

*Е.А. Майничева,

**О.А. Герасько,

*В.П. Федин

*Новосибирский

государственный университет

**Институт неорганической

химии им. А.В. Николаева СО РАН

ПОЛИЯДЕРНЫЕ АКВАКОМПЛЕКСЫ ГАЛЛИЯ(III) И ИНДИЯ(III) – СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АДДУКТЫ С ОРГАНИЧЕСКИМ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМ КАВИТАНДОМ КУКУРБИТ[6]УРИЛОМ

УДК 546.681+546.682+541.49+548.73

Полиядерные аквакомплексы галлия и индия выделены в виде супрамолекулярных аддуктов с кукурбит[6]урилом (CB[6], $C_{36}H_{36}N_{24}O_{12}$), образованных за счет системы водородных связей между атомами кислорода карбонильных групп порталов CB[6] и аквалигандами поликатионов.

В водных растворах при $pH < 2$ Ga^{3+} и In^{3+} присутствует в виде гидратированных гексааквакатионов. Увеличение pH приводит к отрыву H^+ от координированных молекул воды катиона $[M(H_2O)_6]^{3+}$ и полимеризации акваионов через мостиковые гидроксо-лиганды. Гидролиз растворов $Ga(III)$ при соотношении M/OH равном 1:2.5 приводит к образованию геля, а 1:3 – к выпадению аморфного осадка $GaO(OH)$ [1, 2]. Однако до сих пор мало что известно о строении промежуточных соединений, образующихся в процессе полимеризации.

Наличие в водных растворах полиядерных аквакомплексов Ga^{3+} и In^{3+} установлено посредством многочисленных потенциометрических, кинетических и спектральных исследований процесса образования аквагидроксокомплексов [3]. Однако кинетическая лабильность комплексов, высокие скорости реакций лигандного обмена делают затруднительным выделение их из растворов в твердую фазу.

Основываясь на близости ионных радиусов Al^{3+} и Ga^{3+} (0.54 и 0.62 Å [4], соответственно) и похожих кристаллических структурах их оксидов и гидроксидов, можно было предположить, что промежуточные продукты гидролиза галлия и алюминия будут иметь сходство. Однако, все попытки провести

кристаллизацию любого из полиядерных аквакомплексов галлия в условиях, аналогичных для синтеза комплексов алюминия, потерпели неудачу [5].

Исследования водных растворов Ga^{3+} методом ЯМР ^{71}Ga позволяют сделать некоторые предположения о строении полиядерных комплексов. В спектрах ЯМР ^{71}Ga раствора $GaCl_3$ при соотношении $OH/Ga = 1.5:1$ ($pH = 3-4$) имеется широкий сигнал с $\delta = 171.6$ м. д. [5], который можно отнести к тетраэдрическому окружению атома галлия в



аналогичного алюминиевому комплексу со структурой ϵ -кеггиновского изомера $[\epsilon-Al_{12}(AlO_4)(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ ($\epsilon-Al_{13}$), в котором центральный тетраэдр AlO_4 соединен через вершины с 12 связанными ребрами октаэдрами AlO_6 [6, 7]. Однако авторы не исключают, что этот сигнал появляется из-за присутствия другого полиядерного аквакомплекса, в котором имеются тетраэдры GaO_4 .

При гидролизе смеси $Al(III)$ и $Ga(III)$ водных растворов ($OH/(Ga+12Al) = 2.25:1$), по данным ЯМР ^{71}Ga спектроскопии, образуется только соединение с соотношением металлов $GaAl_{12}$ [8]. Полагают, что образующийся комплекс имеет структуру ϵ -кеггиновского типа, в котором атом галлия занимает центральную позицию с тетраэдрическим окружением. По данным РФА порошковая дифрактограмма селенатной соли $GaAl_{12}$ изоструктурна дифрактограмме селенатной соли $\epsilon-Al_{13}$ [9]. К сожалению, монокристаллы $GaAl_{12}$ пока получить не удалось.

Единственным структурно охарактеризованным полиядерным аквакомплексом галлия

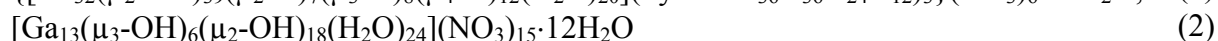
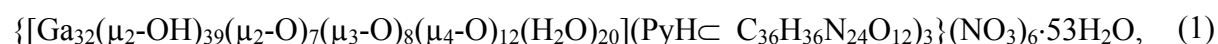
является недавно полученное соединение $[\text{Ga}_{13}(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_{24}](\text{NO}_3)_{15}$ [10], которое было синтезировано с использованием необычного подхода к выделению полиядерных аквакомплексов: использование простой органической реакции для выделения неорганического вещества. Кристаллы комплекса были получены при медленном упаривании раствора нитрата галлия в метаноле, при добавлении нитрозобензола. Нитрат галлия используется в качестве источника NO_3^- для окисления нитрозобензола в нитробензол. В структуре поликатиона $[\text{Ga}_{13}(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{15+}$ все атомы металла имеют октаэдрическое окружение.

Изучение процессов гидролиза солей индия в литературе представлено небольшим количеством работ. Структурно охарактеризованных полиядерных аквакомплексов индия на настоящий момент неизвестно. Гидролиз концентрированного водного раствора In(III) изучен посредством потенциометрического титрования, исследования подтвердили наличие таких мономерных катионов как InOH^{2+} , In(OH)_2^+ и полимерных катионов с общей формулой $\text{In}_p(\text{OH})_p^{2p+}$ [2, 11]. По данным изучения равновесий и кривых титрования был сделан вывод, что значение p равно

четырем. По данным LAXS и XRD исследований, при гидролизе 4-5 М водных растворов нитрата индия доминантной формой является $[\text{In}_4(\text{OH})_6(\text{OH}_2)_{12}]^{6+}$, имеющая адамонтаноподобную структуру [1]. Такой вывод был сделан из сравнения с данными рентгеноструктурного анализа для комплекса индия с трехдентатным органическим лигандом 1,4,7-триазиоциклононаном, который имеет $[\text{In}_4(\text{OH})_6]^{6+}$ ядро [12].

Таким образом, для полиядерных аквакомплексов галлия в литературе известен только один структурно охарактеризованный пример – тринадцатиядерный аквакомплекс, в нем атомы галлия имеют только октаэдрическое окружение. Для индия структурно охарактеризованных аквакомплексов нет.

В настоящей работе сообщается о новом супрамолекулярном подходе к выделению из водных растворов полиядерных аквакомплексов галлия и индия. Тридцатидвухядерный и тринадцатиядерный аквакомплексы галлия и биядерный аквакомплекс индия получены в реакциях с органическим макроциклическим кавитандом кукурбит[6]урилом. В виде супрамолекулярного соединения с кукурбит[6]урилом выделен также моноядерный аквакомплекс галлия. По данным РСА, соединения имеют состав:



Результаты и обсуждение

По форме молекула кукурбит[6]урила [13] (CB[6]) напоминает бочку (рис. 1).

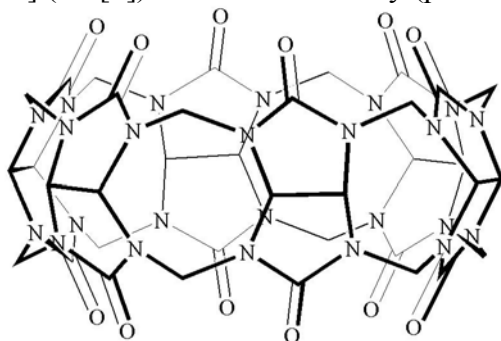


Рис. 1. Структурная формула органического макроциклического кавитанда кукурбит[6]урила (CB[6] = $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12}$).

И, благодаря наличию расположенных по ее краям поляризованных карбонильных групп (порталов), способна образовывать комплексы с рядом оксофильных металлов, выступая в качестве полидентатного лиганда, а также образовывать водородные связи с моно- и полиядерными аквакомплексами различных металлов [14-16].

Полиядерные катионные аквакомплексы металлов, как правило, высокозаряжены, и координированные к металлу молекулы воды в них обладают достаточно сильными кислотными свойствами, что способствует образованию водородных связей с атомами

кислорода карбонильных групп кукурбит[6]урила, а достаточно крупные размеры полиядерных аквакомплексов позволяют за счет большой поверхности контакта создавать развитую систему водородных связей.

В данной работе проведены серии экспериментов, в которых к водным растворам нитратов металлов и кукурбит[6]урила для увеличения основности среды и полимеризации акваионов добавлялось различное количество пиридина, аммиака,

гидроксидов калия или натрия, при этом значение pH полученных растворов изменялось от 1.0 до 2.5.

При $\text{pH} > 2.5$ во всех случаях выпадал аморфный осадок гидроксида соответствующего металла. Показано, что при определенном значении pH и соотношении реагентов из раствора могут быть выделены супрамолекулярные аддукты полиядерных аквакомплексов обсуждаемых металлов с кукурбит[6]урилом.

Супрамолекулярные аддукты аквакомплексов галлия с кукурбит[6]урилом $\{[\text{Ga}_{32}(\mu_2\text{-OH})_{39}(\mu_2\text{-O})_7(\mu_3\text{-O})_8(\mu_4\text{-O})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{20}](\text{PyH}\equiv \text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12})_3\}(\text{NO}_3)_6 \cdot 53\text{H}_2\text{O}$ (1)

Супрамолекулярные аддукты полиядерных аквакомплексов галлия с СВ [6] удалось получить только при проведении экспериментов в присутствии пиридина.

Добавление пиридина к водному раствору нитрата галлия и

кукурбит[6]урила ($\text{pH} = 1.8$) и последующее упаривание раствора привело к получению супрамолекулярного соединения кукурбитурила с полиядерным аквакомплексом галлия, содержащим 32 атома металла.

$\{[\text{Ga}_{32}(\mu_2\text{-OH})_{39}(\mu_2\text{-O})_7(\mu_3\text{-O})_8(\mu_4\text{-O})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{20}]$ (рис. 2).

$(\text{PyH}\equiv \text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12})_3\}(\text{NO}_3)_6 \cdot 53\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2).

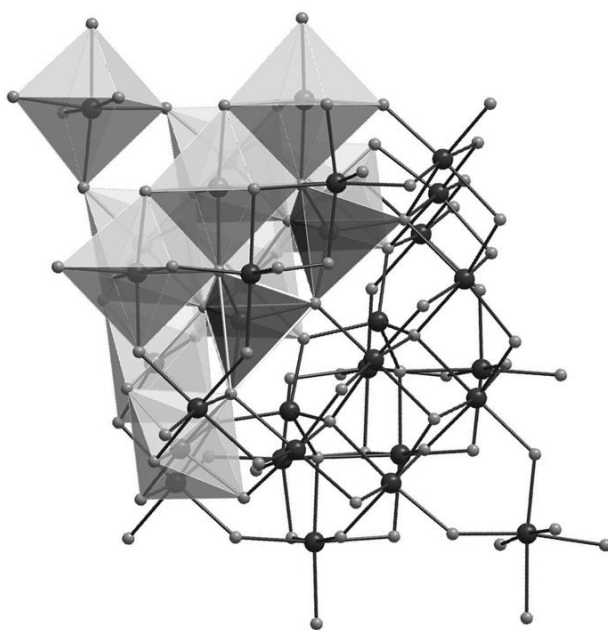


Рис. 2. Строение 32-ядерного оксо/гидроксо аквакомплекса галлия
 $\{[\text{Ga}_{32}(\mu_2\text{-OH})_{39}(\mu_2\text{-O})_7(\mu_3\text{-O})_8(\mu_4\text{-O})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{20}]^{+4}$.

Такой уникальный наноразмерный аквакомплекс (~ 2 нм) получен и структурно охарактеризован впервые. Катион имеет следующее строение: в центре расположены 4 попарно связанные атомом кислорода тетраэдра GaO_4 ,

которые окружены 28 октаэдрами GaO_6 . По данным ЯМР ^{71}Ga полагают, что при гидролизе водных растворов солей галлия образуются тринадцатиядерные поликатионы, изоструктурные $\epsilon\text{-Al}_{13}$ кеггиновского типа [1, 2], однако, выделить и структурно охарактеризовать $\epsilon\text{-Ga}_{13}$ до сих пор не удалось. На рис. 3 показано сравнение $\epsilon\text{-}[\text{Al}_{12}(\text{AlO}_4)(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ с фрагментом структуры Ga_{32} в 1. Видно, что структура аквакомплекса галлия аналогична аквакомплексу алюминия, но в структуре комплекса галлия имеются попарно связанные через вершину тетраэдры. Такое же связывание тетраэдров через вершины наблюдается в структуре оксида галлия β - формы, где тетраэдры и октаэдры располагаются цепочками, чередуясь друг с другом.

На рис. 4 аналогичные структурные фрагменты 32-ядерного аквакомплекса галлия и полимерного оксида галлия, состоящие из четырех попарно связанных тетраэдров и 10 связанных ребрами октаэдров, выделены полиэдрами. Таким образом, строение Ga_{32} можно рассматривать как один из возможных

путей агрегации фрагментов $\varepsilon\text{-Ga}_{13}$ на ранних стадиях гидролиза.

В кристалле 32-ядерные аквакомплексы чередуются с молекулами кукурбит[6]урилы, связываясь с ними за счет системы

водородных связей между карбонильными группами кукурбит[6]урилы и гидроксо- и аква- лигандами поликатиона ($\text{O}\cdots\text{O} - 2.699 \text{ \AA}$). Пиридиний катион расположен в полости кукурбит[6]урилы (рис. 5).

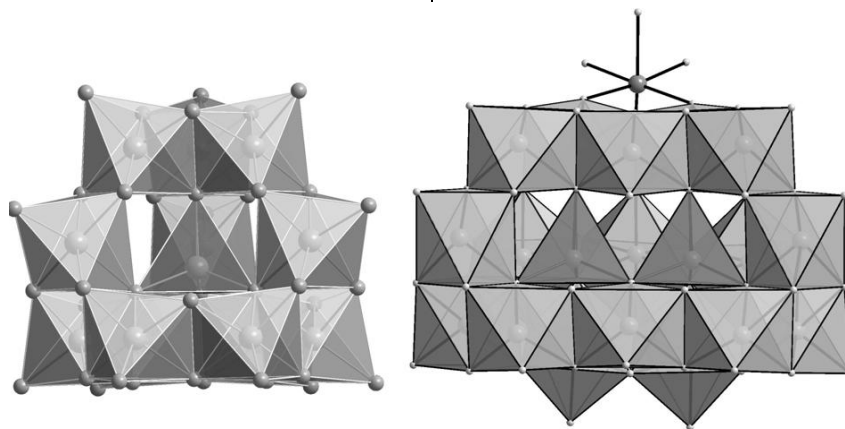


Рис. 3. Сравнение $[\text{Al}_{12}(\text{AlO}_4)(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{+7}$ слева с фрагментом структуры Ga_{32} справа.

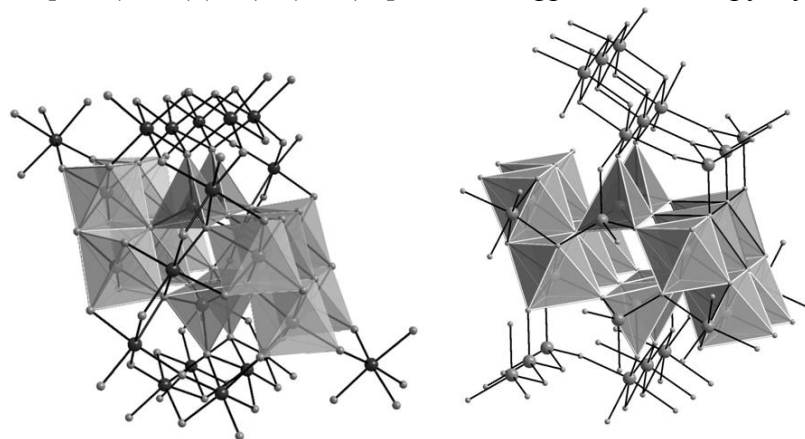


Рис. 4. Сравнение структуры $[\text{Ga}_{32}(\mu_2\text{-OH})_{39}(\mu_2\text{-O})_7(\mu_3\text{-O})_8(\mu_4\text{-O})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{20}]^{3+}$ (слева) и фрагмента структуры оксида галлия β -формы (справа).

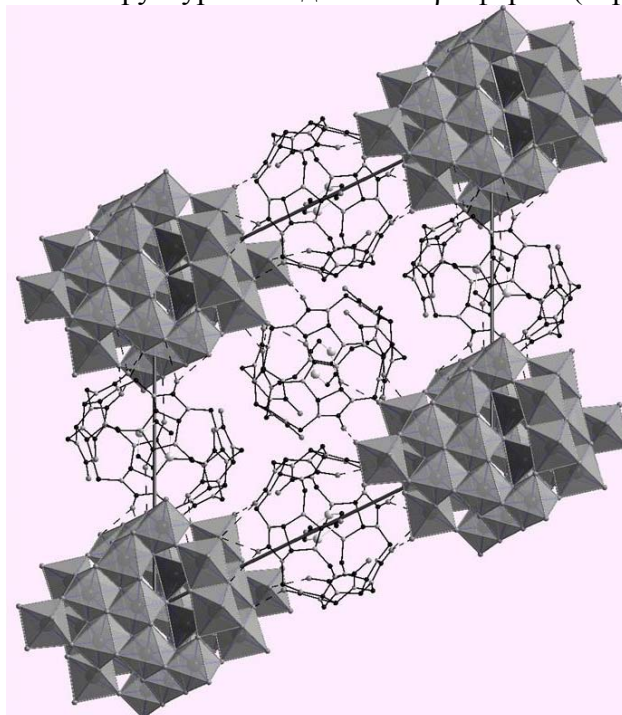


Рис. 5. Упаковка $\{[\text{Ga}_{32}(\mu_2\text{-OH})_{39}(\mu_2\text{-O})_7(\mu_3\text{-O})_8(\mu_4\text{-O})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{20}](\text{PyH}^+\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12})_3\}(\text{NO}_3)_6 \cdot 53\text{H}_2\text{O}$. Штриховые линии – водородные связи. Пиридиний катион располагается в полости кавитанда.
 $[\text{Ga}_{13}(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_{24}](\text{NO}_3)_{15} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (2)

После выделения супрамолекулярного соединения **1** маточный раствор выдерживался в течение месяца в закрытой колбе. Небольшое количество выпавших бесцветных кристаллов кубической формы было отфильтровано и высушено на воздухе.

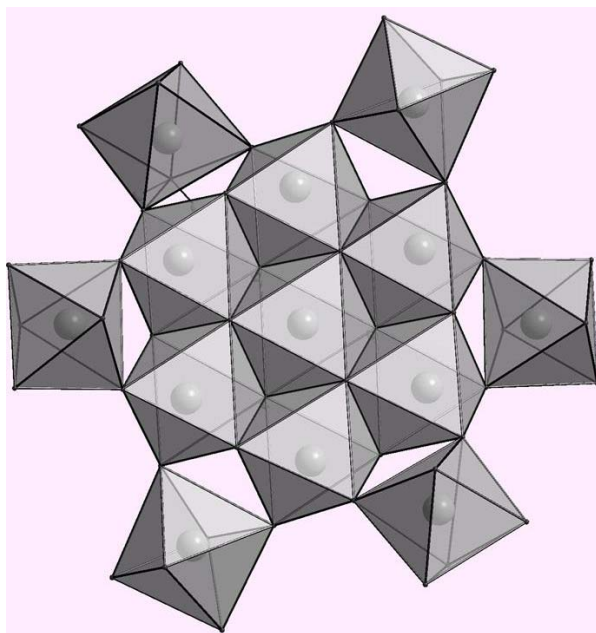


Рис. 6. Строение тринадцатиядерного аквагидрохсокомплекса $[\text{Ga}_{13}(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{15+}$.

По данным PCA, соединение имеет состав $[\text{Ga}_{13}(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_{24}](\text{NO}_3)_{15} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (2) (рис. 6).

Роль кукурбит[6]урилы в формировании **2** до конца не выяснена. Попытки закристаллизовать **2** без кукурбит[6]урилы, меняя концентрацию соли металла и пиридина, температуру и pH, потерпели неудачу.

Одновременно с нами в 2005 году катион аналогичного строения $[\text{Ga}_{13}(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{15+}$ был получен с использованием реакции окисления нитрозобензола в нитробензол [10].

Все атомы галлия в катионе Ga_{13} имеют октаэдрическое окружение (рис. 2). Семь из них лежат в одной плоскости (Ga_7) и соединены между собой ребрами (структура Андерсона), другие шесть расположены на периферии и присоединены к Ga_7 вершинами.

Катион Ga_{13} изоструктурен катиону Al_{13} , полученному ранее Зихером и др., в комплексе $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_{15} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [17]. Увеличение средних расстояний $\text{Ga}-\text{OH}$ и $\text{Ga}-\text{OH}_2$ по сравнению с комплексом алюминия ($\text{Al}-\text{OH}$ и $\text{Al}-\text{OH}_2$ составляют 1.88 и 1.92 Å) соответствует увеличению ионного радиуса галлия.



Добавление пиридина к водному раствору нитрата галлия играет большую роль: даже небольшое увеличение pH раствора после его добавления приводит к образованию полиядерных аквакомплексов. Проведение эксперимента в тех же условиях, но без пиридина приводит к формированию супрамолекулярного аддукта моноядерного аквакомплекса галлия с кукурбит[6]урилом следующего состава $\{[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12})\}(\text{NO}_3)_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (3).

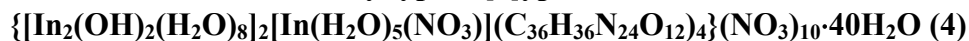
По данным рентгеноструктурного анализа, атом галлия в катионе $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ имеет октаэдрическое окружение. Координированные к металлу молекулы воды связаны водородными связями с атомами кислорода порталов кукурбит[6]урилы, что приводит к

образованию структуры цепочечного типа.

Таким образом, проведенное исследование показало, что из водного раствора нитрата галлия и кукурбит[6]урилы при добавлении пиридина можно выделить 32- и 13-ядерные аквакомплексы галлия. Их структуры могут быть рассмотрены как два разных типа полиядерных аквакомплексов, формирующихся в водном растворе: структура подобная ε-кеггиновскому изомеру – агрегация октаэдров MO_6 вокруг центральных тетраэдров MO_4 и структура Андерсоновского типа – агрегация только октаэдров MO_6 . Следовательно, формирование полиядерных аквакомплексов галлия, как и для алюминия, происходит по двум путям: вокруг

тетраэдрического и октаэдрического | центров.

Супрамолекулярный аддукт биядерного аквакомплекса индия с кукурбит[6]урилом



Проведение реакций нитрата индия и кукурбит[6]урила в условиях, аналогичных описанным выше для галлия, не привело к выделению кристаллических соединений. Только в результате пятичасового термостатирования при 120°C 2 мл 0.5 М водного раствора нитрата индия (0.391 г, 1 ммоль), кукурбит[6]урила (0.009 г, 0.008 ммоль) и 0.2 М водного раствора аммиака (0.831 г, 0.049 ммоль) в запаянной ампуле были получены бесцветные кристаллы соединения (4). По данным РСА, комплекс 4 представляет собой супрамолекулярное соединение биядерного аквакомплекса индия с кукурбит[6]урилом. К сожалению, структуру комплекса удалось решить только до $R_1 \sim 20\%$. Биядерный аквакомплекс индия $[\text{In}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ выделен в твердую фазу впервые. В отличие от полученного нами ранее биядерного аквакомплекса алюминия в $\{[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{Py}-\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12})_2\}(\text{NO}_3)_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [19] атомы металла в 4 имеют сильно искаженное октаэдрическое окружение.

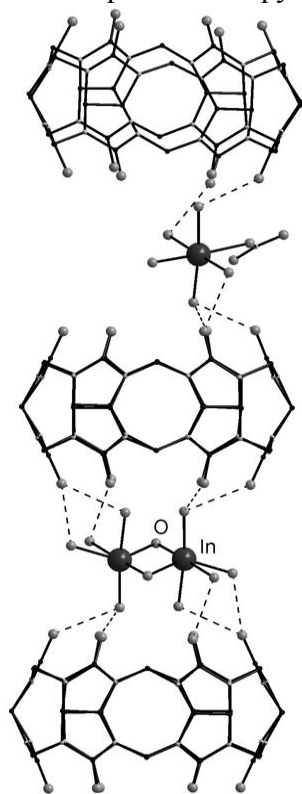


Рис. 7. Фрагмент супрамолекулярной цепи в структуре $\{[\text{In}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]_2[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO}_3)](\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12})_4\}(\text{NO}_3)_{10} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$. Штриховые линии – водородные связи.

Атомы индия связаны друг с другом двумя мостиковыми гидроксо-группами, каждый атом металла координирован дополнительно четырьмя молекулами воды. Биядерный аквакомплекс в 4 связан с двумя молекулами кукурбит[6]урила за счет водородных связей между тремя аквалигандами поликатиона и четырьмя атомами кислорода карбонильных групп каждого портала СВ[6] (рис. 7). Объединяясь посредством водородных связей, моно- и биядерные аквакомплексы и молекулы кукурбит[6]урила в кристалле 4 выстраиваются в цепи.

Выводы

1. Изучены реакции аквакомплексов Ga^{3+} , In^{3+} с кукурбит[6]урилом при различных значениях pH и температуры. Показана возможность использования кукурбит[6]урила для выделения полиядерных оксо/гидроксо мостиковых комплексов металлов из водных растворов.

2. Кристаллизация аквакомплексов с СВ[6] позволила получить супрамолекулярные соединения в виде монокристаллов и установить их строение методом рентгеноструктурного анализа. Соединения охарактеризованы методами ИК спектроскопии и элементного анализа.

3. В виде супрамолекулярного соединения с СВ[6] получен уникальный наноразмерный 32-ядерный оксо/гидроксо мостиковый аквакомплекс галлия, содержащий в структуре катиона четыре атома металла, тетраэдрически окруженных атомами кислорода, и 28 атомов, имеющих октаэдрическое окружение. Выделение из водного раствора наряду с 32-ядерным 13-ядерного аквакомплекса галлия, в котором атомы металла имеют только октаэдрическое окружение, показывает, что образование полиядерных аквакомплексов галлия происходит по двум путям: вокруг тетраэдрического и октаэдрического центров.

4. В виде супрамолекулярного соединения с СВ[6] из водного раствора

нитрата индия выделен биядерный аквакомплекс $[\text{In}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, являющийся первым примером структурно охарактеризованного полиядерного аквакомплекса индия.

Работа выполнена при финансовой под-

держке целевой программы фундаментальных исследований № 7 ОХНМ РАН «Химия и физикохимия супрамолекулярных систем и атомных кластеров» (проект № 4) и комплексного интеграционного проекта СО РАН (№ 4.12).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Richens, D.T. The Chemistry of Aqua Ions. – Oxford: John Wiley&Sons, 1997. – 201 p.
2. Taylor M.J., Brothers P.J. Chemistry of aluminium, gallium, indium and thallium /Ed. Downs, A.J. Blackie. – Glasgow: Academic & Professional, 1993. – P. 111 - 247.
3. Baes C.F., Mesmer R.E. The hydrolysis of cations. – New York: John Wiley and Sons, 1978. – 259 p.
4. Бацанов, С.С. //Журн. Неорган. Химии. – 1991. – Т. 36. – № 12. – С. 3015.
5. Bradley S.M., Kydd R.A., Yamdagni R. //J. chem. soc., dalton trans. – 1990. – P. 413 - 417.
6. Rowsell J., Nazar L.F. //J. Am. Chem. Soc. – 2000. – V. 122. – № 15. – P. 3777 - 3778.
7. Johansson G. //Arkiv Kemi. – 1963. – V. 20. – P. 321 -342.
8. Bradley S.M., Kydd R.A., Fyfe C.A. //Inorg.chem. – 1992. – V. 31. – № 7. – P. 1181 - 1185.
9. Son J.H., Kwon Y.-U., Han O.H. //Inorg. Chem. – 2003. – V. 42. – № 13. – P. 4153 - 4159.
10. Rather E., Gatlin J.T., Nixon P.G., Tsukamoto T., Kravtsov V., Johnson D.W. //J. Am. chem. soc. – 2005. – V. 127, № 10 – P. 3242 - 3243.
11. Brown P.L., Ellis J., Sylva R.N. //J. chem. soc., dalton trans. – 1982. – P. 1911.
12. Wiegardt K., Kleine-Boymann M., Nuber B., Weiss J. //Inorg. chem. – 1986. – V. 25. – P. 1654.
13. Freeman W.A., Mock W.L., Shih N.-Y. //J. Am. chem. soc. – 1981. – V. 103. – P. 7367.
14. Самсоненко Д.Г., Вировец А.В., Липковски Я., Герасько О.А., Федин В.П. //Журн. структур. химии – 2002. – Т. 43. – С. 715. [Russ. J. Struct. Chem. – 2002. – V. 43. – P. 664 (Engl. Transl.)].
15. Герасько О.А., Самсоненко Д.Г., Федин В.П. //Успехи химии – 2002. – Т. 71, № 9. – С. 741 - 760.
16. Митькина Т.В., Герасько О.А., Соколов М.Н., Наумов Д.Ю., Федин В.П. //Изв. АН. – Сер. хим. – 2004, № 1. – С. 80-85.
17. Seichter W., Mogel H.-J., Brand P., Salah D. //Eur. j. inorg. Chem. – 1998. – P. 795 - 797.
18. Майничева Е.А., Герасько О.А., Шелудякова Л.А., Наумов Д.Ю., Наумова М.И., Федин В.П. //Изв. АН. – Сер. хим. – 2006, № 2. – С. 261-268.