

## Template Synthesis of Binuclear Macrocyclic Ni<sup>II</sup> Complex on the Basis of Triethylenetetramine and Isophthalaldehyde

Konstantin L. Tokarev,<sup>a</sup> Mikhail A. Kiskin,<sup>a@</sup> Aleksey A. Sidorov,<sup>a</sup>  
Grygory G. Aleksandrov,<sup>a</sup> Lubov' I. Ochertyanova,<sup>a</sup> Artem S. Bogomyakov,<sup>b</sup>  
Vladimir M. Novotortsev,<sup>a</sup> and Igor L. Eremenko<sup>a</sup>

<sup>a</sup>N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

<sup>b</sup>International Tomography Centre of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia

@Corresponding author E-mail: mkiskin@igic.ras.ru

*The reaction of nickel pivalate  $Ni_9(OH)_6(Piv)_{12}(HPiv)_4$  (Piv is anion of pivalic acid) and triethylenetetraamine ( $L^1$ ) ( $Ni : L^1 = 1 : 1$ ) in MeCN with following addition of isophthalaldehyde ( $L^2$ ,  $L^1 : L^2 = 1 : 1$ ) results in the formation of  $Ni_2L^3(Piv)_4$  (**I**), containing new macrocyclic ligand  $L^3$  formed as a result of [2+2] condensation of  $L^1$  with  $L^2$ . The new compound was characterized by single crystal X-ray diffraction and magnetic measurements.*

**Keywords:** Nickel(II) binuclear complex, amine ligand, Schiff-base macrocycle, X-ray study, magnetic measurements.

## Темплатный синтез биядерного макроциклического комплекса Ni<sup>II</sup> на основе триэтилентетрамина и изофталалевого альдегида

К. Л. Токарев,<sup>a</sup> М. А. Кискин,<sup>a@</sup> А. А. Сидоров,<sup>a</sup> Г. Г. Александров,<sup>a</sup>  
Л. И. Очертянова,<sup>a</sup> А. С. Богомяков,<sup>b</sup> В. М. Новоторцев,<sup>a</sup> И. Л. Еременко<sup>a</sup>

<sup>a</sup>ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, 119991 Москва, Российская Федерация

<sup>b</sup>ФГБУН Международный Томографический центр Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Российская Федерация

@E-mail: mkiskin@igic.ras.ru

*Взаимодействием пивалата никеля  $Ni_9(OH)_6(Piv)_{12}(HPiv)_4$  (Piv – анион пивалиновой кислоты) с триэтилентетрамином ( $L^1$ ) ( $Ni : L^1 = 1 : 1$ ) в MeCN и последующим добавлением изофталалевого альдегида ( $L^2$ ,  $L^1 : L^2 = 1 : 1$ ) получено соединение  $Ni_2L^3(Piv)_4$  (**I**), в котором образующийся макроциклический лиганд  $L^3$  является продуктом [2+2] конденсации  $L^1$  и  $L^2$ . Синтезированное соединение охарактеризовано методом рентгеноструктурного анализа и магнитными измерениями.*

**Ключевые слова:** Биядерный комплекс никеля(II), полиаминные лиганды, макроциклические лиганды, рентгеноструктурный анализ, магнитные свойства.

Темплатный синтез макроциклических молекул на металлоцентрах хорошо известен для 4f элементов,<sup>[1,2]</sup> тем не менее, химическая сборка подобных объектов может быть выполнена с использованием ионов d металлов.<sup>[3-6]</sup> При этом одной из проблем процессов такого типа является весьма невысокая растворимость конечных продуктов реакций, а также образование большого количества различных побочных соединений. Кроме того, активация алкилполиаминов как строительных блоков для получения макроциклических систем в реакциях конденсации с диальдегидами (например, с

изофталевым альдегидом) в присутствии ионов металлов далеко не всегда протекает гладко и более характерна для ароматических аминов.<sup>[7,8]</sup>

Ранее мы показали, что использование полимерного пивалата кобальта  $[Co(Piv)_2]_n$  в качестве растворимого источника ионов металла позволяет проводить конденсацию триэтилентетрамина ( $L^1$ ) и изофталалевого альдегида ( $L^2$ ) с образованием соединения  $Co_2L^3(Piv)_4$ , в котором  $L^3$  представляет собой 30-членный макроциклический лиганд, являющийся продуктом [2+2] конденсации  $L^1$  и  $L^2$ .<sup>[9]</sup>

Было продемонстрировано, что реакция поэтапно протекает через промежуточное образование координационного полимера  $[\text{Co}_2\text{L}^1(\eta^2\text{-Piv})_2(\mu\text{-Piv})_2]_n$ , биядерного комплекса  $\text{Co}_2\text{L}^1_2(\text{Piv})_4$  и заканчивается формированием конечного комплекса  $\text{Co}_2\text{L}^3(\text{Piv})_4$ , содержащим 30-членный макроциклический лиганд.

В отличие от производных кобальта(II), аналогичные соединения никеля содержат на один электрон больше, хотя при этом высокоспиновое состояние иона Ni<sup>II</sup> понижается ( $S = 1$ ) по сравнению с ионом Co<sup>II</sup> ( $S = 3/2$ ). Следует также отметить склонность карбоксилатных комплексов никеля(II) к октаэдрическому лигандному окружению (кроме биядерных тетрамоستيковых комплексов  $\text{LNi}(\text{OOCR})_4\text{NiL}$ , в которых формальное координационное число иона Ni<sup>II</sup> равно 5).<sup>[10,11]</sup> Эти особенности позволяют рассчитывать на различия в химическом поведении карбоксилатов никеля в процессах комплексообразования с алкилполиаминами и их дальнейшей конденсации. С другой стороны, ранее мы показали возможность использования пивалатов никеля для реакций [1+2]- и [2+3]-конденсации пиррол-2,5-дикарбальдегида с 2-аминодифениламином и с 1,2-диаминобензолом, соответственно.<sup>[12-14]</sup> В данной работе мы приводим результаты исследований по химической сборке макроциклического лиганда из триэтилентетрамина (L<sup>1</sup>) и изофталевого альдегида (L<sup>2</sup>) с участием ионов Ni<sup>II</sup>, генерируемых из известного полиядерного комплекса  $\text{Ni}_9(\text{OH})_6(\text{Piv})_{12}(\text{HPiv})_4$ .<sup>[15]</sup>

## Экспериментальная часть

Синтез комплексов проводили с использованием свежеперегнанных растворителей. Исходный комплекс  $\text{Ni}_9(\text{OH})_6(\text{Piv})_{12}(\text{HPiv})_4$  получали по известной методике.<sup>[15]</sup> Для синтеза новых соединений использовали коммерческие триэтилентетрамин и изофталевый альдегид («Fluka»). ИК-спектры комплексов регистрировали на приборе «Specord M-80» в таблетках KBr. Элементный анализ полученных соединений выполнен на автоматическом C, H, N, S-анализаторе «Carlo Erba». Магнитные свойства соединения **I** выполнены на SQUID-магнетометре MPMSXL ("Quantum Design") в интервале температур 2-300 К и магнитном поле  $H = 5$  кЭ. Парамагнитные составляющие магнитной восприимчивости  $\chi$  определены с учетом диамагнитного вклада, оцененного из констант Паскаля.

**Ni<sub>2</sub>L<sup>3</sup>(Piv)<sub>4</sub>(I). Метод А.** К горячему раствору соединения  $\text{Ni}_9(\text{OH})_6(\text{Piv})_{12}(\text{HPiv})_4$  (0.912 г, 0.405 ммоль) в 20 мл MeCN добавили небольшими порциями раствор триэтилентетрамина (0.532 г, 3.64 ммоль) в 5 мл MeCN. Полученный синий раствор грели при 80 °С в течение 30 мин. Раствор охлаждали до комнатной температуры и выдерживали несколько часов. Затем раствор отфильтровывали и концентрировали до объема ~2 мл. Выпавшие голубые кристаллы отделяли от маточного раствора, промывали холодным MeCN и сушили на воздухе. Навеску полученного таким образом соединения в количестве 0.3 г в расчете на предположительный состав  $\text{Ni}_2(\text{L}^1)_2(\text{Piv})_4$  (найденно, %: С 47.15; Н 8.85; N 13.81; рассчитано для  $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{O}_8\text{Ni}_2$ : С 47.20; Н 8.91; N 13.76 %) растворяли в горячем MeCN. К полученному синему раствору добавили навеску изофталевого альдегида (0.1 г, 0.746 ммоль) и выдерживали 30 минут при 80 °С до образования светло-зеленой окраски. Образовавшийся раствор выдерживали 48 часов при комнатной температуре. Выпавшие при этом голубые кристаллы комплекса **I**, пригодные для РСА, промыли холодным MeCN и сушили на воздухе. ИК

$\nu$  см<sup>-1</sup>: 3419 сл, 3260 сл, 3156 сл, 3075 сл, 2958 ср, 2922 ср, 2864 ср, 1700 сл, 1643 с, 1586 с, 1570 с, 1533 с, 1482 ср, 1431 ср, 1401 ср, 1353 ср, 1304 сл, 1224 ср, 1176 сл, 1125 сл, 1018 ср, 974 ср, 897 ср, 879 сл, 807 сл, 792 ср, 690 сл, 605 сл.

**Метод Б.** К раствору соединения  $\text{Ni}_9(\text{OH})_6(\text{Piv})_{12}(\text{HPiv})_4$  (1.03 г, 0.457 ммоль) в 40 мл хлороформа добавляли раствор триэтилентетрамина в 5 мл MeCN (0.60 г, 4.0 ммоль). К полученному синему раствору прибавляли навеску изофталевого альдегида (0.55 г, 4.0 ммоль), нагревали до 60 °С и выдерживали в течение 30 мин. Полученный темно-зеленый раствор концентрировали до объема 10 мл, прибавляли 5 мл гексана и концентрировали до выпадения светло-зеленого мелкокристаллического осадка. Осадок отфильтровывали, промыли хлороформом и высушили на воздухе. Выход комплекса **I** составил 1.2 г (29%). Найденно, %: С 56.97; Н 7.25; N 10.92. Рассчитано для  $\text{C}_{48}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{O}_8\text{Ni}_2$ : С 57.05; Н 7.58; N 11.09 %. ИК-спектр, полученного мелкокристаллического вещества, полностью совпадает со спектром монокристаллов, полученных по методу А.

Рентгеноструктурное исследование комплекса **I** выполнено на дифрактометре Bruker Apex II оборудованном CCD-детектором ( $T = 296$  К,  $\text{MoK}_\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å, графитовый монохроматор).<sup>[16]</sup> Введена полуэмпирическая поправка на поглощение.<sup>[17]</sup> Структура расшифрованы прямыми методами. Атомы водорода органических лигандов при атомах углерода и азота генерированы геометрически и уточнены в модели «наездника». Расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXS-97 и SHELXL-97.<sup>[18]</sup> Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры соединения **I**:  $\text{C}_{48}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{Ni}_2\text{O}_8$ ,  $M_w = 1010.59$  г/моль, кристаллы голубые призматической формы,  $0.10 \times 0.05 \times 0.06$  мм, пространственная группа  $P-1$ ,  $a = 10.060(5)$  Å,  $b = 10.259(5)$  Å,  $c = 13.790(7)$  Å,  $\alpha = 70.538(7)^\circ$ ,  $\beta = 83.447(9)^\circ$ ,  $\gamma = 75.828(7)^\circ$ ,  $V = 1300.2(11)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1.291$  г·см<sup>-3</sup>,  $\mu = 7.81$  см<sup>-1</sup>,  $2.09 \leq \theta \leq 29.42^\circ$ , 7734 измеренных рефлексов, 2825 рефлексов с  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0475$ ,  $\text{Goof} = 0.862$ ,  $R_I (I > 2\sigma(I)) = 0.0611$ ,  $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0888$ ,  $R_I$  (все данные) = 0.1638,  $wR_2$  (все данные) = 0.1132,  $T_{\text{min/max}} = 0.9260/0.9620$ . Структурные параметры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 869529, [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

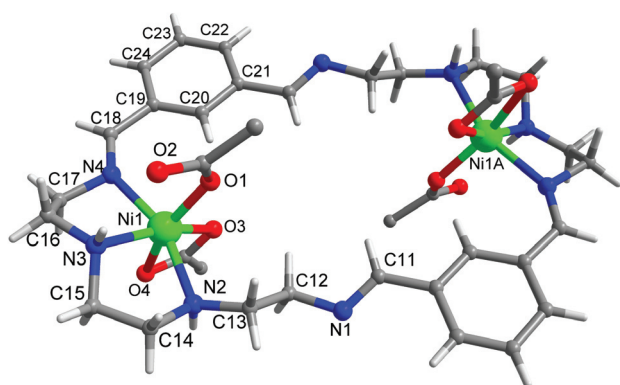
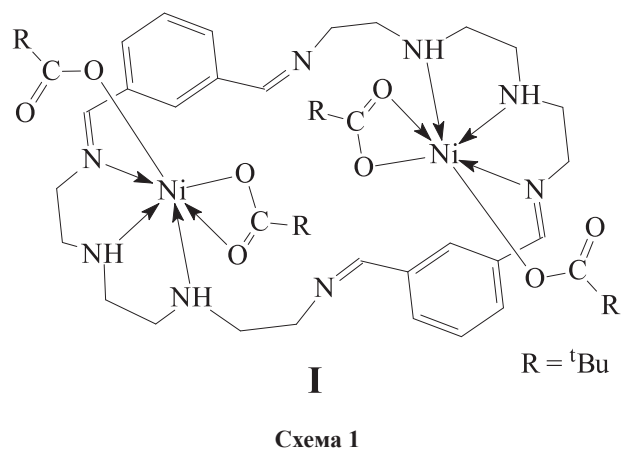
## Результаты и их обсуждение

Нами обнаружено, что реакция  $\text{Ni}_9(\text{OH})_6(\text{Piv})_{12}(\text{HPiv})_4$  и триэтилентетрамина (L<sup>1</sup>) в соотношении Ni : L<sup>1</sup> = 1 : 1 в растворе MeCN приводит к образованию голубого мелкокристаллического аддукта формального состава  $\text{Ni}_2\text{L}^1_2(\text{Piv})_4$  (по данным химического анализа). Использование различных методов кристаллизации (перекристаллизация из различных растворителей, медленное смешение растворов исходных реагентов) не привели к выделению продукта реакции в виде монокристаллов, что затрудняет полную характеристику его состава и строения.

Однако дальнейшее действие изофталевого альдегида (L<sup>2</sup>) на выделенное промежуточное соединение в соотношении Ni : L<sup>2</sup> = 1 : 1 (в расчете на предположительный состав аддукта  $\text{Ni}_2(\text{L}^1)_2(\text{Piv})_4$ ) в растворе MeCN при 80°C приводит к образованию комплекса  $\text{Ni}_2\text{L}^3(\text{Piv})_4$  (**I**), выделенного в виде голубых призматических кристаллов.

По данным РСА оказалось, что молекулярное строение комплекса **I** (Схема 1) аналогично вышеупомянутому кобальтсодержащему аналогу,  $\text{Co}_2\text{L}^3(\text{Piv})_4$ .<sup>[9]</sup> В никелевом комплексе **I**, так же как и в

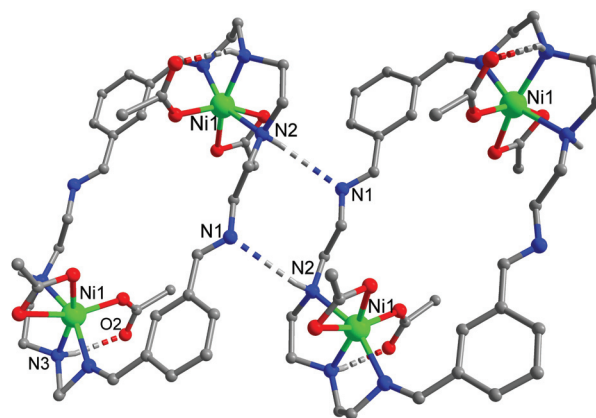
$\text{Co}_2\text{L}^3(\text{Piv})_4$  имеется центросимметричный 30-членный цикл, в состав которого входят восемь атомов N (Рисунок 1). Короткие расстояния между атомами N и C (N1-C11 1.257(5) Å, N4-C18 1.271(6) Å) указывают на наличие двойной связи. Каждый ион никеля координирует три атома N макроциклической молекулы  $\text{L}^3$  (Ni-N 2.042(4), 2.166(4), 2.167(4) Å). Таким образом, только шесть из восьми атомов N макроцикла  $\text{L}^3$  связаны с ионами металла. Ион  $\text{Ni}^{\text{II}}$  достраивает свое окружение до искаженного октаэдра координацией трех атомов O монодентатно и хелатно связанных карбоксилатных групп (Ni-O 1.984(4), 2.060(4), 2.249(4) Å) (Рисунок 1).



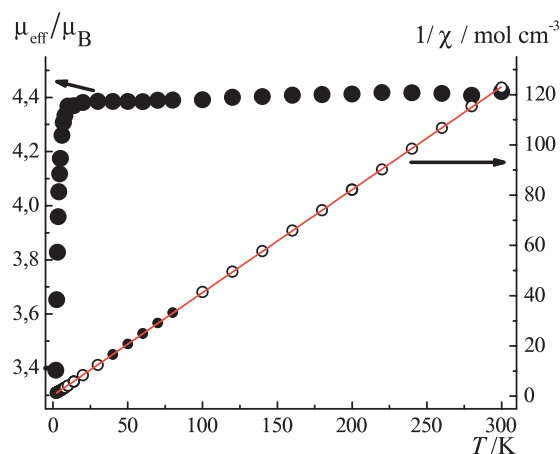
**Рисунок 1.** Строение комплекса **I** (метильные группы *tert*-бутильных заместителей карбоксилатных групп не показаны).

Между протоном координированной аминогруппы и атомом O монодентатно связанной карбоксилатной группы наблюдается образование водородной связи (N3...O2 2.85 Å, H...O2 2.06 Å, угол N3-H-O2 143.9°) (Рисунок 2). Анализ упаковки молекул комплекса **I** в кристалле показал, что каждая макроциклическая молекула связана с двумя соседними парами водородных связей между протонами координированных аминогрупп и атомами N имино групп, несвязанных с ионами  $\text{Ni}^{\text{II}}$  (N2...N1 3.44 Å, H...N1 2.69 Å, угол N2-H-N1 140.3°). Такое связывание приводит к формированию супрамолекулярной цепочки, состоящей из никельсодержащих макроциклов (Рисунок 2).

Магнитное поведение комплекса **I** достаточно специфично. В температурном интервале 300-20 К величина  $\mu_{\text{eff}}$  практически не изменяется: при 300 К значение



**Рисунок 2.** Фрагмент супрамолекулярной цепи никельсодержащих макроциклов **I** в кристалле (метильные группы *tert*-бутильных заместителей и атомы водорода не показаны).



**Рисунок 3.** Магнитные свойства комплекса **I**: температурные зависимости  $\mu_{\text{eff}}$  (●); зависимость  $1/\chi$  от температуры (○) и расчетные данные (линия).

$\mu_{\text{eff}}$  составляет 4.41  $\mu_{\text{B}}$ , при 20 К – 4.38  $\mu_{\text{B}}$  (Рисунок 3). Наблюдаемое значение эффективного магнитного момента несколько выше расчетного значения для двух невзаимодействующих центров со спином  $S = 1$  (4.00  $\mu_{\text{B}}$ ).<sup>[19]</sup> Резкое уменьшение величины  $\mu_{\text{eff}}$  ниже 20 К указывает на наличие слабых спин-спиновых межмолекулярных обменных взаимодействий антиферромагнитного типа либо может быть результатом расщепления спиновых уровней иона  $\text{Ni}^{\text{II}}$  в нулевом поле (РНП). Зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры  $\chi^{-1}(T)$  для **I** подчиняются закону Кюри-Вейса  $\chi = C/(T-\theta)$  (Рисунок 3), при аппроксимации были получены значения постоянной  $C = 2.442 \text{ см}^3\cdot\text{К/моль}$  (1.221  $\text{см}^3\cdot\text{К/моль}$  на один ион  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ) и константы  $\theta = -0.67 \text{ К}$ . Значение  $C = 1.221 \text{ см}^3\cdot\text{К/моль}$  выше теоретического чисто спинового значения ( $C = 1.000$  для  $S = 1$  и  $g = 2$ ), что может быть связано с более высоким значением  $g$ -фактора. Анализ данных позволяет предположить, что значение  $g$ -фактора соответствует 2.21.

## Заключение

В результате исследования разработана методика темплатной сборки 30-членного макроциклического

лиганда (продукт [2+2] конденсации триэтилентетрамина и изофталевого альдегида) на карбоксилатном комплексе никеля(II). Характер формирования макроциклического лиганда в процессе реакции конденсации соответствующих органических фрагментов не зависит от выбора металлоцентра (Co<sup>II</sup> или Ni<sup>II</sup>), инициирующего реакцию.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа поддержки ведущих научных школ – грант НШ-2357.2012.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363), Российской академии наук и Сибирского отделения Российской академии наук.

## Список литературы

### References

1. Alexander V. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 273-342 and refs. therein.
2. Fenton D.E., Vigato P.A. *Chem. Soc. Rev.* **1988**, *17*, 69-90.
3. Gerbeleu N.V., Arion V.B., Burgess J. *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds*. Weinheim: Wiley-VCH, **1994**. 565 p. and refs. therein.
4. Meyerstein D. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 141-147.
5. *Macrocyclic Chemistry: Current Trends and Future Perspectives* (Gloe K., Ed.). Dordrecht: Springer, **2005**. 450 p.
6. *Progress in Macrocyclic Chemistry* (Izatt R.M., Christensen J.J., Eds.). New York: John Wiley & Sons, **1979**. 276 p.
7. Vigato P.A., Tamburini S. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1871-1995.
8. March J., *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. Fourth edition. New York: John Wiley & Sons, **1992**. 1512 p.
9. Tokarev K., Kiskin M., Sidorov A., Aleksandrov G., Bogomyakov A., Novotortsev V., Eremanko I. *Polyhedron* **2009**, *28*, 2010-2016.
10. Eremanko I.L., Nefedov S.E., Sidorov A.A., Golubnichaya M.A., Danilov P.V., Ikorskii V.N., Shvedenkov Y.G., Novotortsev V.M., Moiseev I.I. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3764-3773.
11. Morooka M., Ohba S., Nakashima M., Tokii T., Muto Y., Kato M., Steward O.W. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1992**, *48*, 1888-1894.
12. Ustynyuk Yu.A., Borisova N.E., Nosova V.M., Reshetova M.D., Talismanov S.S., Nefedov S.E., Aleksandrov G.G., Eremanko I.L., Moiseev I.I. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2002**, *51*, 488-498.
13. Chernyadyev A.Yu., Ustynyuk Yu.A., Aleksandrov G.G., Sidorov A.A., Novotortsev V.M., Ikorskii V.N., Nefedov S.E., Eremanko I.L., Moiseev I.I. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2002**, *51*, 1575-1580.
14. Chernyadyev A.Yu., Ustynyuk Yu.A., Yazev O.V., Kataev E.A., Reshetova M.D., Sidorov A.A., Aleksandrov G.G., Ikorskii V.N., Novotortsev V.M., Nefedov S.E., Eremanko I.L. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2001**, *50*, 2445-2450.
15. Eremanko I.L., Golubnichaya M.A., Nefedov S.E., Sidorov A.A., Golovaneva I.F., Burkov V.I., Ellert O.G., Novotortsev V.M., Eremanko L.T., Sousa A., Bermejo M.R. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **1999**, *47*, 704-718.
16. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software, Version 5.0. Madison: Bruker AXS Inc., WI, **1997**.
17. Sheldrick G.M. SADABS, Program for Scanning and Correction of Area Detector Data. Göttingen: Göttingen University, **2004**.
18. Sheldrick G.M. *Acta Cryst.* **2008**, *64*, 112-122.
19. Rakitin Yu.V., Kalinnikov V.T. *Sovremennaya Magnetokhimiya [Modern Magnetochemistry]*. St. Petersburg: Nauka, **1994**. p. 272 (in Russ.).

Received 01.03.2012

Accepted 22.03.2012