

УДК 543.429.22; 541.49; 546.74

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ТРАНСФОРМАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ ВНЕДРЕНИЯ Ni(cyclam)@CB[8] И Ni(cyclen)@CB[8] ПРИ ОТЖИГЕ В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА****В.А. Надолинный, А.С. Берёзин, В.В. Баковец, Е.А. Коваленко***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

E-mail: spectr@niic.nsc.ru

*Статья поступила 21 февраля 2013 г.*

Исследована трансформация соединений  $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]@CB[8]\}\text{Cl}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  и  $\{\text{cis}-[\text{Ni}(\text{cyclen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]@CB[8]\}\text{Cl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  при термическом отжиге в интервале температур 20—340 °С. Методом ЭПР установлено, что Ni в соединении  $\{\text{cis}-[\text{Ni}(\text{cyclen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]@CB[8]\}\text{Cl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  при отжиге в атмосфере водорода восстанавливается до состояния  $3d^9$ , но на воздухе при 20 °С окисляется до состояния  $3d^7$ . В случае  $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]@CB[8]\}\text{Cl}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  после отжига в атмосфере водорода ионы никеля остаются в состоянии  $3d^8$  и при напуске воздуха переходят в состояние  $3d^7$ . В обоих случаях отжиг в атмосфере водорода приводит к разложению комплексов никеля, одновременно в спектрах ЭПР происходит появление одиночной линии с  $g = 2,003$  предположительно от образовавшихся кластеров металлического никеля.

**Ключевые слова:** никель циклен, никель циклам, кукурбит[8]урил, ЭПР спектроскопия, кластеры никеля.

**ВВЕДЕНИЕ**

Исследование комплексов циклама ( $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4$ , 1,4,8,11-тетраазадициклодекан, Cyclam) и циклена ( $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4$ , 1,4,7,10-тетраазадициклодекан, Cyclen) с ионами переходных металлов, внедренных в органические кавитанды типа кукурбитурилы, актуально из-за использования таких систем, например, для моделирования биохимических процессов, для создания кластеров металлов [1—4].

Настоящая работа посвящена исследованию продуктов термического разложения комплексов никеля(II)-циклам и никеля(II)-циклен, внедренных в кукурбит[8]урил ( $(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2)_8$ , CB[8]) —  $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]@CB[8]\}\text{Cl}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  и  $\{\text{cis}-[\text{Ni}(\text{cyclen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]@CB[8]\}\text{Cl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

На данный момент имеется несколько работ, посвященных продуктам термического разложения соединений, структурно схожих с исследуемыми соединениями Ni(cyclam)@CB[8] и Ni(cyclen)@CB[8] [5, 6]. Также имеются публикации по исследованию кристаллической структуры этих соединений [1]. Публикаций, относящихся к термической устойчивости и процессам, протекающим при отжиге систем Ni(cyclam) и Ni(cyclen)@CB[8], нет.

**СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ**

Для синтеза соединений включения в CB[8] комплексов никеля с тетрааза макроциклическими лигандами cyclen и cyclam использовали двухстадийный метод синтеза, состоящий во взаимодействии комплекса металла с монодентатными лигандами с предварительно включенным в полость кавитанда полидентатным лигандом [1].

По данным монокристалльного РСА соединение включения в CB[8] комплексов никеля(II) с

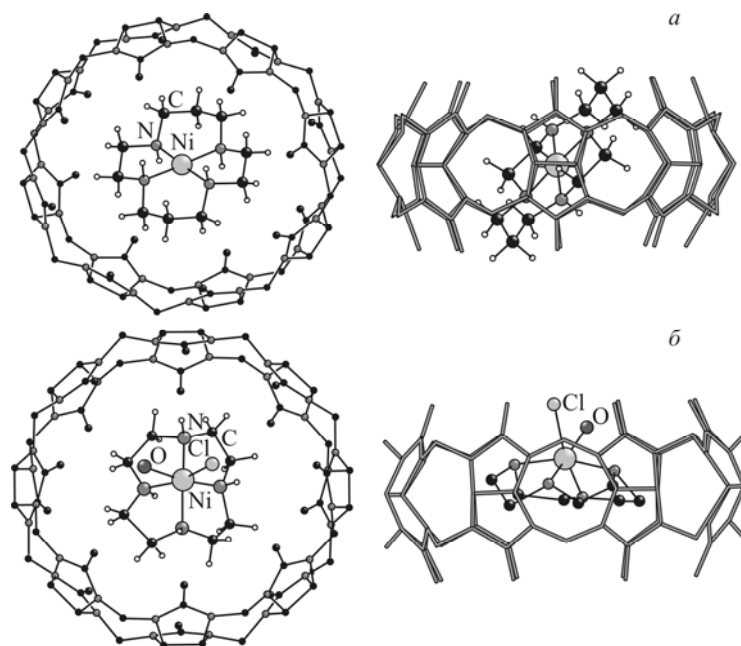


Рис. 1. Строение соединений  $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]@\text{CB}[8]\}^{2+}$  (а),  $\{\text{cis}-[\text{Ni}(\text{cyclen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]@\text{CB}[8]\}^{2+}$  (б)

цикламом имеет состав  $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]@\text{CB}[8]\}\text{Cl}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Ион никеля комплекса  $[\text{M}(\text{cyclam})]^{2+}$ , включенного в полость кавитанда, имеет плоскоквадратное окружение из четырех атомов азота циклама (рис. 1, а). Расстояния Ni—N 1,913(4) и 1,927(4) Å типичны для Ni(II) в комплексах с полиаминами. Плоскость металлокомплекса  $\text{MN}_4$  сильно наклонена относительно экваториальной плоскости CB[8] (угол наклона  $\sim 70^\circ$ ).

Соединение включения в CB[8] комплекса никеля(II) с цикленом имеет состав  $\{\text{cis}-[\text{Ni}(\text{cyclen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]@\text{CB}[8]\}\text{Cl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , причем комплексный катион  $\text{cis}-[\text{M}(\text{cyclen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2+}$  разупорядочен внутри хозяина по двум позициям вокруг центра инверсии (рис. 1, б). Атом металла находится в октаэдрическом окружении, образованном четырьмя атомами азота циклена и *cis*-расположенными хлорид-ионом и молекулой воды. Комплекс гостя ориентирован внутри CB[8] таким образом, что атом металла находится практически на главной оси симметрии кавитанда на расстоянии 1,32 Å от экваториальной плоскости CB[8]. Координированные хлорид-ион и молекула воды располагаются на уровне портала.

#### УСЛОВИЯ ОТЖИГА ОБРАЗЦОВ И СЪЕМКИ СПЕКТРОВ

Отжиг  $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]@\text{CB}[8]\}\text{Cl}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  проводили в атмосфере водорода, поэтапно, через 20 °C в диапазоне от 200 до 380 °C; отжиг  $\{\text{cis}-[\text{Ni}(\text{cyclen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]@\text{CB}[8]\}\text{Cl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  проводился также в атмосфере водорода в интервале температур от 200 до 330 °C через каждые 20°. Каждый отжиг проводили в течение 2 ч. Спектры ЭПР снимали до отжига и сразу после отжига в атмосфере водорода, а также снимали спектры отожженных образцов после длительного (12 ч) пребывания на воздухе.

Съемку спектров ЭПР проводили на спектрометре E109 фирмы Varian в X-диапазоне частот при температуре 77 К сразу после отжига в атмосфере водорода и при напуске атмосферного воздуха.

#### ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ЭПР ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ ВНЕДРЕНИЯ Ni(cyclam) В КУКУРБИТ[8]УРИЛЕ

У исходного комплекса Ni(cyclam) состояние иона никеля  $\text{Ni}^{2+}$  ( $3d^8$ ), и в большинстве случаев для таких систем спектр ЭПР зафиксировать не удастся из-за больших начальных расщеплений. Поэтому, как и предполагалось, для исходного соединения внедрения Ni(cyclam)@CB[8], спектров ЭПР не наблюдали.

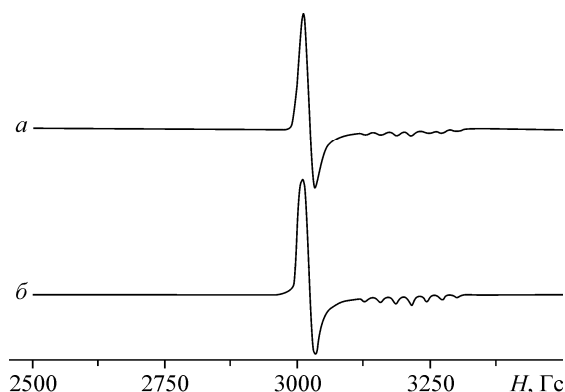


Рис. 2. Спектры ЭПР Ni(cyclam)@CB[8], отожженного в атмосфере водорода, после нахождения на воздухе: экспериментальный (а), рассчитанный (б)

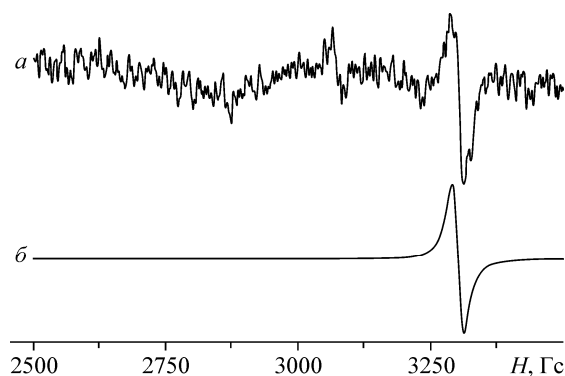


Рис. 3. Спектры ЭПР продуктов термического разложения Ni(cyclam)@CB[8], отожженного в атмосфере водорода при  $T = 300$  °С: экспериментальный (а), рассчитанный (б)

Сразу после отжига при 200 °С в атмосфере водорода спектров ЭПР от Ni(cyclam)@CB[8] также не наблюдали. Однако после нахождения образца на воздухе в спектрах ЭПР наблюдается появление анизотропного сигнала (рис. 2, а) с аксиальной симметрией с  $g_{\parallel} < g_{\perp}$  и хорошо разрешенной СТС для  $g_{\parallel}$  компоненты.

Моделирование спектра (рис. 2, б) позволило получить значения  $g$ -факторов и констант СТВ. Полученные значения  $g$ -факторов ( $g_{\perp} = 2,159$  и  $g_{\parallel} = 2,0275$ ) характерны для ионов никеля в состоянии  $Ni^{3+}$  ( $3d^7$ ) для сэндвичевых структур и соединений со структурой двойной антипризмы [7].

Моделирование показало, что сверхтонкая структура обусловлена двумя эквивалентными атомами хлора (естественное содержание изотопов  $^{35}Cl$  –75,76 % и  $^{37}Cl$  –24,24 % с ядерными моментами  $I = 3/2$ ) с константами СТС  $A_{\parallel}(^{35}Cl) = 29,0 \pm 0,1$  Гс и  $A_{\parallel}(^{37}Cl) = 24,1 \pm 0,1$  Гс. Перпендикулярные компоненты СТВ рассчитывались из ширины линии перпендикулярной компоненты спектра, они составили  $A_{\perp}(^{35}Cl) = 4,5 \pm 0,1$  Гс и  $A_{\perp}(^{37}Cl) = 3,7 \pm 0,1$  Гс.

Сразу после отжига Ni(cyclam)@CB[8] в атмосфере водорода никаких парамагнитных форм никеля не обнаружено. Вместе с тем после отжига в водороде, начиная с 240 °С вблизи  $g$ -фактора 2,003, появляется одиночная линия (рис. 3), которая увеличивается по интенсивности при увеличении температуры отжига. После напуска воздуха в ампулу с образцом вновь появлялся характерный спектр ЭПР от  $Ni^{3+}$  с СТС от двух эквивалентных атомов хлора. Но с каждым отжигом его интенсивность уменьшалась, и при температуре отжига 380 °С спектр ЭПР от иона никеля полностью исчез. В то же время интенсивность одиночной линии с  $g = 2,003$  при этой температуре отжига была максимальной.

#### ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ЭПР ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ ВНЕДРЕНИЯ Ni(cyclen) В КУКУРБИТ[8]УРИЛЕ

Как и в случае Ni(cyclam)@CB[8], для Ni(cyclen)@CB[8] непосредственно после синтеза ионы никеля находились в состоянии  $3d^8$  и не проявлялись в спектрах ЭПР.

После отжига образца  $\{cis-[Ni(cyclen)(H_2O)Cl]@CB[8]\}Cl \cdot 12H_2O$  в атмосфере водорода при 200 °С появился спектр ЭПР (рис. 4, а). Моделирование показало (рис. 4, б), что наблюдаемый спектр ЭПР имеет следующие параметры  $g$ -фактора:  $g_{\perp} = 2,061$  и  $g_{\parallel} = 2,287$ . Такие значения характерны для состояния иона никеля  $3d^9$  в октаэдрическом окружении.

При напуске воздуха в ампулу с образцом происходит трансформация спектра ЭПР (см. рис. 4, в). Первоначальный спектр исчезает и появляется новый спектр ЭПР с  $g$ -факторами:  $g_{xx} = g_{yy} = 2,203 \pm 0,0003$  и  $g_{zz} = 2,05 \pm 0,002$  (см. рис. 4, з). Полученные значения характерны, как и в случае с цикламом, для Ni в состоянии  $3d^7$  (для сэндвичевых структур и соединений со структурой двойной антипризмы).

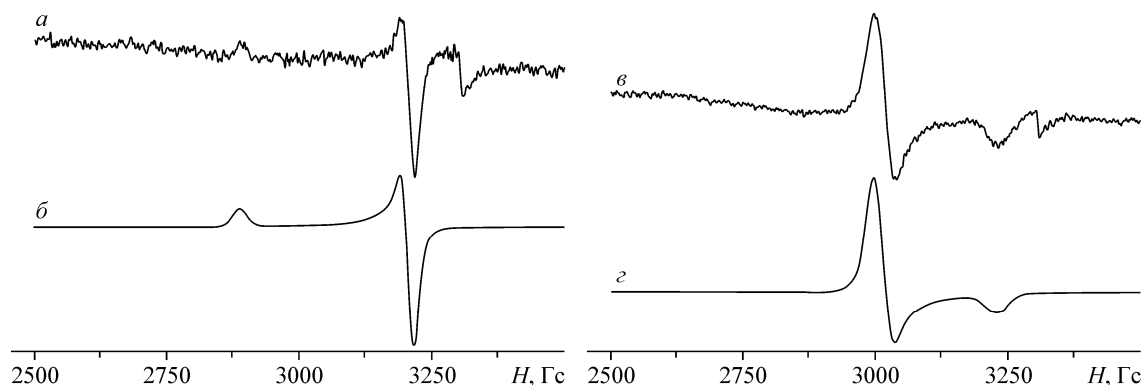


Рис. 4. Спектры ЭПР Ni(cyclen) в кукурбит[8]уриле сразу после отжига в атмосфере водорода: экспериментальный (а), рассчитанный (б); после нахождения отожженного образца на воздухе: экспериментальный (в), рассчитанный (г)

Аналогично с Ni(cyclam)@CB[8] при отжиге Ni(cyclen)@CB[8] в атмосфере водорода обнаружено появление одиночной линии вблизи  $g$ -фактора 2,003, интенсивность которой увеличивалась при увеличении температуры отжига.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Размер портала CB[8] значительно меньше размера комплексов Ni(cyclam) и Ni(cyclen), поэтому комплексам не удается выйти из полости кавитанда даже при нагреве.

В процессе отжига  $\{[Ni(cyclam)]@CB[8]\}Cl_2 \cdot 16H_2O$  происходит изменение структуры. Предполагается, что Ni(cyclam) "застревает" в одном из порталов CB[8], при этом Ni выходит из плоскости cyclam, оставаясь внутри CB[8], а два атома хлора смещаются в область портала кавитанда, образуя своего рода сэндвичевую структуру для иона никеля. При этом никель остается в состоянии  $3d^8$ . При напуске воздуха с парами воды происходит окисление никеля до состояния  $3d^7$ . Тот факт, что в спектре ЭПР для этого состояния наблюдается СТС от двух атомов хлора, позволяет говорить, что именно эти атомы стабилизируют состояние  $Ni^{2+}$ , затрудняя его дальнейшее восстановление. Каждый последующий отжиг в атмосфере водорода приводит к удалению OH-группы, переводя ион никеля в состояние  $3d^8$ . Вместе с тем интенсивность наблюдаемого спектра ЭПР от ионов никеля в состоянии  $3d^7$  при повышении температуры отжига уменьшается, в то время как интенсивность одиночной линии с  $g = 2,003$  повышается.

Возникает вопрос, в какую форму переходит Ni(cyclam) после отжига в атмосфере водорода. Возможно, что при взаимодействии водорода с хлором с образованием HCl часть комплексов никеля восстанавливается до металлического никеля, кластеры которого и проявляются в спектрах ЭПР в виде одиночной линии.

Для соединения внедрения  $\{cis-[Ni(cyclen)(H_2O)Cl]@CB[8]\}Cl \cdot 12H_2O$  один из атомов хлора находится вне кукурбитурила, и за счет взаимодействия с водородом при отжиге он образует молекулу HCl и уходит из структуры соединения. Это приводит к восстановлению ионов никеля в структуре комплекса до состояния  $3d^9$ . После нахождения отожженного образца на воздухе происходит окисление Ni до состояния  $3d^7$  через  $3d^8$  за счет взаимодействия с молекулами воды.

Имеется аналогия спектров Ni(cyclam) и Ni(cyclen) в одиночной линии с  $g = 2,003$ , которая увеличивается по интенсивности по мере возрастания температуры отжига образцов, из-за чего возникает аналогичный вопрос: в какую форму переходит Ni(cyclen) после отжига в водороде. Скорее всего, также происходит образование кластеров металлического никеля.

При исследовании схожих по структуре соединений  $Cu(асас)_2@CB[8]$  появление одиночной линии при отжиге в атмосфере водорода авторы отнесли к образованию радикалов [5]. Но этот экспериментальный факт противоречит условиям образования радикалов, так как любая оборванная связь при отжиге в водороде должна пассивироваться водородом. Более правдоподобно предположение, что за одиночную линию в спектрах ЭПР отвечают кластеры металла.

Наличие же кластеров металла внутри кукурбит[8]урилы для случая  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  фиксировали электронной микроскопией. Аналогичную одиночную линию в спектрах ЭПР фиксировали и при отжиге  $[\text{Cu}(\text{cyclen})(\text{H}_2\text{O})@\text{CB}[8]](\text{NO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в водороде [ 6 ].

### ВЫВОДЫ

Таким образом, в процессе отжига соединения  $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]@\text{CB}[8]\}\text{Cl}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере водорода происходит перестройка структуры и восстановление никеля до чистого металла. Но остаточная часть содержит ионы никеля в состоянии  $\text{Ni}^{2+}(3d^8)$ . После напуска воздуха происходит внедрение молекул воды через свободный портал кавитанда в полость  $\text{CB}[8]$ . В результате чего ОН координирует Ni, переводя его в состояние  $\text{Ni}^{3+}(3d^7)$ . Образующийся комплекс имеет аксиальную симметрию и содержит два эквивалентных атома хлора.

При исследовании продуктов термического разложения соединения  $\{\text{цис}-[\text{Ni}(\text{cyclen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]@\text{CB}[8]\}\text{Cl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  установлено, что сразу после синтеза Ni находится в состоянии  $3d^8$ , как и в случае  $\text{Ni}(\text{cyclam})$ . Отжиг в атмосфере водорода приводит к восстановлению Ni до состояния  $3d^9$ . Это связано со вступлением внешнесферного атома хлора в реакцию с водородом с образованием HCl. После нахождения отожженного образца на воздухе происходит постепенное окисление Ni до состояния  $3d^7$  за счет взаимодействия с парами воды в воздухе. В отличие от  $\text{Ni}(\text{cyclam})$ , для продуктов термического разложения соединения  $\{\text{цис}-[\text{Ni}(\text{cyclen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]@\text{CB}[8]\}\text{Cl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  не наблюдается СТС от атомов хлора.

Помимо этого, в обоих случаях появляется одиночная линия с  $g = 2,003$ , предположительно обусловленная образованием кластеров металлического никеля внутри кукурбит[8]урилы.

Выражаем признательность Российскому фонду фундаментальных исследований за частичную финансовую поддержку выполнения исследований — грант 11-03-00219а.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коваленко Е.А., Митькина Т.В., Герасько О.А. и др. // Координац. химия. – 2011. – **37**, № 3. – С. 163.
2. Турыгин Д.С. Молекулярное распознавание рибонуклеотидов на планарных матрицах дифенильных металлокомплексов циклена. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2009.
3. Behrend R., Meyer E., Rusche F. // Liebigs Ann. Chem. – 1905. – **339**. – P.1.
4. Freeman W.A., Mock W.L., Shih N.-Y. // J. Amer. Chem. Soc. – 1981. – **103**. – P.7367.
5. Баковец В.В., Надолинный В.А., Эренбург С.Б., Кузнецов А.М., Долговесова И.П. // Журн. неорган. химии. – 2010. – **55**, № 12. – С. 2011.
6. Bakovets V., Nadoliny V., Kovalenko E. et al. // Eur. J. Inorgan. Chem. – 2012. – (in press).
7. Robertson R.E., McConnel H.M. // J. Phys. Chem. – 1960. – **64**, N 1. – P. 70.