На правах рукописи

Бажина Евгения Сергеевна

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОКСОВАНАДИЯ(IV) С АНИОНАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

2 0 СЕН 2012

005047088

Москва – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Сидоров Алексей Анатольевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
заведующий лабораторией кристаллохимии
и рентгеноструктурного анализа,
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
Сергиенко Владимир Семенович

доктор химических наук, профессор, ведущий
научный сотрудник кафедры органической химии
химического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова
Вацадзе Сергей Зурабович

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС)
Российской академии наук

Защита диссертации состоится «17» октября 2012 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31.
Автореферат см. на сайте www.igic-ras.ru

Автореферат разослан «13» сентября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.021.01
кандидат химических наук Генералова Н.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Повышенный интерес исследователей к комплексным соединениям, содержащим устойчивый фрагмент оксованадия(IV) VO^{2+}, не удивителен из-за их уникальных свойств. Известны многочисленные примеры высокой каталитической активности координационных соединений оксованадия(IV). Наличие в комплексах VO^{2+} ($S = {}^1/_2$) одного неспаренного электрона на металлоцентре делает их удобными объектами для использования в качестве «магнитных» блоков при синтезе сложных магнитоактивных соединений и изучения природы обменных спин-спиновых взаимодействий. По этой же причине соединения с оксованадиевым фрагментом являются удобными объектами для такого высокочувствительного метода как спектроскопия ЭПР. Многие соединения оксованадия(IV) моделируют биосистемы, присутствующие в организме, или сами обладают биологической активностью. Очень интересны и перспективны для решения ряда задач полиядерные соединения, сочетающие атомы металлов различной природы, связанные мостиковыми органическими лигандами. В качестве таких лигандов широко используются анионы моно- и дикарбоновых кислот, потенциально способных связывать до шести атомов металла. Зачастую, мостиковая функция анионов дикарбоновой кислоты, особенно в случае оксалатных и малонатных комплексов 3d-металлов, сочетается с ее хелатированием с атомом переходного металла, повышая термодинамическую устойчивость образующихся соединений. Это позволяет рассматривать фрагменты $\{ML_2\}$ (где L = анион дикарбоновой кислоты) в качестве удобных блоков для последующего химического конструирования, например, координационных полимеров с разными ионами металлов, способных к сорбции малых молекул. Кроме того, карбоксилатные комплексы, содержащие два разных типа металлов, например, атом ванадия (3d) и атом непереходного s-элемента могут стать хорошими прекурсорами для получения дисперсных и пленочных оксидных материалов и поиска сверхпроводников.

Цель работы: синтез соединений, содержащих в своем составе атомы ванадия(IV) и атомы 1s-, 2s- и 3d-металлов, связанные анионами триметилуксусной и замещенных малоновых кислот, исследование строения и физико-химических свойств полученных соединений.

Научная новизна.

- Установлено, что действие на комплекс $[(V^{IV}O)_2(\mu_2\text{-}SO_4)_2(\text{dtb-bpy-}\kappa^2N,N')_2(CH_3OH\text{-}\kappa O)_2]\cdot 4CH_3OH$ триметилацетатом натрия на воздухе приводит к окислению V^{IV} и образованию $[(V^{V}O)_2(\mu_2\text{-}O)_2(\mu_2\text{-}SO_4)(\text{dtb-bpy-}\kappa^2N,N')_2]\cdot 2CH_3CN$, триметилацетатом бария – $[V^{V}O_2(\text{dtb-bpy-}\kappa^2N,N')_2]NO_3\cdot 0.5C_2H_5OH$, бариевой солью диметилмалоновой кислоты – $[V^{IV}O(\text{Dmm-}\kappa^2O,O')(\text{dtb-bpy-}\kappa^2N,N')(CH_3OH\text{-}\kappa O)]$.

- Методами ЭПР и ЦВА установлено, что в этанольном растворе $[(V^{IV}O)_2(\mu_2\text{-}SO_4)_2(dtb\text{-}bpy\text{-}\kappa^2N,N')_2(CH_3OH\text{-}\kappa O)_2]$ происходит диссоциация биядерных частиц на моноядерные $[V^{IV}O(\mu_2\text{-}SO_4)(dtb\text{-}bpy\text{-}\kappa^2N,N')(CH_3OH\text{-}\kappa O)]$, в ацетонитриле и хлористом метилене биядерная структура устойчива, а в CH_2Cl_2 наблюдается ассоциация биядерных молекул с образованием необычных «димеров», связанных обменным взаимодействием между двумя мономерными фрагментами.
- Показано, что использование в качестве исходных соединений нитрата или трифторметансульфоната оксованадия(IV) обеспечивает вхождение анионов монокарбоновой кислоты во внутреннюю сферу комплекса и образование гетеровалентных соединений $[(V^{IV,V}O)_2(\mu_2\text{-}O)(\mu_2\text{-}Piv)_2(R_2bpy\text{-}\kappa^2N,N')_2]A$, где R = H или Bu^t, а $A = NO_3^-$ или $CF_3SO_3^-$ соответственно.
- Показано, что бисхелатные фрагменты $\{V^{IV}O(L\text{-}\kappa^2O,O')_2\}^{2-}$ (L = Dmm^{2-} – диметилмалонат, $Cpdc^{2-}$ – циклопропан-1,1-дикарбоксилат, $Bumal^{2-}$ – бутилмалонат, $Cbdc^{2-}$ – циклобутан-1,1-дикарбоксилат) в кристалле связываются ионами щелочных и щелочноземельных металлов в полимерные структуры, размерность и пористость кристаллической упаковки которых зависит от радиуса иона s-элемента и природы заместителя в малонатном анионе.
- Обнаружено, что взаимодействие сульфата ванадила с диметилмалонатом стронция (в соотношении 1:2) при длительном выдерживании раствора приводит к образованию необычного анионного координационного полимера $\{Sr(H_2O\text{-}\kappa O)_8[V^{IV}O(\mu_2\text{-}Dmm)_2]\}_n$, не содержащего бисхелатных дианионных фрагментов.
- Реакция литиевой соли бутилмалоновой кислоты с сульфатом ванадила в этаноле неожиданно приводит к образованию соединения $Li_4(V^{IV}O)_2(\mu_4\text{-}Bumal\text{-}\kappa^2O,O')_2(\mu_3\text{-}Bumal\text{-}\kappa^2O,O')_2(\mu_2\text{-}H_2O)_4(H_2O\text{-}\kappa O)_4\cdot H_2O$ с молекулярной кристаллической решеткой.
- Найден способ синтеза гетерометаллических замещенных малонатов с фрагментом оксованадия(IV) и атомами 3d-металлов, получены новые магнитоактивные комплексы состава $\{M^{II}(V^{IV}O)(\mu_2\text{-}L\text{-}\kappa^2O,O')_2(H_2O\text{-}\kappa O)_5\cdot H_2O\}_n$, где L = Dmm^{2-}, $Bumal^{2-}$, M^{II} = Mn, Co.

Практическая значимость.

- Разработаны методики синтеза гетерометаллических соединений с атомами ванадия(IV) и щелочных или щелочноземельных металлов, которые могут использоваться как прекурсоры оксидных материалов.

- Найдена универсальная методика получения гетерометаллических соединений с атомами ванадия(IV) и 3d-металлов, которые могут использоваться для получения оксидных материалов и сплавов.

На защиту выносятся:

1. Синтез 14 островных и 16 полимерных координационных соединений оксованадия(IV),(V),(IV,V); анализ особенностей строения молекул комплексов и их кристаллических упаковок;
2. Изучение возможности стабилизации ванадия в степени окисления +4 в составе карбоксилатных комплексов и поиск условий образования гетерометаллических карбоксилатов оксованадия(IV);
3. Результаты физико-химических исследований полученных соединений.

Личный вклад автора. Диссертантом выполнен весь объем экспериментальных исследований, связанных с синтезом новых соединений и получением монокристаллов для РСА, анализ структур и кристаллических упаковок соединений, обработка и анализ полученных результатов, сформулированы выводы и подготовлены материалы для публикаций, проведен анализ литературных данных.

Апробация работы. Результаты исследований представлены на Международной конференции «Актуальные проблемы металлоорганической и координационной химии» – V Разуваевские чтения (г. Нижний Новгород, 2010 г.), XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (г. Суздаль, 2011 г.), VIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (г. Туапсе, 2011 г.), VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров (г. Новосибирск, 2012 г.) и VI Международной конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (г. Ростов-на-Дону, 2012 г.)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 10-03-90410-Укр_а, 11-03-00220-а, 11-03-00642-а и 11-03-12109-офим-2011), Президиума Российской академии наук, Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа поддержки ведущих научных школ – гранты НШ-3672.2010.3, НШ-2357.2012.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 4 статьях (в журналах, рекомендуемых перечнем ВАК) и тезисах 5 докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов и списка литературных источников. Материал изложен на 172 страницах текста и

содержит 91 рисунок, 25 схем и 21 таблицу. Список использованной литературы включает 112 ссылок на работы российских и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены данные об апробации материалов диссертационной работы и ее финансировании, представлены научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

Глава 1. Литературный обзор.

Ввиду недостатка литературных данных, имеющих прямое отношение к теме работы, в первых трех частях литературного обзора рассмотрены основные структурные типы соединений с некарбоксилатными лигандами, которые планировалось использовать в работе или которые могут образоваться в растворах в присутствии карбоксилатных лигандов. В четвертой и пятой частях описаны все известные из литературы соединения оксованадия(IV) с анионами малоновой кислоты и гетерометаллические карбоксилатные комплексы, содержащие V^{IV} и 3d-элемент.

Глава 2. Экспериментальная часть. Приведены методики синтеза 29 новых соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, данные элементного анализа[1] и ИК-спектроскопии[2], а также описаны приборы, используемые для проведения рентгеноструктурного анализа[3] и спектроскопии ЭПР[4], изучения электрохимических[5], магнитных[6] и фотолюминесцентных[7] свойств полученных соединений.

Глава 3. Обсуждение результатов.

3.1. Взаимодействие солей оксованадия(IV) с анионами триметилуксусной кислоты и органическими N-донорными лигандами.

В качестве исходного соединения для последующих превращений взаимодействием сульфата ванадила и 4,4′-ди-*трет*-бутил-2,2′-бипиридила (dtb-bpy) в метаноле был получен биядерный комплекс $[(V^{IV}O)_2(\mu_2\text{-}SO_4)_2(\text{dtb-bpy-}\kappa^2N,N')_2(CH_3OH\text{-}\kappa O)_2]\cdot 4CH_3OH$ (**1**).

---

[1] Элементный анализ выполнен к.х.н. Столяровым И.П. в Лаборатории химического анализа ИОНХ РАН (г. Москва).

[2] ИК-спектры, полученные методом НПВО, записаны к.х.н. Деминой Л.И. в ИОНХ РАН (г. Москва).

[3] Рентгеноструктурные исследования проведены к.х.н. Александровым Г.Г. в ИОНХ РАН (г. Москва).

[4] Исследования ЭПР выполнены д.х.н. Мининым В.В., к.ф-м.н. Уголковой Е.А. и Ефимовым Н.Н. в ИОНХ РАН (г. Москва).

[5] Электрохимические исследования проведены д.х.н. Магдесиевой Т.В. и к.х.н. Никитиным О.М. в МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва).

[6] Магнетохимические исследования выполнены к.х.н. Богомяковым А.С. в Международном томографическом центре СО РАН (г. Новосибирск) и Ефимовым Н.Н. в ИОНХ РАН (г. Москва).

[7] Исследования фотолюминесцентных свойств проводились д.х.н. Козюхиным С.А. в ИОНХ РАН (г. Москва).

Молекула **1** представляет собой центросимметричный димер, состоящий из двух фрагментов {$VO(SO_4)$(dtb-bpy)(CH_3OH)}, связанных двумя μ_2-мостиковыми сульфатными анионами (схема 1).

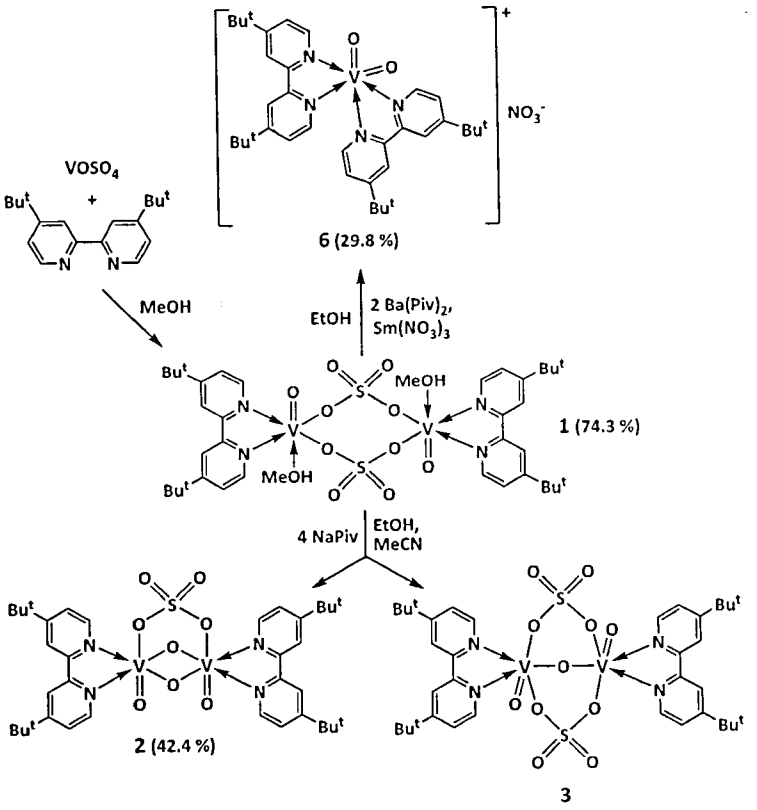

Схема 1. Образование соединений **1-3** и **6**.

В результате попытки замещения сульфатных групп на пивалатные анионы при действии стехиометрического количества триметилацетата натрия на этанольный раствор комплекса **1** на воздухе и последующей перекристаллизации стеклообразного вещества из ацетонитрила были получены желтые кристаллы биядерного комплекса $[(V^{V}O)_2(\mu_2\text{-}O)_2(\mu_2\text{-}SO_4)$(dtb-bpy-$\kappa^2N,N')_2]\cdot 2CH_3CN$ (**2**), не содержащего пивалатных лигандов. Молекула **2** имеет симметричное строение.

Металлоцентры связаны между собой двумя μ_2-мостиковыми атомами O, одним анионом SO_4^{2-} (V–O 1.992(3), 2.004(3) Å) и хелатно координируют по две молекулы бипиридильного лиганда (V–N 2.162(3)–2.244(3) Å) (схема 1).

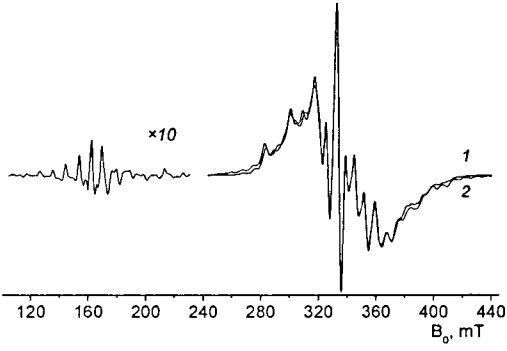

Рис. 1. Спектр ЭПР соединения **1** в CH_2Cl_2 при T = 100 K (*1* – экспериментальный, *2* – теоретический). Слева показан запрещенный переход в «половинном» поле.

Комплекс **2** диамагнитен, а в **1** преобладают спин-спиновые обменные взаимодействия антиферромагнитного типа (μ_{eff} = 2.613–0.613 μ_B (300–5 K)). Спектр ЭПР соединения **1** в этаноле (T = 293 K) состоит из восьми линий сверхтонкой структуры (СТС) от магнитного взаимодействия спина неспаренного электрона с одним ядром ванадия (I = $^7/_2$), что свидетельствует о диссоциации биядерного комплекса в полярном растворителе и образовании моноядерных частиц. В растворе хлористого метилена (T = 293 K) возникает спектр ЭПР, состоящий из пятнадцати линий, а при замораживании этого раствора регистрируется группа линий в «половинном» магнитном поле, что объясняется присутствием «димеров», связанных обменным взаимодействием между двумя парамагнитными мономерными фрагментами.

На циклических вольтамперограммах, полученных для комплекса **1** в MeCN и CH_2Cl_2, в анодной области потенциалов наблюдается два последовательных редокс-перехода (1.12 и 1.19 В, 1.37 и 1.48 В (Pt электрод, отн. Ag|AgCl|KCl) для MeCN и CH_2Cl_2 соответственно, и 1.15 В, 1.43 В (стеклоуглеродный электрод) для MeCN), свидетельствующие о необратимом окислении одного из ванадиевых центров ($V^{4+/5+}$) с образованием малоустойчивого интермедиата V^{4+}–V^{5+} и последующем окислении этого модифицированного комплекса. В этанольном растворе **1** не наблюдается каких-либо выраженных пиков окисления в анодной области потенциалов до значения 1.2 В, что, возможно, объясняется более высокими потенциалами окисления моноядерных частиц, или же быстрым разрушением комплекса **1** в этом растворителе. При восстановлении комплекса **1** наблюдается два одноэлектронных пика (–1.26 В, –1.56 В (Pt электрод) и –1.30 В, –1.55 В (стеклоуглеродный электрод)), соответствующих восстановлению бипиридильного лиганда. При добавлении к раствору комплекса **1** в ацетонитриле

10-кратного мольного избытка HBF_4 редокс-переход $V^{4+/5+}$ становится обратимым и второй пик окисления пропадает. Это свидетельствует о том, что химическая стадия трансформации комплекса V^{4+}–V^{5+} подавляется. Однако дальнейшее подкисление раствора приводит к необратимым изменениям вольтамперометрического отклика, которые могут свидетельствовать о разрушении биядерной частицы в сильнокислой среде. На ЦВА кривой для комплекса **2** характерный пик редокс-перехода $V^{4+/5+}$ отсутствует.

Из маточного раствора, оставшегося после кристаллизации соединения **2**, выделяются коричневые кристаллы биядерного комплекса $[(V^{V}O)_2(\mu_2\text{-}O)(\mu_2\text{-}SO_4)_2(dtb\text{-}bpy\text{-}\kappa^2N,N')_2]\cdot CH_3CN$ (**3**). В его структуре, атомы ванадия(V), имеющие одинаковое координационное окружение, в отличие от первого продукта реакции, связаны только одним μ_2-мостиковым атомом кислорода (V–O 1.8243(8) Å), но двумя μ_2-мостиковыми анионами SO_4^{2-} (V–O 1.971(1), 2.287(2) Å) (схема 1). К сожалению, выявить условия образования соединения **3** нам не удалось, и при повторном проведении синтеза из раствора выделялись только желтые кристаллы соединения **2**.

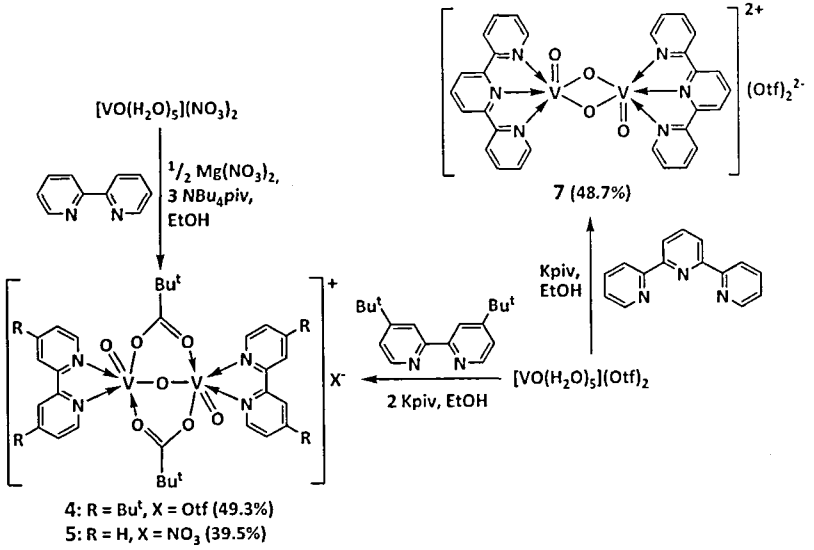

Схема 2. Образование соединений **4**, **5** и **7**.

Поскольку заместить сульфатные группы пивалатными в синтезе **2** не удалось ввиду высокой устойчивости сульфатно-мостиковых комплексов ванадия, были

использованы исходные соединения ванадила, не содержащие SO_4^{2-}-ионов. Соединение, содержащее триметилацетатные лиганды, было получено взаимодействием этанольного раствора $[VO(H_2O)_5](CF_3SO_3)_2$ с пивалатом калия (в соотношении 1:2) и 4,4′-ди-*трет*-бутил-2,2′-бипиридилом (dtb-bpy). В результате данной реакции были выделены темно-зеленые кристаллы гетеровалентного соединения $\{[(V^{IV,V}O)_2(\mu_2\text{-}O)(\mu_2\text{-}Piv)_2(dtb\text{-}bpy\text{-}\kappa^2N,N')_2]CF_3SO_3\}\cdot 2H_2O$ (**4**). В комплексном катионе 4 два атома ванадия, координирующие по одной молекуле бипиридила (V–N 2.123(6)–2.447(6) Å), связаны между собой одним оксо-мостиком (V–O 1.813(5), 1.874(3) Å) и двумя μ_2-мостиковыми триметилацетатными лигандами (V–O 1.952(5)–2.245(5) Å) (схема 2). Эффективный магнитный момент μ_{eff} комплекса **4** при T = 300 K равен 1.869 μ_B, что характерно для систем, содержащих один неспаренный электрон. Спектр ЭПР **4** в хлористом метилене (T = 297 K) состоит из пятнадцати линий СТС и объясняется взаимодействием спина неспаренного электрона с ядерными спинами обоих атомов ванадия (I = $^7/_2$), что свидетельствует о сохранении биядерной структуры в растворе.

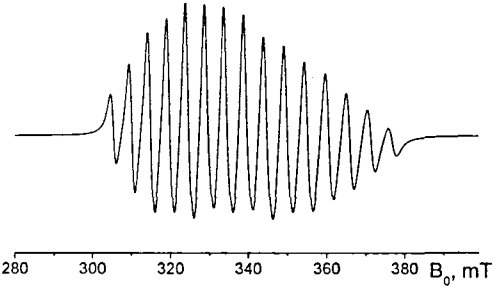

Рис.2. Спектр ЭПР соединения **4** в CH_2Cl_2 (T = 293 K).

Попытка синтеза гетерометаллического (V–Mg) комплекса с использованием в качестве исходного соединения нитрата ванадила при действии на него 2,2′-бипиридилом, нитратом магния и избытком пивалата тетрабутиламмония привела к образованию соединения, содержащего в своем составе такой же катионный комплекс, что и соединение **4** $\{[(V^{IV,V}O)_2(\mu_2\text{-}O)(\mu_2\text{-}Piv)_2(2,2'\text{-}bpy\text{-}\kappa^2N,N')_2]NO_3\}\cdot HPiv\cdot H_2O$ (**5**) (схема 2). При попытке получения другого гетерометаллического соединения (V–Sm) для осаждения сульфат-ионов на комплекс **1** действовали пивалатом бария и нитратом самария(III) в этанольном растворе. Это привело к образованию моноядерного бисхелатного комплекса пятивалентного ванадия $\{[V^VO_2(dtb\text{-}bpy\text{-}\kappa^2N,N')_2]NO_3\}\cdot 0.5C_2H_5OH$ (**6**), не содержащего пивалатных анионов. Особенностью искаженно октаэдрического окружения металлоцентра в комплексном катионе $[VO_2(dtb\text{-}bpy)_2]^+$ является наличие двух почти равноценных связей V=O (1.613(5)–1.627(5) Å). Они находятся в *цис*-положении друг к другу, и составляют характерную для соединений подобного строения структурную единицу $[VO_2]^+$ [1] (схема 1).

Замена бипиридила на 2,2′:6′,2′′-терпиридин (terpy) в аналогичном получению **4** и **5** синтезе (при соотношении VO^{2+}:Kpiv = 1:2) на воздухе привела к выпадению нерастворимого осадка светло-коричневого цвета, установить состав которого пока не удалось. Изменение соотношения между исходной солью ванадила и пивалатом калия на 1:1 привело к окислению ванадия и образованию диамагнитного комплекса $[(V^{V}O)_2(\mu_2\text{-}O)_2(terpy\text{-}\kappa^3N,N',N'')_2](CF_3SO_3)_2$ (**7**) (схема 2), содержащего катион, близкий по строению описанному в литературе [2].

Таким образом, в системах, содержащих триметилацетатные лиганды, наблюдается склонность V^{+4} к окислению до V^{+5}. По-видимому, эти процессы происходят под действием кислорода воздуха уже в процессе синтеза в растворе и инициируются высокими значениями pH, создаваемыми введением солей триметилуксусной кислоты.

3.2. Синтез моноядерных разнолигандных комплексов оксованадия(IV), содержащих анионы замещенных малоновых кислот (диметилмалоновой и циклопропан-1,1-дикарбоновой).

В результате взаимодействия водно-этанольного раствора $VOSO_4$ или этанольного раствора $[VO(H_2O)_5](CF_3SO_3)_2$ с эквивалентным количеством бариевой или калиевой солей диметилмалоновой кислоты (H_2Dmm) и 2,2′-бипиридила (2,2′-bpy) были получены моноядерные комплексы $[VO(Dmm\text{-}\kappa^2O,O')(2,2'\text{-}bpy\text{-}\kappa^2N,N')(H_2O\text{-}\kappa O)]\cdot 3H_2O$ (**8**) и $[VO(Dmm\text{-}\kappa^2O,O')(2,2'\text{-}bpy\text{-}\kappa^2N,N')(H_2O\text{-}\kappa O)]$ (**9**) соответственно, имеющие близкое строение.

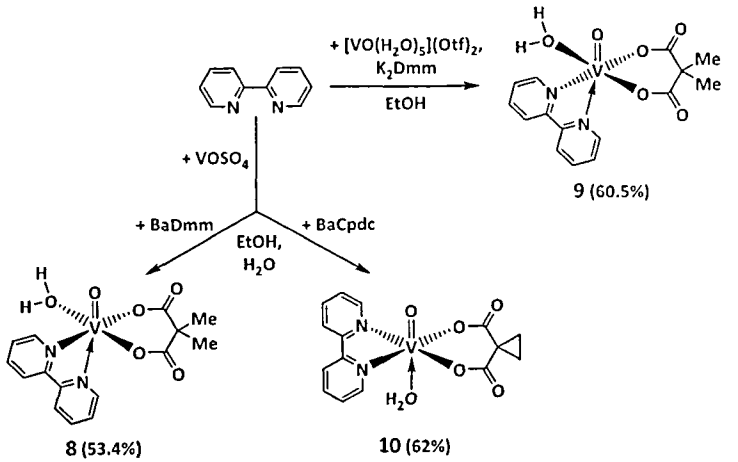

Схема 3. Образование комплексов **9**-**10**.

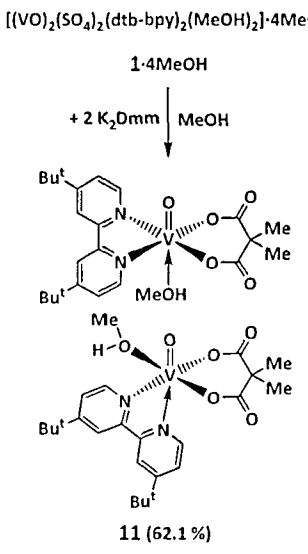

Схема 4. Образование комплекса **11**.

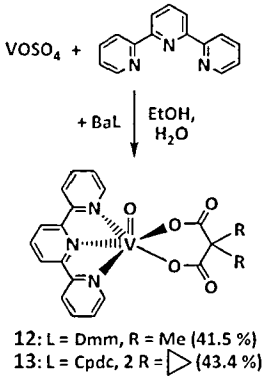

Схема 5. Образование комплексов **12** и **13**.

Координационный полиэдр атома ванадия(IV) в обоих комплексах имеет форму искаженного октаэдра, экваториальная плоскость которого содержит атомы кислорода хелатно координированного диметилмалонатного лиганда (V–O 1.957(2)–1.977(2) Å), атом кислорода молекулы воды (V–O 2.039(4) Å) и один атом азота молекулы бипиридила (V–N 2.145(3), 2.148(5) Å) (схема 3). Ванадильный атом кислорода (V=O 1.591(3), 1.595(4) Å) и второй атом азота лиганда (V–N 2.296(5), 2.319(3) Å) занимают аксиальные позиции.

При замене диметилмалоновой кислоты на циклопропан-1,1-дикарбоновую (H_2Cpdc) в синтезе, подобном получению **8**, образовался комплекс [VO(Cpdc-κ^2O,O′)(2,2′-bpy-κ^2N,N′)(H_2O-κO)]·2.5H_2O (**10**). В нем, в отличие от **8** и **9**, атомы азота молекулы бипиридила располагаются в экваториальной плоскости координационного полиэдра ванадия(IV) (V–N 2.114(1)–2.128(1) Å), а аксиальную позицию по отношению к ванадильному кислороду занимает атом кислорода молекулы воды (схема 3).

Проведение реакции замещения сульфатных групп в соединении **1** на диметилмалонатные привело к образованию моноядерного комплекса [VO(Dmm-κ^2O,O′)(dtb-bpy-κ^2N,N′)(CH_3OH-κO)] (**11**), который выделяется в виде сокристаллизата молекул двух изомеров с соотношением 1:1 и различным расположением лигандов в координационной сфере ванадия(IV) (схема 4). В одном из них экваториальные позиции координационного полиэдра занимают атомы азота бипиридила (V–N 1.952(3)–2.132(4) Å) и атомы кислорода

диметилмалонатного лиганда, аксиальные – ванадильный атом O и атом O молекулы метанола (V–O 2.304(3) Å). В другом изомере в *транс*-положении к ванадильному кислороду находится атом азота бипиридильного лиганда (V–N 2.270(3) Å), а остальные донорные атомы занимают экваториальные позиции. Строение комплексов **8-11**, по-видимому, показывает легкость изомеризации этих моноядерных комплексов.

Действием бариевых солей диметилмалоновой (H_2Dmm) и циклопропан-1,1-дикарбоновой (H_2Cpdc) кислот на водно-этанольный раствор, содержащий сульфат ванадила и терпиридин (terpy), получены моноядерные комплексы близкого строения $[V^{IV}O(L\text{-}\kappa^2O,O')(terpy\text{-}\kappa^3N,N',N'')]\cdot 4H_2O$ (**12**: L = Dmm^{2-}, **13**: L = $Cpdc^{2-}$). В комплексах **12** и **13** атом ванадия(IV) хелатно координирует одну молекулу терпиридинового лиганда (V–N 2.045–2.133(2) Å) и анион дикарбоновой кислоты (V–O 1.956(2)–2.117(2) Å) (схема 5). Следует отметить отличие ванадильных систем от систем с ионами меди(II), где в результате проведения аналогичной реакции наблюдалось образование также биядерных и полимерных соединений [3].

Спектры ЭПР комплексов **9** и **12** в этанольных растворах состоят из восьми (T = 293 K) и шестнадцати (T = 100 K) линий сверхтонкой структуры (СТС), что характерно для моноядерных соединений ванадила. Значения эффективного магнитного момента μ_{eff} для соединений **9**, **10**, **12** и **13** (T = 300 K), находятся в интервале 1.734–1.746 μ_B, что согласуется с ожидаемым теоретическим чисто-спиновым значением для изолированного иона V^{IV} с $S = {}^1/_2$ и $g = 2$ ($\mu_{eff} = 1.73\ \mu_B$).

В спектрах фотолюминесценции комплексов **9** и **12** (при λ_{exc} ~ 200 нм) наблюдается пик эмиссии, обусловленный люминесценцией лигандов (λ_{max} ~ 400 нм). При возбуждении УФ светом с λ_{exc}~300 нм в спектре возникает пик эмиссии в диапазоне 590–630 нм (λ_{max} = 612 нм (2 эВ)). Можно предположить, что в данном случае люминесценция обусловлена существованием центров с кислородными дефектами O^- и их прямым возбуждением, когда передача энергии происходит не через лигандное окружение, а возбуждается непосредственно сам дефект [4].

3.3. Замещенные бисмалонаты оксованадия(IV) с атомами s- и d-элементов.

3.3.1. Замещенные бисмалонаты ванадила с атомами щелочноземельных элементов (Ca, Sr, Ba) и особенности их строения.

Из реакционной смеси, полученной сливанием бариевой, стронциевой или кальциевой соли циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты (H_2Cpdc) с водным раствором сульфата ванадила, кристаллизуются соединения $\{Ba_2(VO)_2(\mu_3\text{-}Cpdc\text{-}\kappa^2O,O')(\mu_2\text{-}Cpdc\text{-}\kappa^2O,O')_3(\mu_2\text{-}H_2O)_4(H_2O\text{-}\kappa O)_4\cdot 2H_2O\}_n$ (**14**), $\{Sr(VO)(\mu_3\text{-}Cpdc\text{-}\kappa^2O,O')(Cpdc\text{-}\kappa^2O,O')(\mu_2\text{-}H_2O)_2(H_2O\text{-}\kappa O)_4\}_n$ (**15**) и $\{Ca(VO)(\mu_3\text{-}Cpdc\text{-}\kappa^2O,O')\text{-}(Cpdc\text{-}\kappa^2O,O')(\mu_2\text{-}H_2O)(H_2O\text{-}\kappa O)_4\cdot H_2O\}_n$ (**16**) соответственно (схема 6).

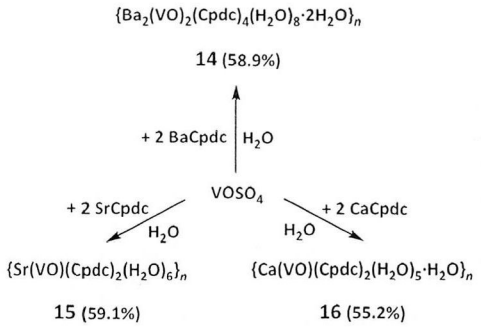

Схема 6. Образование соединений **14-16**.

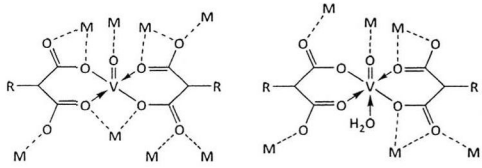

Рис. 3. Строение бисхелатных металлофрагментов соединений **14-27** и способы связывания их в кристалле с атомами щелочных и щелочноземельных металлов.

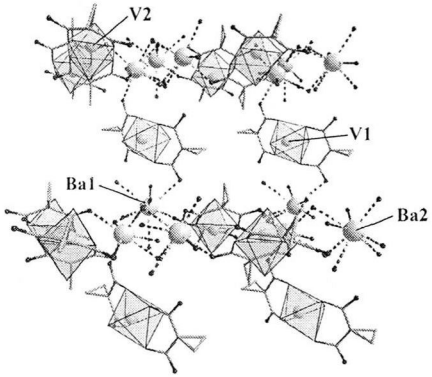

Рис. 4. Фрагмент каркасной структуры соединения **14**.

Они построены из моноядерных бисхелатных дианионных фрагментов с атомом ванадия(IV), находящимся в окружении четырех атомов кислорода двух хелатно связанных циклопропан-1,1-дикарбоксилатых дианионов (V–O 1.971(7)–2.007(7) Å) и одного атома кислорода молекулы воды (V–O 2.212(7)–2.320(4) Å). Шестую координационную позицию занимает ванадильный атом кислорода (V=O 1.596(4)–1.610(7) Å), достраивающий октаэдрическое окружение атома ванадия(IV) (рис. 3). В кристалле анионы $Cpdc^{2-}$ связывают ванадильные фрагменты с катионами щелочноземельного металла (Ba…O 2.710(7)–2.918(7); Sr…O 2.488(3)–2.778(3); Ca…O 2.375(2), 2.455(2) Å), в результате чего в случае соединений **14** и **15** образуется трехмерный каркас (рис. 4), а в случае **16** – слоистая структура в виде изогнутой сетки (рис. 5). Координационное окружение ионов Ba, Sr и Ca достраивается атомами кислорода молекул воды. Строение соединений **14-16** различается способом связывания мономерных фрагментов $\{VO(Cpdc)_2(H_2O)\}$ в кристалле: в случае **14** атомы металлов соединяются между собой за счет атомов кислорода

обоих карбоксилатных дианионов бисхелатного фрагмента, а в случае соединений **15** и **16** – только одного.

Замена циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты на диметилмалоновую (H_2Dmm) в синтезе, аналогичном получению **14**, привела к образованию соединения $\{Ba(VO)(\mu_4\text{-}Dmm\text{-}\kappa^2O,O')(\mu_3\text{-}Dmm\text{-}\kappa^2O,O')(H_2O\text{-}\kappa O)\cdot H_2O\}_n$ (**17**), которое также построено из бисхелатных металлофрагментов с атомом ванадия(IV), находящимся в квадратно-пирамидальном координационном окружении (схема 7, рис. 3). В кристалле **17** имеет слоистую структуру, образованную в результате попарного связывания ванадильных фрагментов, расположенных друг над другом, катионами бария (Ba…O 2.704(5)–2.874(5) Å) (рис. 6). Действие 2,2′-бипиридила на водный раствор соединения **17** приводит к образованию моноядерного комплекса **8**.

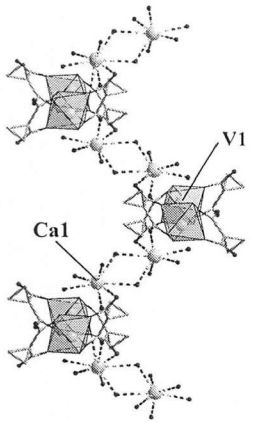

Рис. 5. Строение слоя соединения **16** (вид сбоку).

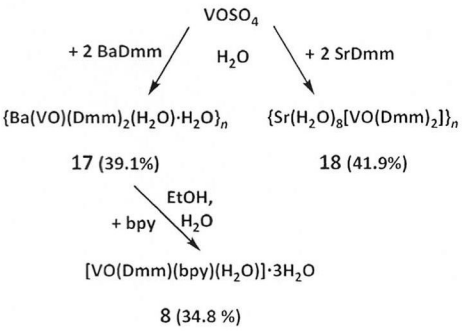

Схема 7. Образование соединений **17** и **18**.

Из реакционной смеси, полученной сливанием растворов стронциевой соли диметилмалоновой кислоты (H_2Dmm) и $VOSO_4$ в соотношении 2:1 с последующим выдерживанием ее в течение нескольких недель, был получен необычный нерастворимый координационный полимер $\{Sr(H_2O\text{-}\kappa O)_8[VO(\mu_2\text{-}Dmm)_2]\}_n$ (**18**) (схема 7). В отличие от соединения **15** подобного состава, в соединении **18** вообще не наблюдается хелатной координации диметилмалонатных анионов: здесь они выполняют исключительно μ_2-мостиковую функцию, связывая по два соседних атома V^{IV} (V–O 1.952(9)–2.033(9) Å) и «сшивая» все атомы металла в отдельный

слой (рис. 7). Исключительно мостиковая координация анионов малоновых кислот ранее наблюдалась в комплексах 3d-металлов только в присутствии других хелатирующих лигандов, частично блокирующих металлоцентр.

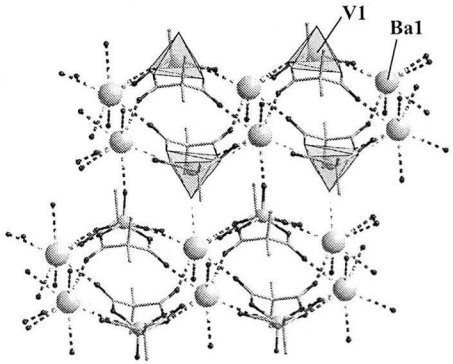

Рис. 6. Фрагмент слоя соединения **17**.

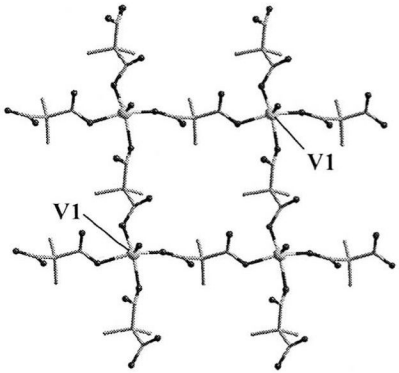

Рис. 7. Строение полимерного слоя **18**.

В отличие от **15**, аквакатионы $[Sr(H_2O)_8]^{2+}$ в **18**, не связанные между собой мостиковыми молекулами воды, взаимодействуют с полимерными анионами только за счет Н-связей протонов молекул воды, координированных атомами Sr (Sr…O 2.534(8)–2.65(1)Å), и атомов кислорода диметилмалонатных дианионов, связанных с атомами V^{IV}.

По данным магнитных измерений для **18** наблюдается монотонный рост эффективного магнитного момента в температурном интервале 300–26.5 K от 1.73 до 1.77 μ_B, который обусловлен ферромагнитными взаимодействиями между ионами V^{IV} в слое и падение его значения до 1.73 μ_B в области 19–4 K, где преобладают обменные взаимодействия антиферромагнитого типа.

Оказалось, что при увеличении объема заместителя малоновой кислоты размерность образующейся структуры в еще большей степени зависит от радиуса атома щелочноземельного металла. Взаимодействие раствора $VOSO_4$ с бариевой солью бутилмалоновой кислоты (H_2Bumal) привело к кристаллизации соединения 2D-полимерного строения $\{Ba_3(VO)_3(\mu_3\text{-Bumal-}\kappa^2O,O')_4(\mu_2\text{-Bumal-}\kappa^2O,O')(\text{Bumal-}\kappa^2O,O')(\mu_2\text{-}H_2O)_3(H_2O\text{-}\kappa O)_{10}\cdot 10H_2O\}_n$ (**19**), а взаимодействие со стронциевой солью

– к образованию соединения $\{Sr_3(VO)_3(\mu_3\text{-Bumal-}\kappa^2O,O')_4(\mu_2\text{-Bumal-}\kappa^2O,O')_2(\mu_2\text{-}H_2O)_4(H_2O\text{-}\kappa O)_8\cdot 2H_2O\}_n$ (**20**), имеющего цепочечное строение (схема 8).

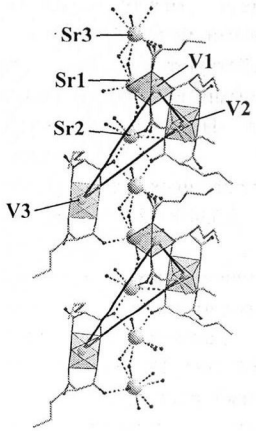

Рис. 9. Строение цепей соединения **20**.

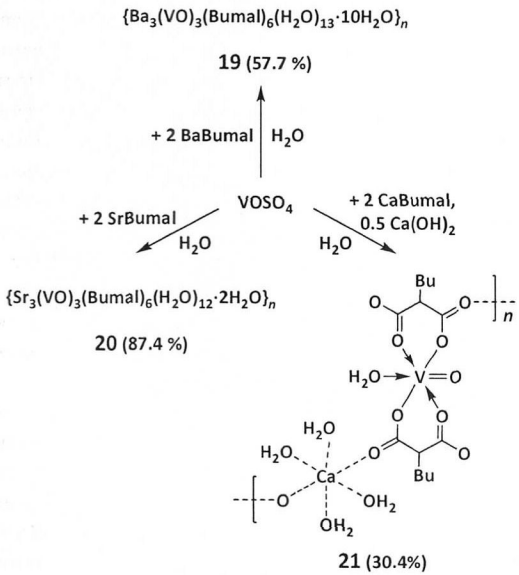

Схема 8. Образование соединений **19-21**.

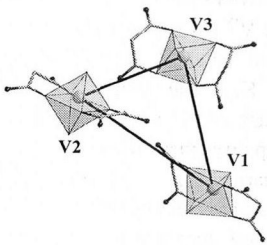

Рис. 8. Треугольный фрагмент соединения **19**: пространственное расположение дианионов $\{VO(Bumal)_2(H_2O)\}$.

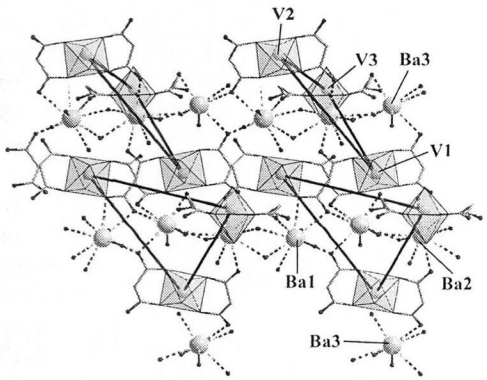

Рис. 10. Фрагмент слоя соединения **19**.

В кристаллических структурах **19** и **20** можно выделить похожее элементарное звено, состоящее из трех независимых бисхелатных фрагментов. Если представить атомы ванадия лежащими в вершинах треугольника (рис. 8), то такие треугольники, укладываясь параллельно друг другу и связываясь карбоксилатными атомами кислорода с ионами бария (Ba…O 2.640(1)–2.910(9) Å) или стронция (Sr…O 2.508(5)–2.816(5) Å), будут образовывать бесконечные цепи в **20** или зигзагообразно изогнутые слои в **19** (рис. 9, 10).

Взаимодействие растворов бутилмалоната кальция и $VOSO_4$ в соотношении 2:1 привело к образованию, наряду с сульфатом кальция, сине-фиолетового осадка неустановленного состава. Добавление к реакционной смеси избыточного 0.5 молярного количества $Ca(OH)_2$ вызвало растворение этого осадка и образование раствора, из которого были получены ярко-синие кристаллы соединения $\{Ca(VO)(\mu_2\text{-Bumal-}\kappa^2O,O')_2(H_2O\text{-}\kappa O)_5\cdot H_2O\}_n$ (**21**). В его цепочечной структуре каждый малонатный дианион, помимо образования хелатного цикла с атомом ванадия(IV), также связывает структурный бисхелатный фрагмент с одним катионом кальция (Ca…O 2.348(4)–2.475(6) Å), который достраивает свое координационное окружение четырьмя молекулами воды (схема 8).

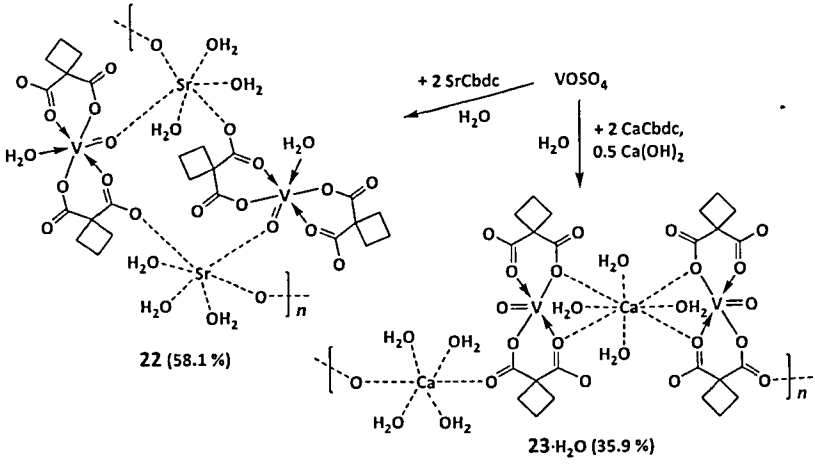

Схема 9. Образование соединений **22** и **23**.

Циклобутан-1,1-дикарбоксилаты $\{Sr(VO)(\mu_2\text{-Cbdc-}\kappa^2O,O')_2(H_2O\text{-}\kappa O)_5\}_n$ (**22**) и $\{Ca(VO)(\mu_3\text{-Cbdc-}\kappa^2O,O')(\mu_2\text{-Cbdc-}\kappa^2O,O')(H_2O\text{-}\kappa O)_4\cdot H_2O\}_n$ (**23**), полученные аналогичным образом, также имеют 1D-полимерное строение. Соединение **22**

построено в виде «двойных» цепочек, в которых каждый бисхелатный фрагмент связан с тремя катионами стронция: два из них образуют связи с карбоксилатными атомами О дианионов $Cpdc^{2-}$ (Sr…O 2.580(6) Å), а один – с ванадильным атомом О (Sr…O 2.735(8) Å), соединяя две цепочки между собой. В кристаллической структуре **23** дианионы $\{VO(Cbdc)_2\}$ попарно связаны в цепь ионами кальция (Ca…O 2.466(2)–2.518(2) Å) (схема 9).

3.3.2. Замещенные бисмалонаты ванадила с атомами щелочных элементов (Li, Na, K).

В качестве источника атомов щелочных металлов нами были выбраны соответствующие карбонаты, которые, в отличие от гидроксидов, являются более мягкими депротонирующими реагентами и позволяют контролировать кислотность реакционной смеси, которая оказывает сильное влияние на состав и выход образующихся соединений ванадия.

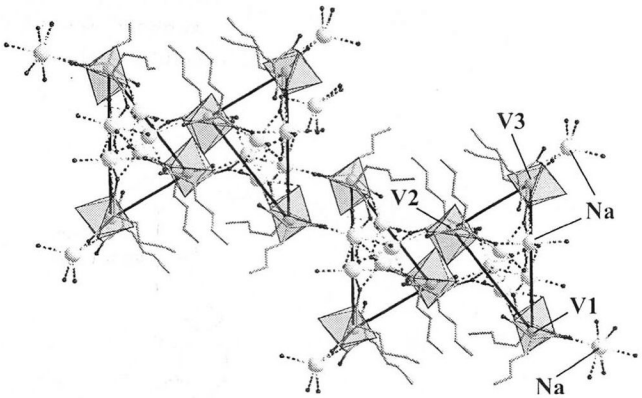

Рис. 11. Фрагмент кристаллической упаковки слоев в **24**.

При нейтрализации водного раствора $VOSO_4$ и бутилмалоновой кислоты (H_2Bumal) в соотношении 1:2 водным раствором Na_2CO_3 до значения pH~4 были получены кристаллы соединения $\{Na_6(VO)_3(\mu_4\text{-Bumal-}\kappa^2O,O')_3(\mu_3\text{-Bumal-}\kappa^2O,O')(\mu_2\text{-Bumal-}\kappa^2O,O')_2(\mu_2\text{-}H_2O)_3(H_2O\text{-}\kappa O)_{12}\cdot 3H_2O\}_n$ (**24**). В его структуре можно выделить треугольный фрагмент, характерный для рассмотренных выше бутилмалонатов **19** и **20**. Каждый такой фрагмент состоит из трех дианионов $\{VO(Bumal)_2(H_2O)\}$ (V–O 1.969(3)–2.018(3) Å), связанных шестью катионами натрия (Na…O 2.330(4)–2.603(4) Å), четыре из которых участвуют в связывании соседних треугольных фрагментов, образуя двухмерную структуру (рис. 11).

При замене карбоната натрия карбонатом лития в аналогичном синтезе из водного раствора кристаллы нового соединения ввиду его высокой растворимости получить не удалось. Однако перекристаллизация стеклообразного продукта концентрирования водного раствора из этанола позволила выделить соединение $Li_4(VO)_2(\mu_4\text{-Bumal-}\kappa^2O,O')_2(\mu_3\text{-Bumal-}\kappa^2O,O')_2(\mu_2\text{-}H_2O)_4(H_2O\text{-}\kappa O)_4\cdot H_2O$ **(25)**. Образующийся бутилмалонат **25**, в отличие от **24**, формирует в твердом состоянии фактически молекулярную кристаллическую решетку, состоящую из островных центросимметричных димеров, построенных с участием внутримолекулярных ионных связей. Они состоят из двух структурно эквивалентных фрагментов $\{VO(Bumal)_2(H_2O)\}$, связанных четырьмя атомами лития (Li...O 1.935(7)–2.164(7) Å) в гексаядерную гетерометаллическую V–Li структуру (схема 10).

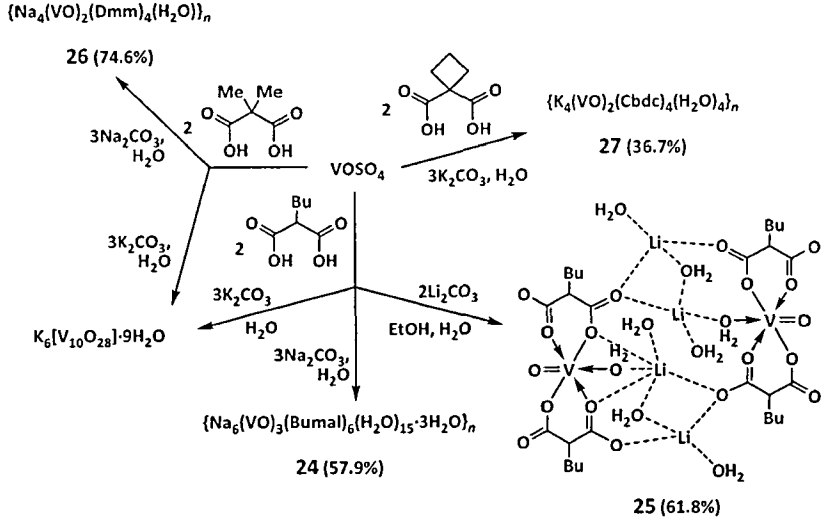

Схема 10. Образование соединений **24-27**.

В отличие от соединений **14-17**, **19-24**, **26** и **27**, растворимых только в воде, комплекс **25** растворяется также и в этаноле. Это очевидно указывает, что в этанольном растворе сохраняется его молекулярное строение. Данный результат демонстрирует чувствительность исследуемых нами систем к природе присутствующих в них ионов щелочных или щелочноземельных металлов.

Полученный подобно соединению **24** диметилмалонат $\{Na_4(VO)_2(\mu_5\text{-Dmm-}\kappa^2O,O')_4(H_2O\text{-}\kappa O)\}_n$ **(26)** в кристалле имеет трехмерную структуру в виде решетки,

образованную взаимно перпендикулярно расположенными фрагментами $\{VO(Dmm)_2\}$, связанными между собой катионами натрия (Na…O 2.243(2)–2.751(2) Å) (схема 10, рис. 12). Получение монокристаллов этого соединения осложнялось образованием продуктов гидролиза, которые как ухудшали качество кристаллов, так и значительно снижали выход продукта.

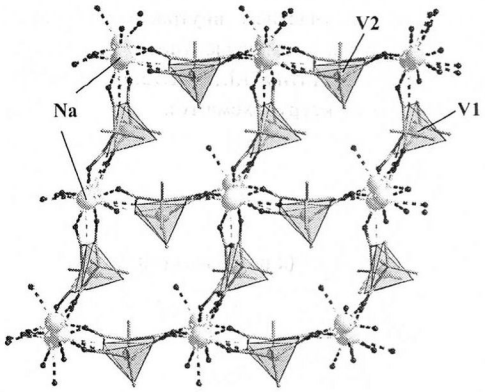

Рис. 12. Фрагмент каркасной структуры соединения **26**.

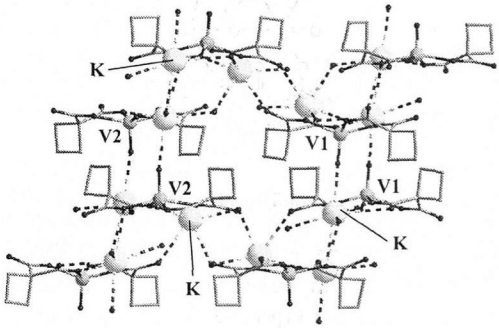

Рис. 13. Фрагмент трехмерной структуры соединения **27**.

Следует отметить, что при попытке перекристаллизации **26** из водного раствора происходит выделение исключительно продуктов гидролиза.

Все попытки синтеза диметил- и бутилмалонатов $K–V^{IV}$ приводили к образованию декаванадатов. Только при нейтрализации раствора сульфата ванадила и циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (H_2Cbdc) в соотношении 1:2 раствором карбоната калия в качестве основного продукта были получены темно-синие кристаллы соединения $\{K_4(VO)_2(\mu_4\text{-Cbdc-}\kappa^2O,O')(\mu_3\text{-Cbdc-}\kappa^2O,O')_3(\mu_2\text{-}H_2O)_2(H_2O\text{-}\kappa O)_2\}_n$ (**27**). Элементарное звено **27** содержит два структурно не эквивалентных фрагмента $\{VO(Cbdc)_2\}$ (V–O 1.939(4)–2.002(4) Å), связанных между собой и другими звеньями катионами калия (K…O 2.565(4)–3.038(4) Å) в трехмерную структуру (схема 10, рис. 13).

3.3.3. Синтез гетерометаллических малонатных комплексов оксованадия(IV) с атомами марганца(II) и кобальта(II).

Попытка замещения атомов бария на атомы меди(II) в барий-ванадильном диметилмалонате **17** при действии на него сульфатом меди(II) приводит к вытеснению ионов ванадила из состава бисхелатных частиц и образованию кристаллов уже известного гомометаллического медного полимера [3]. При действии сульфатами марганца(II) и кобальта(II) – замещение происходит с образованием гетерометаллических комплексов близкого строения $\{M(VO)(\mu_2\text{-}Dmm\text{-}\kappa^2O,O')_2(H_2O\text{-}\kappa O)_5\cdot H_2O\}_n$ (**28**: $M=Mn^{II}$ и **29**: $M=Co^{II}$).

В структуре **28** и **29** металлофрагменты $\{VO(Dmm)_2(H_2O)\}$ (V–O 1.965(3)–1.995(3) Å) связаны с атомами марганца(II) (Mn–O 2.134(3), 2.142(3) Å) или кобальта(II) (Co–O 2.063(2), 2.069(2) Å) карбоксилатными атомами O, формируя полимерные цепи (схема 11). С использованием в качестве исходного соединения барий-ванадильного бутилмалоната **19** в аналогичных синтезах получены предположительно также близкие по строению гетерометаллические комплексы. Из них структурно охарактеризован комплекс $\{Mn(VO)(\mu_2\text{-}Bumal\text{-}\kappa^2O,O')_2(H_2O\text{-}\kappa O)_5\cdot H_2O\}_n$, (**30**), имеющий подобное **28** и **29** строение (V–O 1.994(2)–2.008(2) Å, Mn–O 2.231(2), 2.247(2) Å) и отличающийся от них только формой и упаковкой полимерных цепей в кристалле.

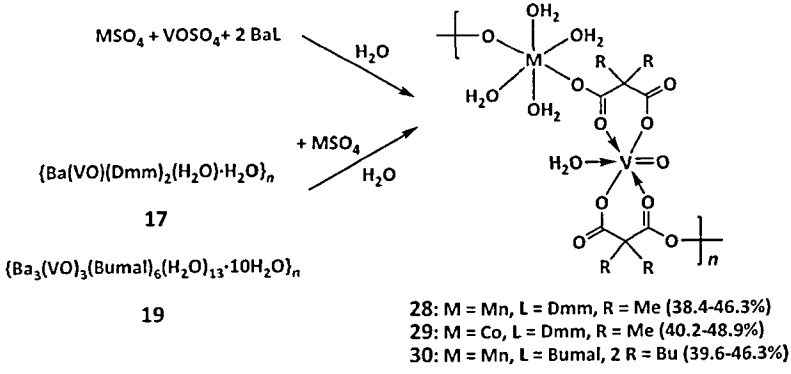

Схема 11. Образование соединений **28-30**.

Следует отметить, что соединения **28-30** могут быть получены также действием бариевых солей диметилмалоновой и бутилмалоновой кислот на раствор смеси сульфатов ванадила и соответствующего переходного металла – Mn^{II} или Co^{II}. По данным магнетохимических измерений в соединениях **28-30** преобладают

спин-спиновые взаимодействия антиферромагнитного типа (значения μ_{eff} при T = 300 K соответственно равны 6.225, 5.341 и 6.411 μ_B).

В заключение следует отметить, что использование сульфата оксованадия(IV) в качестве исходного соединения оказалось вполне оправдано, поскольку это доступное реакционно-способное и хорошо растворимое соединение. В случаях, где происходило окисление ванадия(IV), имеет смысл провести эти же реакции в инертной атмосфере. Получение пивалатных комплексов показало их существенное отличие от хорошо изученных соединений, образуемых двухвалентными 3d-металлами. Однако результаты, относящиеся к исследованию систем с анионами замещенных малоновых кислот, продемонстрировали возможности получения соединений, сочетающих атомы ванадия(IV) с атомами металлов различной природы. Дианионный фрагмент, на основе которого построены большинство полученных соединений можно рассматривать как полидентатный ванадийсодержащий лиганд. Многочисленные возможности его мостиковой и хелатно-мостиковой координации обеспечивают структурное разнообразие образующихся соединений, что, несомненно, может быть использовано и при получении пористых координационных полимеров. Образование декаванадатов в случае присутствия в малонатных системах катионов рубидия или калия и получение необычного анионного координационного полимера $\{Sr(H_2O\text{-}\kappa O)_8[VO(\mu_2\text{-}Dmm)_2]\}$ (**18**) показывает, что исследованные нами системы весьма чувствительны к природе присутствующего иона щелочного и щелочноземельного металла. Возможность провести изучение этого вопроса существенно облегчается получением соединений состава $Ba_x[(VO)_x(Mal)_{2x}(H_2O)_y]$ ($\{Ba_2(VO)_2(Cpdc)_4(H_2O)_8\cdot 2H_2O\}_n$ (**14**), $\{Ba(VO)(Dmm)_2(H_2O)\cdot H_2O\}_n$ (**17**) и $\{Ba_3(VO)_3(Bumal)_6(H_2O)_{13}]\cdot 10H_2O\}_n$ (**19**)), поскольку действие на их растворы или суспензии сульфатами других металлов легко позволяет вводить требуемые металлы в растворы в нужном количестве или соотношении за счет осаждения сульфата бария.

Выводы

1. Взаимодействие сульфата оксованадия(IV) $VOSO_4\cdot 3H_2O$ с различными реагентами позволило получить, структурно охарактеризовать и исследовать различными методами целый ряд новых соединений $V^{IV}O$, $V^{V}O_2$ и $V^{IV,V}O$: $[(VO)_2(SO_4)_2(dtb\text{-}bpy)_2(CH_3OH)_2]\cdot 4CH_3OH$, $[(VO)_2O_2(SO_4)(dtb\text{-}bpy)_2]\cdot 2CH_3CN$, $[(VO)_2O(Piv)_2(dtb\text{-}bpy)_2]CF_3SO_3\cdot 2H_2O$, $[(VO)_2O(Piv)_2(bpy)_2]NO_3\cdot HPiv\cdot H_2O$, $[VO_2(dtb\text{-}bpy)_2]NO_3\cdot 0.5C_2H_5OH$ и $[(VO)_2O_2(terpy)_2](CF_3SO_3)_2$, а также соединений $V^{IV}O$ с анионами замещенных малоновых кислот как островного ($[VO(Dmm)(bpy)(H_2O)]\cdot 2H_2O$, $[VO(Dmm)(bpy)(H_2O)]$, $[VO(Cpdc)(bpy)(H_2O)]\cdot 2.5H_2O$, $[VO(Dmm)(dtb\text{-}bpy)(CH_3OH)]$, $[VO(Dmm)(terpy)]\cdot 4H_2O$, $[VO(Cpdc)(terpy)]\cdot 4H_2O$, $[Li_4(VO)_2(Bumal)_4(H_2O)_8]\cdot H_2O$), так и полимерного строения ($\{Ba_2(VO)_2(Cpdc)_4$-

$(H_2O)_8{\cdot}2H_2O\}_n$, $\{Sr(VO)(Cpdc)_2(H_2O)_6\}_n$, $\{Ca(VO)(Cpdc)_2(H_2O)_5{\cdot}H_2O\}_n$, $\{Ba(VO)$-$(Dmm)_2(H_2O){\cdot}H_2O\}_n$, $\{Sr(H_2O)_8[VO(Dmm)_2]\}_n$, $\{Ba_3(VO)_3(Bumal)_6(H_2O)_{13}]{\cdot}10H_2O\}_n$, $\{[Sr_3(VO)_3(Bumal)_6(H_2O)_{12}]{\cdot}2H_2O\}_n$, $\{Ca(VO)(Bumal)_2(H_2O)_5]{\cdot}H_2O\}_n$, $\{Sr(VO)$-$(Cbdc)_2(H_2O)_5\}_n$, $\{Ca(VO)(Cbdc)_2(H_2O)_4]{\cdot}H_2O\}_n$, $\{Na_6(VO)_3(Bumal)_6(H_2O)_{15}]{\cdot}3H_2O\}_n$, $\{Na_4(VO)_2(Dmm)_4(H_2O)\}_n$, $\{K_4(VO)_2(Cbdc)_4(H_2O)_4\}_n$, $\{Mn(VO)(Dmm)_2(H_2O)_5{\cdot}H_2O\}_n$, $\{Co(VO)(Dmm)_2(H_2O)_5{\cdot}H_2O\}_n$ и $\{Mn(VO)(Bumal)_2(H_2O)_5{\cdot}H_2O\}_n$). Для исследования соединений применялись методы магнетохимии, циклическая вольтамперометрия, ЭПР, ИК- и фотолюминесцентная спектроскопия.

2. Установлено, что в биядерном комплексе оксованадия(IV) $[(VO)_2(\mu_2$-$SO_4)_2(dtb\text{-}bpy\text{-}\kappa^2N,N')_2(CH_3OH\text{-}\kappa O)_2]{\cdot}4CH_3OH$ наблюдаются спин-спиновые обменные взаимодействия антиферромагнитного типа, а его редокс-устойчивость в растворе зависит от кислотности среды и повышается при низких значениях pH. Показано, что в растворе этанола происходит диссоциация биядерных частиц, а в ацетонитриле и хлористом метилене биядерная структура устойчива. В CH_2Cl_2 наблюдается ассоциация биядерных молекул с образованием необычных «димеров», связанных обменным взаимодействием между двумя мономерными молекулами.

3. Выявлено, что действие солей триметилуксусной кислоты на системы, содержащие ионы ванадила и хелатирующие N-донорные лиганды приводит, в зависимости от условий, к образованию соединений оксованадия(V) или биядерных гетеровалентных комплексов оксованадия(IV,V).

4. Разработан эффективный способ синтеза разнолигандных моноядерных комплексов оксованадия(IV) $[VO(L^1\text{-}\kappa^2O,O')(L^2\text{-}\kappa^2N,N')(L^3\text{-}\kappa O)]$ (где L^1 = анион замещенной малоновой кислоты, L^2 = хелатирующий N-донорный лиганд, L^3 = монодентатно связанная молекула растворителя) из исходного сульфата ванадила. Установлено, что эти соединения могут проявлять люминесценцию в «фиолетовой» и «оранжевой» областях спектра.

5. Найдено, что анионы замещенных малоновых кислот в системах, содержащих ионы ванадила и щелочноземельных металлов, могут формировать соединения полимерного строения, структура и плотность упаковок которых зависит от геометрии заместителей и природы иона щелочноземельного металла.

6. На примере образования координационного полимера $\{Sr(H_2O$-$\kappa O)_8[V^{IV}O(\mu_2\text{-}Dmm)_2]\}_n$ показано, что дианионы диметилмалоновой кислоты могут проявлять исключительно мостиковую функцию, не образуя типичного для таких систем анионного фрагмента. Обнаружено, что в соединении наблюдаются слабые спин-спиновые обменные взаимодействия ферромагнитного типа между атомами V^{IV}.

7. Показана способность ионов лития формировать устойчивое соединение с молекулярной кристаллической решеткой $\{Li_2(V^{IV}O)(Bumal)_2(H_2O)_4$–

$Li_2(V^{IV}O)(Bumal)_2(H_2O)_4\}\cdot H_2O$ за счет связывания бисхелатных ванадильных фрагментов мостиковыми ионами лития. Образование подобных прочных агрегатов отражается на появлении растворимости в органических средах, которая отсутствует у соединений сходного состава, имеющих полимерное строение.

8. Показано, что реакции соединений состава $\{M_x(VO)_x(Mal)_{2x}(H_2O)_y\}_n$ (M = Ba, Sr, Ca; Mal – дианион замещенной малоновой кислоты) с сульфатами переходных металлов являются эффективным способом получения гетерометаллических координационных полимеров. В синтезированных таким способом и структурно охарактеризованных полимерных диметил- и бутилмалонатах с сочетанием металлов V^{IV}–Co^{II} и V^{IV}–Mn^{II} преобладают спин-спиновые обменные взаимодействия антиферромагнитного типа между парамагнитными центрами.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Е.С. Бажина, М.Е. Никифорова, Г.Г. Александров, В.В. Минин, Н.Н. Ефимов, А.А. Сидоров, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. 3D-Координационные полимеры с ванадильными фрагментами и ионами щелочноземельных металлов // Изв. АН., Сер. хим. – 2011. – №5. – С.779–784.

2. Е.С. Бажина, М.Е. Никифорова, Г.Г. Александров, Н.Н. Ефимов, Е.А. Уголкова, В.В. Минин, С.А. Козюхин, А.А. Сидоров, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Новые гетерохелатные комплексы оксованадия(IV): синтез, строение, спектры ЭПР и фотолюминесцентные свойства // Изв. АН., Сер. хим. – 2012. – №6. – С. 1078–1085.

3. Е.С. Бажина, М.Е. Никифорова, Г.Г. Александров, Н.Н. Ефимов, М.А. Кискин, Е.А. Уголкова, В.В. Минин, А.А. Сидоров, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Необычное строение нового диметилмалонатного координационного полимера с атомами стронция и VO^{2+} фрагментами // Изв. АН., Сер. хим. – 2012. – №7. – С 1412–1415.

4. E.S. Bazhina, M.E. Nikiforova, G.G. Aleksandrov, N.N. Efimov, H.A. Ugolkova, O.M. Nikitin, T.V. Magdesieva, A.S. Bogomyakov, V.V. Minin, A.A. Sidorov, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko. New sulfate-bridged dinuclear oxidovanadium complexes // Inorg. Chim. Acta. – 2012. – V. 392. – P. 192–198.

5. E.S. Bazhina, M.E. Nikiforova, G.G. Aleksandrov, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Synthesis and structure of new oxovanadium complexes. Book of abstracts of V Razuvaev Lectures «Topical problems of organometallic and coordination chemistry», N. Novgorod, 2010, P. P9.

6. Бажина Е.С., Никифорова М.Е., Александров Г.Г., Минин В.В., Ефимов Н.Н., Сидоров А.А., Еременко И.Л. Синтез и исследование 3D-координационных полимеров оксованадия(IV) с ионами щелочноземельных металлов. Тезисы

докладов XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии, г. Суздаль, 2011, С. 55.

7. Бажина Е.С., Никифорова М.Е., Александров Г.Г., Минин В.В., Ефимов Н.Н., Сидоров А.А., Еременко И.Л. Новые полимерные диметилмалонаты оксованадия(IV). Тезисы докладов VIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», г. Туапсе, 2011, С. 99–100.

8. Бажина Е.С., Никифорова М.Е., Александров Г.Г., Ефимов Н.Н., Минин В.В., Сидоров А.А., Новоторцев В.М., Еременко И.Л. Замещенные малонаты оксованадия(IV) как прекурсоры для синтеза гетерометаллических комплексов. Тезисы докладов VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2012», г. Новосибирск, 2012, С.98–99.

9. E. Bazhina, M. Nikiforova, G. Aleksandrov, N. Efimov, H. Ugolkova, O. Nikitin. T. Magdesieva, V. Minin, A. Sidorov, V. Novotortsev and I. Eremenko. ESR spectra and electrochemical behaviour of the new dinuclear oxovanadium(IV) complex. Book of abstracts of VI International conference «High-Spin Molecules and Molecular Magnets», Rostov-on-Don, 2012, P. 83.

Список цитируемой литературы

1. Y. Qi, Y. Yang, M. Cao, C. Hua, E. Wang, N. Hu, H. Jia. The synthesis and crystal structure of vanadium complexes: $[V^{IV}O_2(phen)_2]\cdot 6H_2O$ and $[2,2'\text{-}(bipy)_2V^{V}O_2](H_2BO_3)\cdot 3H_2O$ // J. Mol. Struct. – 2003. – V. 648. – P. 191–201.

2. G. Yucesan, N. Gabriel Armatas, J. Zubieta. Hydrothermal synthesis of molecular oxovanadium compounds. The crystal and molecular structures of $[VO_2(terpy)]NO_3$, $[VO(terpy)(OH_3PC_6H_5)_2]$, $[\{Cu(H_2O)(terpy)\}V_2O_6]$, $[\{Cu(ttbterpy)\}V_2O_6]$ and $[\{Cu(ttbterpy)\}VO_2(HO_3PCH_2PO_3)]\cdot H_2O$ (terpy = 2,2′:6′,2″-terpyridine; ttbterpy = 4,4′,4″-tri-*tert*-butyl-2,2′:6′,2″-terpyridine) // Inorg. Chim. Acta. – 2006. – V. 359. – P. 4557–4564.

3. Заузолкова Н.В. Разработка способов синтеза гетерометаллических комплексов 3d-элементов (Co(II), Ni(II), Cu(II)) с карбоксилатными лигандами и их аналогами. Дисс. канд. хим. наук, Москва, 2010, 165 с.

4. V.G. Zubkov, A.P. Tyutyunnik, N.V. Tarakina, I.F. Berger, L.L. Surat, B.V. Slobodin, G. Svensson, B. Forslund, B.V. Shulgin, V.A. Pustovarov, A.V. Ishchenko, A.N. Cherepanov. Synthesis, crystal structure and luminescent properties of pyrovanadates $A_2CaV_2O_7$ (A = Rb, Cs) // Solid State Sci. – 2009. – V. 11. – P. 726–732.

Подписано в печать: 11.09.2012

Заказ № 7578 Тираж - 200 экз.
Печать трафаретная.
Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш., 36
(499) 788-78-56
www.autoreferat.ru