

УДК 547.1-32:548.73

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИСКООДОБНОГО КЛАСТЕРА $C_{72}H_{102}N_{12}Ni_{13}O_{40}$

А.В. Пестов, П.А. Слепухин, А.Е. Пермяков, Ю.Г. Ятлук

Институт органической химии им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург,
e-mail: pestov@ios.uran.ru

Статья поступила 9 апреля 2011 г.

С доработки — 4 августа 2011 г.

Впервые синтезирован дископодобный кластер $C_{72}H_{102}N_{12}Ni_{13}O_{40}$ на основе N-(2-пиридил)метилиминодипропионовой кислоты, методом РСА определена его атомная структура. Кластер состоит из семиядерной сердцевины — гидроксокомплекса никеля(II) (расстояние Ni...Ni 3,012—3,032 Å) и шести никелевых хелатов соответствующей кислоты, расположенных по ее периметру (расстояние Ni...Ni 2,981—3,164 Å). В хелатной части комплекса лиганд проявляет пентадентатность благодаря образованию мостиковой связи, формируя координационное окружение металлоцентра в виде геометрии искаженной квадратной бипирамиды (4+2). Методом жидкостной хроматомакс-спектрометрии исследовано строение полученных комплексов никеля(II).

Ключевые слова: дископодобный кластер Ni₁₃.

ВВЕДЕНИЕ

Современная потребность в материалах, кластерная организация металлоцентров которых обеспечивает возникновение особенных электронных эффектов [1, 2], ставит задачи по целенаправленному получению полиядерных комплексов и кластеров. Такие соединения могут использоваться в качестве элементов молекулярной электроники [3, 4] или для создания биомиметических ферментов [5—7]. Методология целенаправленного синтеза таких комплексов может иметь место только в случае установления корреляции между строением лиганда с дентатностью 3 и более и строением, образующимся на его основе полиядерного комплекса. В силу многофакторности зависимости такого рода объединенной системы взаимосвязи строение лиганда—строение комплекса сегодня нет. В литературе существуют эмпирические обобщения строения комплексов, образованных достаточно простыми (не более чем бидентатными) и тривиальными лигандами [8], в рамках которых проводятся некоторые ограниченные сопоставления, не позволяющие предсказательно планировать синтез лиганда, который обеспечит нужное значение полиядерности комплекса для конкретного металла. Для соединений одного ряда необходим синтез лигандов с закономерно изменяющимся строением и изучение их комплексобразующих свойств.

Ранее нами было показано, что увеличение дентатности в ряду N-алканольных производных β-аланина приводит к формированию полиядерных медных комплексов или полимерно кристаллизующихся структур [9]. Независимые литературные данные показывают, что, действительно, N-производные β-аланина являются кластерообразующими лигандами. N-(2-гидроксиэтил)иминодипропионовая кислота образует димерный никелевый хелат [10]. Нитрилотрипропионовая кислота формирует как медный — трехъядерный [11], так и никелевый и кобальтовый — тетраядерные комплексы [12]. N-замещенная иминодипропионовая кислота, являющаяся четырехдентатным лигандом, также удовлетворяет условию возможности формирования

кластерных координационных соединений. Действительно, синтезированная нами N-(2-пиридил)метилиминодипропионовая кислота (H_2rumid) в случае медного комплекса образует димерную структуру [13]. В настоящей работе представлены никелевые комплексы этой же кислоты и обсуждено их строение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-(2-пиридил)метилиминодипропионовая кислота (**I**) была получена по известной методике [13].

Синтез N-(2-пиридил)метилиминодипропионата)никель(II). Смесь 0,5 г (2 ммоль) кислоты **I**, 0,86 г (3 ммоль) $(NiOH)_2CO_3$ и 10 мл дистиллированной воды перемешивали в течение 48 ч при комнатной температуре, затем раствор фильтровали и остаток промывали 3×5 мл дистиллированной воды. Фильтрат сушили до образования сухого остатка, масса которого составила 0,54 г.

Найдено, %: С 38,65, Н 5,23, N 7,76, Ni 16,05. Для $C_{12}H_{14}NiN_2O_4 \cdot 3,5H_2O$ вычислено, %: С 38,93, Н 5,63, N 7,50, Ni 15,73.

Синтез гидроксид гексакис(N-(2-пиридил)метилиминодипропионата)никель(II) додекагидроксигоптаникеля(II) дигидрат $[(C_{12}H_{14}N_2O_4Ni)_6Ni_7(\mu_3-OH)_{12}](OH)_2 \cdot 2H_2O$ (III). К смеси 0,357 г (1,4 ммоль) кислоты **I** и 0,112 г (2,8 ммоль) NaOH в 5 мл дистиллированной воды добавляли при перемешивании 0,336 г (1,4 ммоль) $NiCl_2$ в 5 мл дистиллированной воды. Полученный раствор оставляли для медленной кристаллизации при комнатной температуре до выпадения кристаллов бирюзового цвета, масса которых составила 0,21 г.

Найдено, %: С 33,83, Н 4,80, N 6,45, Ni 29,42. Для $C_{72}H_{112}Ni_{13}N_{12}O_{40}$ вычислено, %: С 34,04, Н 4,41, N 6,61, Ni 29,70.

Количественный анализ содержания элементов С, Н и N проводили на автоматическом анализаторе фирмы Perkin Elmer. Анализ никеля выполнен методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре Optima 4300 DV.

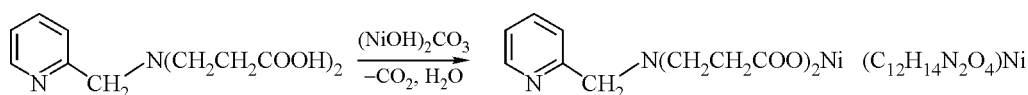
Масс-спектрометрическую характеристику комплексов проводили на жидкостном хромато-масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2010 в водно-ацетонитрильной смеси 9:1, с использованием метода ионизации в электроспрее.

РФС измерения выполнены на электронном спектрометре ESCALAB МК II с использованием монохроматического MgK_{α} -излучения (1253,6 эВ), энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ, шаг сканирования 0,1 эВ, энергетическое разрешение спектрометра оценивалось по ширине линии $Ag3d$ на полувысоте — 0,85 эВ, калибровка энергетической шкалы осуществлялась по линии $C1s$ от поверхностных атомов углевода (284,5 эВ). Вакуум во время измерений поддерживался на уровне 10^{-7} Па.

Экспериментальные данные по соединению **II** для рентгеноструктурного анализа (РСА) были собраны в полной сфере обратного пространства на автоматическом дифрактометре Xcalibur 3, оборудованном двумерным детектором (излучение MoK_{α} , графитовый монохроматор). Поглощение учтено аналитически по модели многогранного кристалла [14]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов (по F^2) в анизотропном для неводородных атомов приближении (SHELX-97) [15]. Координаты атомов водорода уточнены в геометрически рассчитанных позициях с зависимыми тепловыми параметрами. Кристаллографические данные представлены в табл. 1. Избранные длины связей и валентные углы приведены в табл. 2.

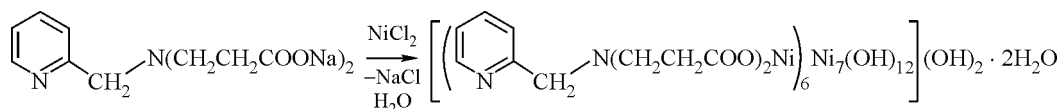
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью получения никелевого комплекса N-(2-пиридил)метилиминодипропионовой кислоты (**I**) первоначально использовали стандартную процедуру обработки исходной кислоты основным карбонатом металла:



Полученный комплекс **II** состава 1:1 был выделен и охарактеризован количественным содержанием элементов. В течение 1 года предпринимались попытки вырастить монокристалл для РСА, но это так и не удалось. Масс-спектр водного раствора комплекса **II** показывает наличие наиболее интенсивных сигналов с соотношениями массы иона к заряду (m/z) 617, 639 и 925, 948, что соответствует комплексу состава 2:2 — димеру $(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4)_2\text{Ni}_2$, димер + Na^+ и комплексу состава 3:3 — тримеру $(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4)_3\text{Ni}_3$, тример + Na^+ . В работе [13] методом РСА нами показано, что медный комплекс состава 1:1 представляет собой димер. В масс-спектре этого комплекса также обнаружены сигналы соответствующих медных ассоциатов, m/z : димер — 628, димер + Na^+ — 651, тример — 942, тример + Na^+ — 965. Таким образом, можно предполагать, что комплекс **II** имеет подобное димерное строение, как и медный комплекс того же лиганда.

Далее предприняли попытку получения комплекса **II** обменным методом из натриевой соли кислоты **I** и хлорида никеля(II). В результате были выделены монокристаллы комплекса **III**.



Удаление NaCl осуществляли растворением комплекса в этиловом спирте с последующим фильтрованием нерастворимой соли. Фильтрат упаривали и кристаллизовали из воды. В результате были получены кристаллы бирюзового цвета, пригодные для РСА эксперимента. Элементный анализ комплекса **III** показал соотношение лиганд:Ni = 6:13.

Т а б л и ц а 1

Основные кристаллографические данные и параметры эксперимента для структуры комплекса **III**

Брутто-формула	$\text{C}_{72}\text{H}_{102}\text{N}_{12}\text{Ni}_{13}\text{O}_{40}$
Формульный вес	2538,89
Сингония	Тригональная
Пространственная группа	$R\bar{3}$
$a, b, c, \text{Å}$	36,202(4), 36,202(4), 28,116(3)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	90,00, 90,00, 120,00
$V, \text{Å}^3$	31911(5)
Z	9
$\rho, \text{г/см}^3$	1,190
$\mu(\text{MoK}\alpha), \text{мм}^{-1}$	1,744
Размер образца, мм	0,04×0,11×0,17
$T, \text{К}$	120(2)
Интервал сканирования по θ , град.	2,92—26,45
Интервал индексов отражений	$-45 \leq h \leq 22, 0 \leq k \leq 45, 0 \leq l \leq 35$
Общее число измеренных отражений	14434
Число рефлексов с $[I > 2\sigma(I)]$	6082
Число параметров уточнения	619
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0,0542, wR_2 = 0,1182$
R (по всем отражениям)	$R_1 = 0,1142, wR_2 = 0,1116$
GOOF	0,992
Остаточная электронная плотность (min / max), $e/\text{Å}^3$	-0,601 / 1,633

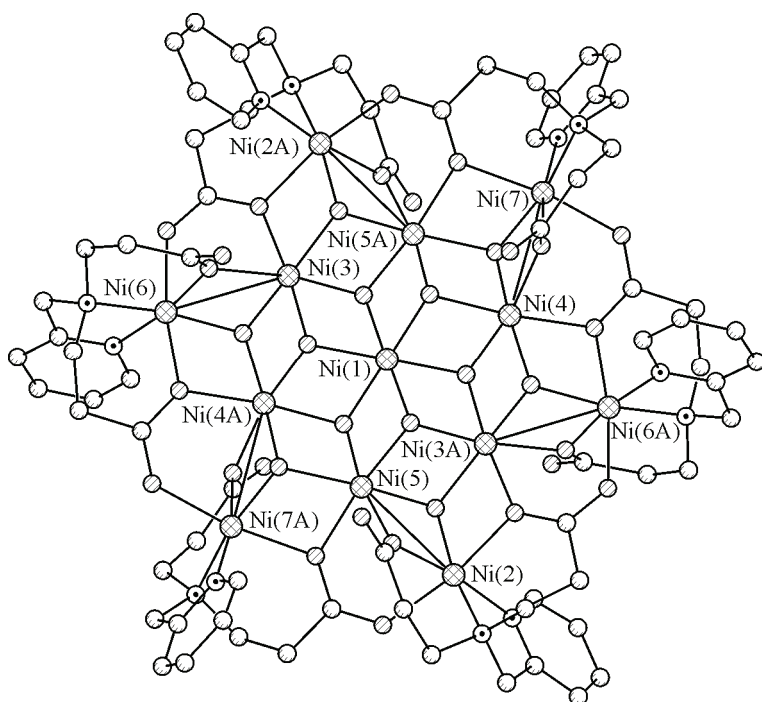


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса III в тепловых эллипсоидах 50%-й вероятности

В табл. 1 представлены кристаллографические данные для комплекса III, который кристаллизуется в тригональной ячейке, пространственная группа $R\bar{3}$. Кристаллическая ячейка содержит 11 идентичных гидроксидов 13-ядерных катионов $[\{Ni(C_{12}H_{14}N_2O_4)\}_6\{Ni_7(\mu_3-OH)_{12}\}]^{2+}$. На рис. 1 показано строение одной независимой молекулы. Основные углы и длины связей представлены в табл. 2.

Комплекс III состоит из отдельных молекул $[\{Ni(\text{pymeid})\}_6\{Ni_7(\mu_3-OH)_{12}\}](OH)_2 \cdot 2H_2O$, строение которых определяется 7-ядерным дископодобным гидроксокомплексом никеля(II), достроенным до 13-ядерной плоской симметричной системы шестью мононикелевыми(II) хелатными комплексами. Гидроксокомплекс никеля(II) кластерного типа формируется из семи металлоцентров с октаэдрическим окружением. Гидроксогруппы выполняют мостиковую тридентатную функцию, но их координационного количества не хватает для электронейтральности комплекса, поэтому во внешней сфере находятся еще две гидроксогруппы, сольватированные одной молекулой воды каждая. Как видно из данных табл. 2, расстояние Ni—OH для центрального металлоцентра ядра кластера колеблется в пределах 0,008 Å. Для остальных металлоцентров ядра это расстояние колеблется в более широком интервале от 1,988(3) до 2,052(3) Å. Расстояние между металлоцентрами Ni...Ni имеет минимальное значение 3,012 Å, а максималь-

Т а б л и ц а 2

Значения основных длин связей d , Å и валентных углов ω , град. в комплексе III

Гидроксокомплекс — ядро кластера		Хелатная часть комплекса			
Ni1—O3	2,027(3)	N1—Ni2	2,032(4)	O7—Ni2—O8	169,77(12)
Ni1—O5	2,028(3)	Ni2—O4	1,995(3)	O4—Ni2—O8	92,67(13)
Ni1—O1	2,035(3)	Ni2—O17	2,051(3)	N1—Ni2—O7	93,68(16)
O3—Ni1—O3	180,0(3)	Ni2—N2	2,065(4)	O17—Ni2—O7	90,81(13)
O3—Ni1—O5	97,23(12)	Ni2—O7	2,132(4)	N1—Ni2—O8	92,76(16)
O3—Ni1—O1	97,53(12)	Ni2—O8	2,141(4)	N2—Ni2—O8	98,29(17)
				N1—Ni2—N2	82,14(18)
				O17—Ni2—N2	91,16(15)

Рис. 2. Координационное окружение металлоцентра в хелатной части комплекса III

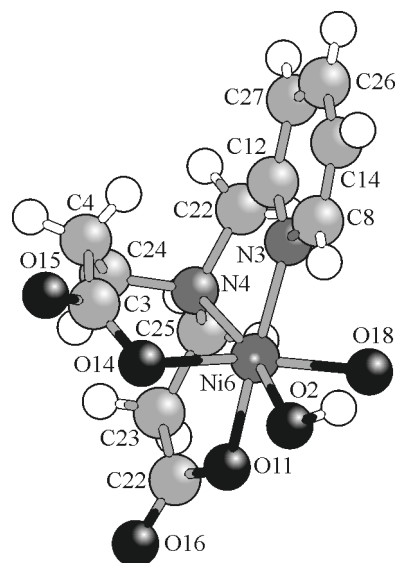
ное — 3,032 Å. В литературе известны кластеры никеля(II) различных размеров, содержащие гидроксогруппы [16—20], но они не являются плоскими. Расстояние между металлоцентрами Ni...Ni может изменяться в пределах от 2,70 до 3,72 Å. Известен пример плоского 10-ядерного кластера никеля(II), но он не является гидроксокомплексом, а содержит в своем составе три лиганда: монодентатный — азидион, бидентатный — ацетилацетон и тридентатный — триметиллолпропан [21]. Расстояние между металлоцентрами Ni...Ni изменяется в пределах от 1,988(3) до 2,052(3) Å. Таким образом, описываемый комплекс является первым примером плоского 13-ядерного кластера никеля(II), формирующегося на основе плоской 7-ядерной сердцевины гидроксокомплекса никеля(II).

При образовании шести одинаково построенных хелатных частей комплекса с участием дважды депротонированного лиганда замыкаются два шестичленных β-аланинатных и один пятичленный с участием пиридинового атома азота сопряженные по связи Cu—N хелатные циклы (рис. 2). В результате в данном комплексе β-аланинатные хелатные кольца находятся в фациальной конформации по отношению друг к другу аналогично медному комплексу [13]. Величины избранных длин связей и валентных углов приведены в табл. 2. Никелевый металлоцентр в хелатной части комплекса формирует координационное окружение в виде геометрии искаженной квадратной бипирамиды (4+2). В ее основании находятся атомы N третичной аминогруппы и пиридинового кольца и атом O карбоксильной группы, находящейся в меридиональном расположении по отношению к атому азота пиридинового кольца. Четвертое координационное место занимает атом O мостиковой гидроксильной группы. В первой вершине бипирамиды находится атом O второй карбоксильной группы, а во второй — карбонильный атом O другой карбоксильной группы соседнего хелата. Таким образом, лиганд, согласно своей природе являясь тетрадентатным, проявляет пентадентатность благодаря образованию дополнительной мостиковой связи. Расстояние между никелевыми металлоцентрами хелатной части и ядра комплекса колеблется в интервале от 2,981 до 3,164 Å.




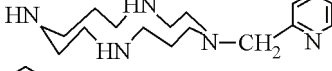


Исследование комплекса III с использованием РФС показало, что в его составе отсутствуют атомы Ni⁰. Обработка пробы комплекса III реагентом KI—HCl не показывает образование элементарного йода, что свидетельствует и об отсутствии ионов Ni³⁺. Таким образом, следует заключить, что комплекс III является соединением никеля в степени окисления 2+.

Сравнительный анализ длин связей Ni—N в комплексах, содержащих один хелатный пиридилметил-*трет*-аминный цикл, показывает, что во всех случаях связь Ni—N длиннее связи Ni—N_{пиридиновый} (табл. 3), что свидетельствует, на первый взгляд, о большем сродстве металлоцентра к атому азота ароматического кольца, чем к третичному атому азота. Однако для медных комплексов, также содержащих один хелатный пиридилметил-*трет*-аминный цикл, выполняется та же закономерность: длина связи Cu—N_{пиридиновый} значительно короче связи Cu—N, что обусловлено известным уменьшением донорной способности третичного атома азота благодаря пространственным затруднениям, формируемым заместителями при атоме азота [13]. В результате, в случае никелевых комплексов электронный и пространственный факторы оказывают влияние, приводящее к одинаковому результату — усилению комплексообразования с атомом азота ароматического кольца.

Анализ расстояний O...O в водородных связях, выявленных в исследуемой молекулярной структуре комплекса, показывает, что два внешнесферных гидроксид-иона сольватируются одной молекулой воды каждый. Расстояние O...O в водородных связях HO...HOH составляет 2,790 Å, при этом эта же молекула воды сольватирует гидроксид-ион, находящийся в координа-



Длины связей Ni—N в комплексах с лигандами,
содержащими хелатный пиридилметил-трет-аминный цикл

Формула лиганда	Длина связи, Å		Литература
	Ni—N	Ni—N _{пиридиновый}	
 $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$	2,065	2,032	[Настоящая работа]
 $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	2,094	2,054	[22]
 $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$	1,945	1,893	[23]
	2,142	2,109	[24]
 $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$	2,088	2,019	[25]
 $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{NOH})_2$	2,111	2,081	[26]

ционной сфере металлоцентра, с расстоянием O...O 2,834 Å. Для закрепления такой структуры сольватированных гидроксид-ионов на поверхности комплекса дополнительно образуются водородные связи с атомами кислорода карбонильных групп. Расстояние O...O в водородных связях O...HO(H) составляет 2,677 и 2,628 Å соответственно.

Масс-спектр водного раствора комплекса **III** показывает наличие наиболее интенсивного сигнала положительного иона с величиной m/z 1240, что и соответствует отношению молекулярная масса комплекса **III** (2480) / заряд комплекса **III** (2). Также наблюдаются интенсивные сигналы с величиной m/z 639 и 949, что указывает на возможность диссоциации комплекса **III** в растворе на димер или тример комплекса **II** и гидроксид никеля(II).

Синтез гидроксокластера никеля(II) размерностью 7 в литературе неизвестен. Однако его электронное строение гипотетически охарактеризовано квантово-химическими расчетными данными с возможностью формирования кластеров типа $\text{Ni}_7(\text{OH})_{12}^{2+}$ и $\text{Ni}_7\text{O}_{12}\text{H}_9^-$ [27]. В указанной работе рассмотрена структура $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, существующего в гексагональной структуре брусита сэндвичевого типа. Таким образом синтезированный в настоящей работе комплекс **III** — это сердцевина $\text{Ni}_7(\text{OH})_{12}^{2+}$, координационно завершенная по окружности шестью хелатами $(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4)\text{Ni}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химическая структура N-(2-пиридил)метилиминодипропионовой кислоты такова, что она обеспечивает возможность образования кластерных комплексных соединений. Она является четырехдентатным лигандом, что согласуется с ранее высказанным предположением о необходимости содержания в молекуле лиганда не менее трех донорных функциональных групп, в том числе способных к полидентатности, для обеспечения формирования кластерной координационной структуры. В случае медного комплекса для кислоты **I** образуется димерная структура, а в случае никелевого — 13-ядерный гидроксокластер. Учитывая разное полиядерное строение образующихся комплексных соединений, следует заключить, что соотношение между константами кислотности исходного лиганда и константами комплексообразования ионов как с самим лигандом, так и с конкурентными лигандами является решающим фактором в обеспечении конечного результата. Таким образом, дальнейшая корреляция строения лиганда пред-

ставленного класса — строение комплекса должна состоять в исследовании констант равновесия процессов протолиза и комплексообразования.

Размер одной молекулы полученного комплекса **III** составляет около 2 нм. Кластер представляет несомненный научный интерес для исследования его магнитных свойств. Для наночастиц гидроксида никеля размером 10 нм при исследовании магнитной восприимчивости [28] обнаружено, что при низкой температуре имеет место переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние. Метамагнитный переход ввиду размерного эффекта ясно наблюдаться не может. Меньший и четко фиксированный размер кластера **III**, вероятно, позволит решить эту проблему.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim E., Chufán E.E., Kamaraj K. et al. // Chem. Rev. – 2004. – **104**, N 2. – P. 1077.
2. Tard C. // Chem. Rev. – 2009. – **109**. – P. 2245.
3. Овчаренко В.И., Сагдеев Р.З. // Успехи химии. – 1999. – **68**, № 5. – С. 381.
4. Кускин М.А., Еременко И.Л. // Успехи химии. – 2006. – **75**, № 7. – С. 627.
5. Gavrilova A.L., Bosnich B. // Chem. Rev. – 2004. – **104**, N 2. – P. 349.
6. Tshuva E.Y., Lippard S.J. // Chem. Rev. – 2004. – **104**, N 2. – P. 987.
7. Mirica L.M., Ottenwaelder X., Stack T.D.P. // Chem. Rev. – 2004. – **104**, N 2. – P. 1013.
8. Кунерт Д. Неорганическая стереохимия: Пер. с англ. – М.: Мир, 1985.
9. Молочников Л.С., Пестов А.В., Слепухин П.А. и др. // Журн. общ. химии. – 2009. – **79**, № 6. – С. 960.
10. Гладких О.П., Позняк А.Л., Польшова Т.Н. и др. // Журн. неорганической химии. – 1997. – **42**, № 9. – С. 1482.
11. Murugesu M., Clerac R., Anson C.E. et al. // J. Phys. Chem. Solids. – 2004. – **65**, N 4. – P. 667.
12. King P., Clerac R., Wernsdorfer W. et al. // Dalton Trans. – 2004. – N 2. – P. 2670.
13. Пестов А.В., Пермяков А.Е., Слепухин П.А. и др. // Кординац. химия. – 2010. – **36**, № 10. – С. 777.
14. Clark R.C., Reid J.S. // Acta Crystallogr. – 1995. – **A51**, N 6. – P. 887.
15. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112.
16. Ovcharenko V., Fursova E., Romanenko G. et al. // Inorg. Chem. – 2006. – **45**, N 14. – P. 5338.
17. Keene T.D., Hursthouse M.B., Price D.J. // New J. Chem. – 2004. – **28**, N 5. – P. 558.
18. Murrie M., Stoeckli-Evans H., Güdel H. U. // Angew. Chem. – 2001. – **113**, № 10. – P. 2011.
19. El Fallah M.S., Rentschler E., Caneschi A. et al. // Inorg. Chem. – 1996. – **35**, N 13. – P. 3723.
20. Papatriantafyllopoulou C., Diamantopoulou E., Terzis A. et al. // Inorg. Chem. Commun. – 2008. – **11**, N 4. – P. 454.
21. Aromi G., Parsons S., Wernsdorfer W. et al. // Chem. Commun. – 2005. – N 4. – P. 5038.
22. Saalfrank R.W., Bernt I., Hampel F. // Chem. Eur. J. – 2001. – **7**, N 13. – P. 2770.
23. Ohtsu H., Tanaka K. // Inorg. Chem. – 2004. – **43**, N 9. – P. 3024.
24. El-Ghachtouli S., Cadiou C., Dechamps-Olivier I. et al. // New J. Chem. – 2006. – **30**, N 3. – P. 392.
25. Hay R.W., Clifford T., Lightfoot P. // Polyhedron. – 1998. – **17**, N 25-26. – P. 4347.
26. Goldcamp M.J., Edison S.E., Squires L.N. et al. // Inorg. Chem. – 2003. – **42**, N 3. – P. 717.
27. Yu D., Chen C., Si Y. et al. // Chin. Sci. Bull. – 2008. – **53**, N 1. – P. 40.
28. Liu X.H., Liu W., Lv X.K. et al. // J. Appl. Phys. – 2010. – **107**, N 8. – P. 083919.