

# Жидкокристаллические дендримерные комплексы Cu(II) и нанокластеры Cu(0), полученные на их основе: ЭПР-исследование

© Н.Е. Домрачева\*\*\*, А. Mirea\*\*, М. Schwoerer\*\*, L. Torre-Lorente\*\*\*, G. Lattermann\*\*\*

\* Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук, 420029 Казань, Россия

\*\* Universität Bayreuth, Experimentalphysik II, 95440 Bayreuth, Germany

\*\*\* Universität Bayreuth, Makromolekulare Chemie I, 95440 Bayreuth, Germany

E-mail: domracheva@mail.knc.ru

(Поступила в Редакцию 20 ноября 2006 г.)

Методом ЭПР изучены новые наноструктурные материалы — жидкокристаллические комплексы меди (II) с поли(пропилен имин) дендримерным лигандом ( $L$ ) первой (комплекс 1) и второй (комплекс 2) степени генерации, обладающие колончатой мезофазой и имеющие различное содержание меди ( $x = \text{Cu}/L$ ). Исследовано влияние молекул воды и нитрат-противоионов на магнитные свойства комплекса 2 ( $x = 7.3$ ). Показано, что молекулы воды способны экстрагировать часть ионов меди из дендримерных комплексов и образовывать со свободными ионами гекса-аква-комплексы меди. Для полностью гидратированного образца 2 ( $x = 7.3$ ) удалось наблюдать (при  $T < 10\text{ K}$ ) спектр димера, идентифицировать его структуру, определить расстояние между ионами меди и показать, что нитрат-противоинион выполняет роль мостика между гекса-аква- и Cu(II)-дендримерным комплексом. Впервые в дендримерных комплексах 1 ( $x = 1.9$ ) (голубого цвета), имеющих димерную структуру, обнаружен активированный температурой эффект валентной таутомеризации, сопровождающийся электронным транспортом, оценена энергия активации процесса электронного транспорта, равная  $0.35\text{ meV}$ . Определена координация узла иона меди ( $\text{NO}_4$ ) и структурная организация комплексов 1 ( $x = 1.9$ ) (зеленого цвета) в колончатой мезофазе. Показано, что комплексы данного типа образуют линейные цепочки, в которых нитрат-противоионы выполняют роль мостиков между центрами меди. Обнаружена способность комплексов 1 ( $x = 1.9$ ) (зеленого цвета), растворенных в изотропных инертных растворителях, ориентироваться в магнитном поле ( $B = 8000\text{ G}$ ). Найдено, что степень их ориентирования достаточно высока ( $S_z = 0.76$ ) и близка к таковой для систем с полным упорядочением ( $S_z = 1$ ) в магнитном поле. Изучены также нанокластеры Cu(0), полученные при восстановлении комплекса 2 ( $x = 7.3$ ) двумя типами ( $\text{NaBH}_4$  и  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) восстанавливающих агентов. Предложена модель возможной локализации нанокластеров Cu(0) в дендримерной матрице.

Один из авторов (Н.Е.Д.) благодарит Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (грант № 06-03-32387).

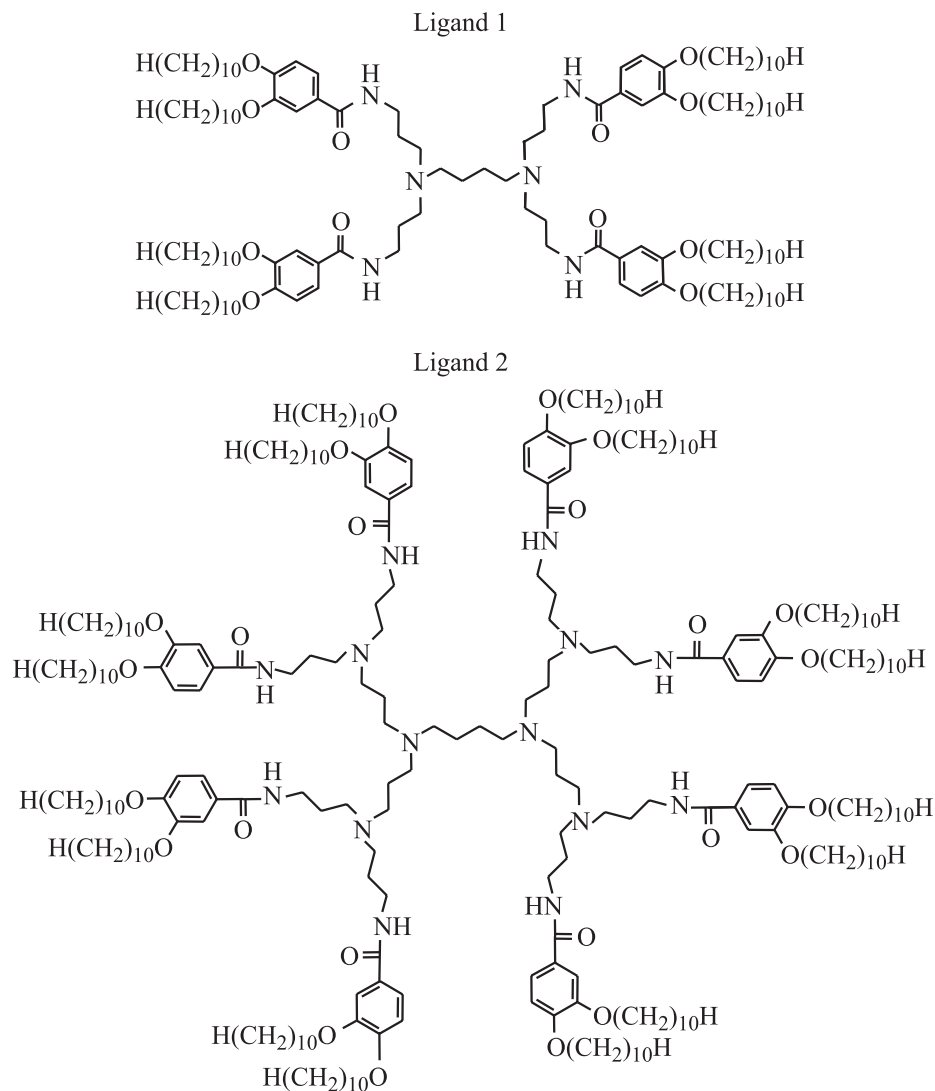
PACS: 36.20.-r, 76.30.Fc, 61.30.Gd

## 1. Введение

Металлокомплексы дендримеров в последние несколько лет привлекают к себе интерес исследователей. Это объясняется тем, что они содержат большое число потенциальных координационных мест и могут быть использованы как катализаторы, а также как компоненты молекулярных электронных и фотохимических устройств [1]. Пространственные внутримолекулярные полости, образующиеся за счет разветвленной структуры дендримерной молекулы, можно использовать как вакантные места для прямого комплексообразования. Поли(пропилен имин) дендримеры, как и другие типы дендримеров, способны образовывать устойчивые комплексы с различными ионами металлов [2–5]. Кроме того, дендримерные металлокомплексы могут выполнять роль „нанореакторов“ и „создавать“ металлические наночастицы в дендримерной матрице при восстановлении металлосодержащих дендримеров [6–11].

Интерес к металлосодержащим дендримерам вызван не только их практическим применением. Они могут служить модельными объектами биологических систем [12] и способны проявлять ряд важнейших биофункций: электронный транспорт и возможность присоединять молекулы кислорода [13]. Сама дендримерная матрица модифицирует оптические, каталитические или окислительно-восстановительные свойства иона металла, инкапсулированного в эту матрицу; кинетика электронного транспорта в такой системе существенно замедляется (эта особенность также присуща протеинам).

В настоящей работе изучаются металлокомплексы меди, в которых в качестве дендримерного лиганда используются жидкокристаллические поли(пропилен имин) первой и второй степени генерации (рис. 1). В соответствии со степенью генерации дендримерного лиганда ( $L$ ) будем обозначать исследуемые соединения как комплекс 1 и 2, а содержание иона меди в них характеризовать параметром  $x = \text{Cu}/L$ . Поляризационная оптическая микроскопия, дифференциальная



**Рис. 1.** Поли(пропилен имин) дендримерные лиганды первой (ligand 1) и второй (ligand 2) степени генерации.

сканирующая калориметрия и рентгенодифракционные измерения показали, что все комплексы меди обладают гексагональной колончатой мезофазой.

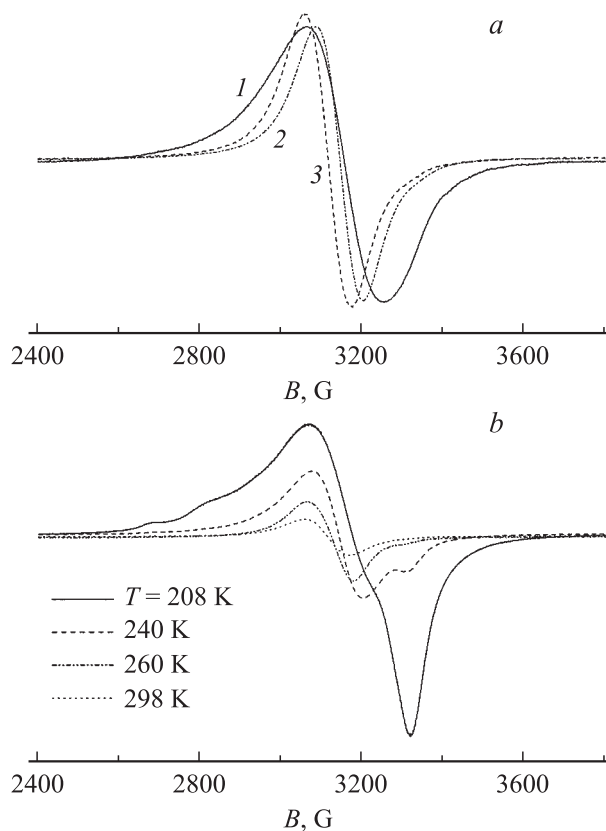
В предшествующей работе [14] мы идентифицировали локальную структуру и геометрию различных типов координационных центров ионов Cu(II) в поли(пропилен имин) дендримерном лиганде. К сожалению, наша попытка определить координационный узел Cu(II) в комплексе 1 ( $x = 1.9$ ) (зеленого цвета) оказалась безуспешной — суперсверхтонкую структуру от атомов дендримерного лиганда наблюдать не удалось. В настоящей работе рассмотрены новые аспекты и даны ответы на следующие вопросы: могут ли нитрат-противоионы (counterions), входящие в состав комплексов (согласно данным элементного анализа), влиять на межмолекулярные (обменные) взаимодействия между ионами меди и возможно ли наблюдение электронного транспорта для данного типа дендримеров? Кроме того, попытаемся установить локальное окружение

иона Cu(II) в комплексе 1 ( $x = 1.9$ ) (зеленого цвета), а также структурную организацию зеленых комплексов в колончатой мезофазе. Для этого зеленый комплекс 1 ( $x = 1.9$ ) будет получен другим способом, а для идентификации его структуры используем ориентирующий эффект магнитного поля. Проследим также за процессом образования нанокластеров Cu(0) в дендримерной матрице при восстановлении комплекса 2 ( $x = 7.3$ ). Такие нанокластеры Cu(0), полученные из поли(пропилен имин) дендримерных комплексов меди (II), не обладающих жидкокристаллическими свойствами, были изучены в работе [11] методами EXAFS- и XANES-спектроскопии. Авторами [11] была предложена модель локализации нанокластеров Cu(0) в дендримерной матрице, согласно которой дендример адсорбируется на поверхности нанокластера за счет взаимодействия с периферийными азотными группами. Попытаемся проверить правильность предложенной модели методом ЭПР.

## 2. Результаты и обсуждение

2.1. Влияние молекул воды и нитрат-противоионов на формирование мостиковых структур в комплексе 2 ( $x = 7.3$ ). Для выяснения природы межмолекулярных взаимодействий и вида мостиковых структур в Cu(II)-дендримерных комплексах были приготовлены и изучены образцы соединения 2 ( $x = 7.3$ ) с различным содержанием воды. Спектры ЭПР для сухого и насыщенного водой (в течение 2, 4 и 6 дней) образцов приведены на рис. 2, *a*. Видно, что при насыщении комплекса 2 ( $x = 7.3$ ) водой происходит сдвиг положения резонансной линии ЭПР в область низких полей и значение  $g$ -фактора увеличивается с 2.17 (сухой образец) до 2.19 (полностью гидратированный — выдержанный в атмосфере воды в течение шести дней — образец). Наблюдаемая тенденция изменения  $g$ -фактора, согласно [15], связана с заменой в хелатном узле меди атомов азота на атомы кислорода. Чтобы понять как происходит модификация данного узла, была исследована температурная зависимость спектров ЭПР для сухого и полностью гидратированного образцов. Температурная вариация спектров последнего приведена на рис. 2, *b*. Анализ показывает, что спектр, наблюдаемый при  $T \leq 208$  К, является суперпозицией спектров двух типов: симметричной линии и анизотропного спектра. Положение и форма симметричной линии совпадают с линией, характеризующей сухой комплекс 2 („сигнал С“ в нашей предыдущей публикации [14]). Параметры анизотропного спектра имеют значения  $g_x = g_y = 2.085$ ,  $g_z = 2.40$ ,  $A_z = 0.014$  см<sup>-1</sup> и полностью соответствуют параметрам спектра гексааква-комплекса меди (II) (Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>) [16]. Таким образом, молекулы воды демонстрируют свою способность экстрагировать часть ионов меди из Cu(II)-дендримерных комплексов и образовывать гексааква-комплексы меди со свободными, вакантными ионами.

Каковы магнитные свойства этих соединений и различаются ли они? Для ответа на поставленный вопрос мы измерили температурную зависимость интегральной интенсивности линий ЭПР, пропорциональной статической магнитной восприимчивости, для сухого и полностью гидратированного комплексов. Оказалось, что эта зависимость описывается законом Кюри–Вейсса  $I = C/(T - \Theta)$  для обоих соединений, однако значения констант  $\Theta$  существенно различны: в первом случае (для сухого дендримерного комплекса)  $\Theta = -0.59$  К, в то время как во втором (для полностью гидратированного образца)  $\Theta = -20.2$  К. Почему при насыщении образца водой значение  $\Theta$  столь резко возрастает? Известно, что магнитные взаимодействия между гексааква-комплексами меди Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> малы и составляют  $\sim 0.045$  см<sup>-1</sup> [17]. Малое значение параметра  $\Theta$  для сухого образца 2 ( $x = 7.3$ ) также свидетельствует о небольшой величине обмена в нем. Разумно предположить, что к заметному росту константы  $\Theta$  могут приводить лишь взаимодействия между неидентичными



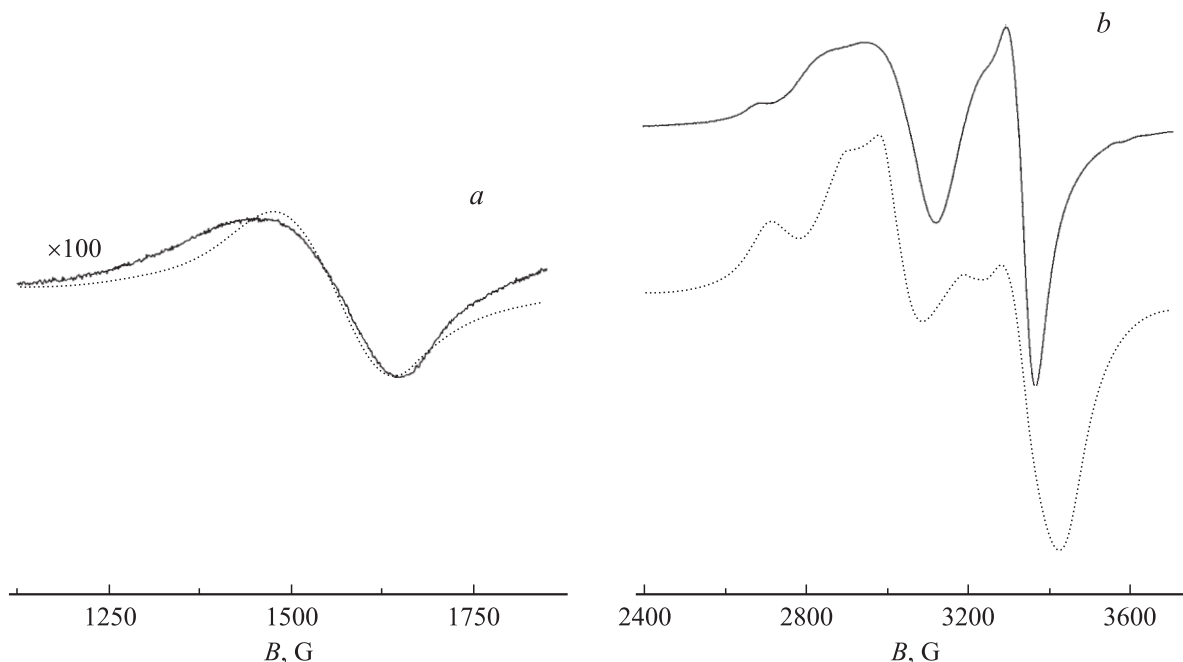
**Рис. 2.** *a*) Спектры ЭПР при комнатной температуре комплекса 2 ( $x = 7.3$ ) для различных степеней гидратации образца. 1 — сухой комплекс; 2 — образец, насыщенный водой в течение двух дней; 3 — комплекс 2 ( $x = 7.3$ ), выдержанный в атмосфере воды в течение четырех и шести дней (спектры двух последних образцов совпадают). *b*) Температурная зависимость спектра ЭПР для полностью гидратированного образца (насыщенного водой в течение шести дней).

комплексами меди (II). Это предположение подтверждается результатами низкотемпературных измерений, выполненных для полностью гидратированного комплекса 2 ( $x = 7.3$ ).

Для него ниже 10 К наблюдается новый тип спектра, представленный на рис. 3, *b*. Этот новый спектр описывается спин-гамильтонианом вида

$$H = \beta B \{g\} S + S \{D_e\} S, \quad (1)$$

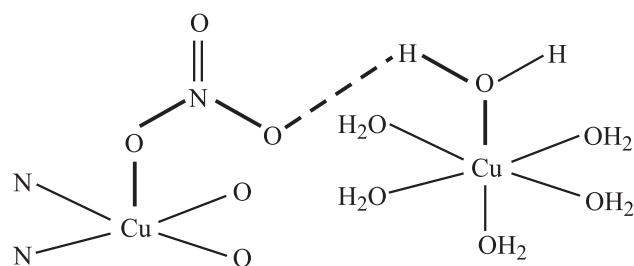
где  $D_e$  — тензор тонкой структуры, и он типичен для димеров ( $S = 1$ ). Сигнал, соответствующий запрещенным переходам ( $\Delta M_S = \pm 2$ ), также регистрируется (рис. 3, *a*), что дополнительно подтверждает наличие димеров в образце. Расчеты показывают, что наилучшее согласие с экспериментом реализуется для следующих параметров: расстояние ( $r$ ) между двумя неидентичными ионами меди (II) в димере равно 4.5 Å; парамагнитные центры Cu<sub>1</sub> и Cu<sub>2</sub> имеют  $g$ -факторы:  $g_1 = 2.17$  и  $g_{2x} = g_{2y} = 2.085$ ,  $g_{2z} = 2.40$ , а между осями тензоров  $g$  и  $D_e$  существует угол несовпадения порядка 40°. Найденное значение  $r$  достаточно велико и



**Рис. 3.** Низкополевая (*a*) и высокополевая (*b*) части спектра ЭПР при  $T \leq 10$  К для полностью гидратированного комплекса 2 ( $x = 7.3$ ). Сплошная линия — экспериментальные значения, пунктирная — симулированные спектры.

свидетельствует о протяженном мостике между ионами Cu–Cu. В димерных соединениях меди с аналогичным [18] расстоянием  $r$  этот протяженный мостик образуется через атомы кислорода, один из которых принадлежит молекуле воды, а второй — нитрат-аниону ( $\text{Cu}-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}$ ). В соответствии с имеющимися литературными данными [18] полагаем, что в наблюдаемом нами димере ион меди в Cu(II)-дендримерном комплексе дополнительно координируется одним из атомов кислорода нитрат-аниона, в то время как другой атом кислорода этого аниона через водородную связь взаимодействует с атомом кислорода молекулы воды, входящей в состав гекса-аква-комплекса меди (рис. 4). Таким образом, нитрат-противоанион выступает в роли соединительного мостика между гекса-аква-комплексом меди и Cu(II)-дендримерным комплексом.

2.2. Магнитные свойства и механизм электронного транспорта в комплексе 1



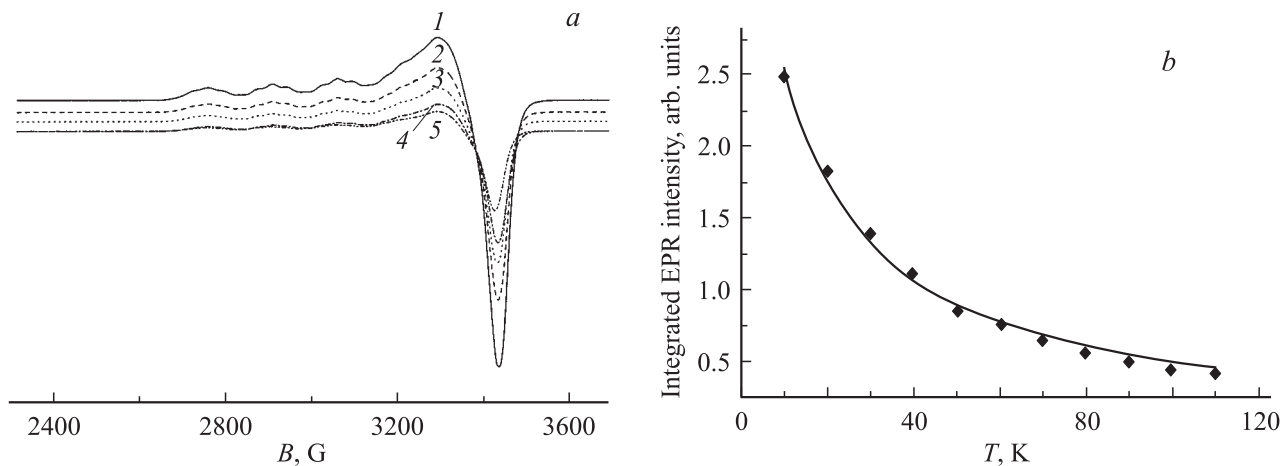
**Рис. 4.** Схема димерного фрагмента для полностью гидратированного комплекса 2 ( $x = 7.3$ ). Мостик  $\text{Cu}-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}$  связывает два неидентичных иона меди (II).

( $x = 1.9$ ) голубого цвета. Выяснив роль нитрат-противоаниона в межмолекулярных обменных взаимодействиях, исследуем магнитные свойства индивидуальных медь(II)-содержащих дендримеров. Для этой цели рассмотрим поведение комплекса 1 ( $x = 1.9$ ) голубого цвета. Спектр ЭПР данного порошкообразного образца представлен на рис. 5, *a* для различных температур. Ранее было показано [14], что наблюдаемый спектр ( $T > 30$  К) описывается спин-гамильтонианом

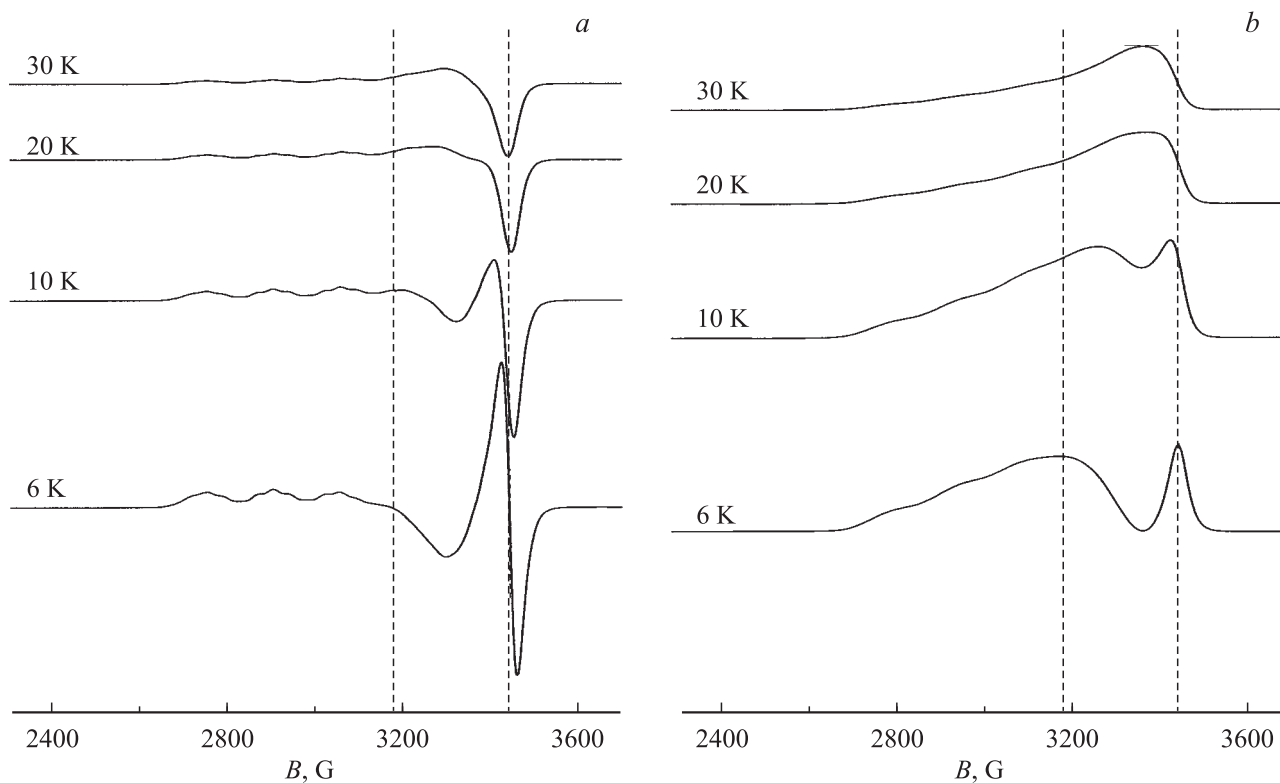
$$H = \beta B \{g\} S + I_{\text{Cu}} \{A_{\text{Cu}}\} S + \sum_{i=1}^2 I_{\text{N}}^i \{A_{\text{N}}^i\} S \quad (2)$$

с  $S = 1/2$ ,  $I_{\text{Cu}} = 3/2$ ,  $I_{\text{N}} = 1$  и характеризуется следующими магнитными параметрами:  $g_z = 2.336$ ,  $g_x = 2.06$ ,  $g_y = 2.065$ ,  $A_z = 168 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_x = 38.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_y = 19.3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  (сигнал „D“ в нашей предыдущей публикации [14]). Анализ суперсверхтонкой структуры свидетельствует о том, что ион меди в голубом комплексе 1 ( $x = 1.9$ ) имеет ближайшее локальное окружение  $\text{Cu}(\text{N}_2\text{O}_2)$ , образованное двумя амидными азотами ( $a_{\text{N}_z} = 36 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $a_{\text{N}_{x,y}} = 9.6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) и двумя кислородами периферийных карбонильных групп.

Ниже 30 К для исследуемого образца наблюдается необычная трансформация спектра, происходящая преимущественно в области перпендикулярной компоненты (рис. 6, *a, b*). Эта компонента расщепляется на две линии, которые при понижении температуры смещаются в противоположных направлениях от значения резонансного магнитного поля  $B_{\perp}$ . Как результат при 6 К возникают два типа спектров: узкая симметричная линия с  $g_0 = 2.025$  в сильном магнитном поле и новый



**Рис. 5.** *a)* Спектр ЭПР поликристаллического комплекса 1 ( $x = 1.9$ ) голубого цвета при различных температурах  $T$ , К: 1 — 40, 2 — 60, 3 — 80, 4 — 100, 5 — 125. *b)* Температурная зависимость интегральной интенсивности линий ЭПР голубого комплекса 1 ( $x = 1.9$ ). Точки — экспериментальные значения, сплошная линия — симулированные.



**Рис. 6.** Спектры ЭПР комплекса 1 ( $x = 1.9$ ) голубого цвета в виде первой производной (*a*) и сигнала поглощения (*b*) при  $T \leq 30$  К.

анизотропный спектр меди (II). Значение изотропного  $g_0$ -фактора симметричной линии, согласно [19], соответствует  $\text{NO}_3^-$ -радикалу.

Чтобы выяснить, какие структурные преобразования в комплексах могут вызвать наблюдаемую трансформацию спектра, мы исследовали температурную зависимость интегральной интенсивности линий ЭПР (рис. 5, *b*). Ее поведение описывается законом Кюри–Вейсса с константой  $\Theta = -11.4$  К, т.е. между

ионами меди в голубом комплексе 1 ( $x = 1.9$ ) существуют антиферромагнитные обменные взаимодействия. Предположим, что  $\text{NO}_3^-$ -анион (аналогично рассмотренному выше) выполняет роль соединительного мостика между двумя дендримерными комплексами меди. Если этот анион координируется в аксиальные позиции к плоскостному окружению  $\text{Cu}(\text{N}_2\text{O}_2)$  ионов меди, то расстояние  $\text{Cu}-\text{Cu}$  в таком димерном фрагменте, согласно [20,21], будет равно  $6.92 \text{ \AA}$  (рис. 7).

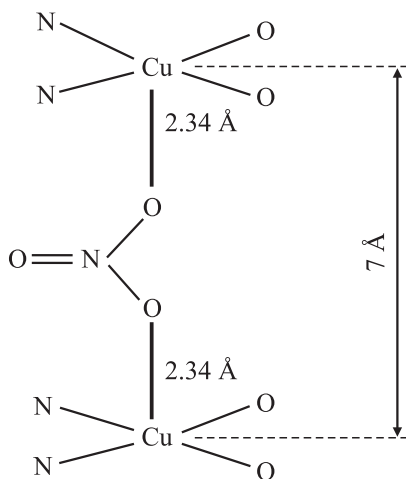


Рис. 7. Схематическое представление димерной структуры голубого комплекса 1 ( $x = 1.9$ ).

Правильность предполагаемой модели подтверждают данные рентгенодифракционных измерений: рентгенодифрактограмма в мезофазе (рис. 8, *b*) регистрирует наличие двух рефлексов  $\theta_1 = 6.36^\circ$  и  $\theta_2 = 12.86^\circ$  в области „halo“, которые однозначно указывают на существование внутримолекулярного порядка в колонке 7 и  $3.5 \text{ \AA}$  соответственно.

Рассмотрим другой аспект электронной структуры комплексов: за счет чего в данном димере может возникать  $\text{NO}_3^\bullet$ -радикал? Известно [22], что комплексы меди (II) с каталитически активными лигандами (чувствительными к окислительно-восстановительным процессам) могут принимать форму (меди (I)/радикал) и проявлять соответствующее равновесие  $(L^{2-})\text{Cu}^{\text{II}} \rightleftharpoons (L^{\bullet-})\text{Cu}^{\text{I}}$ , детектируемое ЭПР. Нитрат-анион также относится к таким каталитически активным лигандам [23]. На основании этих данных мы считаем,

что трансформация спектра ЭПР ниже 30 К связана с формированием необычного биядерного фрагмента меди  $\text{Cu}^{\text{II}}L-\text{NO}_3^\bullet-\text{Cu}^{\text{I}}L$ , в котором форма  $\text{Cu}^{\text{I}}L/\text{NO}_3^\bullet$  образуется благодаря транспорту одного электрона и восстановлению одного из двух ионов  $\text{Cu}^{\text{II}}$  в димере. Наблюдение сигналов от  $\text{Cu}^{\text{II}}$  и радикала  $\text{NO}_3^\bullet$  позволяет нам методом ЭПР напрямую регистрировать (рис. 6, *a, b*) индуцированный температурой сдвиг электрона вдоль связи  $(\text{Cu}^{\text{II}}-\text{NO}_3^\bullet-\text{Cu}^{\text{I}})$  и валентный таутомеризм меди. Оценка энергии активации  $\Delta E_a$  наблюдаемого процесса электронного транспорта показывает, что ее величина порядка  $0.35 \text{ meV}$ . Найденное значение  $\Delta E_a$  свидетельствует о низкоэнергетической зарядовой динамике и туннельном механизме процесса электронного транспорта.

2.3. Магнитные свойства и ориентирующий эффект магнитного поля в комплексе 1 ( $x = 1.9$ ) зеленого цвета. Перейдем к рассмотрению поведения комплекса 1 ( $x = 1.9$ ) зеленого цвета. Он (в отличие от описанного ранее метода [14]) может быть получен другим способом — нагревом голубого комплекса 1 ( $x = 1.9$ ) до  $130^\circ\text{C}$ . Попробуем идентифицировать координационный узел  $\text{Cu}(\text{II})$  в этом новом соединении, используя ориентирующий эффект магнитного поля. Для этого „новый“ зеленый комплекс растворялся в смеси изотропных растворителей (хлороформ/толуол), затем образец выдерживался в сильном ( $B_0 = 8000 \text{ G}$ ) магнитном поле и резко охлаждался в присутствии данного поля. Спектры ЭПР такого образца представлены на рис. 9, *a*. Видно, что при вращении образца в магнитном поле (изменении угла  $\xi$ ) наблюдается необычная трансформация спектра: кроме изменения интенсивности линий все четыре параллельные компоненты спектра начинают двигаться как линии в монокристалле от значений резонансного поля  $B_{\parallel}$  к  $B_{\perp}$ . Такой тип движения линий (согласно теоретическим расчетам [14]) свидетельствует о совпадении главных магнитных и молекулярных осей комплекса.

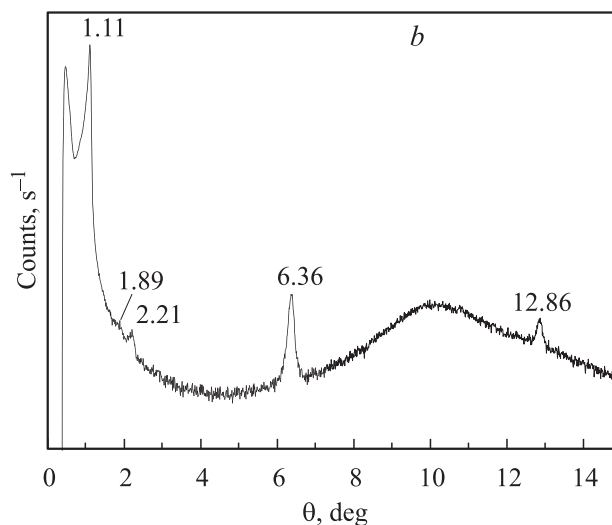
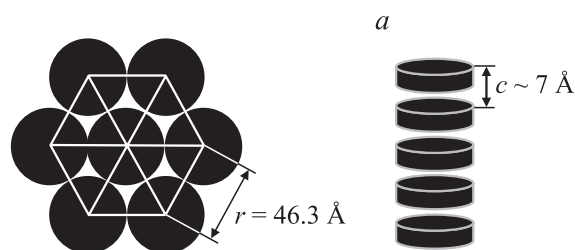
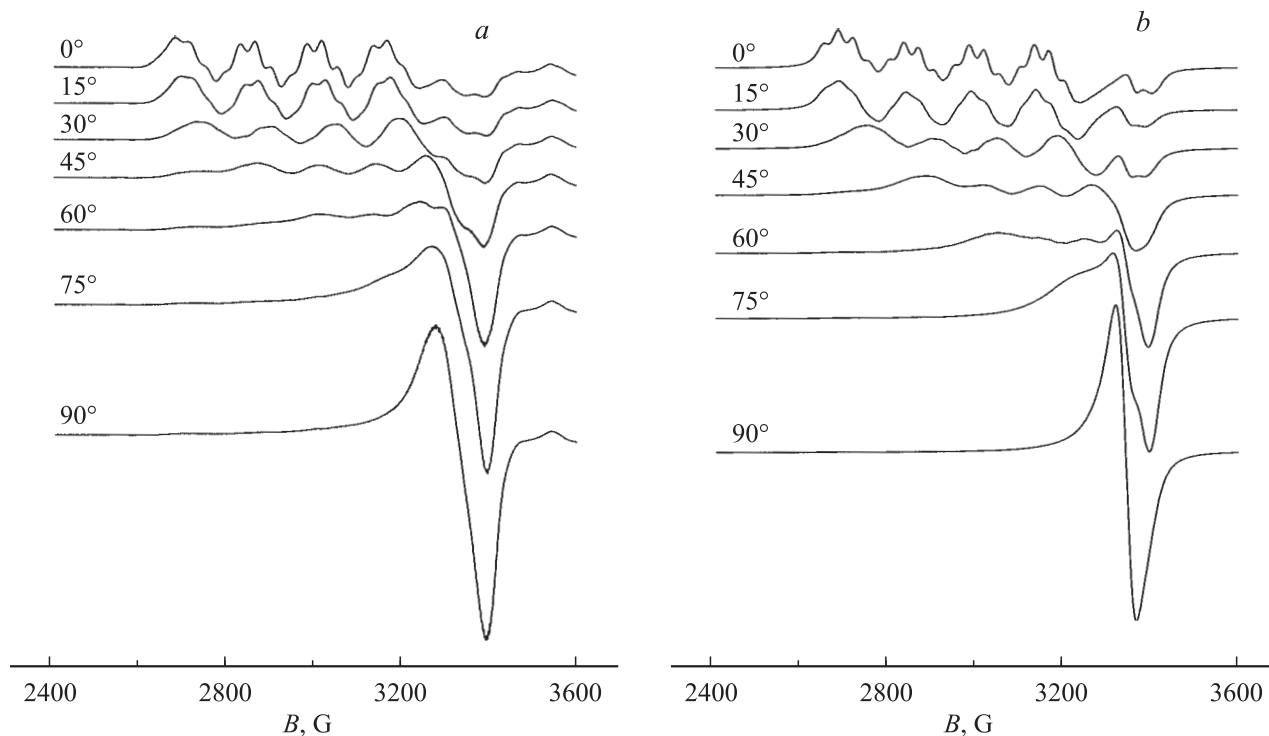


Рис. 8. *a*) Схематическое представление гексагональной колончатой структуры дендримерных комплексов меди (II). *b*) Рентгенодифрактограмма голубого комплекса 1 ( $x = 1.9$ ) в мезофазе.



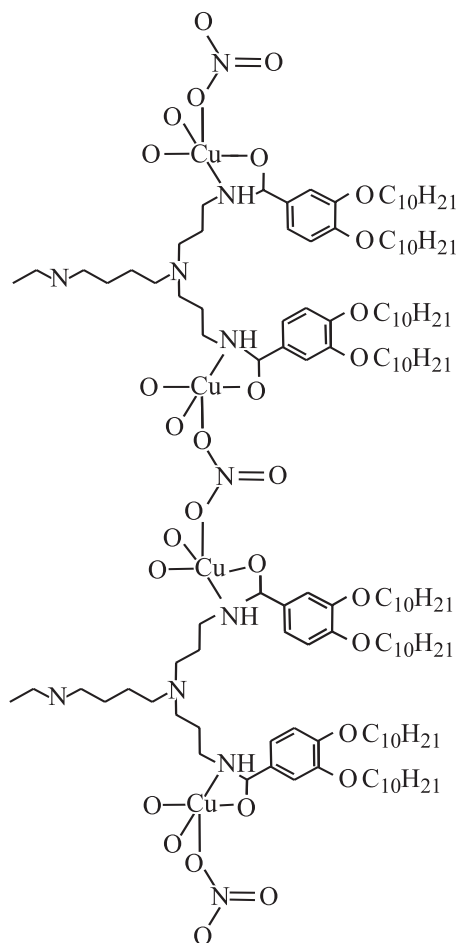
**Рис. 9.** Экспериментальные при 20 К (а) и симулированные (б) спектры ЭПР застеклованного раствора зеленого комплекса 1 ( $x = 1.9$ ), ориентированного предварительно при комнатной температуре в магнитном поле  $B_0 = 8000$  Г. Числа около спектров — значения угла  $\xi$ .

На рис. 9, б приведены симулированные спектры, рассчитанные для следующих значений ориентационных  $R_x = R_y = 8 = R$  и магнитных параметров:  $g_z = 2.363$ ,  $g_x = g_y = 2.065$ ,  $A_z = 164.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_x = A_y = 9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Наилучшее согласие теоретических спектров с экспериментальными получено для эллипсоидальной функции [14] ориентационного распределения молекулярных осей. Расчет показывает, что степень ориентирования в магнитном поле молекулярных  $z$ -осей комплексов 1 (зеленого цвета) равна  $S_z = 0.76$ . Найденная величина  $S_z$  достаточно велика и близка к значению для систем с полным упорядочением ( $S_z = 1$ ) в магнитном поле. Анализ разрешенной суперсверхтонкой структуры спектра свидетельствует о том, что в координационный узел Cu(II) входит лишь один атом амидного азота ( $a_{N_z} = 36 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $a_{N_x} = a_{N_y} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ), который непосредственно связан со своим ближайшим атомом водорода ( $a_{H_z} = 36 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $a_{H_x} = a_{H_y} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). Вся совокупность полученных данных, в том числе и увеличение параметра  $g_z$  для „нового“ зеленого комплекса по сравнению с голубым, показывает, что координационный узел меди (II) меняется с  $\text{Cu}(\text{N}_2\text{O}_2)$  на  $\text{Cu}(\text{NO}_3)$  при переходе от голубого комплекса к зеленому.

Для выяснения магнитных свойств и структурной организации этих „новых“ зеленых комплексов 1 ( $x = 1.9$ ) исследовалась температурная зависимость интегральной интенсивности линий ЭПР поликристаллическо-

го образца. Оказалось, что константа Кюри–Вейсса  $\Theta = -11.9$  К, т.е. между ионами меди в зеленом комплексе 1 ( $x = 1.9$ ) существуют антиферромагнитные обменные взаимодействия. В рентген-дифрактограмме данного соединения регистрируются вновь те же самые рефлексии в области „halo“, которые подтверждают наличие внутримолекулярного (7 и 3.5 Å) порядка в колонке и указывают, что  $\text{NO}_3^-$ -анионы выполняют вновь роль соединительных мостиков между дендримерными комплексами. Однако высокая степень ориентирования ( $S_z = 0.76$ ) „новых“ зеленых комплексов 1 ( $x = 1.9$ ) в магнитном поле дает нам основание считать, что эти комплексы имеют цепочечную структуру, поскольку только одномерная, цепочечная структура способна обеспечить столь высокую степень ориентирования (рис. 10). Заметим, что степень ориентирования молекулярных  $z$ -осей голубых комплексов 1 ( $x = 1.9$ ) в магнитном поле равна  $S_z = 0.37$  [14].

В конце данного раздела кратко рассмотрим низкотемпературное магнитное поведение „старых“ зеленых комплексов 1, полученных описанным нами ранее [14] способом („сигнал E“ в [14]). Напомним, что этот зеленый комплекс 1 ( $x = 1.9$ ) имеет следующие магнитные параметры:  $g_z = 2.395$ ,  $g_x = g_y = 2.075$ ,  $A_z = 127.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_x = A_y = 10 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , а степень ориентации его молекулярных  $z$ -осей в магнитном поле равна  $S_z = 0.93$  [14]. Увеличение параметра  $g_z$  и уменьшение константы  $A_z$  для „старого“ зеленого



**Рис. 10.** Половина дендримерной структуры комплекса 1 ( $x = 1.9$ ) зеленого цвета. Мостики  $\text{Cu}-\text{NO}_3-\text{Cu}-\text{NO}_3-\text{Cu}$  формируют цепочечную структуру ионов меди в колонке.

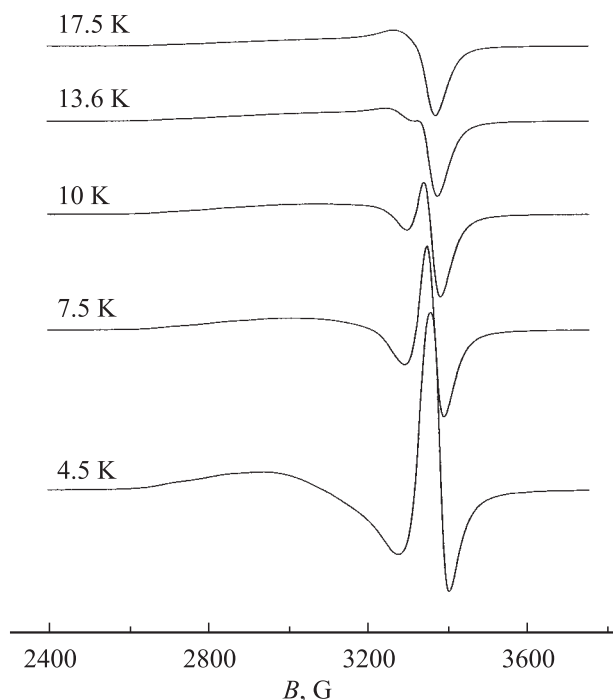
комплекса по сравнению с „новым“ свидетельствуют о дополнительной (аксиальной) координации атома кислорода к хелатному узлу меди [24–26]. Таким образом, ион  $\text{Cu(II)}$  в „старом“ зеленом комплексе 1 имеет октаэдрическое  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  локальное окружение.

Интересна трансформация спектра ЭПР этого „старого“ зеленого комплекса 1 ( $x = 1.9$ ) в низкотемпературной ( $T < 20 \text{ K}$ ) области (рис. 11). Видно, что в спектрах наблюдаются те же самые особенности, характерные для голубого соединения 1 ( $x = 1.9$ ): возникает сигнал от радикала  $\text{NO}_3^\bullet$  и новый спектр меди (II). Однако форма линий ЭПР этих двух парамагнитных центров необычна. Так, например, линия радикала  $\text{NO}_3^\bullet$  асимметрична и по форме аналогична линии Дайсона [27]. Одной из возможных причин необычной формы линий может быть наличие электронов проводимости в образце [27].

2.4. Нанокластеры  $\text{Cu(0)}$ , полученные при восстановлении комплекса 2. Перейдем к рассмотрению нанокластеров  $\text{Cu(0)}$ , полученных в дендримерной матрице при восстановлении комплекса 2. Проследим за процессом формирования этих нанокла-

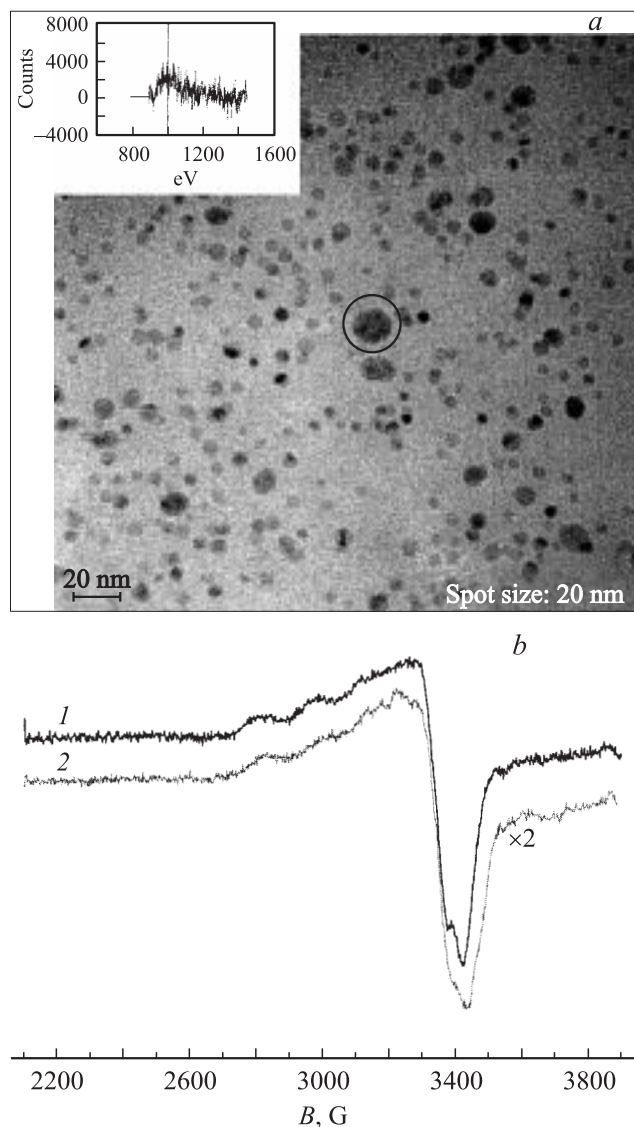
стеров и определим их локализацию в интерьере дендримера. Для этой цели нам необходимо в первую очередь показать, из каких локальных позиций ионов  $\text{Cu(II)}$  в дендримерном лиганде будет происходить экстракция меди в нанокластеры  $\text{Cu(0)}$  в процессе восстановления. Напомним, что в исследуемых комплексах 1 и 2 существуют три различных типа координационных центров меди в дендримерном лиганде [14]. При низких концентрациях ( $x = \text{Cu}/L = 0.3$ ) ионы меди образуют мономерные комплексы состава  $\text{Cu}(\text{N}_2\text{O}_2)$  с плоскоквадратным окружением, в которых  $\text{Cu(II)}$  координирована двумя амидными азотами и двумя кислородами периферийных карбонильных групп. Этот тип координационных центров меди (II) обозначен в нашей работе [14] как „сигнал А“ и будет рассматриваться далее. Для промежуточных концентраций меди в спектрах ЭПР появляются два новых вида сигналов, обозначенных в [14] как „D“ и „E“. Согласно данным настоящей работы, „сигнал D“ характеризует димерные комплексы меди, в которых два центра  $\text{Cu}(\text{N}_2\text{O}_3)$  соединены (в аксиальной позиции) нитрат-противолионом, а „сигнал E“ обусловлен цепочечной структурой комплексов, в которой октаэдрические центры  $\text{Cu}(\text{NO}_5)$  связаны нитратными мостиками. При высокой концентрации меди в спектрах ЭПР появляются „сигналы B и C“, но они, по данным работы [14], возникают в результате обменных взаимодействий между тремя существующими типами (A, D, E) координационных центров меди.

Чтобы представить картину процесса образования нанокластеров  $\text{Cu(0)}$ , мы исследовали несколько нанокластерных образцов, полученных восстановлением



**Рис. 11.** Спектры ЭПР поликристаллического комплекса 1 зеленого цвета при  $T < 20 \text{ K}$ .





**Рис. 12.** *a*) ТЕМ-изображение нанокластеров  $\text{Cu}(0)$ , полученных восстановлением комплекса 2 ( $x = 7.3$ ). *b*) Парамагнитный сигнал, наблюдаемый в нанокластерах.  $x = \text{Cu}/L = 7.3$  (1) и 3.5 (2).

комплекса 2, имеющего различное содержание меди:  $x = \text{Cu}/L = 7.3, 5.4, 3.5$ . Восстановление комплекса осуществлялось по методике, описанной в работе [11]; при этом использовались два вида восстанавливающих  $\text{NaBH}_4^-$  и  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -агентов, и варьировалось значение параметра  $k = 3, 10$  и  $30$  (где  $k$  — отношение избытка восстанавливающего агента к концентрации меди в комплексе). Образование нанокластеров  $\text{Cu}(0)$  в дендримере подтверждалось совокупностью методов: широкоугловым рентгеновским рассеянием (WAXS), ядерным магнитным резонансом  $^1\text{H-NMR}$ , спектроскопией потерь энергии электрона (EELS) и трансмиссионной электронной микроскопией (ТЕМ). На рис. 12, *a* приведено ТЕМ-изображение нанокластеров  $\text{Cu}(0)$ , полученных из комплекса 2 ( $x = 7.3$ ) при десятикратном избытке вос-

становливающего  $\text{NaBH}_4^-$ -агента. Однако ЭПР во всех нанокластерных образцах регистрировал наличие парамагнитного сигнала. Наблюдаемый сигнал представлен на рис. 12, *b*, а его магнитные параметры полностью соответствовали „сигналу А“. Вариация вида восстанавливающего агента и избытка этого агента по отношению к концентрации меди в комплексе не влияла на тип наблюдаемого сигнала: во всех нанокластерных образцах регистрировался только „сигнал А“. Интенсивность же этого сигнала падала (рис. 12, *b*) с ростом значения  $k$  и уменьшением параметра  $x$  пропорционально изменению концентрации меди.

Набор полученных данных позволяет сделать следующие выводы: нанокластеры  $\text{Cu}(0)$  образуются из меди, которая в процессе восстановления экстрагируется только из димерных („сигнал D“) и цепочечных („сигнал E“) структур. Поскольку эти структуры сформированы в периферийной (внешнесферной) части дендримера, образующиеся нанокластеры не локализованы во внутренних полостях дендримера, а инкапсулированы на поверхности дендримера. Аналогичное заключение о локализации нанокластеров  $\text{Cu}(0)$  сделано в работе [11] методами EXAFS- и XANES-спектроскопии. Однако далее авторы работы [11] предлагают следующую модель: дендример действует как поверхностно-активное вещество и адсорбируется на поверхности нанокластера. Возникновение этой модели связано с наблюдением пика  $1.6 \text{ \AA}$  в Фурье-образе EXAFS-функции нанокластеров. Чтобы объяснить появление данного пика, авторы вынуждены предположить образование связи  $\text{Cu-N}$  между дендримером и нанокластером (т.е. предположить адсорбцию дендримера на поверхности нанокластера).

Наши результаты, полученные для тех же самых дендримеров, но обладающих жидкокристаллическими свойствами, наглядно показывают, что полного восстановления всех ионов меди из  $\text{Cu(II)}$ -дендримерных комплексов не происходит: в дендримерной матрице наряду с нанокластерами  $\text{Cu}(0)$  при восстановлении остается и незначительная часть парамагнитных комплексов („сигнал А“). Следовательно, наблюдаемый пик  $1.6 \text{ \AA}$  в Фурье-образе EXAFS-функции нанокластеров, согласно данным работы [11], можно объяснить присутствием дендримерных комплексов меди (II). Заметим, что данный  $1.6 \text{ \AA}$  пик [11] регистрируется для всего семейства  $\text{Cu(II)}$ -дендримерных комплексов независимо от степени генерации и он обусловлен вкладом от четырех периферийных экваториальных атомов дендримерного лиганда.

Таким образом, ЭПР-результаты наглядно показывают, что модель, предложенная в работе [11], в нашем случае нуждается в пересмотре, а при создании новой модели необходимо учитывать, что в нанокластерных образцах присутствует незначительная доля дендримерных комплексов меди. Нам представляется более вероятным, что нанокластеры  $\text{Cu}(0)$  локализуются за пределами внешнесферной поверхности дендримера и инкапсулированы в областях между колонками. В пользу выхода

меди за внешнесферную поверхность дендримера свидетельствуют и наши данные по насыщению комплекса 2 ( $x = 7.3$ ) водой (раздел 2.1).

### 3. Заключение

Метод ЭПР и ориентирующий эффект магнитного поля были успешно применены для идентификации локальной структуры различных типов координационных центров меди (II) в поли(пропилен имин) дендримерных лигандах первой и второй степени генерации, обладающих жидкокристаллическими свойствами, и для определения структурной организации дендримерных комплексов меди в колончатой мезофазе. Эксперименты по насыщению комплекса 2 ( $x = 7.3$ ) водой позволили показать, что нитрат-противоионы, входящие в состав дендримерных комплексов, выполняют роль соединительных мостиков между ионами меди. Установлена димерная структура комплекса 1 ( $x = 1.9$ ) голубого цвета, в котором при низкой температуре впервые обнаружен валентный таутомеризм меди, сопровождающийся электронным транспортом. Оценена энергия активации процесса электронного транспорта, равная 0.35 meV. Найдена высокая степень ориентирования в магнитном поле комплексов 1 ( $x = 1.9$ ) зеленого цвета, предварительно растворенных в изотропных инертных растворителях. Установлена цепочечная структура этих комплексов в колончатой мезофазе. Изучен процесс формирования нанокластеров Cu(0), полученных при восстановлении комплекса 2 ( $x = 7.3$ ). Показано, что эти нанокластеры образуются в меди, которая в процессе восстановления экстрагируется только из димерных и цепочечных структур. Установлено также, что образующиеся нанокластеры Cu(0) не локализованы во внутренних полостях дендримера, а инкапсулированы на поверхности дендримера.

### Список литературы

- [1] J.M.J. Frechet. *Science* **263**, 1710 (1994).
- [2] M.F. Ottaviani, S. Bossmann, N.J. Turro, D.A. Tomaia. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 661 (1994).
- [3] M.F. Ottaviani, F. Montalti, N.J. Turro, D.A. Tomaia. *J. Phys. Chem. B* **101**, 158 (1997).
- [4] A.W. Bosman, A.P.H.J. Schenning, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer. *Chem. Ber. Recl.* **130**, 725 (1997).
- [5] K. Vassilev, W.T. Ford. *J. Polym. Sci. A* **37**, 2727 (1999).
- [6] L. Balogh, R. Valluzi, K.S. Laverdure, S.P. Gido, G.L. Hagnauer, D.A. Tomaia. *J. Nanopart. Res.* **1**, 353 (1999).
- [7] F. Grohn, B.J. Bauer, Y.A. Akpalu, C.L. Jackson, E.J. Amis. *Macromolecules* **33**, 6042 (2000).
- [8] M. Zhao, R.M. Crooks. *Chem. Mater.* **11**, 3379 (1999).
- [9] M.Q. Zhao, L. Sun, R.M. Crooks. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 4877 (1998).
- [10] L. Balogh, D.A. Tomalia. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 7355 (1998).
- [11] P.N. Floriano, C.O. Noble. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 10 545 (2001).
- [12] C.J. Elsevier, J. Reedijk, P.H. Walton, M.D. Ward. *Dalton Trans.* **10**, 1869 (2003).
- [13] R.J.M.K. Gebbink, A.W. Bosman, M.C. Feiters, E.W. Meijer, R.J.M. Nolte. *Chem. Eur. J.* **5**, 65 (1999).
- [14] N. Domracheva, A. Mirea, M. Schwoerer, L. Torre-Lorente, G. Lattermann. *Chem. Phys. Chem.* **6**, 110 (2005).
- [15] B.J. Hathaway, D.E. Billing. *Coord. Chem. Rev.* **5**, 143 (1970).
- [16] A. Poppl, L. Kevan. *J. Phys. Chem. Soc.* **100**, 3387 (1996).
- [17] D. Zhou, R.W. Kreilick. *J. Phys. Chem.* **97**, 9304 (1993).
- [18] R. Prins, P.J. Birker, J.G. Haasnoot, G.C. Verschoor, J. Reedijk. *Inorg. Chem.* **24**, 4128 (1985).
- [19] P.W. Atkins, M.C.R. Symons. *The structure of inorganic radicals: an application of electron spin resonance to the study of molecular structure.* Elsevier, Amsterdam—London—N. Y. (1967). 150 p.
- [20] R. Feyerherm. *J. Magn. Magn. Mater.* **256**, 328 (2003).
- [21] B.J. Kraft, H.J. Eppley, J.C. Huffman, J.M. Zalski. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 272 (2002).
- [22] G.A. Razuvaev, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov. *J. Organomet. Chem.* **160**, 361 (1978); G.A. Abakumov, G.A. Razuvaev, V.K. Nevodchikov, V.K. Cherkasov. *J. Organomet. Chem.* **341**, 485 (1988).
- [23] S. Rigaut, M.-H. Delville, J. Losada, D. Astruc. *Inorganica Chim. Acta* **334**, 225 (2002).
- [24] В.Ф. Ануфриенко, А.А. Шкляев. *ДАН СССР* **191**, 107 (1970).
- [25] В.Ф. Ануфриенко, А.А. Шкляев. *ДАН СССР* **196**, 844 (1971).
- [26] А.А. Шкляев, В.Ф. Ануфриенко, Е.И. Берус, Ю.Н. Молин. *ДАН СССР* **207**, 138 (1972).
- [27] Ч. Пул. *Техника ЭПР-спектроскопии.* Мир, М. (1970). 557 с.