы ионов меди (II), которая, вероятно, образуется по следующей схеме: $\text{Cu}^{2+} + (1,2\text{-bdc})^{2-} \rightarrow \text{Cu}(1,2\text{-bdc})$, то есть происходит взаимодействие ионов меди (II) и фталат-ионов 1 к 1.

В спектрах растворов с концентрацией 6-20 мМ фталата тетраэтиламмония максимум меняется от 750 до 666 нм в этаноле и от 750 до 600 нм в диметилформамиде. Это вновь говорит об изменении доли форм существования меди: возможно, здесь происходит взаимодействие ионов меди (II) с большим числом фталат-ионов в отношении 1 к 2 по схеме: $\text{Cu}^{2+} + 2(1,2\text{-bdc})^{2-} \rightarrow \text{Cu}(1,2\text{-bdc})_2$. Спектры поглощения растворов в этаноле с содержанием фталат-ионов от 7 до 13 мМ не представлены из-за мгновенного выпадения осадка при данных концентрациях фталата тетраэтиламмония.

При переходе к более высоким концентрациям (20-200 мМ фталат-ионов) максимум смещается до 660 нм в этаноле и 580 нм в диметилформамиде для растворов с содержанием фталат-ионов в количестве 20 мМ и далее не изменяется. Это может

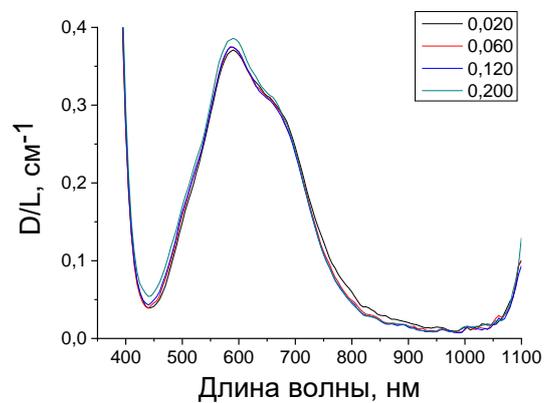
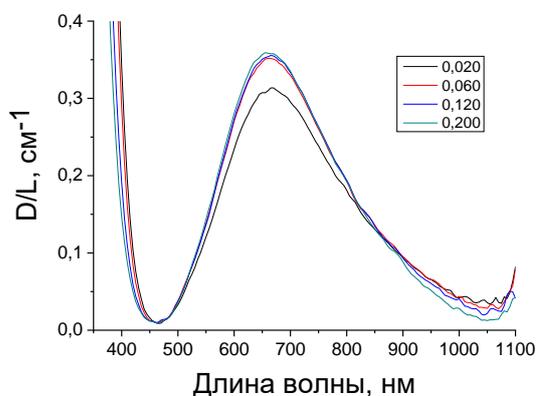
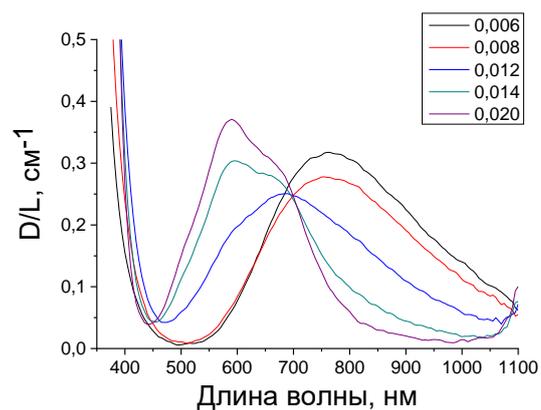
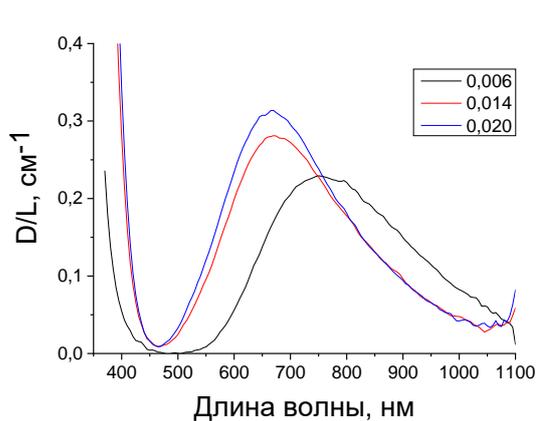
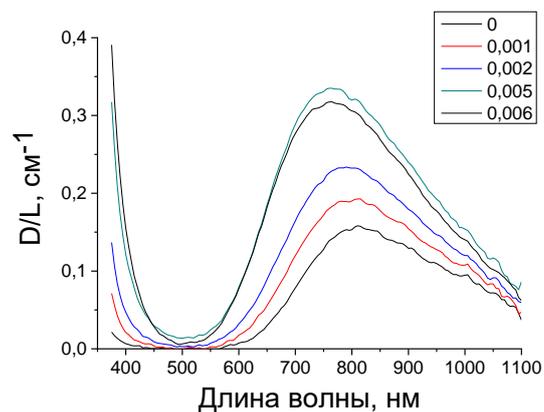
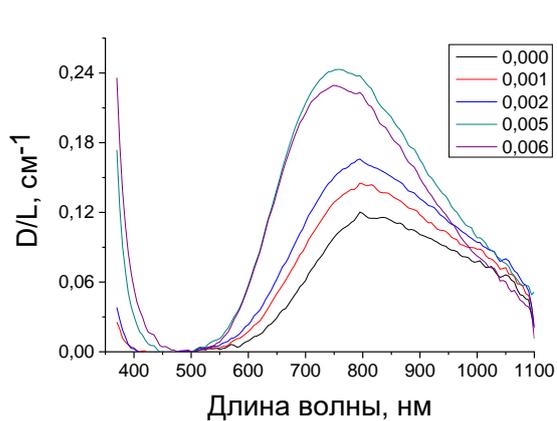


Рис. 15. Электронные спектры поглощения растворов 5 ммоль/л перхлората меди (II) и X ммоль/л фталата тетраэтиламмония в этаноле ($X = 0.1 - 200$ ммоль/л). Концентрации указаны в моль/л подписях к графикам

Рис. 16. Электронные спектры поглощения растворов 5 ммоль/л перхлората меди (II) и X ммоль/л фталата тетраэтиламмония в диметилформамиде ($X = 0.1 - 200$ ммоль/л). Концентрации указаны в моль/л подписях к графикам

означать небольшое увеличение доли формы $\text{Cu}(1,2\text{-bdc})_2^{2-}$ и уменьшение долей сольватоконплекса CuS_n^{2+} и формы $\text{Cu}(1,2\text{-bdc})$.

Спектры поглощения растворов ионов меди (II) и фталат-ионов в диметилсульфоксиде и ацетонитриле представлены на рис. 17 и 18. В случае растворов в диметилсульфоксиде так же наблюдается смещение максимумов во всем концентрационном диапазоне: они варьируются от 840 до 790 нм, от 790 до 766 нм и от 766 до 735 нм для спектров 0-6 мМ, 6-20 мМ, 20-200 мМ растворов фталат-ионов соответственно (рис. 17). Вероятно, здесь наблюдается те же переходы с изменением доли каждой формы: сольватоконплекса CuS_n^{2+} при отсутствии фталата $\rightarrow \text{Cu}(1,2\text{-bdc})$ при небольших концентрациях фталат-иона $\rightarrow \text{Cu}(1,2\text{-bdc})_2^{2-}$ для более высокого содержания аниона в растворах.

Аналогичная закономерность присутствует в спектрах поглощения растворов фталата в ацетонитриле (рис. 18): для низких концентраций максимум меняется от 770 до 720 нм, где, возможно, осуществляется переход из сольватоконплекса в форму существования ионов меди (II) и фталат-ионов в соотношении 1 к 1. Спектры для растворов с содержанием фталат-ионов в ацетонитриле от 6 до 13 мМ получить не удалось из-за мгновенного выпадения осадка при данных концентрациях фталата тетраэтиламмония. В спектрах растворов с 14 мМ и 20 мМ фталат-ионов происходит смещение максимума от 630 до 606 нм. Скорее всего, при 630 нм появляется комплекс меди (II) с фталат-ионами в соотношении 1 к 2 $\text{Cu}(1,2\text{-bdc})_2^{2-}$, а при 606 данная форма становится преобладающей. Наконец, для высоких концентраций изменение максимума продолжается от 606 до 593 нм, что может свидетельствовать о появлении еще одной формы взаимодействия ионов меди (II) с фталат-ионами 1 к 3 по схеме: $\text{Cu}^{2+} + 3(1,2\text{-bdc})^{2-} \rightarrow \text{Cu}(1,2\text{-bdc})_3^{4-}$.

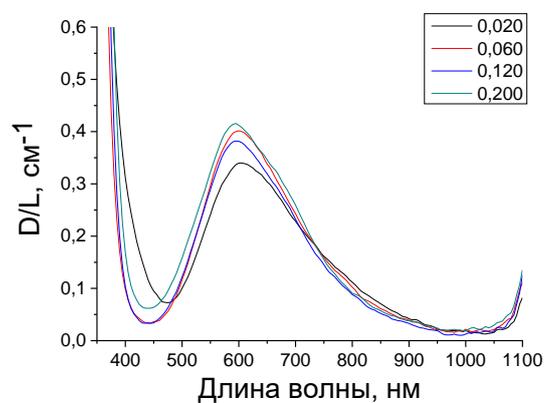
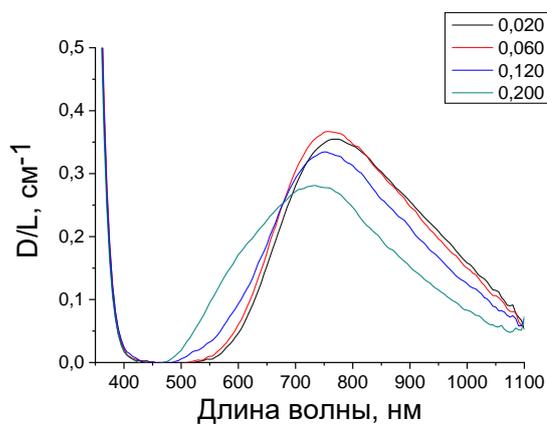
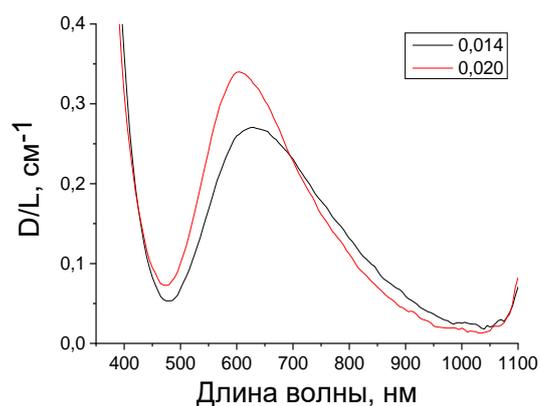
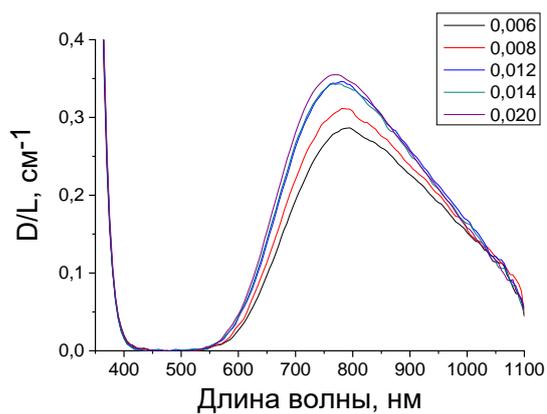
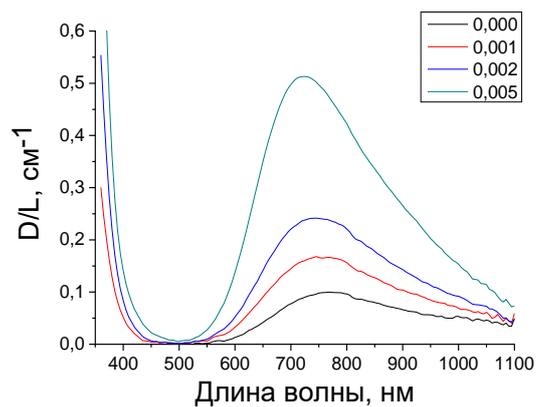
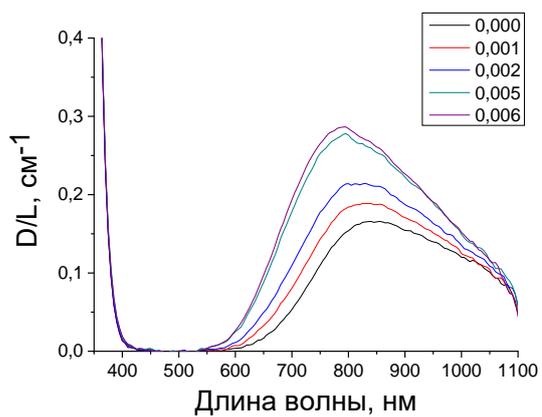


Рисунок 17. Электронные спектры поглощения растворов 5 ммоль/л перхлората меди (II) и X ммоль/л фталата тетраэтиламмония в диметилсульфоксиде (X = 0.1 – 200 ммоль/л). Концентрации указаны в моль/л подписях к графикам

Рисунок 18. Электронные спектры поглощения растворов 5 ммоль/л перхлората меди (II) и X ммоль/л фталата тетраэтиламмония в ацетонитриле (X = 0.1 – 200 ммоль/л). Концентрации указаны в моль/л подписях к графикам

Для растворов ионов меди с различной концентрацией 4,4'-бипиридина в диметилсульфоксиде (рис. 19) максимум не смещался при концентрациях бипиридина 0-6 мМ (835 нм), в концентрационном диапазоне 6-20 мМ он варьировался около 830-815 нм. При концентрациях 20-200 мМ наблюдалось смещение максимума от 815 до 725 нм.

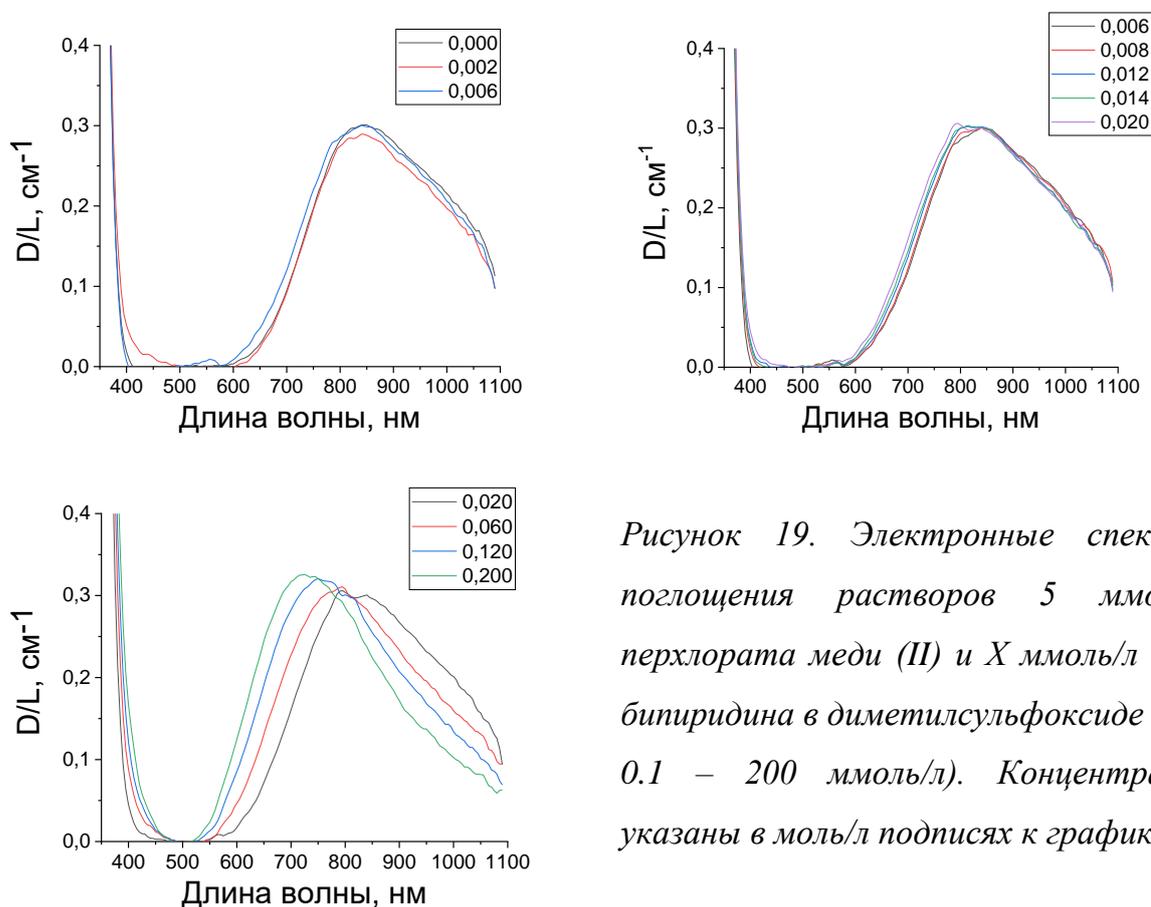


Рисунок 19. Электронные спектры поглощения растворов 5 ммоль/л перхлората меди (II) и X ммоль/л 4,4'-бипиридина в диметилсульфоксиде (X = 0.1 – 200 ммоль/л). Концентрации указаны в моль/л подписях к графикам

В случае растворителя диметилформамида для низких концентраций 4,4'-бипиридина максимум составлял 793-783 нм, от 6 до 20 мМ смещался от 783 до 757 нм, а в диапазоне 20-200 мМ – от 757 до 669 нм (рис. 20). Наконец, для диметилацетамида (рис. 21) максимумы для первых двух концентрационных диапазонов изменялись незначительно (около 840 нм и 820-790 нм), а для более высоких концентраций изменялись от 790 до 655 нм.

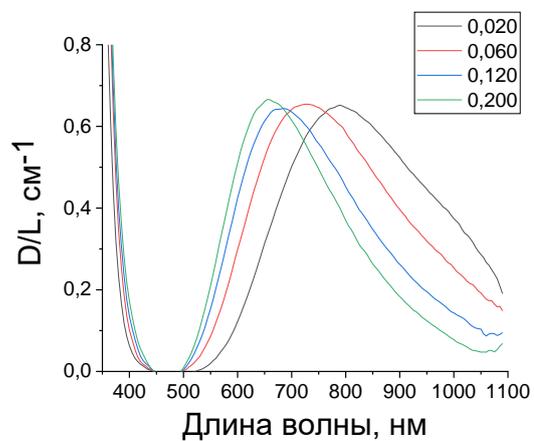
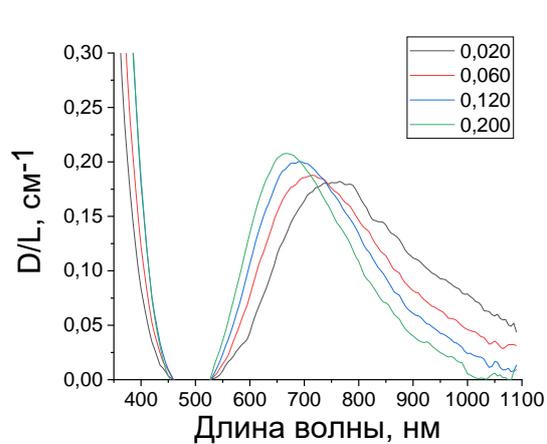
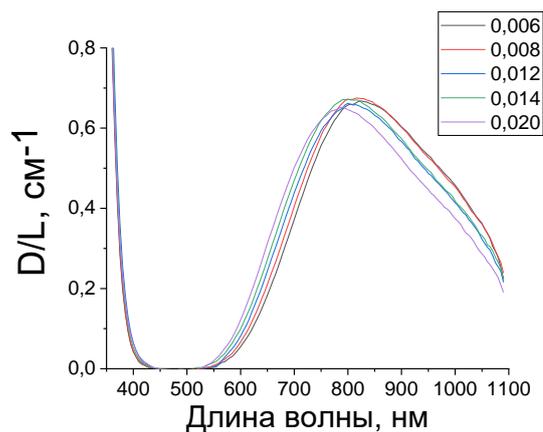
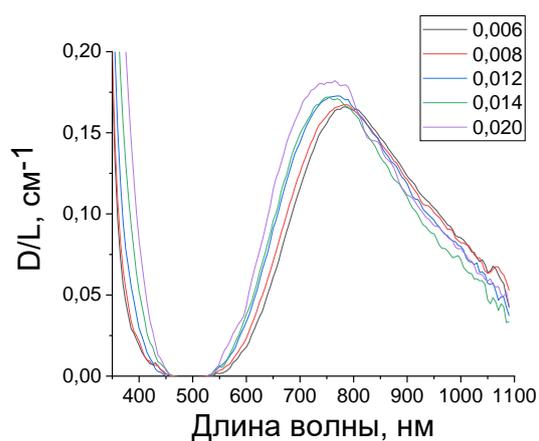
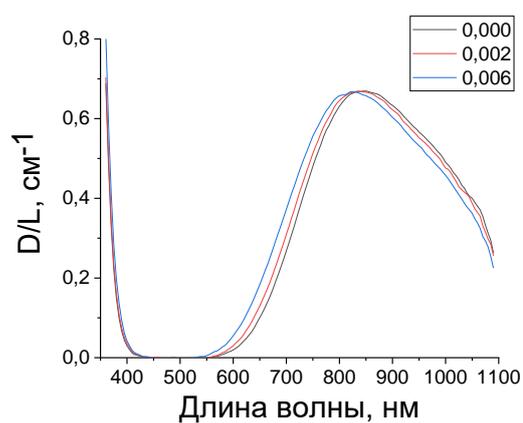
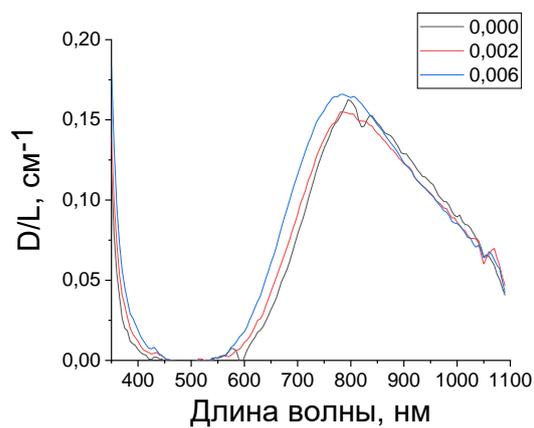


Рисунок 20. Электронные спектры поглощения растворов 5 ммоль/л перхлората меди (II) и X ммоль/л 4,4'-бипиридина в диметилформамиде ($X = 0.1 - 200$ ммоль/л). Концентрации указаны в моль/л подписях к графикам

Рисунок 21. Электронные спектры поглощения растворов 5 ммоль/л перхлората меди (II) и X ммоль/л 4,4'-бипиридина в диметилацетамиде ($X = 0.1 - 200$ ммоль/л). Концентрации указаны в моль/л подписях к графикам

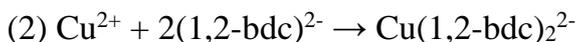
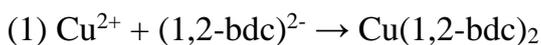
Для данных серий растворов было выдвинуто предположение о преобладании определенных форм меди (II) в растворе с увеличением доли комплексов с лигандом при повышении концентрации 4,4'-бипиридина по схеме: $CuS_n^{2+} \rightarrow Cu(bpy)^{2+} \rightarrow Cu(bpy)_2^{2+}$.

Хемометрическая обработка данных с помощью программы ReactLab Equilibria позволила определить индивидуальные электронные спектры поглощения комплексов с различным соотношением ионов меди (II) и фталат-ионов/4,4'-бипиридина (1 к 1, 1 к 2, 1 к 3 для ацетонитрила) и определить константы образования комплексов в различных органических растворителях по формуле (5):

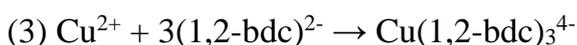
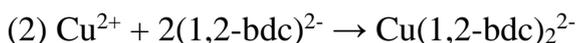
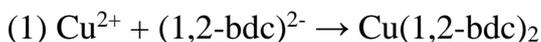
$$\beta_n = \frac{[CuX_n]}{[Cu^{2+}][X]^n}, \quad (5)$$

где X – фталат-ион или 4,4'-бипиридин, n – количество лигандов.

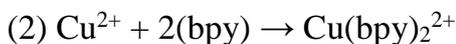
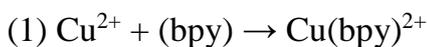
Обработка происходила при помощи фиксирования моделей, которые отражали происходящие в растворе процессы комплексообразования. Для растворов ионов меди (II) и фталат-иона во всех растворителях, кроме ацетонитрила, модель была идентична:



Для ацетонитрила модель включала взаимодействие ионов меди (II) и фталат-иона 1 к 3:



Для всех растворов ионов меди (II) и бипиридина модель также совпадала:



Количество форм комплексов для каждого случая было выбрано так, чтобы при минимальном количестве частиц была минимальная ошибка (суммарное среднеквадратичное отклонение) при определении коэффициента экстинкции. Полученные константы образования фталатных комплексов меди (II) в этаноле, диметилформамиде, диметилсульфоксиде и ацетонитриле и комплексов меди (II) с 4,4'-бипиридином в диметилформамиде, диметилацетамиде и диметилсульфоксиде, а также суммарные среднеквадратичные отклонения (ССКО) и донорные числа

растворителей приведены в таблицах 9 и 10. Растворители указаны в порядке уменьшения донорных чисел.

Таблица 9. Константы образования фталатных комплексов меди (II) в различных растворителях

Растворитель	β_1	β_2	β_3	ССКО	Донорное число
Диметилсульфоксид	490±10	1480±10		0,71	29.8
Диметилформамид	1.3±0.5·10 ⁶	1.0±0.5·10 ⁹		5,00	26.6
Этанол	1.0±0.5·10 ¹²	1.0±0.5·10 ¹⁹		5,72	19.2
Ацетонитрил	1.3±0.5·10 ¹³	1.3±0.5·10 ¹⁸	7±2·10 ¹⁹	4,53	14.1

Константы образования фталатных комплексов коррелируют с донорными числами растворителей: чем больше последнее (то есть основная способность растворителя), тем более выгодно ионам меди (II) взаимодействовать с растворителем и, соответственно, тем ниже устойчивость комплекса меди (II) с фталатом. Для всех растворителей, кроме ацетонитрила, наблюдается увеличение константы образования комплекса (и по первой β_1 , и по второй β_2 ступени) на несколько порядков с уменьшением донорного числа. Так, при переходе от диметилсульфоксида к диметилформамиду константы возрастают на 4-6 порядков, а от диметилформамида к этанолу – на 6-10 порядков. Ацетонитрил имеет самое низкое значение донорного числа; в этом растворителе наблюдается появление комплекса $\text{Cu}(1,2\text{-bdc})_3^{4+}$, вероятно, обусловленное невыгодным взаимодействием меди (II) с ацетонитрилом. Появление новой формы комплекса ионов меди (II) и фталат-ионов также может объяснить, почему не сохраняется градация при уменьшении донорного числа, описанная выше.

При рассмотрении комплексов меди (II) с 4,4'-бипиридином в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, диметилацетамиде не наблюдается явной корреляции констант комплексообразования и донорного числа, хотя самые низкие значения констант по-прежнему наблюдаются в диметилсульфоксиде (табл. 10). Увеличение констант образования комплекса по второй ступени при переходе к

диметилформамиду и диметилацетамиду происходит меньше, чем на порядок, а изменениями констант образования комплексов β_1 можно пренебречь.

Таблица 10. Константы образования комплексов меди (II) с 4,4'-бипиридином в различных растворителях

Растворитель	β_1	β_2	ССКО	Донорное число
Диметилсульфоксид	62±5	200±20	0,16	29.8
Диметилформамид	63±3	930±60	0,69	26.6
Диметилацетамид	72±3	1050±50	0,99	27.8

Похожая зависимость наблюдается в работе [33], где исследуется комплексообразование ионов металлов (II) с 2,2'-бипиридином в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, диметилацетамиде. Полученные константы β_1 (превосходящие по абсолютному значению полученные нами) также увеличиваются с переходом от диметилсульфоксида к диметилацетамиду. Авторы делают вывод о зависимости констант образования комплексов от донорного числа, хотя и в этом случае константы образования комплексов β_1 возрастают лишь на порядок.

В целом такие невысокие значения констант образования комплексов с 4,4'-бипиридином можно объяснить, оценив донорную природу самого 4,4'-бипиридина. Введение Маркусом такой количественной оценки природы растворителей, как мягкости, приводит к тому, что N-доноры являются более мягкими, чем O-доноры [5]. Если предположить, что сродство ионов меди (II) к кислороду выше, чем к азоту, что согласуется с константами образования фталатных комплексов, то в случае комплексов с 4,4'-бипиридином ионам меди выгоднее образовать сольватоккомплексы, координируясь через атом кислорода, чем с 4,4'-бипиридином (N-донором).

Ниже приведены полученные с помощью хемометрической обработки данных (программа ReactLab Equilibria) индивидуальные спектры фталатных и бипиридинных комплексов меди (II) в различных растворителях (рисунки 22 и 24).

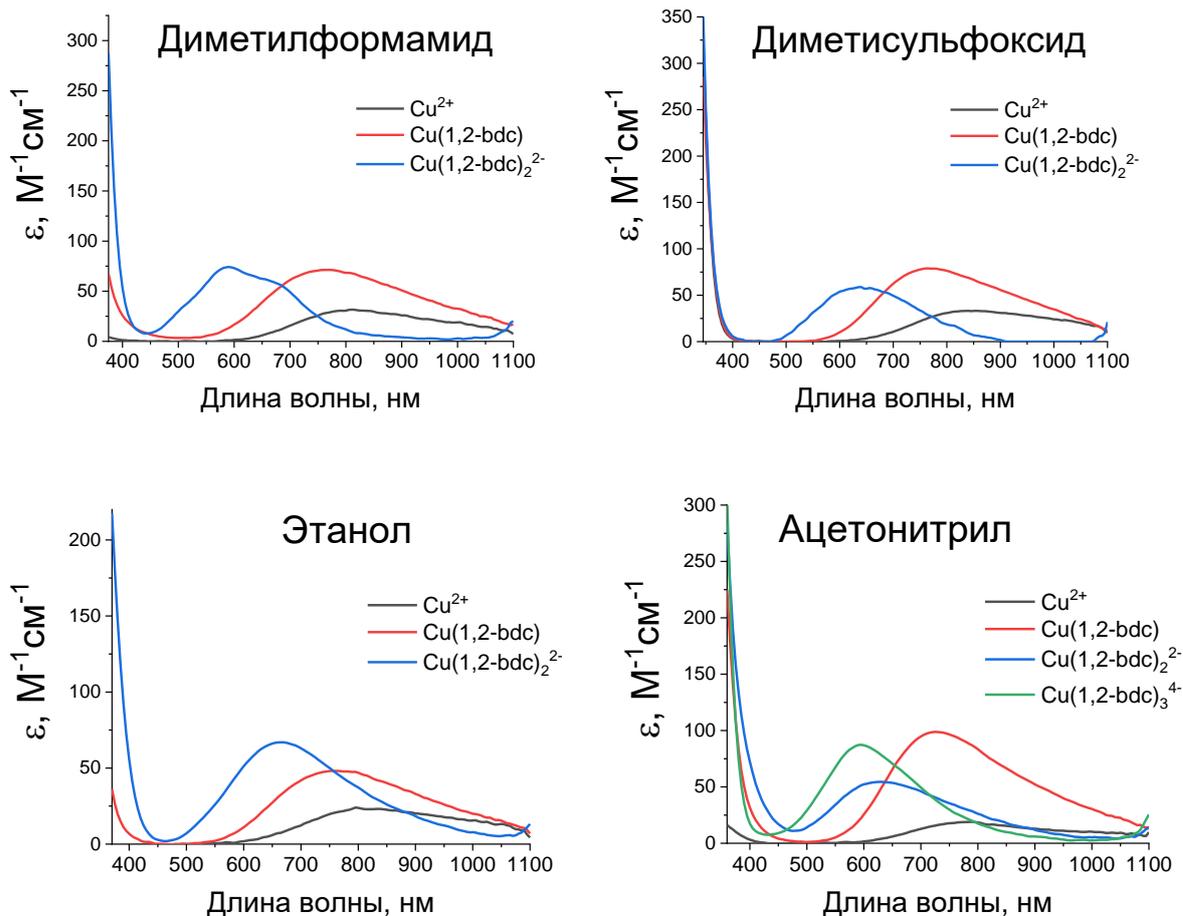


Рисунок 22. Спектры поглощения индивидуальных фталатных комплексов меди (II) в различных растворителях

Присутствующий на графике спектр иона меди (II) является полученным экспериментально. Все спектры имеют два максимума поглощения. Максимум при 790-850 нм соответствует запрещенным d-d переходам в ионе меди (II) и смещается в более коротковолновую область для всех комплексов меди с увеличением числа лигандов, а максимум, лежащий в области менее 450 нм, соответствует переносу заряда с лиганда на металл.

Спектры сольватоккомплексов меди (II) имеют максимумы при 830 нм, 810 нм, 795 нм и 790 нм в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, этаноле и ацетонитриле соответственно. Если предположить, что конфигурации комплексов одинаковы, например, предпочтительный для меди (II) октаэдр, то смещение максимумов сольватоккомплексов в более коротковолновую область при переходе к ацетонитрилу может быть объяснено влиянием лигандов на значение энергии расщепления. Так,

лиганды сильного поля, находящиеся ближе к концу спектрохимического ряда (рис. 23), сильнее повышают энергию расщепления кристаллическим полем и, соответственно, сдвигают спектры поглощения в коротковолновую область.

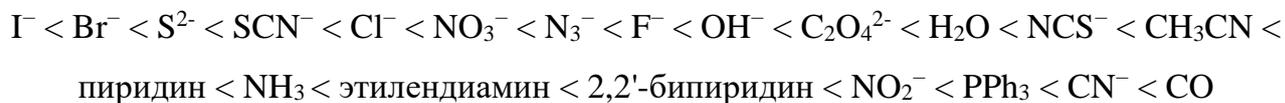


Рисунок 23. Спектрохимический ряд лигандов

Спектрохимический ряд не содержит растворителей, используемых нами, однако приведенные в работе [34] данные сообщают, что сдвиг для комплексов никеля (II) в коротковолновую область происходит в ряду: диметилсульфоксид < метанол < вода < 2,2'-бипиридин, что согласуется с общепринятым спектрохимическим рядом. Таким образом, опираясь на спектрохимический ряд лигандов и ряд, предложенный для комплексов никеля (II), можно расположить лиганды для ионов меди (II) в следующем порядке: диметилсульфоксид < этанол < ацетонитрил.

Добавление в раствор меди (II) фталат-ионов и последующее увеличение его концентрации также сдвигает максимумы спектров поглощения образующихся комплексов в более коротковолновую область по сравнению с сольватоккомплексами. Спектр комплекса $\text{Cu}(1,2\text{-bdc})_2$ можно охарактеризовать наличием максимума при 765 нм в диметилформамиде и диметилсульфоксиде, при 760 нм в этаноле и при 725 в ацетонитриле. Форма существования меди $\text{Cu}(1,2\text{-bdc})_2^{2-}$ имеет спектр с максимумом при 640 нм, 590 нм, 665 нм и 630 нм для диметилсульфоксида, диметилформамида, этанола и ацетонитрила соответственно. Имеются данные о спектре комплекса меди (II) с бензоат-ионом в соотношении 1 к 2 в этаноле с максимумом при 673 нм [26]. Комплекс $\text{Cu}(1,2\text{-bdc})_3^{4-}$, существующий только в ацетонитриле, имеет спектр с максимумом при 595 нм.

Для форм $\text{Cu}(\text{bpy})^{2+}$ и $\text{Cu}(\text{bpy})_2^{2+}$ с помощью хемометрической обработки получены спектры поглощения со следующими максимумами (рис. 24): в диметилсульфоксиде при 790 нм и 675 нм, в диметилформамиде при 725 нм и 660 нм и в диметилацетамиде при 730 нм и 630 нм соответственно.

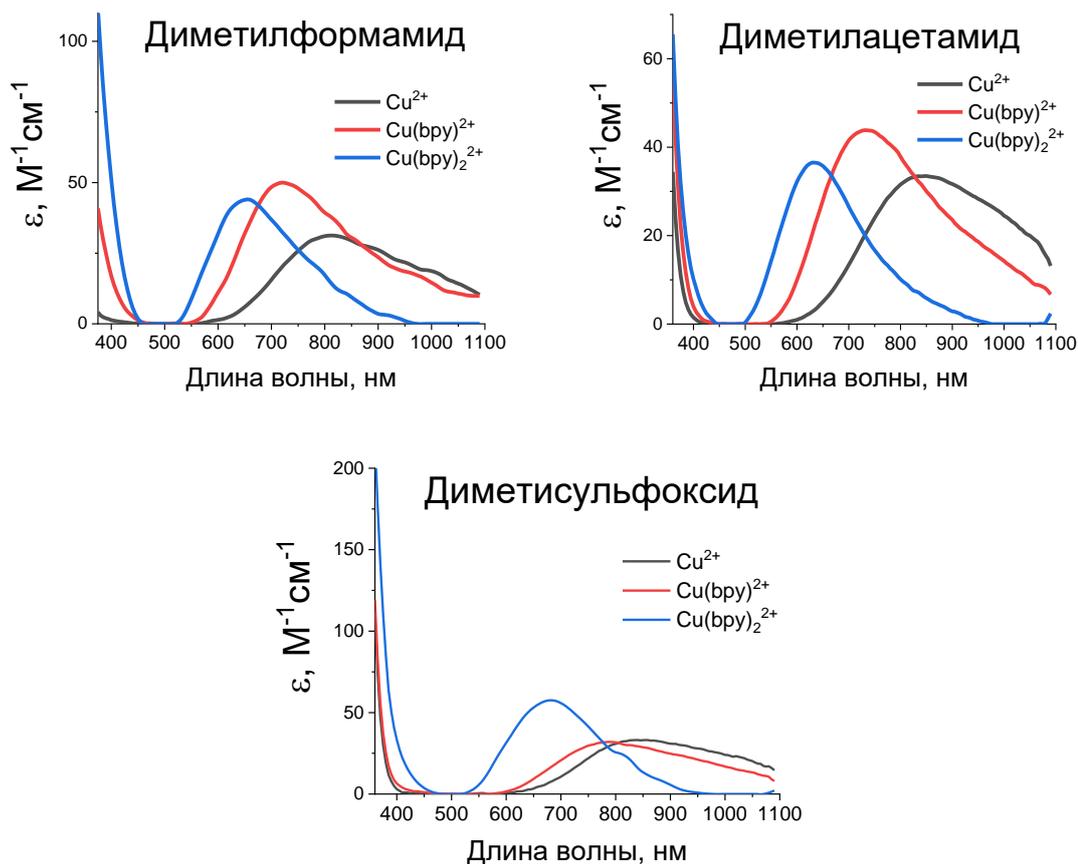
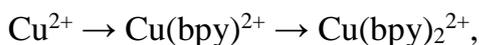
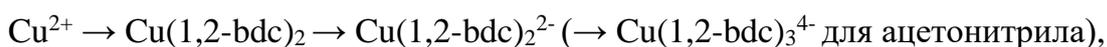


Рисунок 24. Индивидуальные спектры поглощения комплексов меди (II) с 4,4'-бипиридином в различных растворителях

Анализ полученных данных, а именно смещение максимумов в более коротковолновую область спектров соединений в рядах:



полученное во всех растворителях независимо от их природы, может быть объяснено положением фталат-иона и 4,4'-бипиридина в области лигандов сильного поля в спектрохимическом ряду. Поскольку положение пиридина и 2,2'-бипиридина в ряду уточнено (рис. 25) и данные лиганды являются лигандами более сильного поля, чем ацетонитрил (а значит, и остальные растворители-О-доноры), можно предположить, что положение используемого 4,4'-бипиридина должно быть также в области лигандов сильного поля, правее ацетонитрила.

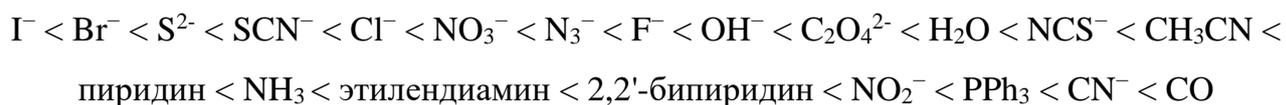


Рисунок 25. Спектрохимический ряд лигандов

В работе [36] описан ряд (ниже представлен его фрагмент), в котором определено относительное сродство связывания никеля (II) с лигандами в порядке его увеличения: нитрат < нитрит < ацетат < бензоат. Авторы утверждают, что сродство связывания никеля (II) и указанных анионов соответствует их положению в спектрохимической ряду, о чем также указано в [37]. Соответственно, бензоат-ион является лигандом более сильного поля, чем ацетонитрил. Можно предположить, что фталат-ион будет иметь близкое к бензоату положение в ряду лигандов и также будет являться лигандом более сильного поля, чем ацетонитрил.

Таким образом, выбранные в работе лиганды (фталат-ион и 4,4'-бипиридин) можно отнести к лигандам более сильного поля, чем все используемые растворители, и этим объяснить сдвиг в коротковолновую область при увеличении числа фталат-ионов и 4,4'-бипиридина в комплексах меди (II).

ВЫВОДЫ

В рамках данной работы проведено изучение процессов димеризации фталат-ионов в неводных растворителях методом электронной спектроскопии поглощения. Выявлено, что в этаноле и диметилсульфоксиде димеризации не наблюдается, в диметилформамиде и ацетонитриле константы димеризации составляют 900 ± 50 и 550 ± 50 соответственно. Спектр димера фталата имеет максимум при $\lambda < 240$ нм и коэффициент экстинкции $\epsilon_{240} = 2500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Наблюдаемый эффект обусловлен тем, что в растворителях с высокими значениями как донорного, так и акцепторного числа, такими как диметилсульфоксид и этанол, димеризация не наблюдается, фталат-ион существует в виде мономера. Понижения как донорного (ацетонитрил), так и акцепторного числа (диметилформамид) способствует процессу димеризации фталат-ионов за счет π -стекинга. Константы димеризации фталат-ионов приведены в таблице 8.

Исследованы процессы комплексообразования ионов меди (II) с фталат-ионами и 4,4'-бипиридином в неводных растворителях методом электронной спектроскопии поглощения: определены константы образования комплексов и установлены индивидуальные электронные спектры поглощения комплексов меди (II) с использованием хемометрической обработки данных. Выявлено, что с увеличением содержания фталат-ионов и 4,4'-бипиридина в комплексах меди (II) происходит смещение максимумов спектров поглощения в коротковолновую область для всех исследуемых растворителей. Обнаружено антибатное изменение величин констант образования фталатных комплексов меди (II) и донорных чисел растворителей, что указывает на конкуренцию сольватации катиона с ацидокомплексобразованием. Определено, что константы образования комплексов меди (II) с фталат-ионом существенно выше, чем с 4,4'-бипиридином, что с точки зрения теории жестких и мягких кислот и оснований можно объяснить более высоким сродством ионов меди (II) к кислороду, чем к азоту.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность научному руководителю Андрею Сергеевичу Мерещенко за помощь в проведении эксперимента, интерпретации результатов и обсуждении данной работы.

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». Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, проект № 20-33-70025 «Стабильность».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou, J., Tian, G., Zeng, L., Song, X., & Bian, X. Nanoscaled Metal-Organic Frameworks for Biosensing, Imaging, and Cancer Therapy // *Advanced Healthcare Materials*. – 2018. – V. 7. – P. 1800022.
2. Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks // *Science*. – 2018. – V. 341. – P. 1230444.
3. В. И. Исаева, Л. М. Кустов. Металлоорганические каркасы - новая вселенная в химии // *Химия и жизнь*. – 2018. – № 2. – С. 2-8.
4. Мецлер, Д. Биохимия. Том 2. – Москва: Мир, 198. – 488 с. – ISBN 5-06-000086-9.
5. Райхардт, К. Растворители и эффекты среды в органической химии. – Москва: Мир, 1991. – 763 с. – ISBN 5-03-001760-7.
6. Gutmann, V. Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions. – Berlin: Springer, 1978. – ISBN 978-3-7091-8194-2.
7. Gutmann, V. The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions. – Berlin: Springer, 2012. – 279 pp. – ISBN 978-1-4615-8827-6.
8. J. Barthel, H. Krienke. Physical Chemistry of Electrolyte Solutions: Modern Aspects. – Berlin: Springer, 1998. – ISBN 3-7985-1076-8.
9. Chen T., Hefter G., Marcus Y. Relationships among solvent softness scales // *Journal of solution chemistry*. – 2008. – V. 29. – P. 201-216.
10. Platt, J. R. Properties of large molecules that go beyond the properties of their chemical sub-groups // *Journal of Theoretical Biology*. – 1961. – V. 1 – P. 342–358.
11. Пчелин, В. А. Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах. – Москва: Знание, 1976. – 64 с.
12. Yakovenko et al. Study of guest molecules in metal-organic frameworks by powder x-ray diffraction: analysis of difference envelope density // *Crystal Growth and Design*. – 2014. – V. 14. – P. 5397.
13. Seetharaj, R., Vandana, P. V., Arya, P., & Mathew, S. Dependence of solvents, pH, molar ratio and temperature in tuning metal organic framework architecture // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2019. – V. 12. – P. 295-315.

14. Deng, T., Hong, P., Hao, C., & Fu, Y. TDDFT investigation on the Solvent Effect of Methanol on the Electronic Structure and Luminescence of Metal Organic Framework CdL₂ // *Chemical Physics*. – 2019. – V. 523. – P. 70-74.
15. В. И. Данилов, Н. В. Желтовский. Изучение стабильности уотсон-криковских пар оснований нуклеиновых кислот в воде и диметилсульфоксиде: компьютерное моделирование методом Монте-Карло // *Biopolymers and cell*. – 1997. – V. 13. – P. 46-54.
16. Schweighardt, F. K., Moll, C., & Li, N. C. Nuclear magnetic resonance study of guanosine-cytidine pairing in mixed solvents // *Journal of Magnetic Resonance*. – 1970. – V. 2. – P. 35–41.
17. Mak, C. H. Unraveling Base Stacking Driving Forces in DNA // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2016. – V. 120. – P. 6010–6020.
18. Rury, A. S., Ferry, C., Hunt, J. R., Lee, M., Mondal, D., O’Connell, S. M. O., ... Mak, C. H. Solvent Thermodynamic Driving Force Controls Stacking Interactions between Polyaromatics // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120. – P. 23858–23869.
19. Yamada, H., Yajima, K., Wada, H., & Nakagawa, G. Effects of solvation on partition and dimerization of benzoic acid in mixed solvent systems // *Talanta*. – 1995. – V. 42. – P. 789–795.
20. Shi, S., Liu, D., & Wang, X. The Effect of Solution Conditions on the Driving Forces for Self-Assembly of a Pyrene Molecule // *Chemistry - A European Journal*. – 2017. – V. 23. – P. 9736–9740.
21. Prohaska, J. R. Functions of trace elements in brain metabolism // *Physiological Reviews*. – 1987. – V. 67. – P. 858–901.
22. Greenwood, N.N., Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997. – 1364 pp. – ISBN 9780080501093.
23. Cotton F. A., Wilkinson G. *Advanced Inorganic Chemistry*. – New York: John Wiley & Sons, 2008. – 1401 pp. – ISBN 0471027758.
24. Baker, A. T. The Ligand Field Spectra of Copper(II) Complexes // *Journal of Chemical Education*. – 1998. – V. 75. – P. 98.
25. Wu, D.-T., Lee, T.-Y., & Chung, C.-S. Effects of macrocyclic ligand structure and axial ligation on the ligand-field spectra of tetra-azamacrocyclic copper(II) complexes

- in co-ordinating solventst // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1997. – V. 6. – P. 909.
26. Odunola, O. A., Adeoye, I. O., & Woods, J. A. O. Synthesis and structural features of copper(II) complexes of benzoic acid and methyl substituted benzoic acid hydrazides and x-ray structure // *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*. – 2002. – V. 32. – P. 801–817.
27. Золотов Ю.А. и др. Основы аналитической химии. – Москва: Дрофа, 2002. – 384 с. – ISBN 9785769591242.
28. Vidiakina A.A., Bogachev N.A., Skripkin M.Yu., Mereshchenko A.S. Study of Tetraethylammonium and Lithium Chlorides Dissociation in Acetonitrile Solutions // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2020. – V. 90. – P. 1703–1705.
29. Rury, A. S., Ferry, C., Hunt, J. R., Lee, M., Mondal, D., O'Connell, S. M. O., ... Mak, C. H. Solvent Thermodynamic Driving Force Controls Stacking Interactions between Polyaromatics // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120. – P. 23858–23869.
30. Marcus, Y. Ions in solution and their solvation. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2015. – 312 p. – ISBN 978-1-118-88914-5.
31. Kuchenbecker, D., & Jansen, G. Intermolecular Interactions in Weak Donor-Acceptor Complexes from Symmetry-Adapted Perturbation and Coupled-Cluster Theory: Tetracyanoethylene-Benzene and Tetracyanoethylene-p-Xylene // *ChemPhysChem*. – 2012. – V. 13. – P. 2769–2776.
32. Kashyap, C., Ullah, S. S., Mazumder, L. J., & Kanti Guha, A. Non-covalent interaction in benzene and substituted benzene: A theoretical study // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2018. – V. 1130. – P. 134–139.
33. Abe, Y., & Wada, G. The Relationships between the Formation Constants of 2,2'-Bipyridine Metal(II) Complexes and the Donor Numbers of Solvents // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1987. – V. 60. – P. 1936–1938.
34. Baker, A. T. The Ligand Field Spectra of Copper(II) Complexes // *Journal of Chemical Education*. – 1998. – V. 75. – P. 98.
35. Hausmann, J., Klingele, M. H., Lozan, V., Steinfeld, G., Siebert, D., Journaux, Y., ... Kersting, B. Realization of Unusual Ligand Binding Motifs in Metalated Container Molecules: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of the Complexes

$[(LMe)Ni_2(\mu-L')]_n^+$ with $L' = \dots$ Pyridazine, Phthalazine, Pyrazolate, and Benzoate // Chemistry - A European Journal. – 2014. – V. 10. – P. 1716–1728.

36. N. N. Greenwood, A. Earnshaw. Chemie der Elemente. – Weinheim: VCH, 1988. – 1707 pp. – ISBN 3-527-26169-9