

16

На правах рукописи



003445964

МИТЬКИНА Татьяна Валентиновна

Митькина

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СОЕДИНЕНИЙ ВКЛЮЧЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ
В КУКУРБИТ[8]УРИЛ**

02 00 01 — неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск 2008

18 СЕН 2008

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии наук Институте неорганической химии им А В Николаева Сибирского Отделения РАН

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор Федин Владимир Петрович

Официальные оппоненты

доктор химических наук, профессор Болдырева Елена Владимировна
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

доктор химических наук, Логвиненко Владимир Александрович
Учреждение Российской Академии наук Институт неорганической химии им А В Николаева Сибирского Отделения РАН

Ведущая организация

Институт органической и физической химии
им А Е Арбузова Казанского научного центра РАН

защита состоится «17» сентября 2008 г. в 10 00
на заседании диссертационного совета Д 003.051 01
в Учреждении Российской Академии наук Институте неорганической химии им. А В Николаева Сибирского Отделения РАН
по адресу просп Акад Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института неорганической химии им А В Николаева СО РАН
Автореферат разослан « » августа 2008

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук


В. А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Соединения включения комплексов металлов в такие макроциклические кавитанды, как циклодекстрины, калликсарены и кукурбитурилы, является новым и быстро развивающимся направлением супрамолекулярной химии. Возрастающий интерес к данному типу соединений обусловлен тем, что полость кавитанда создает уникальное гидрофобное микроокружение для иона металла, схожее с его окружением в металлоферментах. Это открывает перспективы использования соединений включения металлокомплексов в качестве модельных систем биохимических процессов, а также для создания лекарственных препаратов пролонгированного действия, в котором кавитанд выполняет транспортную функцию активного компонента к клетке-мишени, снижает его токсичность для организма и сохраняет комплекс гостя от быстрого разложения. За счет модификации химических, электрохимических, фотохимических и магнитных свойств гостя в полости хозяина соединения включения металлокомплексов могут применяться для дизайна новых каталитических систем и конструирования молекулярных и наноразмерных устройств. В полостях хозяев возможна стабилизация необычных степеней окисления и координационных окружений металлов.

Соединения включения комплексов металлов в кукурбит[*n*]урилы (CB[*n*]) очень мало изучены в отличие от их аналогов с калликсаренами и циклодекстринами и соединений включения органических молекул в кукурбитурилы. В литературе описаны, в основном, соединения включения металлоорганических комплексов в кукурбитурилы, и имеется очень мало примеров включения в CB[*n*] «классических» комплексов переходных металлов.

Сочетание таких характеристик кукурбитурилов, как 1) жесткая высокосимметричная (в отличие от калликсаренов и циклодекстринов) структура, 2) гидрофобная полость крупных размеров (CB[8]), способная к селективному включению нейтральных и положительно заряженных гостей, 3) поляризованные гидрофильные карбонильные порталы, способные образовывать водородные связи, 4) высокая устойчивость к термолизу и агрессивным средам (горячие концентрированные кислоты и щелочи), 5) на несколько порядков более высокие константы связывания с молекулами гостей по сравнению с калликсаренами и циклодекстринами, – открывает обширные перспективы для синтеза и исследования соединений включения металлокомплексов в данный класс

кавитандов, которые могут найти применение в различных областях современной химии и новых технологий.

Цель работы. 1) развитие методов синтеза и получение новых соединений включения комплексов металлов в кукурбит[8]урил, 2) изучение структуры новых соединений включения в кукурбит[8]урил методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов, 3) исследование свойств и реакционной способности новых соединений включения в кукурбит[8]урил, 4) изучение влияния включения в кукурбит[8]урил на строение и свойства комплексов металлов

Научная новизна. Разработаны методики синтеза 19 новых соединений. Получены 15 новых соединений включения комплексов металлов с циклическими и ациклическими алифатическими полиаминами в кукурбит[8]урил, два соединения включения органических молекул в СВ[8] и супрамолекулярный аддукт комплекса кобальта с СВ[8], построенный на водородных связях

Обнаружено селективное включение комплекса *транс*-[Co(en)₂Cl₂]⁺ в СВ[8] из смеси *цис*- и *транс*-изомеров, приводящее к изменению геометрических, спектральных характеристик гостя и его стабилизации в полости хозяина по отношению к термолизу, изомеризации в *цис*-форму и акватации. Показано, что включение комплекса *транс*-[Co(tn)₂Cl₂]⁺ в СВ[8] стабилизирует комплекс гостя по отношению к реакциям акватации, характерным для «свободного» *транс*-[Co(tn)₂Cl₂]⁺ в водном растворе

Методом ESI MS исследованы реакции мономолекулярной фрагментации «свободных» и включенных в СВ[8] ионов [M(en)₂]²⁺ (M = Cu, Ni) в газовой фазе в условиях CID (диссоциация, вызванная соударениями). Установлено, что включение [M(en)₂]²⁺ в СВ[8] приводит к подавлению некоторых путей фрагментации комплексных ионов в газовой фазе в условиях CID и возникновению альтернативных реакций. Впервые наблюдалось отщепление от молекулы кукурбит[8]урила от 1 до 3 мономерных звеньев в ионе {Ni + СВ[8]}²⁺ с образованием ионов {Ni + СВ[n]}²⁺ (n = 5–7) в газовой фазе

Обнаружена значительная термическая стабилизация комплексов металлов при включении в СВ[8]. Показано, что температуры разложения соединений включения СВ[8] совпадают с температурой разложения молекулярного контейнера.

Впервые для изучения электрохимических свойств соединений включения была использована циклическая вольтамперометрия в твердой фазе. Экспериментально доказано, что включение комплексов

металлов в СВ[8] приводит к изменению их окислительно-восстановительных свойств. Доказано, что окислительно-восстановительное превращение гостя полностью обратимо, в отличие от «свободного» комплекса, и протекает внутри полости кавитанда.

Практическая значимость. Разработка методов синтеза соединений включения комплексов металлов в кукурбит[8]урил, установление их строения и исследование свойств является вкладом в фундаментальные знания в области супрамолекулярной химии и химии соединений включения.

Экспериментально доказанное изменение строения, химических и спектральных свойств комплексов металлов при включении в полость кукурбит[8]урила может быть использовано для дизайна новых каталитических систем, модельных систем в биохимии и создания лекарств пролонгированного действия. СВ[8] может использоваться в качестве переносчика активного компонента лекарства к клетке-мишени, снижать токсичность комплекса для организма и предотвращать нежелательные реакции комплекса в физиологических жидкостях.

Данные по кристаллическим структурам соединений, полученных в рамках настоящего исследования, депонированы в Кембриджский банк структурных данных и доступны для научной общественности.

На защиту выносятся:

- Оригинальные данные по методам синтеза, строению, химическим свойствам и характеристикации различными спектральными методами 19 новых соединений, в том числе 15 новых соединений включения комплексов металлов с циклическими и ациклическими алифатическими полиаминами в кукурбит[8]урил.

- Данные по использованию полученных соединений включения металлокомплексов в реакциях гостевого обмена для синтеза трех соединений включения в кукурбит[8]урил стехиометрии гость-хозяин 2:1.

- Данные по исследованию соединений включения $\{trans-[Co(tn)_2Cl_2]@CB[8]\}Cl \cdot 14H_2O$, $\{trans-[Co(tmOH)(tmO)]@CB[8]\}Cl_2 \cdot 22H_2O$ и $\{trans-[Ni(tmOH)_2]@CB[8]\}Cl_2 \cdot 22H_2O$ по сравнению с исходными комплексами металлов методом циклической вольтамперометрии в твердой фазе.

- Данные по изучению мономолекулярной фрагментации ионов $\{[M(en)_2]@CB[8]\}^{2+}$ и $[M(en)_2]^{2+}$ ($M = Ni, Cu$) в газовой фазе методом ESI MS в условиях CID.

Личный вклад: Все указанные в экспериментальной части методики синтеза соединений, их очистка, получение монокристаллов

и характеристика инфракрасной колебательной спектроскопией выполнены автором. Интерпретацию данных ИК-, ЯМР-спектров, электронных спектров поглощения и результатов термогравиметрического анализа полученных соединений также проводил автор. Соискатель участвовал в обсуждении результатов рентгеноструктурного анализа, ЭПР-спектроскопических, масс-спектрометрических и электрохимических исследований полученных соединений. Написание научных статей и обсуждение полученных результатов проводилось совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на 9 конференциях: на XLII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2004), на Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005» (Москва, 2005), на IX–XI Международных семинарах по соединениям включения ISIC-9 (Новосибирск, 2003), ISIC-10 (Казань, 2005), ISIC-11 (Киев, 2007), на III Международном симпозиуме «Молекулярный дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур» (Казань, 2004), на XIV конкурсе-конференции имени академика А.В. Николаева (Новосибирск, 2004), на международной конференции “New frontiers of modern coordination chemistry” (Новосибирск, 2005); на XV Зимней школе по координационной химии (Карпаш, Польша, 2006).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 5 статьях в отечественных и международных научных журналах и тезисах 9 докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 178 страницах, содержит 105 рисунков, 5 схем и 9 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), обсуждения экспериментальных результатов (гл. 3), выводов и списка цитируемой литературы (248 наименований).

Работа проводилась по плану научно-исследовательских работ Института неорганической химии СО РАН им. А. В. Николаева (г. Новосибирск), в рамках проектов РФФИ (02-03-32604, 04-03-32304, 08-03-00088, 08-03-00861) и интеграционных проектов (программы Отделения химии и наук о материалах РАН п. 4.7 и программы фундаментальных исследований СО РАН № 4.12). Исследование поддерживалось стипендией имени академика А. В. Николаева.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Введение содержит обоснование актуальности работы и выбора объектов исследования, в нем поставлена цель работы и сформулированы положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации содержит литературный обзор, в котором рассмотрены подходы к синтезу, данные по исследованию различными физическими методами, строение и свойства соединений включения комплексов металлов в макроциклические кавитанды каликсарены, циклодекстрины и кукурбитурилы. Также проведено сравнение данных трех классов соединений включения между собой и с исходными комплексами металлов.

Вторая глава – экспериментальная часть. В ней приведены методики синтеза новых соединений и данные по их исследованию различными физико-химическими методами.

В третьей главе обсуждаются условия синтеза, строение и свойства полученных соединений, а также проводится сравнение их свойств со свойствами исходных комплексов металлов.

Подходы к синтезу соединений включения комплексов металлов в кукурбит[8]урил

Для получения соединений включения в СВ[8] в настоящей работе использовались три подхода:

1. Метод «гость + хозяин» заключается в непосредственном взаимодействии металлокомплекса-гостя с макроциклическим хозяином.

2. Метод «комплекс металла с монодентатными лигандами + соединение включения полидентатного лиганда в кавитанд» представляет собой взаимодействие полидентатного лиганда, уже находящегося в полости хозяина, с комплексом требуемого металла, содержащим монодентатные лиганды.

3. Метод «гостевого обмена» состоит в вытеснении одного гостя другим гостем из полости макроциклического хозяина.

Список полученных новых соединений с указанием методов их характеристики приведен в таблице 1.

Синтез и характеристика соединений включения комплексов металлов с цикламом и цикленом в кукурбит[8]урил



Соединение включения комплекса никеля с цикламом (1,4,8,11-тетраазаамазотетрадекан) в кукурбит[8]урил (1) получено в виде желтых кристаллов с 89 % выходом при 2-часовом кипячении водного

раствора, содержащего аддукт включения циклама в СВ[8] {cyclam@CB[8]} 4HCl 18H₂O и NiCl₂, взятый в избытке

Т а б л и ц а 1

Список полученных соединений

№ пп	Соединение	Методы*
1	{[Ni(cyclam)]@CB[8]}Cl ₂ 16H ₂ O	РСА, ЭА, ИК, РФА, ЭСП, ESI-MS
2	{Pd(cyclam)]@CB[8]}Cl ₂ 16½H ₂ O	РСА, ЭА, ИК, ESI-MS
3	{транс-[Pd(cyclam)Cl ₂]@CB[8]}Cl ₂ 14H ₂ O	РСА, ИК
4	{чис-[Co(cyclen)(H ₂ O)Cl]@CB[8]}Cl ₂ 20H ₂ O	РСА, ЭА, ИК, ЭПР, ЭСП, ESI-MS
5	{чис-[Ni(cyclen)(H ₂ O) ₂]@CB[8]}Cl ₂ 12H ₂ O	РСА, ЭА, ИК, ESI-MS
6	{транс-[Cu(en) ₂ (H ₂ O) ₂]@CB[8]}Cl ₂ {CB[8]} 42H ₂ O	РСА, ЭА, ИК, РФА, ЭПР, ESI-MS
7	{транс-[Cu(en) ₂ (H ₂ O) ₂]@CB[8]}Cl ₂ 17H ₂ O	РСА, ЭА, ИК, ТГА, ESI-MS, CID
8	{транс-[Ni(en) ₂ (H ₂ O) ₂]@CB[8]}Cl ₂ 23,5H ₂ O	РСА, ЭА, ИК, РФА, ТГА, ¹ H ЯМР, ESI-MS, CID
9	{транс-[Co(en) ₂ Cl ₂]@CB[8]}Cl 17H ₂ O	РСА, ЭА, ИК, РФА, ¹ H ЯМР, ТГА, ЭСП, ESI-MS
10	{чис-[Co(en) ₂ (H ₂ O) ₂] 6CB[8]}Cl ₁ 109,5H ₂ O	РСА, ЭА, ИК
11	{транс-[Ru(en) ₂ Cl ₂]@CB[8]}Cl 27,5H ₂ O	РСА, ЭА, ИК, ТГА, ЭСП, ESI-MS
12	{(pyCN) ₂ @CB[8]} 16H ₂ O	РСА, ЭА, ИК
13	{(bpe) ₂ @CB[8]} 17H ₂ O	РСА, ЭА, ИК, РФА, ¹ H ЯМР, ЭСП, ESI-MS
14	{[Cu(dien)(4,4'-dipy)(H ₂ O) ₂]@CB[8]}(ClO ₄) ₄ 11H ₂ O	РСА, ЭА, ИК, ЭПР, ЭСП, ESI-MS
15	{[Au(dien)Cl]@CB[8]}Cl ₂ 11H ₂ O	РСА, ЭА, ИК, ESI-MS
16	{транс-[Co(tn) ₂ Cl ₂]@CB[8]}Cl 14H ₂ O	РСА, ЭА, ИК, ЦВА, ESI-MS
17	{транс-[Co(tmOH)(tmO)]@CB[8]}Cl ₂ 22H ₂ O	РСА, ЭА, ИК, ЦВА
18	{транс-[Ni(tmOH) ₂]@CB[8]}Cl ₂ 22H ₂ O	РСА, ЭА, ИК, ТГА, ЦВА, ESI-MS
19	транс-[Ni(tmOH) ₂](ClO ₄) ₂	РСА, ЭА, ИК, ЭСП

* Методы, которыми были охарактеризованы полученные вещества. ИК – инфракрасная спектроскопия, РСА – рентгеноструктурный анализ, РФА – рентгенофазовый анализ, ТГА – термогравиметрический анализ, ЦВА – циклическая вольтамперометрия, ЭА – элементный анализ, ЭПР – спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, ЭСП – электронная спектроскопия поглощения, ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса, CID – масс-спектрометрия продуктов разложения, вызванного соударениями), ESI-MS – электроспрэй-масс-спектрометрия Для количества молекул воды в кристаллогидратах указана величина, полученная из данных РСА

По данным РСА в кристаллической структуре 1 внутренняя полость СВ[8] (хозяйина) занята гостем – катионным плоскоквадратным

комплексом Ni(II) с цикламом (рис 1), в котором лиганд принимает характерную *транс*-III (S,S,R,R) конфигурацию. Плоскость NiN₄ гостя

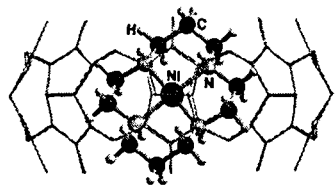
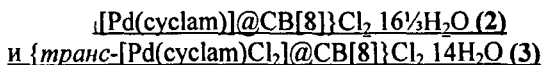


Рис. 1. Строение катиона $\{[Ni(cyclam)]@CB[8]\}^{2+}$ в кристалле соединения 1

наклонена к экваториальной плоскости хозяина под углом $\sim 70^\circ$, что может быть связано с большим размером и конформационной жесткостью хелатного комплекса, так что он стремится разместиться в полости с минимальным стерическим напряжением. Включение не приводит к изменению геометрических параметров гостя, однако сопровождается эллипсоидным искажением

хозяина (максимальная разница расстояний между противоположными метиновыми атомами углерода CB[8] в 1 (Δ_{CH}) составляет 1,12 Å).

По данным ESI MS, включение $[Ni(cyclam)]^{2+}$ в CB[8] наблюдается и в водном растворе. Электронный спектр поглощения водного раствора соединения 1 в целом имеет тот же вид, что и для свободного комплекса никеля. Таким образом, включение в CB[8] незначительно влияет на структуру и электронное строение комплекса Ni



Соединение включения комплекса палладия(II) с цикламом в кукурбит[8]урил (2) получено с выходом 76% по схеме, аналогичной синтезу 1, при взаимодействии $\{cyclam@CB[8]\} \cdot 4HCl \cdot 18H_2O$ и комплекса $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$, взятого в 10-кратном избытке.

Соединение 2 изоструктурно соединению 1 (рис 1). Плоскость

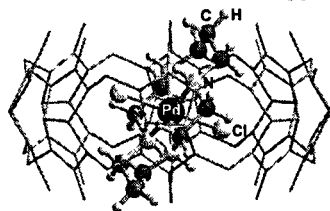


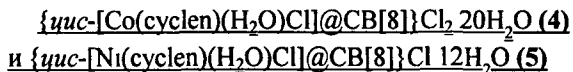
Рис. 2. Строение катиона *транс*- $\{[Pd(cyclam)Cl_2]@CB[8]\}^{2+}$ в кристалле соединения 3

PdN₄ квадратного комплекса $[Pd(cyclam)]^{2+}$ ориентирована внутри CB[8] таким же образом ($\sim 68^\circ$), что и плоскость NiN₄ в соединении 1. Расстояния Pd–N в соединении включения 2 практически не отличаются от расстояний Pd–N в «свободном» комплексе $[Pd(cyclam)](ClO_4)_2$.

ESI-MS спектр водного раствора 2 содержит интенсивный пик, соответствующего иону $\{[Pd(cyclam)] + CB[8]\}^{2+}$.

Это свидетельствует о включении катиона $[Pd(cyclam)]^{2+}$ в CB[8] в водном растворе 2.

Установлено, что комплекс Pd(II) с цикламом в полости CB[8] может быть окислен до Pd(IV) при барботировании NO₂ в раствор соединения **2** в 4M HCl. В результате этого при последующей диффузии метанола в данный раствор выделено устойчивое соединение включения октаэдрического комплекса Pd(IV) *транс*-[Pd(cyclam)Cl₂]²⁺ в кукурбит[8]урил, где аксиальными лигандами являются хлорид-ионы, находящиеся в полости хозяина (рис 2)



При взаимодействии циклена, включенного в CB[8], с избытком аквакомплексов Co(II) и Ni(II) получены соединения включения комплексов Co(III) (**4**) и Ni(II) (**5**) с цикленом (1,4,7,10-тетраазициклододеканом) в CB[8].

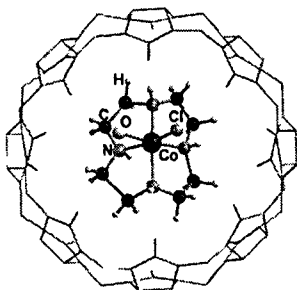


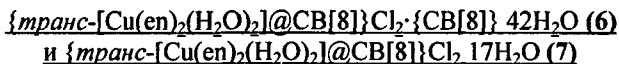
Рис. 3. Строение катиона $\{ \text{цис-}[\text{Co}(\text{cyclen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{@CB[8]} \}^{2+}$ в кристалле **4**

По данным РСА в соединениях (**4**) и (**5**) внутренние координационные сферы металлов состоят из тетраэдрично координированного циклена и терминальных хлорид-иона и аквалиганда, находящихся в *цис*-положении друг относительно друга (рис 3). Комплексы металлов нецентросимметричны и разупорядочены внутри кавитанда по двум позициям.

Данные ESI MS доказывают включение катионов $\text{цис-}[\text{M}(\text{cyclen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{n+}$ в CB[8] ($\text{M} = \text{Co}$, $n = 2$, $\text{M} = \text{Ni}$, $n = 1$) в водных растворах (**4**) и (**5**), соответственно.

Синтез и характеристика соединений включения комплексов *транс*-[M(en)₂X₂]ⁿ⁺ (M = Cu, Ni, X = H₂O; M = Co, Ru, X = Cl) в CB[8]

С помощью прямого метода синтеза по схеме «гость + хозяин», не эффективного для включения в CB[8] крупных комплексов циклама и циклена, могут быть синтезированы соединения включения в CB[8] меньших по размерам ионов *транс*-[M(en)₂X₂]ⁿ⁺ (M = Cu, Ni, X = H₂O, M = Co, Ru, X = Cl)



Соединения включения **6** и **7** получены в виде фиолетовых кристаллов с выходами 96% и 66% при взаимодействии CB[8]

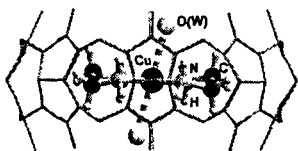


Рис. 4 Строение катиона
 $\{trans-[Cu(en)_2(H_2O)_2]@CB[8]\}^{2+}$ в кристалле **6**

с 6- и 30-кратным мольным избытком $[Cu(en)_2]Cl_2 \cdot 0,5H_2O$, соответственно.

Соединения **6** и **7** имеют аналогичные структуры с заселенностью полости CB[8] гостем 0,5 и 1 В катионе *транс*- $[Cu(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$, включенном в CB[8], Cu(II) имеет координационное окружение 4+2 (расстояния Cu–O 2,55 Å)

(рис 4). Плоскость CuN_4 совпадает экваториальной плоскостью CB[8], а аксиальные аквалиганды находятся в плоскостях порталов хозяина

Нагревание водных растворов **6** и **7** приводит к диссоциации соединений включения на свободные гость и хозяин

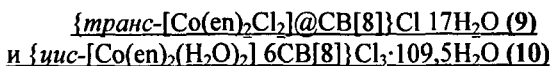
По данным ТГА температура начала разложения соединения включения **7** почти совпадает с $T_{разл}$ чистого CB[8] (360°C) и на 125° выше $T_{разл}$ «свободного» $[Cu(en)_2]Cl_2 \cdot 0,5H_2O$ после потери кристаллизационной воды То есть в полости CB[8] аминный комплекс не теряет амин при нагревании вплоть до температуры пиролиза матрицы хозяина

$\{trans-[Ni(en)_2(H_2O)_2]@CB[8]\}Cl_2 \cdot 23,5H_2O$ (**8**)

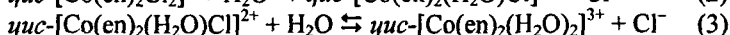
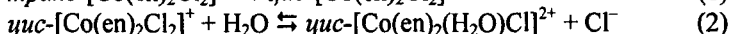
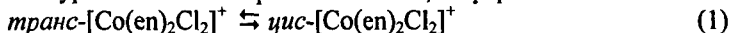
При взаимодействии $[Ni(en)_2Cl_2]$ с CB[8] в водном растворе 8-кратного избытка образуются голубые кристаллы соединения включения **8** с выходом 81% По данным РСА, катионы $\{trans-[M(en)_2(H_2O)_2]@CB[8]\}^{2+}$ (M = Ni в **8**, Cu в **6** и **7**) имеют близкое строение (рис 4) $KЧ(Ni) = 6$, расстояние Ni–O составляет 2,13 Å Плоскость NiN_4 наклонена к экваториальной плоскости CB[8] под углом 16°, так что аксиальные молекулы H_2O находятся в плоскости порталов

Более крупные размеры иона $[Ni(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$ по сравнению $[Cu(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$ приводят к образованию стабильного соединения включения **8**, которое, в отличие от **6** и **7**, образует устойчивый водный раствор, что подтверждается данными ESI MS При обработке раствора **8** 5-кратным избытком 4-цианопиридина (pyCN) последний вытесняет катион $[Ni(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$ из полости CB[8], образуя соединение включения стехиометрии гость – хозяин 2 : 1 $\{(pyCN)_2@CB[8]\} \cdot 16H_2O$ (**12**)

По данным ТГА температура начала разложения соединения **8** близка к $T_{разл}$ чистого CB[8] и выше температуры начала разложения исходного комплекса $[Ni(en)_2Cl_2]$ на 70°



Известно, что *транс*-изомер $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ быстро изомеризуется в *цис*-форму при нагревании в водном растворе, а *цис*-форма подвергается последующим реакциям акватации. Образуется смесь комплексных ионов из уравнений 1-3 с преобладанием *цис*-форм.



Добавление СВ[8] в эту смесь с последующим кипячением приводит к селективному и количественному выделению соединения включения только *транс*-изомера 9

В кристаллической структуре 9 катион $\text{транс-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ расположен в полости СВ[8] так, что плоскость CoN_4 наклонена к экваториальной плоскости хозяина под углом 90° . Аксиальные хлорид-ионы гостя также находятся внутри полости (рис 5)

Включение в СВ[8] стабилизирует $\text{транс-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ по отношению к реакции изомеризации в *цис*-форму, которая легко проходит для

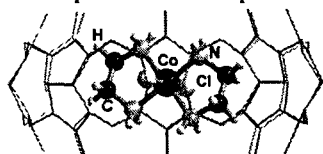


Рис 5. Строение катиона $\{ \text{транс-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2] @ \text{CB}[8] \}^+$ в кристалле 9

свободного комплекса при небольшом нагревании, а для 9 требует кипячения в течение 45 часов в запаянной ампуле. Это приводит к диссоциации соединения включения 9 на свободного гостя и хозяина и дальнейшим процессам изомеризации и акватации высвободившегося $\text{транс-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$. В результате этого

кристаллизуется супрамолекулярный аддукт СВ[8] с *цис*-

$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ (10). Он построен на водородных связях между СО-группами кавитанда, аквалигандами и NH_2 -группами комплекса $\text{Co}(\text{III})$, находящегося в пустотах упаковки молекул СВ[8].



Рис 6. ^1H ЯМР-спектры D_2O растворов (а) $\text{транс-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, (б) 9 (* - NH_2 , ** - CH_2 протоны)

По данным РСА включение в СВ[8] приводит к значительному укорочению длин связей $\text{Co}-\text{Cl}$ и $\text{Co}-\text{N}$ (на $0,03-0,06 \text{ \AA}$) в ионе $\text{транс-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$, что также отражается в гипсохромных сдвигах полос поглощения в электронном спектре комплекса при включении его в СВ[8]. В ^1H ЯМР-спектре

транс-[Co(en)₂Cl₂]⁺ при включении наблюдается существенное смещение сигналов протонов en ($\Delta\delta = -0,87, -0,63$ м.д.) в область сильного поля, что указывает на значительное изменение констант экранирования данных протонов в полости CB[8] (рис. 6)

Данные ТГА свидетельствуют об увеличении температуры начала разложения на 140° при переходе от «свободного» комплекса *транс*-[Co(en)₂Cl₂]Cl к соединению включения 9

{*транс*-[Ru(en)₂Cl₂]@CB[8]}Cl 27,5H₂O (11)

Кипячение CB[8] с 10-кратным мольным избытком *транс*-[Ru(en)₂Cl₂]Cl в 0,1 М HCl приводит к образованию желтых кристаллов соединения включения 11 с 79%-ным выходом.

Соединение Ru(III) 11 изоструктурно соединению Co(III) 9 (рис. 6) Включение не приводит к существенным изменениям геометрических параметров гостя, однако сопровождается эллипсоидным искажением молекулы CB[8] ($\Delta_{\text{СН}} = 1,87$ и $0,89$ Å для двух кристаллографически независимых единиц {*транс*-[Ru(en)₂Cl₂]@CB[8]}⁺ в 11)

Соединение 11 растворимо в воде, и ESI MS-спектры подтверждают наличие ионов {*транс*-[Ru(en)₂Cl₂]@CB[8]}⁺ в водном растворе. При включении *транс*-[Ru(en)₂Cl₂]⁺ в CB[8] наблюдаются заметные сдвиги максимумов полос поглощения и коэффициентов экстинкции в электронном спектре, что доказывает изменение электронного строения гостя

По данным термоанализа температура начала разложения соединения включения 11 выше на 120° T_{разл} комплекса *транс*-[Ru(en)₂Cl₂]Cl.

Реакции гостевого обмена соединений включения металлокомплексов в CB[8]

Синтез и характеристика

{[Cu(dien)(4,4'-dipy)(H₂O)]₂@CB[8]}(ClO₄)₄·11H₂O (14)

Соединение включения 14 стехиометрии гость-хозяин 2:1 получено с выходом 60% путем вытеснения из полости CB[8] иона [Ni(cyclam)]²⁺ в соединении 1 комплексом [Cu(dien)(4,4'-dipy)(H₂O)](ClO₄)₂, взятым в 10-кратном избытке

По данным РСА, атомы Cu вместе с координированными молекулами H₂O и dien находятся вне полости хозяина над его портами (рис. 7), а молекулы 4,4'-dipy расположены внутри CB[8], причем плоскости их π-систем параллельны друг другу. За счет π-π взаимодействий и за счет водородных связей между аквалигандами и атомом азота 4,4'-

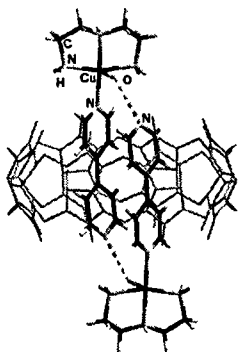


Рис. 7. Строение катиона $\{[Cu(dien)(4,4'-diyu)(H_2O)_2]_2\}^{2+}@CB[8]\}^{2+}$ в кристалле 14

diyu соседнего комплекса в полости СВ[8] образуется димер $[Cu(dien)(4,4'-diyu)(H_2O)_2]_2^{4+}$

Рассчитанное из ЭПР-спектра соединения 14 значение $g_{||} = 2,312$ выше, чем для «свободного» комплекса $[Cu(dien)(4,4'-biyu)(H_2O)](ClO_4)_2$ ($g_{||} = 2,24$), что доказывает удлинение связи $CuOH_2$ при включении.

Аналогичным методом гостевого обмена было получено соединение включения *транс*-1,2-бис(4-пиридил)этилена (bpe) в СВ[8] стехиометрии гость хозяин 2:1 $\{(bpe)_2\}@CB[8]\} 17H_2O$ (13), имеющее похожее с соединением 14 строение

Синтез и характеристика $\{[Au(dien)Cl]@CB[8]\}Cl_2 \cdot 11H_2O$ (15)

Соединение включения 15 синтезировано в виде желтых кристаллов с выходом 67% при медленной диффузии метанола в 0,01 М HCl раствор, содержащий СВ[8] и $[Au(dien)Cl]Cl_2$, взятый в 3-кратном мольном избытке. Небольшие размеры и отсутствие центра инверсии в квадратном комплексе $[Au(dien)Cl]^+$ приводят к тому, что, во-первых, плоскость комплекса совпадает с экваториальной плоскостью хозяина, а во-вторых, гость разупорядочен внутри СВ[8] по двум позициям (Рис 8). Несмотря на отсутствие стерических напряжений, при включении $[Au(dien)Cl]^+$ происходит существенное укорочение расстояний Au–Cl (на 0,07 Å) и Au–NH₂ (на 0,03 Å), тогда как Au–NH удлиняется на 0,02 Å.

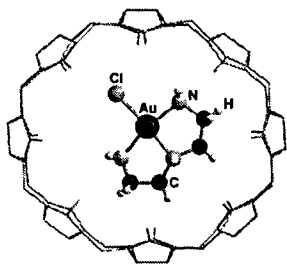


Рис. 8. Строение катиона $[Au(dien)Cl]@CB[8]\}^{2+}$ в кристалле 14

Доказательством того, что катион $[Au(dien)Cl]^+$ остается включенным в СВ[8] в водном растворе, служит ESI MS-спектр соединения 15.

Синтез и характеристика $\{trans-[Co(tn)_2Cl_2]@CB[8]\}Cl \cdot 14H_2O$ (16)

Комплекс *транс*- $[Co(tn)_2Cl_2]^+$ (tn – 1,3-диаминопропан) в водных растворах при $T_{комн}$ претерпевает чрезвычайно быструю (по сравнению

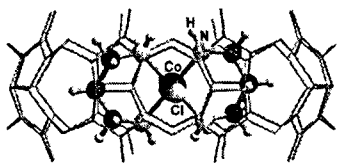


Рис. 9. Строение катиона $\{trans-[Co(tn)_2Cl_2]@CB[8]\}^+$ в кристалле 16

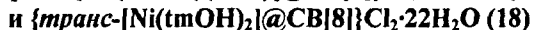
с ионом $trans-[Co(en)_2Cl_2]^+$ акватацию. Однако катион $trans-[Co(tn)_2Cl_2]^+$ не изомеризуется в *цис*-форму.

Смешивание в твердой фазе СВ[8] и 10-кратного избытка $trans-[Co(tn)_2Cl_2]Cl$, добавление воды и осторожное нагревание смеси до кипения приводит к образованию красного раствора, из которого при охлаждении выпадают зеленые кристаллы 16 с выходом 67%. Таким образом, включение в полость СВ[8] предотвращает акватацию иона $trans-[Co(tn)_2Cl_2]^+$.

По данным РСА ион $trans-[Co(tn)_2Cl_2]^+$ находится в полости СВ[8]. Плоскость CoN_4 практически перпендикулярна экваториальной плоскости хозяина (как и в соединении 9), так что аксиальные хлоридные лиганды также расположены внутри СВ[8] (рис 9).

ESI MS-спектр свежеприготовленного водного раствора 16 свидетельствует о сохранении соединения включения в растворе.

Синтез и характеристика



Взаимодействие СВ[8] с раствором $trans-[Co(tmO)_2]Cl$ (10-кратный избыток комплекса) в 0,1 М НСl при небольшом нагревании приводит к образованию темно-бордовых кристаллов 17 с выходом 88% ($tmOH$ – 1,3-диамино-2-пропанол).

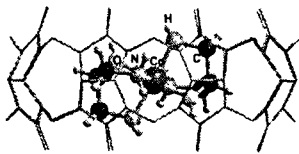


Рис. 10. Строение катиона $\{trans-[Co(tmOH)(tmO)]@CB[8]\}^{2+}$ в кристалле 17

По данным РСА, атом Со находится в искаженном октаэдрическом окружении двух трехдентатно координированных лигандов $tmOH$ и tmO (рис 10). Включение приводит к небольшим изменениям в геометрии гостя: связи $Co-N$ укорачиваются, а $Co-O$ – удлиняются на 0,04 Å. Молекула СВ[8] претерпевает небольшое

эллипсоидное искажение $\Delta_{CH} = 0,93 \text{ \AA}$

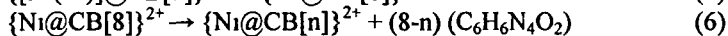
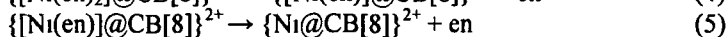
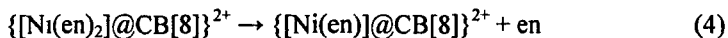
Соединение включения 18 получено с выходом 93% при взаимодействии $NiCl_2$, $tmOH$ и СВ[8] в мольном соотношении 10:20:1, соответственно. Оно изотипно соединению 17. Атом Ni находится в окружении двух трехдентатно координированных молекул $tmOH$, так что ион

транс-[Ni(tmOH)₂]²⁺ ориентирован в полости CB[8] аналогично *транс*-[Co(tmOH)(tmO)]²⁺ (рис 10) Включение *транс*-[Ni(tmOH)₂]²⁺ в CB[8] приводит к сильному эллипсоидному искажению хозяина Δ_{СН} = 2,58 Å

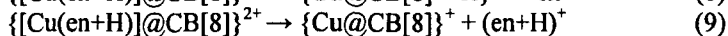
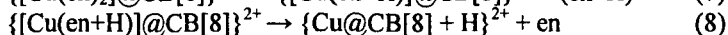
ESI MS-спектры свидетельствуют о том, что катионы *транс*-{[Ni(tmOH)₂]@CB[8]}²⁺ сохраняются в водном растворе 18 Т_{разл} соединения включения 18 выше Т_{разл} *транс*-[Ni(tmOH)₂]Cl₂ на 100°

Исследование реакций фрагментации в газовой фазе «свободных» и включенных в CB[8] ионов [M(en)₂]²⁺ (M = Cu, Ni)

Совместно с доктором К Висентом (Университет г Кастильон, Испания) изучены пути мономолекулярной фрагментации «свободных» и включенных в CB[8] катионов [M(en)₂]²⁺ (M = Cu, Ni) в газовой фазе с помощью ESI MS в условиях CID (диссоциации, вызванной соударениями) Отобранные в масс-спектрометре ионы {[M(en)₂]@CB[8]}²⁺ (M = Cu, Ni), образующиеся в результате электрораспыления водных растворов 7 и 8, соответственно, далее направлялись в CID-ячейку, заполненную Ag В случае соединения Ni при E = 20 эВ наблюдается отщепление одной и двух молекул en от гостя в {[M(en)₂]@CB[8]}²⁺ (ур. 4-5) При E = 40 эВ фрагментация становится принципиально иной. наблюдается отщепление от молекулы хозяина от 1 до 3 мономерных звеньев с образованием ионов состава {Ni + CB[n]}²⁺ (n = 5-7) (ур 6)



В случае {[Cu(en)₂]@CB[8]}²⁺ фрагментация гостя сопровождается восстановлением Cu²⁺ до Cu⁺ (ур 7-9), однако CB[8] не разлагается



Свободные катионы [M(en)₂]²⁺ (M = Cu, Ni), в отличие от включенных в CB[8], распадаются по совершенно иным маршрутам, включающим внутрикомплексные процессы переноса протона и электрона

Электрохимические исследования соединений 16-18

Совместно с к.х.н. Н Ф. Захарчук (ИНХ СО РАН) методом ЦВА в твердой фазе было исследовано электрохимическое поведение свободных и включенных в CB[8] комплексов Co(III) и Ni(II) с tmOH и tn (16-18) В отличие от свободных комплексов для включенных

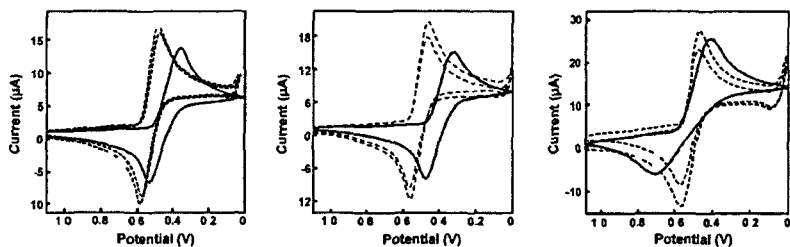


Рис. 11 ЦВА-граммы соединений включения 16-18 (сплошные линии, 2й и 6й циклы) и «свободных» комплексов *транс*-[Co(tn)₂Cl₂]Cl, *транс*-[Co(tmO)₂]Cl и *транс*-[Ni(tmOH)₂]Cl₂ (пунктирные линии, 1й и 2й циклы)

в СВ[8] во всех случаях наблюдались полностью обратимые кривые, не меняющиеся от цикла к циклу, что свидетельствует о стабилизации гостей в полости кавитанда по отношению к электрохимической деградации (рис 11) Также обнаружено снижение токов в связи с закономерным уменьшением эффективных коэффициентов диффузии при включении комплексов в СВ[8] Для комплексов Co(III) при включении обнаружено значительное катодное смещение потенциала полу волны, что свидетельствует о стабилизации в СВ[8] окисленной формы комплексов, в то время как для соединения включения Ni(II) сдвиг $E_{1/2}$ положительный, то есть более стабильно соединение включения восстановленной формы

ВЫВОДЫ

1 Развита подходы к синтезу соединений включения комплексов металлов в кукурбит[8]урил а) взаимодействие гостя с хозяином, б) взаимодействие полидентатного лиганда, включенного в СВ[8], с комплексом металла с монодентатными лигандами, в) вытеснение металлокомплексом другого гостя из полости кавитанда Получено 15 новых соединений включения комплексов металлов с циклическими и ациклическими алифатическими полиаминами в кукурбит[8]урил, строение этих соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа

2 Показано, что комплекс *транс*-[Co(en)₂Cl₂]⁺ селективно включается в СВ[8] из смеси *цис*- и *транс*-изомеров Включение приводит к изменению геометрических, спектральных характеристик гостя и к его стабилизации по отношению к термолизу, изомеризации в *цис*-форму и акватации Включение комплекса *транс*-[Co(tn)₂Cl₂]⁺ в СВ[8] стаби-

лизирует комплекс-гость по отношению к реакциям акватации, характерным для «свободного» $\text{trans-[Co(en)}_2\text{Cl}_2\text{)]}^+$ в водном растворе

3 Обнаружено, что комплекс палладия(II) $[\text{Pd}(\text{cyclam})]^{2+}$ может быть окислен в полости СВ[8] с образованием соединения включения комплекса палладия(IV) $\{\text{trans-[Pd}(\text{cyclam})\text{Cl}_2\text{)]@CB[8]\}^{2+}$

4 Методом ESI MS установлено, что включение $[\text{M}(\text{en})_2]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$) в СВ[8] приводит к существенному изменению путей фрагментации комплексных ионов в газовой фазе в условиях CID. Впервые наблюдалось отщепление от молекулы кукурбит[8]урилла от 1 до 3 мономерных звеньев в ионе $\{\text{Ni} + \text{CB}[8]\}^{2+}$ с образованием ионов $\{\text{Ni} + \text{CB}[n]\}^{2+}$ ($n = 5-7$) в газовой фазе

5 Обнаружена значительная термическая стабилизация комплексов металлов при включении в СВ[8]. Показано, что температуры начала разложения соединений включения СВ[8] совпадают с температурой начала разложения молекулярного контейнера

6 Впервые для изучения электрохимических свойств соединений включения была использована циклическая вольтамперометрия в твердой фазе. Экспериментально доказано, что включение комплексов металлов в СВ[8] приводит к изменению их окислительно-восстановительных свойств. Показано, что окислительно-восстановительное превращение гостя полностью обратимо, в отличие от «свободного» комплекса, и протекает внутри полости кавитанда

Основные публикации по теме диссертации:

1. Митькина Т В, Наумов Д Ю, Герасько О А, Долгушин Ф М, Висент К, Юсар Р, Соколов М Н, Федин В П Включение комплексов никеля(II) и меди(II) с алифатическими полиаминами в кукурбит[8]урил. // Изв Акад Наук, Сер Хим – 2004 – №11 – С. 2414–2419.

2 Митькина Т В, Наумов Д Ю, Куратьева Н В, Герасько О А, Федин В П Синтез и реакции «гостевого обмена» соединений включения комплексов никеля(II) и меди(II) в кукурбит[8]урил // Изв Акад Наук, Сер Хим – 2006 – №1 – С 25–34

3 Mitkina T V, Sokolov M N, Naumov D Y, Kuratieva N V, Gerasko O A, Fedin V P Jørgensen complex within a molecular container selective encapsulation of $\text{trans-[Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2\text{)]}^+$ into cucurbit[8]uril and influence of inclusion on guest's properties // Inorg Chem – 2006 – Vol 45 – №17 – p 6950–6955

4 *Mitkina T, Fedin V, Llusar R, Sorribes I, Vicent C* Distinctive unimolecular gas-phase reactivity of $[M(en)_2]^{2+}$ (M = Ni, Cu) dications and their inclusion complexes with the macrocyclic cavitand cucurbit[8]uril. // J. Am. Soc. Mass. Spectr. – 2007. – Vol. 18 – №10. – p 1863–1872

5. *Mitkina T V, Zakharchuk N F, Naumov D Y, Gerasko O A, Fenske D, Fedin V P* Syntheses, structures and electrochemical properties of inclusion compounds of cucurbit[8]uril with cobalt(III) and nickel(II) complexes // Inorg Chem – 2008 – Vol 47 – p 6748–6755

6. *Mitkina T, Fedin V* Transition metal complexes within the cavity of cucurbit[8]uril synthesis and unusual properties // Abstracts of the XVth Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz, Poland, 2006, P 63.

Изд лиц ИД № 04060 от 20 02 2001

Подписано к печати и в свет 06 08 2008

Формат 60×84/16 Бумага № 1 Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная Печ л 1,1 Уч -изд л 1,0 Тираж 120 Заказ № 96
Учреждение Российской Академии наук Институт неорганической химии
им А В Николаева Сибирского Отделения РАН