

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

ФОМЕНКО Яков Сергеевич

**КОМПЛЕКСЫ ОКСОВАНАДИЯ С ЛИГАНДАМИ КЛАССА ДИИМИНОВ:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Гущин Артем Леонидович

Новосибирск – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	3
ВВЕДЕНИЕ	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1. Комплексы с аценафтен-1,2-дииминами	11
1.2. Комплексы, не содержащие оксывадиевый фрагмент	15
1.3. Комплексы оксованадия	24
1.3.1. Комплексы оксованадия состава VO_L_2	24
1.3.2. Комплексы оксованадия состава VO_L	33
1.4. Биядерные комплексы	42
1.5. Заключение	54
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	56
2.1. Реактивы, методики синтеза и методы исследования	56
2.2. Получение комплексов оксованадия	60
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	65
3.1. Синтез комплексов I-XI	65
3.2. ИК-спектры комплексов I-XI	68
3.3. Кристаллические структуры	70
3.4. ЭПР-спектры	75
3.5. Циклические вольтамперограммы	79
3.6. Магнетохимические измерения	81
3.7. Фотолиз комплекса X	83
3.8. Каталитические свойства комплексов оксованадия	90
3.8.1. Эпоксирирование циклооктена <i>трет</i> -бутилгидропероксидом в присутствии комплекса I	91
3.8.2. Окисление алканов пероксидом водорода в присутствии комплексов IV-VII	97
3.8.3. Окисление алканов пероксидом водорода в присутствии комплекса IX	106
4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	110
5. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	111
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	113

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- bpy** – 2,2'-бипиридил
- phen** – 1,10-фенантролин
- dmbpy** – 4,4'-диметил 2,2'-бипиридил
- dmphen** – 4,7-диметил-1,10-фенантролин
- dbbpy** – 4,4'-дитретбутил-2,2'-бипиридил
- dpp-bian** – 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен
- esv** – (2R,4R,9R,11R)-3,3,10,10-тетраметил-1,2,3,4,6,7,9,10,11,12-декагидро-2,4,9,11-диметанодинбензо[b,j][1,10]фенантролин
- dtco** – (1R,3R,8R,10R)-2,2,9,9-тетраметил-2,3,4,7,8,9,10,12-октагидро-1H-1,3:8,10-диметаноциклопента[1,2-b:5,4-b'] дихинолин
- H₃thme** – 1,1,1-трис-гидроксиметилэтан
- H₃tmp** – 1,1,1-трис-гидроксиметилпропан
- H₄peol** – 2,2-бис(гидроксиметил)пропан-1,3-диол (пентаэритрит)
- H₃cht** – *цис,цис*-1,3,5-циклогексантриол
- H₄bta** – 1,2,4,5-тетракарбоксилбензол
- H₂TCC** – тетрахлорокатехол
- HTCSQ** – тетрахлоросемихинон
- H₂ca** – хлораниловая кислота
- Насас** – ацетилацетон
- HTcas** – трихлорацетон
- HTfac** – трифторацетон
- ТВНР** – *трет*-бутилгидропероксид
- РСА** – пиразин карбоновая кислота
- МСН** – метилциклогексан
- 1,2-цис-DMCH** – 1,2-*цис*-диметилциклогексан
- ДФПГ** – 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразил
- НОТf** – трифторметансульфоновая кислота
- Fc** – ферроцен
- H₂fum** – фумаровая кислота
- ТЕМРОН** – 2,2,6,6-тетраметил-N-гидроксипиперидин
- dppz** – дипиридо[3,2-a:2',3'-c]феназин
- H₃priv** – пивалевая кислота
- H₃lact** – молочная кислота

Hglyc – гликолевая кислота
DMCO (DMSO) – диметилсульфоксид
ТГФ (THF) – тетрагидрофуран
DMFA (DMF) – диметилформамид
ЦВА – циклическая вольтамперометрия или вольтамперограмма
ЯМР – ядерный магнитный резонанс
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
РСА – рентгеноструктурный анализ
ИК – инфракрасная спектроскопия
ЭСП – электронный спектр поглощения
ГХ – газовая хроматография
ГХ-МС – хромато-масс-спектрометрия
DFT (density functional theory) – квантовохимические расчеты
ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь
НВМО – низшая вакантная молекулярная орбиталь
СТС – сверхтонкая структура

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Комплексы ванадия вызывают повышенный интерес благодаря их каталитической и биологической активности. Некоторые из них рассматриваются как потенциальные заместители инсулина при лечении сахарного диабета [1, 2]. Ванадий присутствует в некоторых ферментах, таких как ванадий-зависимые галогенпероксидазы, которые окисляют галогенид-ионы пероксидом водорода в различные галогенсодержащие соединения [3–5], а также ванадий-зависимые нитрогеназы, которые участвуют в процессах фиксации азота [6, 7]. Ванадий может принимать различные степени окисления, но наиболее устойчивыми являются степени окисления +4 и +5. Среди комплексов ванадия(IV) преобладают соединения, содержащие оксованадиевую группировку VO^{2+} . Среди комплексов ванадия(V), чаще всего встречаются соединения с группировками VO^{3+} и $VO(O_2)^+$. Оксованадиевые комплексы имеют преимущественно октаэдрическое строение, реже квадратно-пирамидальное. Такие комплексы проявляют каталитические свойства в разнообразных реакциях окисления органических субстратов: эпоксирирование олефинов, ароматизация альфа-, бета-ненасыщенных производных циклогексана, окисление алканов и спиртов, разрыв связи С-С гликолей с образованием соответствующих кетонов, сочетание нафтолов, окисление гидроксиэфиров и амидов [8–15].

В химии комплексов оксованадия важное место занимают комплексы с N-донорными гетероциклическими дииминами, такими как 2,2'-бипиридил, 1,10-фенантролин и их производные. Такие комплексы, содержащие помимо дииминовых лигандов координированные основания Шиффа, обладают биологической активностью. Они способны встраиваться в структуру ДНК, образуя интеркаляты, в некоторых случаях наблюдается специфическое связывание с ДНК раковой клетки. Кроме того, комплексы с дииминовыми лигандами обладают фотоцитотоксичными свойствами в ближней ИК-области. Комбинация фотоцитотоксичности и специфического связывания с ДНК раковой клетки открывает перспективы для создания новых препаратов для фотодинамической терапии. Парамагнитные дииминовые комплексы оксованадия(IV) используются как строительные блоки для построения би- и полиядерных структур, в которых реализуются обменные взаимодействия ферро- и антиферромагнитного характера. С другой стороны, дииминовые лиганды являются редокс-активными и способны принимать электроны за счет делокализованной π -системы, что может играть ключевую роль в каталитических процессах, основанных на редокс-превращениях.

Степень разработанности темы исследования

Настоящая работа выполнена в области синтетической и координационной химии комплексов оксованадия, содержащих редокс-активные лиганды класса дииминов. Хотя химия ванадия достаточно хорошо разработана, тем не менее, в ней все еще есть белые пятна. Во-первых, комплексы ванадия с редокс-активными лигандами почти не были предметом систематического изучения, в частности, комплексы с аценафтен-1,2-дииминами, способными принимать до четырех электронов, изучены слабо и фрагментарно. Опубликовано лишь несколько статей на эту тему. Во-вторых, практически не изучались реакции окисления предельных и непредельных углеводородов, катализируемые комплексами оксованадия с дииминовыми лигандами, хотя известно, что аналогичные комплексы с другими лигандами проявляют каталитическую активность в этих процессах. В-третьих, на данный момент практически отсутствуют примеры комплексов оксованадия с одной координированной молекулой диимиона в качестве единственного хелатного лиганда. Такие комплексы, в которых помимо дииминового лиганда содержатся другие лиганды, лабильные к замещению, представляют интерес с каталитической точки зрения, за счет предоставления свободных координационных мест для координации и активации субстратов и реагентов. Замещение лабильных лигандов подходящими мостиковыми лигандами различной природы, может привести к образованию би- и полиядерных соединений с обменными магнитными взаимодействиями, перспективными для получения магнитных материалов на их основе. Таким образом, учитывая важность комплексов VO^{2+}/VO^{3+} в катализе, разработка методов синтеза новых представителей этого семейства и изучение их каталитических свойств в разнообразных органических превращениях является актуальной задачей. Возможность получения би- и полиядерных соединений на основе моноядерных предшественников открывает возможность целенаправленного получения магнетоактивных соединений.

Целью диссертационной работы является синтез и изучение физико-химических свойств моно- и биядерных комплексов оксованадия с лигандами класса дииминов.

Для достижения поставленной цели были поставлены **следующие задачи**:

- разработка и оптимизация методик синтеза новых комплексов оксованадия с гетероциклическими дииминами и аценафтен-1,2-дииминами;
- использование моноядерных комплексов для получения биядерных соединений;
- установление строения полученных соединений методом РСА;
- изучение окислительно-восстановительных свойств полученных соединений методом ЦВА;
- изучение магнитных свойств полученных соединений с помощью ЭПР-спектроскопии и магнетохимических измерений;

- изучение каталитической активности полученных комплексов в реакциях окисления алкенов и алканов.

Научная новизна

Показано, что при взаимодействии галогенидов ванадия(III) с диимидами в соотношении 1:1 на воздухе образуются моноядерные комплексы оксованадия(IV, V). Полученные комплексы являются удобными стартовыми соединениями для получения би- и полиядерных комплексов при использовании подходящих мостиковых лигандов. Это было продемонстрировано на примере получения биядерных комплексов $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NO})(\text{NO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{O})\text{V}^{\text{VO}}(\text{dbbpy})]$ и $[\text{VO}(\text{dbbpy})\text{Cl}(\text{ca})\text{Cl}(\text{dbbpy})\text{VO}]$ (**dbbpy** – 4,4'-дитретбутил-2,2'-бипиридил) из моноядерного предшественника $[\text{VO}(\text{dbbpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$. Впервые получен и структурно охарактеризован комплекс $[\text{VO}(\text{dpp-bian})\text{Cl}_2]$ с редокс-активным аценафтен-1,2-диимином **dpp-bian** (1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен), который является редким примером комплекса ванадия с лигандами такого типа. Впервые получены комплексы оксованадия с хиральными дииминовыми лигандами, которые представляют интерес как катализаторы в энантиоселективном органическом синтезе. Показана высокая каталитическая активность полученных комплексов в реакциях окисления алканов пероксидом водорода в мягких условиях с образованием соответствующих спиртов и кетонов. На основании экспериментальных и теоретических данных установлено, что реакции протекают по радикальному механизму Фентона с участием гидроксильных радикалов. Изучена каталитическая активность комплекса $[\text{VO}(\text{dbbpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ в реакции окисления циклооктена *трет*-бутилгидропероксидом в хлороформе. Установлено образование эпоксида в качестве основного продукта и *транс*-1,2-дихлорциклооктана – в качестве побочного продукта реакции. Экспериментально доказано, что источником хлора для образования побочного продукта является хлороформ. На основании полученных данных дана практическая рекомендация, которая состоит в том, что при исследовании каталитического окисления в присутствии пероксидов следует избегать использования хлороформа в качестве растворителя.

Практическая значимость работы

Получена новая информация о методах синтеза, кристаллических структурах, окислительно-восстановительных, магнитных и каталитических свойствах моно- и биядерных комплексов оксованадия с дииминовыми лигандами. Предложены механизмы каталитических реакций окисления на основании экспериментальных и теоретических данных. Новые дииминовые комплексы оксованадия, полученные в данной работе, представляют интерес для изучения биологических свойств, в частности, цитотоксичности, что может быть использовано в фотодинамической терапии. Найденная каталитическая активность в процессах окис-

ления алкенов и алканов может быть использована в будущем для разработки новых высокоэффективных каталитических систем для органического синтеза. Полученные моноядерные комплексы могут быть использованы для получения полиядерных комплексов с обменными магнитными взаимодействиями, что открывает возможность создания новых магнитных материалов. Структурные данные описанных соединений, добавлены в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и доступны для мировой научной общественности.

Методология и методы диссертационного исследования

Методология исследования включает в себя получение и выделение новых моно- и би-ядерных комплексов оксованадия с дииминовыми лигандами, выращивание их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа (РСА) и приготовление образцов для аналитических процедур, а также изучение их каталитических и других физико-химических свойств. Для достоверной характеристики полученных соединений использован набор физико-химических методов анализа: элементный анализ, РСА, цикловольтамперометрия (ЦВА), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), инфракрасная спектроскопия (ИК), электронная спектроскопия поглощения (ЭСП). Магнитные свойства полученных соединений изучались с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и магнетохимических измерений. Исследование продуктов каталитического окисления проводилось с помощью газовой хроматографии (ГХ), хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) и спектроскопии ЯМР. Часть исследований методом ЭПР-спектроскопии проводилась в сотрудничестве с ФГБУН Институтом “Международный томографический центр” СО РАН (МТЦ СО РАН). Часть магнетохимических исследований проходила в сотрудничестве с МТЦ СО РАН и с ФГБУН Институтом общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН, Москва). Исследования каталитической активности окисления алканов проводились в сотрудничестве с Институтом элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН, Москва), а исследования окисления циклооктена в сотрудничестве с Институтом координационной химии (LCC CNRS, Тулуза, Франция).

На защиту выносятся:

- методики получения комплексов оксованадия с гетероциклическими диимидами (2,2'-бипиридил, 1,10-фенантролин и их производные) и аценафтен-1,2-диимидами;
- результаты исследования кристаллических структур полученных соединений;
- данные о магнитных и окислительно-восстановительных свойствах полученных соединений;
- результаты исследования каталитической активности полученных соединений в реакциях окисления алкенов и алканов пероксидом водорода и *трет*-бутилгидропероксидом, ре-

зультаты исследования механизмов этих реакций экспериментальными и теоретическими методами;

- результаты исследования фотоактивируемого элиминирования NO и фотоиндуцированной изомеризации группы NO для гетерометаллического биядерного комплекса, содержащего оксованадиевый и нитрозорутениевый фрагменты.

Личный вклад автора

Вся синтетическая часть работы, выращивание кристаллов для РСА, проведение части каталитических экспериментов, а также подготовка образцов для аналитических процедур были выполнены автором. Часть исследований, связанная с каталитическими экспериментами, была также выполнена автором. Автор принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации данных, полученных всеми физико-химическими методами, использованными в работе. Обобщение экспериментальных данных и подготовка материалов к публикации проводилась совместно с руководителем и соавторами.

Апробация работы

Полученные в ходе работы результаты были представлены на международных и российских конференциях: 54-я Международная научная студенческая конференция “МНСК 2016” (Новосибирск, 2016); 42-я Международная Конференция по Координационной химии “ICCC-2016” (Брест, Франция, 2016); IV Школа-конференция для молодых ученых “Неорганические соединения и функциональные материалы – ICFM-2017” (Новосибирск, 2017); 27-я Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Нижний Новгород, 2017); Школа-конференция для молодых ученых “Новые тенденции в неорганической химии” (Астрахань 2018); Mendeleev–2019: XI Международная конференция по химии для молодых ученых (Санкт-Петербург, 2019).

Публикации

Результаты работы опубликованы в 4 статьях из них 2 – в рецензируемых российских и 2 в международных рецензируемых журналах, а также были представлены в виде устных и стендовых докладов на 6 международных и российских конференциях. Все статьи входят в списки, индексируемые базами данных Web of Science, Scopus и рекомендованные ВАК РФ.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность представленных результатов определяется высоким экспериментальным и теоретическим уровнем, на котором выполнена работа, а также согласованностью экспериментальных данных, полученных различными методами. Основные результаты работы были опубликованы в рецензируемых журналах и представлены на российских и международных конференциях, что говорит об информативности и значимости полученных результатов и их признании мировым научным сообществом.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует п. 1. “Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе”, п. 2. “Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами”, п.5 “Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы”, п. 6. “Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные” и п.7 “Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов” паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Объем и структура работы

Работа представлена на 125 страницах, содержит 120 рисунков, 5 таблиц, 1 приложение и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка литературы (136 ссылок), и приложения.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. “Фундаментальные основы химии”, программа ФНИ СО РАН V.44.4. “Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе”, номер гос.регистрации: 0300-2014-0010. Кроме того, работа поддерживалась РФФИ (грант № 18-03-00155). Результаты исследования были отмечены специальной премией компании Haldor Topsoe (2018 г.) и стипендией им. М.В. Остроградского Посольства Франции в России (2018 г.).

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В данном литературном обзоре систематизированы известные на сегодняшний момент сведения о соединениях ванадия с редокс-активными лигандами класса дииминов, к которым относятся гетероциклические соединения типа 2,2'-бипиридила, 1,10-фенантролина и их производные, а также аценафтен-1,2-диимины.

Дииминовые комплексы ванадия можно разделить на две большие группы: содержащие и не содержащие оксованадиевую группировку. Комплексы оксованадия также можно разделить на несколько групп: 1) комплексы состава VO_L , содержащий одну молекулу диимины; 2) комплексы состава VO_L_2 . К комплексам, не содержащим оксованадиевую группировку, относятся трисхелатные комплексы состава VL_3 , бисхелатные комплексы VL_2 и монохелатные комплексы VL , где L = бидентатный дииминовый лиганд. Структурно охарактеризованных комплексов типа VL с одним дииминовым лигандом крайне мало, такие соединения потенциально можно использовать для получения полиядерных соединений. В отдельную группу были выделены комплексы ванадия с лигандами класса аценафтен-1,2-дииминов, поскольку таких примеров очень мало.

1.1. Комплексы с аценафтен-1,2-дииминами

Уникальные редокс-свойства аценафтен-1,2-дииминовых (bian) лигандов являются ключевыми параметрами, определяющими их широкую востребованность в координационной химии. В составе металлокомплексов они способны находиться в трех основных редокс-состояниях: в нейтральном, анион-радикальном и дианионном [16–18]. Более того, для ряда металлокомплексов характерно явление обратимого внутримолекулярного переноса электрона (редокс-изомерия) [19–24], что открывает возможность для дизайна новых магнитных материалов.

На данный момент известно большое число примеров комплексов переходных металлов с лигандами типа bian, тем не менее комплексы ванадия с этими лигандами встречаются крайне редко. Среди них трисхелатные октаэдрические комплексы состава $[V(Ar-bian)_3]$ (1) и $[V(Ar-bian)_3](PF_6)$ (2) (Ar = 3,5-диметилфенил) [20]. Комплекс 1 был получен при взаимодействии $[V(THF)_3Cl_3]$ (**THF** – тетрагидрофуран) с тремя эквивалентами $Li(Ar-bian)$. Комплекс 2 образуется при одноэлектронном окислении комплекса 1 с помощью $FcPF_6$ (**Fc** – ферроцен) (рис. 1). Полученные соединения являются первыми примерами трисхелатных комплексов ванадия с лигандами данного типа.

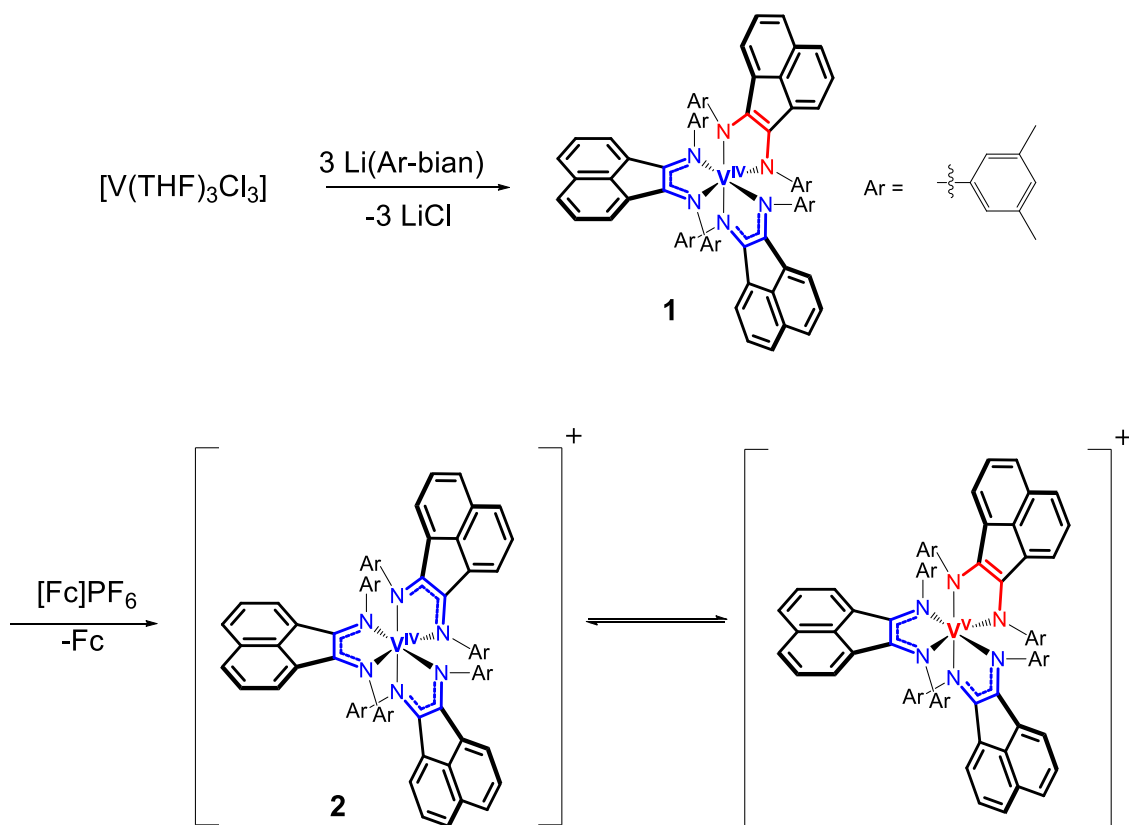


Рис. 1. Схемы синтеза комплексов $[V(\text{Ar-bian})_3]$ (1) и $[V(\text{Ar-bian})_3](\text{PF}_6)$ (2)

Цикловольтамперограммы для растворов комплексов 1 и 2 в THF приведены на рис. 1. Комплексы имеют схожее редокс-поведение, для них были найдены четыре квази-обратимых одноэлектронных процесса. Тем не менее, в более широком интервале потенциалов для комплекса 2 наблюдаются дополнительно еще два квази-обратимых процесса: -3.62В , -2.65В , -1.97В , -1.07В , -0.68В и $+0.46\text{В}$ отн. Fc^+/Fc . Наблюдаемая картина редокс-переходов для 1 и 2 очень похожа на таковую для аналогичного комплекса титана состава $[\text{Ti}(\text{Ar-bian})_3]$ ($\text{Ar} = 3,5$ -диметилфенил) [25]. Это указывает на то, наблюдаемые редокс-процессы имеют преимущественно лиганд-центрированную природу. Однако, небольшой положительный сдвиг потенциалов в случае комплексов ванадия предполагает, что высшая занятая молекулярная орбиталь (**ВЗМО**) в комплексах 1 и 2 имеет более низкую энергию, чем для аналогичного комплекса титана. Процессы при -0.68В и $+0.46\text{В}$ относятся к парам $[\text{V}(\text{L})_3]^{2+}/[\text{V}(\text{L})_3]^+$ и $[\text{V}(\text{L})_3]^{3+}/[\text{V}(\text{L})_3]^{2+}$, соответственно, в то время как переходы при -1.07В , -1.97В , -2.65В и -3.62В относятся к парам $[\text{V}(\text{L})_3]^+/[\text{V}(\text{L})_3]^0$, $[\text{V}(\text{L})_3]^0/[\text{V}(\text{L})_3]^-$, $[\text{V}(\text{L})_3]^-/[\text{V}(\text{L})_3]^{2-}$ и $[\text{V}(\text{L})_3]^{2-}/[\text{V}(\text{L})_3]^{3-}$, соответственно.

Комплексы различаются с точки зрения магнитного поведения. Для комплекса 1 наблюдается температурно-независимый парамагнетизм (синяя кривая на рис. 2). Для комплекса 2 наблюдается широкий спиновый переход при температуре около 150К . Значение $\mu_{\text{эфф}}$ при 5К составляет 1.33М.Б , что указывает на наличие антиферромагнитного обмена.

При спиновом переходе значение $\mu_{\text{эфф}}$ увеличивается примерно до 3.41М.Б. Это связано с тем, что комплекс 2 может существовать в двух валентных таутомерных формах в зависимости от температуры, при температуре ниже 150К комплекс 2 можно представить, как $[V^V(\text{Ar-bian}^{2-})(\text{Ar-bian}^{\cdot-})_2]^+$, при температуре выше 150К как $[V^{IV}(\text{Ar-bian}^{\cdot-})_3]^+$. Данное явление называется валентной таутомерией или редокс-изомерией и подробно обсуждается в работе [20].

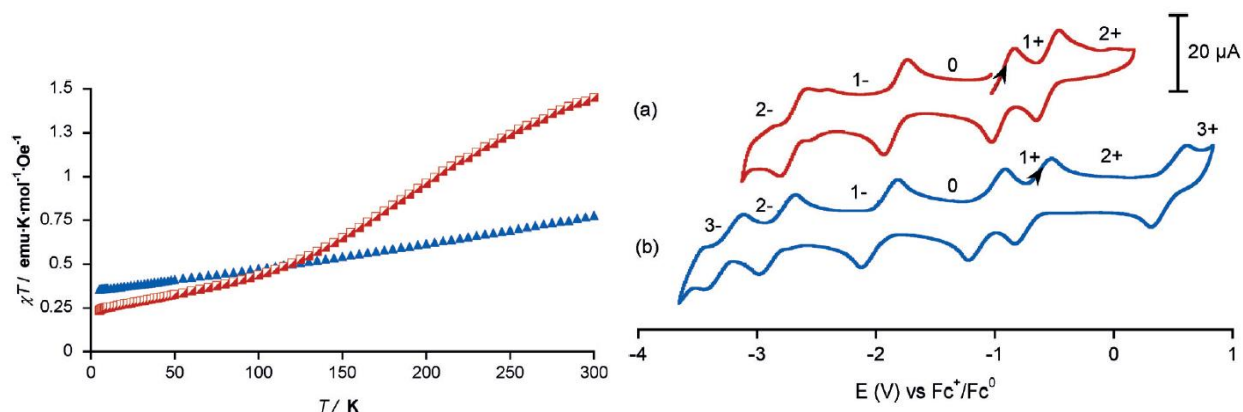


Рис. 2. График зависимости χT от температуры: комплекс 1 – синяя линия (слева), комплекс 2 – красная линия цикловольтамперограмма для раствора комплексов в THF отн. Fc^+/Fc^0 : комплекс 1 – красная линия (справа), комплекс 2 – синяя линия (концентрация $(\text{Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ 0.1M, скорость развертки 200 мВ/с)

Недавно получена серия изоструктурных моноядерных комплексов ванадия(III) $[\text{V}(\text{Ar-bian})(\text{THF})\text{Cl}_3]$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{Ph}, 2,6\text{-Et}_2\text{Ph}, 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph}, 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Ph}, 4\text{-OMe-Ph}, 2,6\text{-(Ph}_2\text{CH)}_2\text{-4-OMePh}$) (рис. 3). Все комплексы были синтезированы по схожей методике, включающей взаимодействие $[\text{V}(\text{THF})_3\text{Cl}_3]$ с соответствующим диимином. Атом ванадия во всех соединениях имеет искаженную октаэдрическую геометрию, определенную двумя атомами азота дииминных лигандов, кислородом от молекулы растворителя и тремя атомами хлора, расположенных в *ос*-ориентации. Строение комплексов схоже со строением *ос*- $[\text{V}(\text{L}_{\text{NN}})(\text{MeCN})\text{Cl}_3]$ ($\text{L}_{\text{NN}} = 2,2'$ -бипиридил (**bpy**), 1,10-фенантролин (**phen**)), описанных ниже [26].

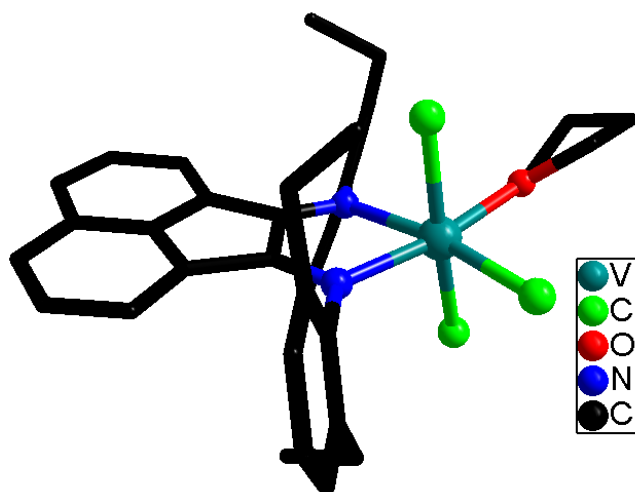


Рис. 3. Структура комплекса $[\text{V}(\text{Ar-bian})(\text{THF})\text{Cl}_3]$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-Et}_2\text{Ph}$)

Данные комплексы ванадия(III) катализируют полимеризацию этилена в присутствии AlEt_2Cl с образованием линейных полимеров с высокой молекулярной массой (рис. 4). Комплекс с лигандом $2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph-bian}$ оказался более активным, чем остальные соединения [26].

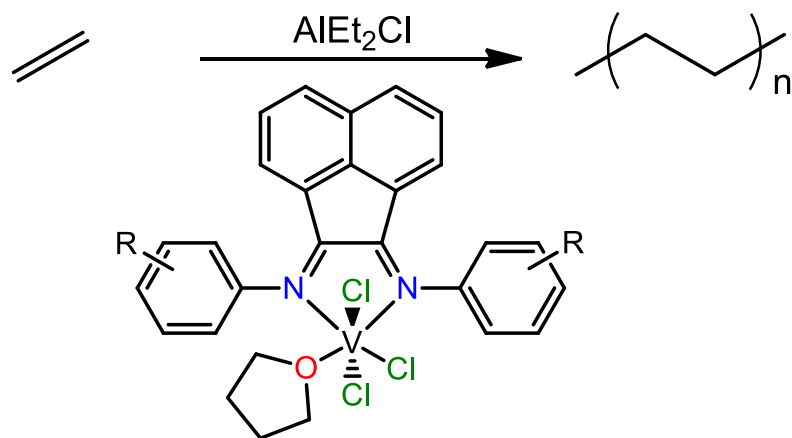


Рис. 4. Схема реакции полимеризации этилена, катализируемой комплексами состава $[\text{V}(\text{Ar-bian})(\text{THF})\text{Cl}_3]$

Помимо этого, были получены три комплекса оксованадия(IV) с лигандами Ar-bian состава $[\text{VO}(\text{Ar-bian})(\text{acac})]\text{Cl}$ (Ar = Ph, 4-MePh, 4-ClPh) (**Насас** – ацетилацетон) (рис. 5), которые не были структурно охарактеризованы. Соединения катализируют реакции окисления олефинов, таких как циклогексен, *цис*-циклооктен, стирол, S(-)- и R(+)-пинен и S(-)- и R(+)-лимонен, *трет*-бутилгидропероксидом (**ТВНР**) или H_2O_2 . В случае энантиочистых олефинов реакции протекают селективно с образованием соответствующих эпоксидов. Наиболее активным в эпоксидировании стирола оказался комплекс $[\text{VO}(\text{Ar-bian})(\text{acac})]\text{Cl}$ (Ar = 4-ClPh) при использовании H_2O_2 , в случае эпоксидирования *цис*-циклооктена – $[\text{VO}(\text{Ar-bian})(\text{acac})]\text{Cl}$ (Ar = 4-MePh) с ТВНР. Кинетические данные указывают на то, что первая стадия реакции (взаимодействие катализатора с окислителем) протекает по ассоциативному пути, и был выделен продукт этого взаимодействия $[\text{VO}(\text{Ar-bian})(\text{acac})]^+$ (Ar = Ph). Расчеты DFT показали, что наиболее вероятной активной формой в этом процессе является комплекс ванадия(IV) $[\text{VO}(\text{Ar-bian})(\text{MeOO})]^+$ (Ar = Ph). Возможны два конкурирующих маршрута: в первом олефин взаимодействует с координированным пероксидом, во втором, пероксид реагирует с координированным олефином [27].

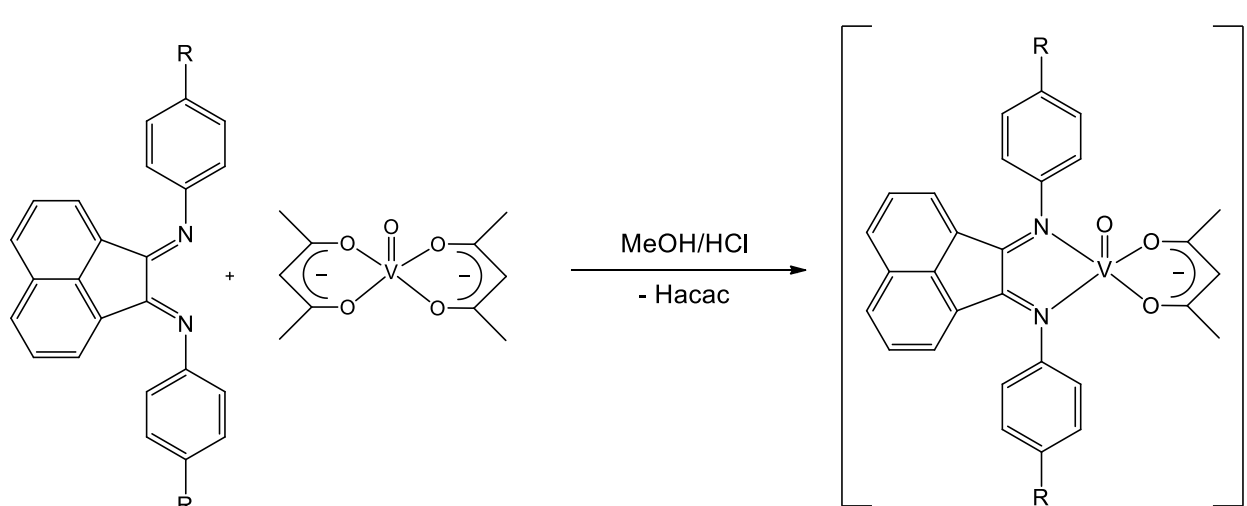


Рис. 5. Схема синтеза $[VO(Ar-bian)(acac)]^+$

1.2. Комплексы, не содержащие оксыванадиевый фрагмент

Трисхелатные октаэдрические комплексы состава $[V(L_{NN})_3]^n$ (L_{NN} – производные 2,2'-бипиридила и 1,10-фенантролина) являются более изученными по сравнению с аценафтендииминовыми аналогами. К примеру, при взаимодействии ортованадата натрия, яблочной кислоты и 1,10-фенантролина в присутствии гидразина в гидротермальных условиях с выходом 23% был получен комплекс ванадия(IV) состава $\{[V(phen)_3](fum)\}(OH)_2 \cdot 10H_2O$ (рис. 6). На воздухе вещество быстро теряет сольватные молекулы воды. В условиях реакции происходит дегидратация малат аниона и образование фумарата (**H₂fum** – фумаровая кислота) [28].

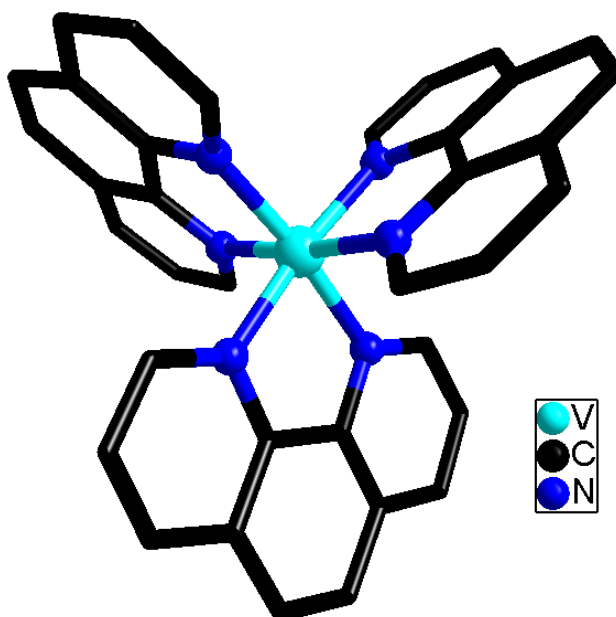


Рис. 6. Строение фрагмента $\{V(phen)_3\}$ в комплексе $\{[V(phen)_3](fum)\}(OH)_2 \cdot 10H_2O$

Кроме того, был получен ряд комплексов ванадия с dbbpy состава $[V(\text{dbbpy})_3]^{n+}$ ($n = 3+, 2+, 0, 1-$). Ни одно из этих соединений не было структурно охарактеризовано. Нейтральный комплекс $[V(\text{dbbpy})_3]$ образуется при взаимодействии хлорида ванадия(III) с тремя эквивалентами лиганда и амальгамы натрия в тетрагидрофуране (рис. 7) [29].

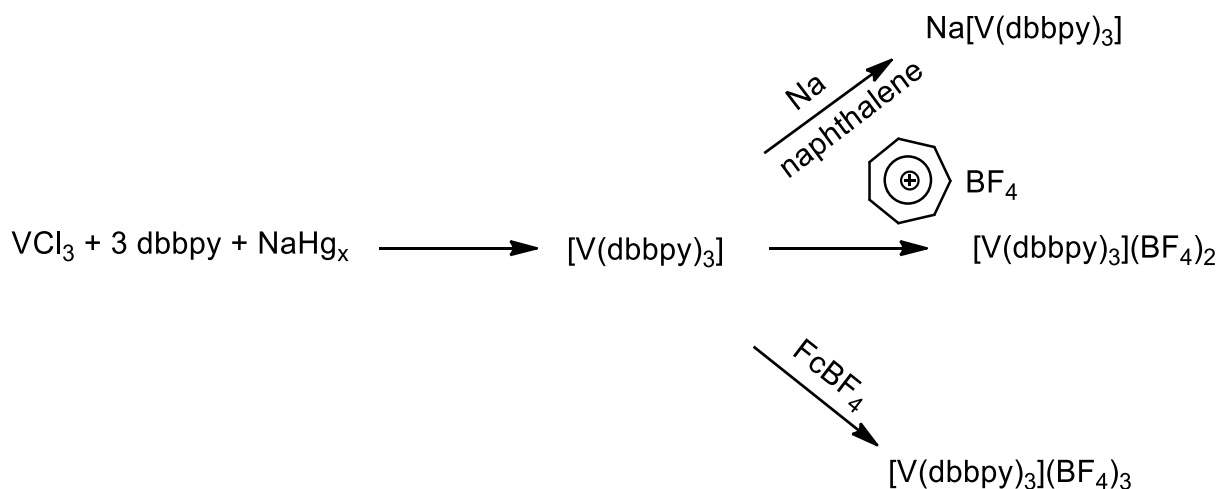


Рис. 7. Схема синтезов комплексов $[V(\text{dbbpy})_3]^{n+}$

Комплекс $[V(\text{dbbpy})_3]$ неустойчив и на воздухе подвергается окислению и гидролизу. Заряженные комплексы были получены из нейтрального. Так, при восстановлении $[V(\text{dbbpy})_3]$ нафталинидом натрия в тетрагидрофуране с выходом 85% был получен крайне неустойчивый анионный комплекс $Na[V(\text{dbbpy})_3]$. Комплексы с зарядом 2+ и 3+ были получены окислением нейтрального комплекса $(C_7H_7)BF_4$ и $FcBF_4$, соответственно (рис. 7). В то время как $[V(\text{dbbpy})_3]^{2+}$ чувствителен к присутствию кислорода, $[V(\text{dbbpy})_3]^{3+}$ оказывается устойчивым на воздухе. Комплекс $[V(\text{dbbpy})_3]^+$ в данных условиях не образуется, происходит его диспропорционирование на $[V(\text{dbbpy})_3]$ и $[V(\text{dbbpy})_3]^{2+}$ [29].

На основании спектроскопических данных было показано, что в комплексе $[V(\text{dbbpy})_3]^{3+}$ ванадий находится в трехвалентном состоянии, т.е. имеет электронную конфигурацию d^2 . Образование двухзаряженного комплекса $[V^{II}(\text{dbbpy})_3]^{2+}$ можно представить, как результат одноэлектронного металл-центрированного восстановления $[V^{III}(\text{dbbpy})_3]^{3+}$. Следующее одноэлектронное восстановление уже лиганд-центрировано и дает $[V^{II}(\text{dbbpy}^{\cdot-})(\text{dbbpy})_2]^{1+}$ с анион-радикальной формой одного из трех диминовых лигандов. Наконец, нейтральный комплекс содержит уже два лиганда в анион-радикальной форме $[V^{II}(\text{dbbpy}^{\cdot-})_2(\text{dbbpy})]$. В отрицательно заряженном комплексе $[V^{II}(\text{dbbpy}^{\cdot-})_3]^-$ все три лиганда находятся в анион-радикальной форме, а ванадий по-прежнему имеет степень окисления 2+ [29].

В циклической вольтамперограмме $[V(\text{dbbpy})_3]$ в THF наблюдаются три обратимые одноэлектронные волны окисления при -1.78В, -1.66В и -0.09В относительно пары Fc^+/Fc , что соответствует окислительно-восстановительным парам 1+/0, 2+/1+ и 3+/2+, соответственно

(рис. 8). Кроме того, наблюдается обратимый одноэлектронный процесс восстановления при -2.38В, за которым следует необратимый процесс восстановления при -2.79В. Обратимое восстановление отвечает паре 0/1-. Дальнейшее необратимое восстановление, по-видимому, связано с образованием неустойчивого в этих условиях $[V(dbpy)_3]^{2-}$ [29], что также подтверждается отсутствием данных о дианионных и трианионных комплексах, несмотря на сообщение о выделении комплекса $Na_3[V(bpy)_3] \cdot 7THF$ [30].

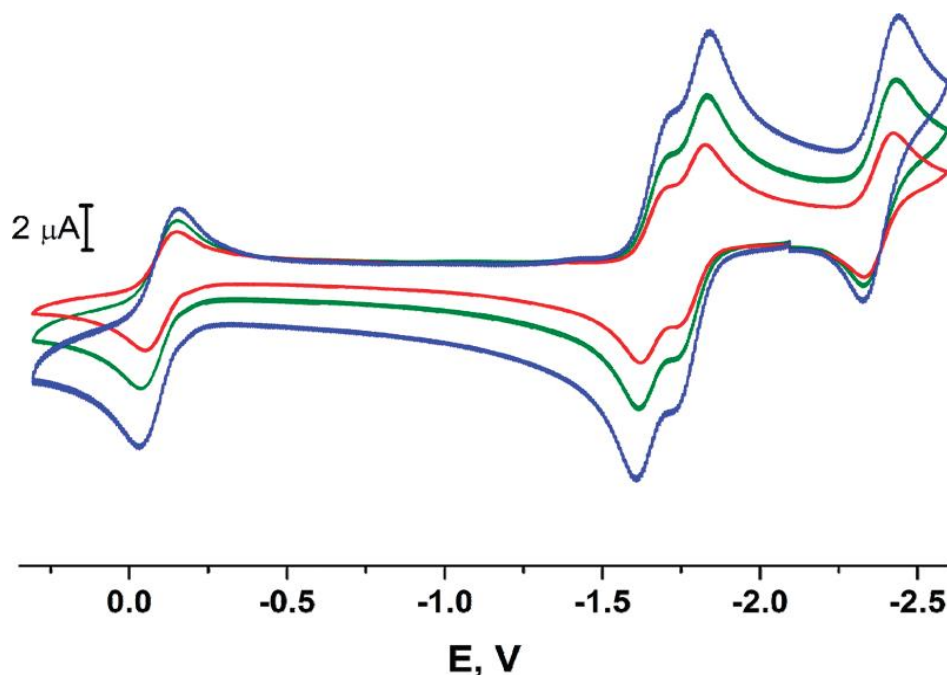


Рис. 8. Цикловольтамперограмма комплекса $[V(dbpy)_3]$ в растворе THF (0.1M $(Bu_4N)PF_6$), при скоростях сканирования 100 (красная кривая), 200 (зеленая кривая) и 400 (синяя кривая) мВ/с

Для всех парамагнитных соединений $[V(dbpy)_3]$, $[V(dbpy)_3]^{2+}$ и $[V(dbpy)_3]^{3+}$ была исследована зависимость магнитной восприимчивости от температуры в диапазоне 4-290К. Авторы обнаружили, что $Na[V(dbpy)_3]$ является диамагнитным. Для нейтрального комплекса $[V(dbpy)_3]$ магнитный момент равен 1.80М.Б. и не меняется в диапазоне 50-290 К, что согласуется с основным состоянием со спином $S = 1/2$, что было показано ранее для комплекса $[V(bpy)_3]$. Заметный спад магнитного момента при $T < 50K$ обусловлен слабым межмолекулярным антиферромагнитным взаимодействием. Эффективный магнитный момент для $[V(dbpy)_3]^{2+}$ равен 3.84М.Б., что соответствует основному состоянию $S = 3/2$. Для $[V(dbpy)_3]^{3+}$ эффективный магнитный момент равен 2.80М.Б. в диапазоне 50 и 290К, при 50К происходит значительное уменьшение магнитного момента за счет большой величины расщепления в нулевом поле (рис. 9) [29].

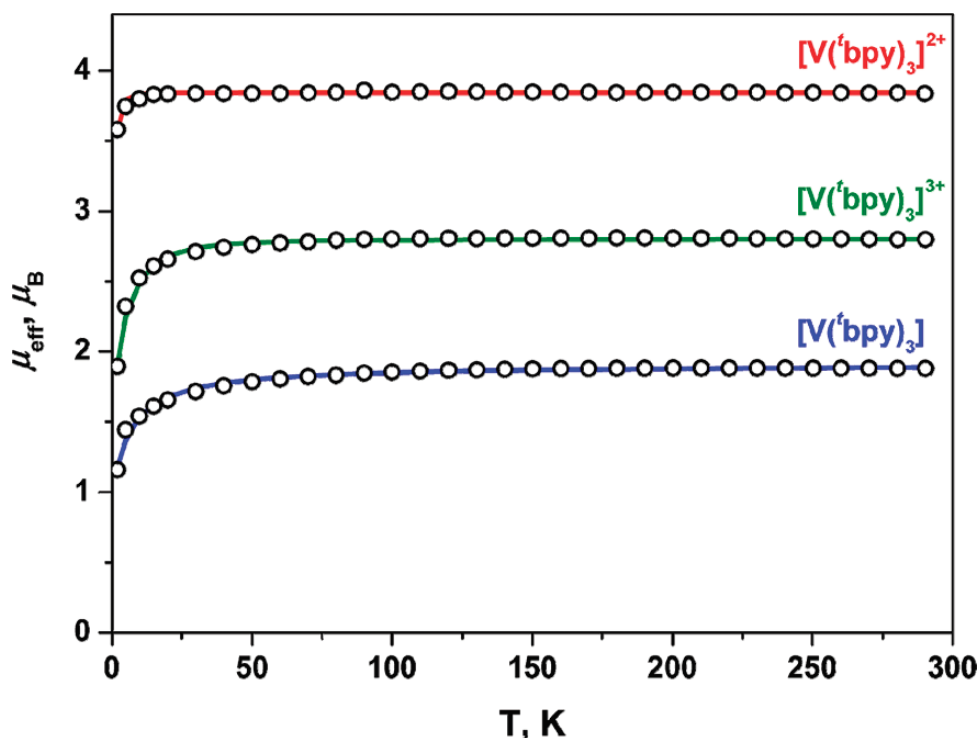


Рис. 9. Зависимость эффективного магнитного момента от температуры для порошковых образцов $[V(\text{dbbpy})_3]$ (синий), $[V(\text{dbbpy})_3](\text{BF}_4)_2$ (красный) и $[V(\text{dbbpy})_3](\text{BF}_4)_3$ (зеленый)

Аналогичным способом был получен и структурно охарактеризован нейтральный комплекс с 4,4'-диметил-2,2'-бипиридилем (Me_2bpy) $[V(\text{Me}_2\text{bpy})_3]$ (рис. 10) с выходом 61%. Значение магнитного момента значительно не меняется при изменении температуры и составляет 1.7М.Б., что указывает на основное состояние $S = 1/2$ [31].

ЭПР-спектр раствора $[V(\text{Me}_2\text{bpy})_3]$ в THF при 30К (рис. 10) типичен для соединений типа $[V(\text{L}_{\text{NN}})_3]$ ($\text{L}_{\text{NN}} = \text{bpy}, \text{dbbpy}$). Параметры $g_{\text{iso}} = 1.984$ и $|A_{\text{iso}}| = 78 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Наблюдается значительная анизотропия в аксиальном расщеплении ($|A_{xx}| \sim |A_{yy}| > |A_{zz}|$), что характерно для систем, в которых неспаренный электрон занимает металлоцентрированную орбиталь (d_{z^2} -орбиталь ванадия). В соответствии с этой картиной $[V(\text{Me}_2\text{bpy})_3]^0$ лучше всего описывается как $[V^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{bpy}^{\bullet-})_2(\text{Me}_2\text{bpy}^0)]^0$, где основное состояние $S = 1/2$ возникает за счет антиферромагнитного взаимодействия трех неспаренных электронов иона V^{2+} с двумя π -радикальными анионами ($\text{Me}_2\text{bpy}^{\bullet-}$). Такая же ситуация реализуется и в других подобных соединениях: $[V(\text{L}_{\text{NN}})_3]$ ($\text{L}_{\text{NN}} = \text{bpy}, \text{dbbpy}$) [31].

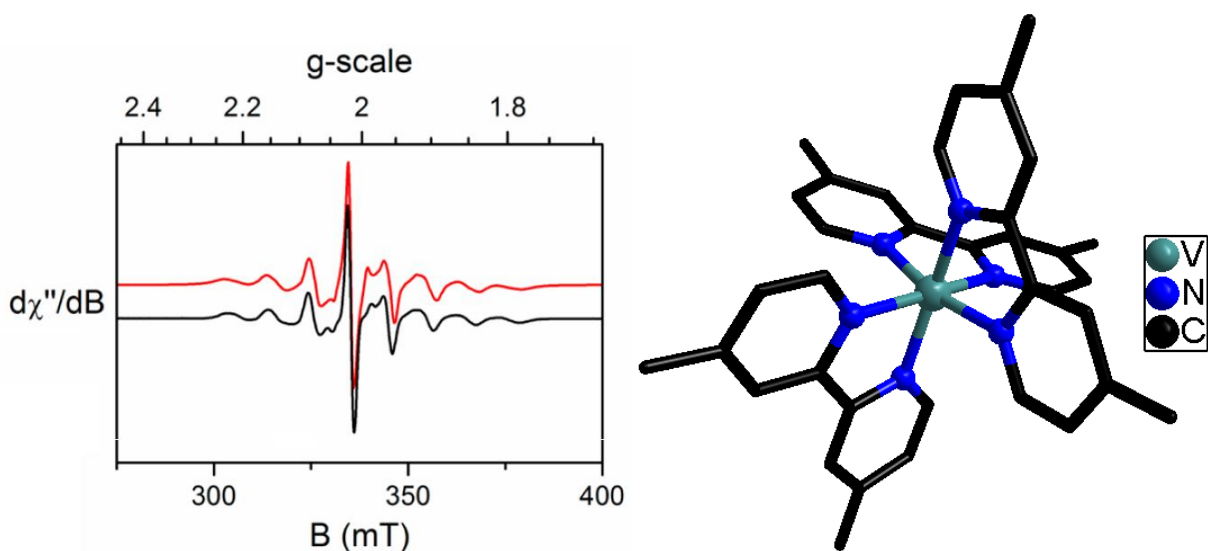


Рис. 10. Спектр ЭПР комплекса $[V(\text{Me}_2\text{bpy})_3]$ в растворе THF при 30К (слева; экспериментальный спектр – черная линия, моделированный – красная). Структура комплекса $[V(\text{Me}_2\text{bpy})_3]$ (справа)

Позднее этой же группой ученых был получен схожий комплекс с 2,9-диметил-1,10-фенантролином (Me_2phen), $[V^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{phen}^{\cdot-})_2(\text{Me}_2\text{phen})]\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (рис. 11). В диапазоне температур 50-300К магнитный момент не меняется и равен 1.75М.Б. Спектр ЭПР $[V^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{phen}^{\cdot-})_2(\text{Me}_2\text{phen})]$ в растворе толуола при 30К аналогичен спектрам $[V^{\text{II}}(\text{bpy}^{\cdot-})_2(\text{bpy}^0)]$ и $[V^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{bpy}^{\cdot-})_2(\text{Me}_2\text{bpy}^0)]^0$ и показывает, что неспаренный электрон находится на V-центрированной d -орбитали [32].

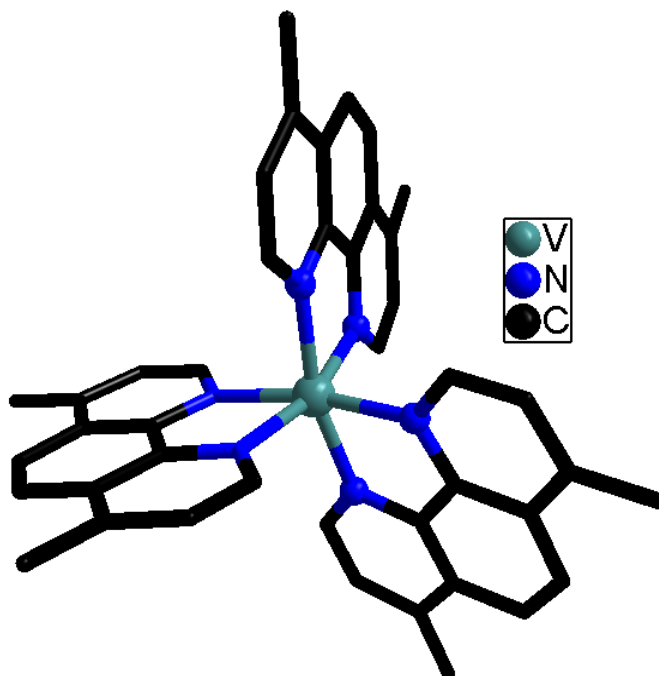


Рис. 11. Структура комплекса $[V(\text{Me}_2\text{phen})_3]$

Сообщается о синтезе мооядерного комплекса ванадия(III) состава *цис*- $[V^{\text{III}}(\text{bpy})\text{Cl}_2(\text{асас})]$ (рис. 12), который образуется при восстановлении $[V^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{асас})_2]\cdot 0.25\text{CH}_2\text{Cl}_2$ в присутствии bpy в ацетонитриле. Атом ванадия имеет искажен-

ное октаэдрическое окружение, определенное двумя атомами кислорода от асас^- , двумя *цис*-ориентированными атомами хлора и азота от бипиридила. Комплекс образуется почти количественно при комнатной температуре. Диффузия паров диэтилового эфира в раствор ацетонитрила, содержащий *цис*- $[\text{V}^{\text{III}}(\text{bpy})\text{Cl}_2(\text{асас})]$, H_2dtbc ($\text{H}_2\text{dtbc} = 3,5\text{-ди-}i\text{-трет-бутилкатехол}$) и Et_3N приводит к полному окислению ванадия и образованию $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\mu\text{-dtbc})_2]$ [33].

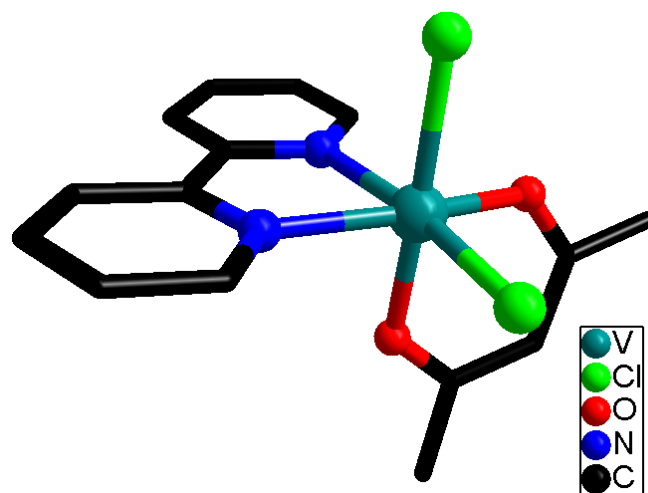


Рис. 12. Структура комплекса *цис*- $[\text{V}^{\text{III}}(\text{bpy})\text{Cl}_2(\text{асас})]$

Получены два комплекса состава *ос*- $[\text{V}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{MeCN})\text{Cl}_3]$ и *ос*- $[\text{V}^{\text{III}}(\text{phen})(\text{MeCN})\text{Cl}_3]$ при взаимодействии стехиометрических количеств $[\text{V}(\text{THF})_3\text{Cl}_3]$ и bpy или phen в ацетонитриле в сольватотермальных условиях в атмосфере аргона. Структура комплекса *ос*- $[\text{V}(\text{bpy})(\text{MeCN})\text{Cl}_3]$ представлена на рис. 13. В твердом состоянии данные комплексы стабильны на воздухе в течение месяца. Оба комплекса имеют схожее октаэдрическое строение с тремя атомами хлора в *ос*-положении [34].

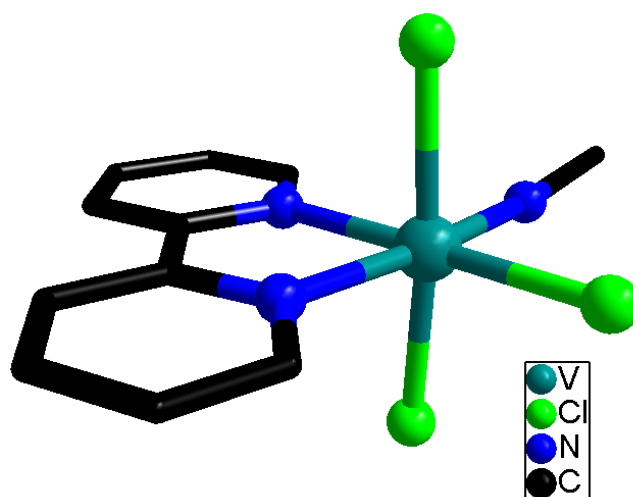


Рис.13. Структура комплекса *ос*- $[\text{V}(\text{bpy})(\text{MeCN})\text{Cl}_3]$

Полученные соединения являются редкими примерами комплексов ванадия в степени окисления +3, которые относительно устойчивы и могут храниться на воздухе (только в

твердом виде). Наличие лабильных хлоридных и нитрильного лигандов делает данные соединения крайне привлекательными для получения полиядерных структур при наличии подходящих мостиковых лигандов. Хотя комплексы $os-[V^{III}(L_{NN})(MeCN)Cl_3]$ ($L_{NN} = bpy, phen$) плохо растворимы в большинстве органических растворителей, данная проблема была решена проведением реакций в сольватотермальных условиях [34, 35]. В качестве мостиковых лигандов были выбраны полиспирты и карбоксилаты и были получены три-, тетра- и октаядерные комплексные соединения.

При взаимодействии трех эквивалентов $os-[V(bpy)(MeCN)Cl_3]$ с двумя эквивалентами $Na(O_2CPh)$ в $EtOH$ при $150^\circ C$ образуется продукт состава $[V_3(O)Cl_3(O_2CPh)_2(bpy)_2(OEt)_2]$ с выходом 36% (рис. 14).

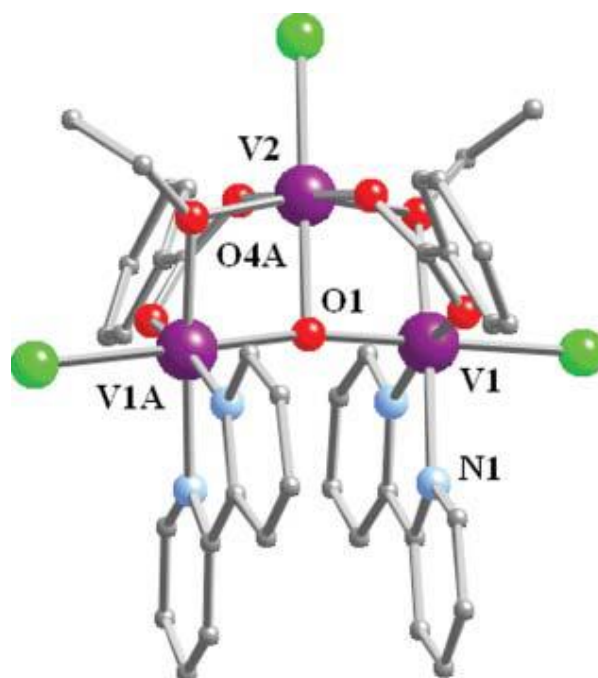


Рис. 14. Структура комплекса $[V_3(O)Cl_3(O_2CPh)_2(bpy)_2(OEt)_2]$

Комплекс состоит из трех атомов $V(III)$, координированных мостиковыми бензоат- и этилат-ионами и хлоридными лигандами. Атомы ванадия связаны через атом μ_3-O , который лежит в плоскости $\{V_3\}$, образуя псевдо Т-образную геометрию [34].

При взаимодействии одного эквивалента $os-[V(bpy)(MeCN)Cl_3]$ с двумя эквивалентами 1,1,1-трис-гидроксиметилэтана (**H₃thme**) в CH_3CN при $150^\circ C$ образуется продукт состава $[V_4Cl_6(thme)_2(bpy)_3] \cdot 2.5CH_3CN$ (рис. 15) с выходом 59% вместе с побочным продуктом – двойной комплексной солью $[V(bpy)Cl_4][V(bpy)_2Cl_2]$ [36], которая была описана ранее [34].

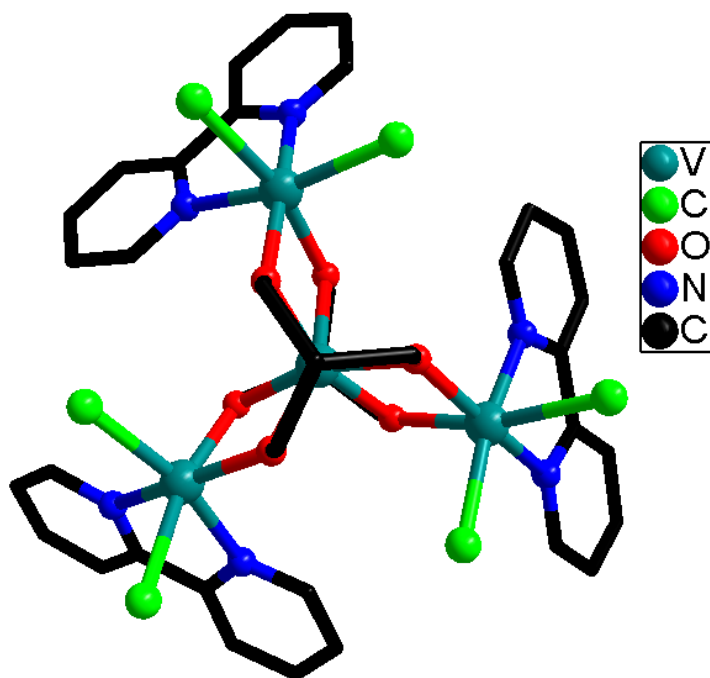


Рис. 15. Структура комплекса $[V_4Cl_6(thme)_2(bpy)_3]$

Комплекс состоит из четырех атомов V(III), которые образуют плоскость $\{V_4\}$ -“звезда”. Центральный атом ванадия окружен шестью алкоксидными группами от двух анионов $thme^{3-}$, один анион располагается над другим под плоскостью $\{V_4\}$, которые связывают центральный атом ванадия с периферийными атомами. Октаэдрическая координация периферийных атомов ванадия завершается координацией одной молекулы bpy и двумя хлоридными лигандами, находящимися в *цис*-положении [34].

Кроме того, были получены похожие тетраядерные комплексы $[V_4Cl_6(tmp)_2(bpy)_3]$ (57%), $[V_4Cl_6(Hpeol)_2(bpy)_3]$ (28%) и $[V_4Cl_6(thme)_2(dbpy)_3]$ (11%) (**H₃tmp** – 1,1,1-трис-гидроксиметилпроп, **H₄peol** – 2,2-бис(гидроксиметил)пропан-1,3-диол), которые образуются по схожей методике и имеют одинаковое строение. В случае образования $[V_4Cl_6(thme)_2(dbpy)_3]$ исходный комплекс *ос*- $[V(dbpy)(MeCN)Cl_3]$ не выделялся в твердом виде, а использовался как генерируемый *in situ* в растворе [34].

При введении в реакцию сразу двух типов мостиковых лигандов, образуются более сложные структуры. К примеру, при взаимодействии четырех эквивалентов *ос*- $[V(bpy)(MeCN)Cl_3]$, двух эквивалентов *цис,цис*-1,3,5-циклогексантриол (**H₃cht**) и трех эквивалентов $Na(O_2CPh)$ в CH_3CN при $150^\circ C$ с выходом 32% образуется $[V_3Cl_4(Hcht)_2(bpy)_2]Cl \cdot 2CH_3CN$ (рис. 16). Строение данного комплекса схоже со строением $[V_4Cl_6(thme)_2(bpy)_3]$, в котором удален один периферийный фрагмент $\{V(bpy)Cl_2\}$ [34].

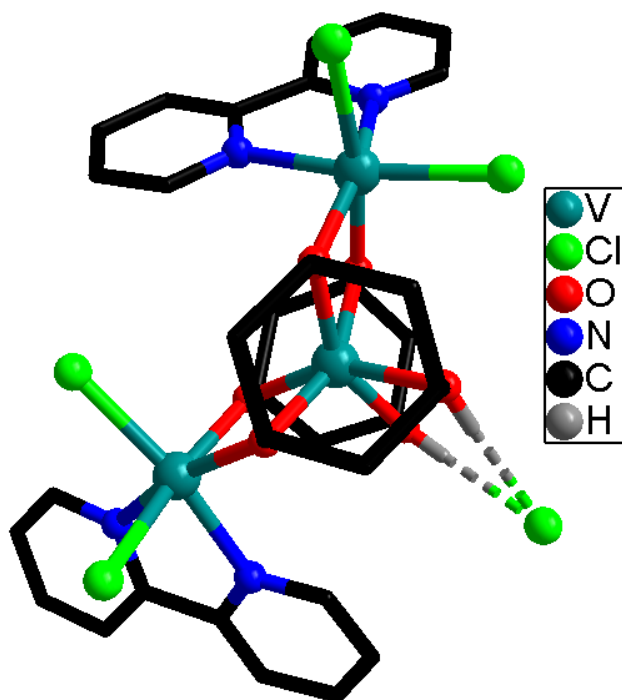


Рис. 16. Структура комплекса $[V_3Cl_4(Hcht)_2(bpy)_2]Cl$

В другом соотношении реагентов $oc-[V(bpy)(MeCN)Cl_3]:H_3cht:Na(O_2CPh) = 1:2:2$ образуется восьмиядерный комплекс $[V_8(OH)_2Cl_4(cht)_4(O_2CPh)_6(bpy)_2]$ (рис. 17) [34].

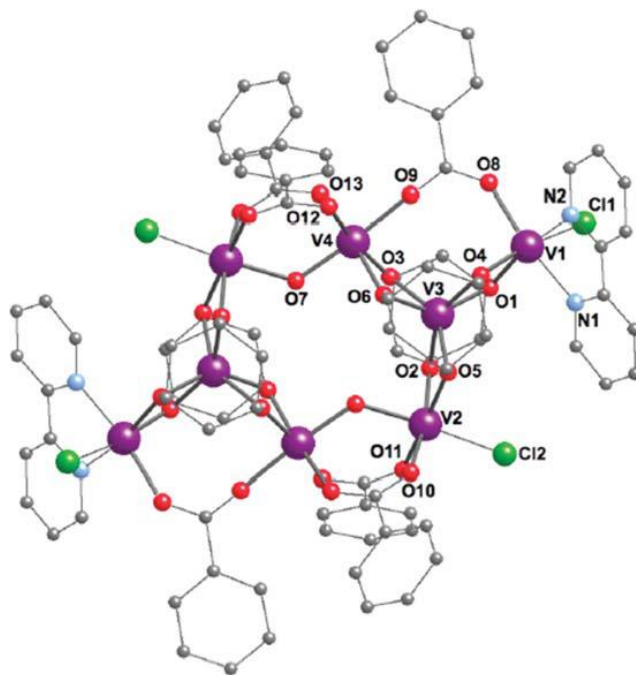


Рис. 17. Структура комплекса $[V_8(OH)_2Cl_4(cht)_4(O_2CPh)_6(bpy)_2]$

Строение комплекса можно описать как два тетраядерных фрагмента в форме “звезда”, соединенных мостиковыми гидроксидными и бензоатными группами [34].

Для T-образного комплекса $[V_3(O)Cl_3(O_2CPh)_2(bpy)_2(OEt)_2]$ молярная магнитная восприимчивость резко уменьшается при понижении температуры (рис. 18). Это свидетельствует о сильном антиферромагнитном взаимодействии между ионами V(III). При температуре

около 70К наблюдается плато со значением $\chi T = 1.08 \text{ см}^3\text{К/моль}$, что говорит об основном состоянии $S = 1$ с сильным антиферромагнитным обменом. Для комплекса $[\text{V}_4\text{Cl}_6(\text{thme})_2(\text{bpy})_3]$ ситуация заметно отличается. При комнатной температуре значение χT , равное $3.38 \text{ см}^3\text{К/моль}$, что соответствует четырем ионам V(III) с $g = 1.9$, медленно уменьшается до температуры примерно 100К, что говорит о слабом антиферромагнитном обменном взаимодействии. При дальнейшем уменьшении температуры, данное значение начинает уменьшаться сильнее, достигая $0.78 \text{ см}^3\text{К/моль}$ при 2К (рис. 18) [34].

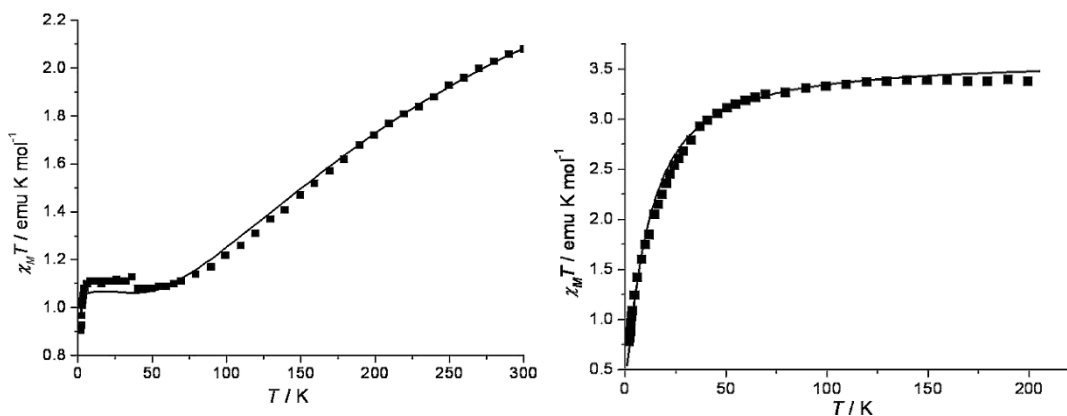


Рис. 18. Зависимость χT от температуры для комплекса $[\text{V}_3(\text{O})\text{Cl}_3(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{bpy})_2(\text{OEt})_2]$ (слева) и для $[\text{V}_4\text{Cl}_6(\text{thme})_2(\text{bpy})_3]$ (справа)

1.3. Комплексы оксованадия

1.3.1. Комплексы оксованадия состава VOL_2

Это достаточно распространенный класс соединений, имеющих октаэдрическое строение, в котором два дииминовых лиганда занимают четыре координационных места, пятое место занимает оксолиганд, шестое чаще всего занимает молекулой растворителя, галогенидными лигандами и др. Лиганды L могут быть одинаковыми, тогда образуются гомолептические комплексы VOL_2 , а могут быть разными, гетеролептические комплексы VOL_1L_2 . Наиболее распространены гомолептические комплексы с производными 2,2'-бипиридила.

Был получен ряд соединений с общей формулой *цис*- $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{L}_{\text{NN}})_2(\text{OH})]\text{Y}$ ($\text{L}_{\text{NN}} = \text{bpy}$, dbbpy , 4,4'-диметил 2,2'-бипиридил (**dmbpy**); $\text{Y} = \text{BF}_4^-$, SbF_6^-) (рис. 19) при взаимодействии $[\text{VO}(\text{THF})_2\text{Cl}_2]$ с двумя эквивалентами AgBF_4 или AgSbF_6 и с двумя эквивалентами L_{NN} в воде. Комплекс *цис*- $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{bpy})_2(\text{OH})](\text{ClO}_4)$ был получен при взаимодействии VOSO_4 с одним эквивалентом $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ и с двумя эквивалентами bpy в воде. Все они имеют в своем составе фрагмент *цис*- $\{\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH})\}$. При взаимодействии VOSO_4 с двумя эквивалентами bpy в воде образуется *цис*- $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{bpy})_2(\text{OSO}_3)]$ (рис. 19). В неводных средах были получены комплексы *цис*- $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ по реакции $[\text{VO}(\text{THF})_2\text{Cl}_2]$ с двумя эквивалентами bpy в этаноле, *цис*- $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{L}_{\text{NN}})_2(\text{Y})]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{BF}_4^-$, SbF_6^- ; $\text{L}_{\text{NN}} = \text{dmbpy}$, dbbpy) при взаимодействии $[\text{VO}(\text{THF})_2\text{Cl}_2]$, двух эквивалентов AgBF_4 или AgSbF_6 и двух эквивалентов dmbpy или dbbpy в хлористом ме-

тилене [37]. В другой работе был описан комплекс аналогичного состава $[\text{VO}(\text{bpy})_2(\text{Tcac})](\text{OTf})$ (рис. 19) (**Tcac** – трихлорацетат, **OTf** – трифлат), образующийся с выходом 20% при взаимодействии $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5](\text{OTf})_2$, bpy и LiTcac в соотношении 1:1:2, соответственно [38]. При взаимодействии $[\text{VO}(\text{THF})_2\text{Cl}_2]$ с двумя эквивалентами AgBF_4 и L_{NN} были получены комплексы состава *цис*- $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{L}_{\text{NN}})_2(\text{OH})](\text{BF}_4)$ ($\text{L}_{\text{NN}} = \text{bpy}, \text{phen}$) [39].

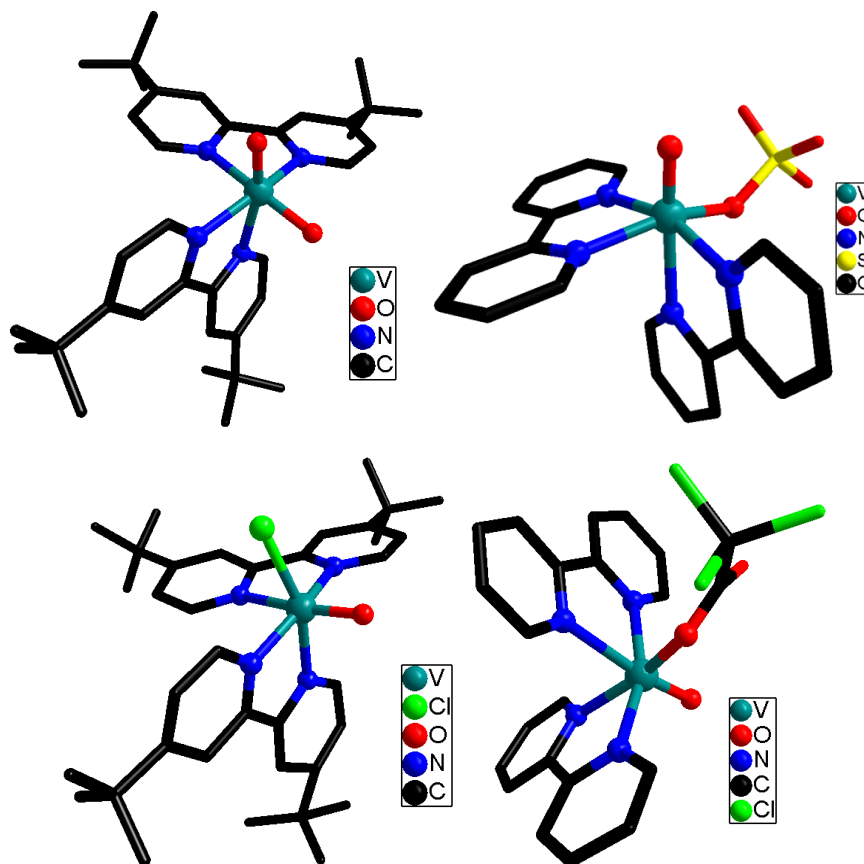


Рис. 19. Структура катионов *цис*- $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{dbbpy})_2(\text{OH})]^+$ (верхний слева), *цис*- $[\text{VO}(\text{dbbpy})_2\text{Cl}]^+$ (нижний слева), *цис*- $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{bpy})_2(\text{Tcac})]^+$ (нижний справа) и комплекса *цис*- $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{bpy})_2(\text{OSO}_3)]$ (верхний справа)

Во всех комплексах наблюдается искаженная октаэдрическая геометрия вокруг атома ванадия, а также *цис*-ориентация ванадильного атома кислорода по отношению к OH^- , SO_4^{2-} и Cl^- . Экваториальная плоскость образована тремя атомами азота диимина и монодентатным лигандом, в то время как, оксо-лиганд и четвертый атом азота занимают аксиальные позиции. Из-за сильного *транс*-влияния оксолиганда, дииминовый лиганд координирован несимметрично. К примеру, длина связи V-N в *транс*-положении относительно O^{2-} равна 2.247Å, а длина связи V-N в *транс*-положении относительно OH^- 2.175Å. Аналогичная ситуация наблюдается и для остальных комплексов, имеющих похожее строение [37–39].

Все комплексы парамагнитны, значения магнитного момента варьируются в диапазоне 1.66-1,75М.Б., что близко к чисто спиновому значению для одного неспаренного электрона 1.73М.Б. В спектре ЭПР в растворе ацетонитрила наблюдается сигнал, состоящий из восьми

линий, что характерно для комплексов ванадия(IV) с конфигурацией d^1 и со спином ядра $I(^{51}\text{V}) = 7/2$ [37].

В другой работе было показано, что комплекс $[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{dbbpy})_2]\text{BF}_4$ способствует реакции переноса $\text{H}\cdot$ от органических субстратов с активированными связями OH и CH , превращаясь в $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{dbbpy})_2(\text{OH})]\text{BF}_4$ (рис. 20). К примеру, соединения 2,6- $^t\text{Bu}_2$ -4-MeO- $\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ (ArOH) и 2,2,6,6-тетраметил-N-гидроксипиперидин (**ТЕМРОН**) превращаются в соответствующие радикалы $\text{ArO}\cdot$ и **ТЕМРО**, гидрохинон в бензохинон и дигидроантрацен в антрацен (рис. 21). Все эти реакции являются медленными и обычно протекают в течение нескольких часов при температуре окружающей среды. На основании квантовохимических расчетов было показано, что перенос атома водорода влечет за собой значительные структурные изменения, которые затрагивают изменения в длинах связей $\text{V}-\text{O}$ и $\text{V}-\text{OH}$ и заселенности d -орбитали, что приводит к высоким барьерам активации таких реакций [40].

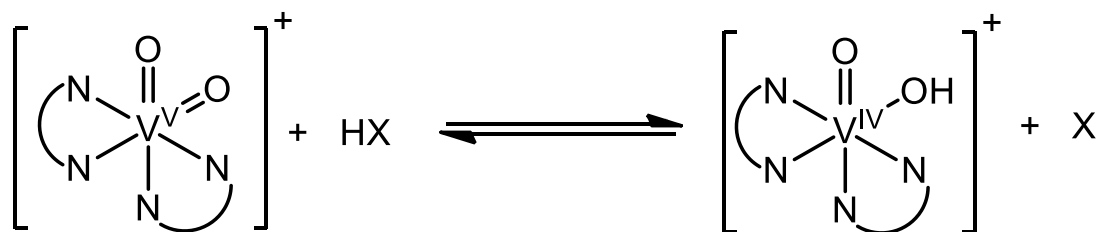


Рис. 20. Схема реакции переноса $\text{H}\cdot$ от органических субстратов на $[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{dbbpy})_2]^+$ с образованием $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{dbbpy})_2(\text{OH})]^+$

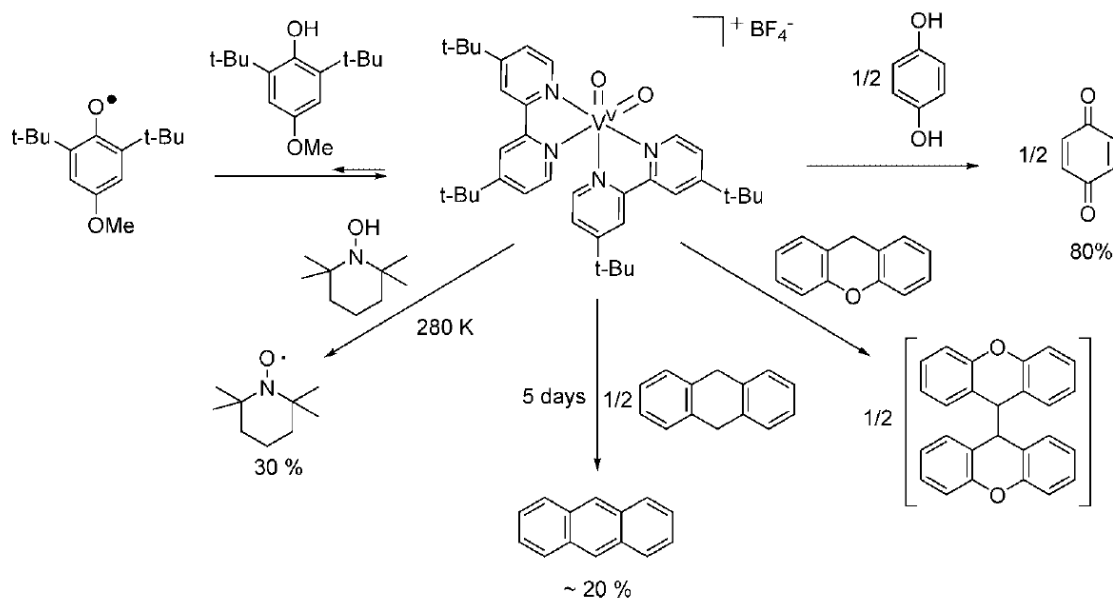


Рис. 21. Схемы реакций переноса $\text{H}\cdot$ с участием $[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{dbbpy})_2]^+$

Были получены два комплекса ванадия состава $[\text{VO}(\text{L}_{\text{NN}})_2\text{Cl}]\text{Cl}$, где $\text{L}_{\text{NN}} = \text{phen}$, drq (дипиридо[3,2- d :2',3'- f]хиноксалин), **dp pz** (дипиридо[3,2- a :2',3'- c]феназин) (рис. 22). Соединения имеют схожее строение и состав с комплексами, описанными выше, но образуются при взаимодействии трихлорида ванадия с лигандами в метаноле в соотношении 1:1. В ходе

этих реакций ванадий(III) окисляется кислородом воздуха с образованием фрагмента VO^{2+} . В структуре $[VO(dpq)_2Cl](PF_6)$ также наблюдается *цис*-ориентация хлоридного лиганда по отношению к атому кислорода оскованадиевого фрагмента (рис. 22).

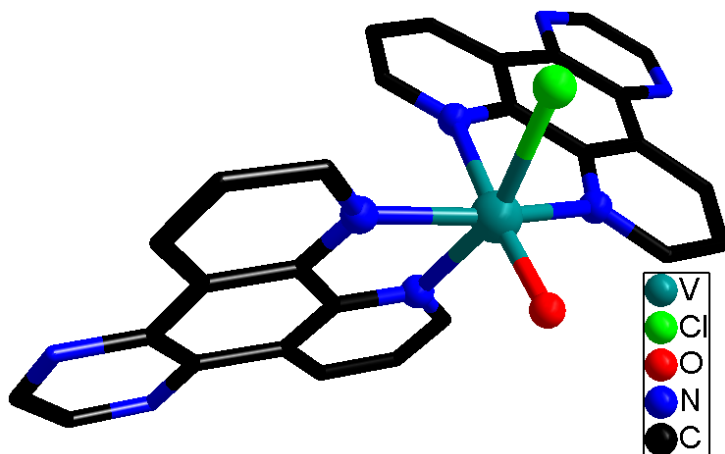


Рис. 22. Структура комплекса $[VO(dpq)_2Cl](PF_6)$

Комплексы представляют интерес в биомедицине. Так, они проявляют активность в расщеплении ДНК при облучении светом ближнего ИК-диапазона при >750 нм, за счет образования гидроксильных радикалов, а также способны связываться с ДНК. Комплекс $[VO(dppz)_2Cl]Cl$ проявляет значительную фотоцитотоксичность в клетках HeLa в видимом и ультрафиолетовом свете. Комплекс $[VO(dppz)_2Cl]Cl$ нецитотоксичен в темноте, но проявляет значительную фотоцитотоксичность как в УФ-, так и в видимой областях спектра [41]. Позднее этой же группой авторов была опубликована еще одна статья, в которой помимо вышеупомянутых комплексов был получен комплекс с фенантролином такого же состава. Было показано, что все эти комплексы могут связываться с молекулами ДНК [42].

При взаимодействии $VOSO_4$ с phen или dmphep в соотношении 1:2 в воде образуются соединения состава $[VO(L_{NN})_2(SO_4)]$ (L_{NN} = phen, 4,7-диметил-1,10-фенантролин (**dmphep**)) (рис. 23). Строение аналогично вышеописанным комплексам. Было показано, что соединения проявляют высокую цитотоксическую активность в отношении клеток острого лимфобластного лейкоза человека. Комплекс с dmphep проявляет большую цитотоксичность, чем комплекс с phen. Предполагается, что комплекс $[VO(dmphep)_2(SO_4)]$ может быть перспективен в терапии острых лимфобластных лейкозов [43].

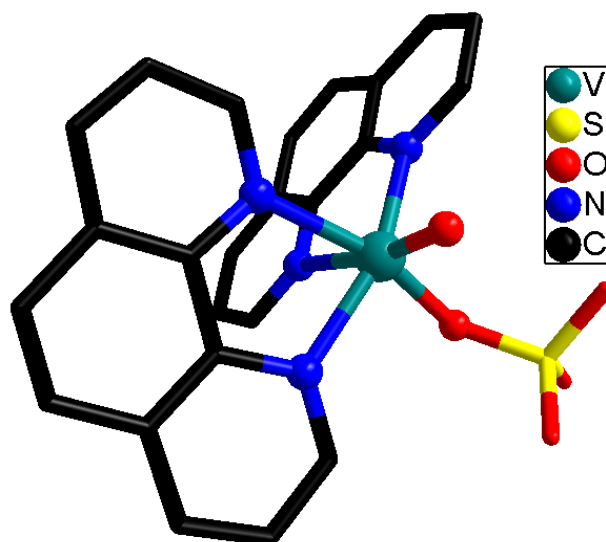


Рис. 23. Структура комплекса $[\text{VO}(\text{phen})_2(\text{SO}_4)]$

Все вышеописанные комплексы относятся к соединениям ванадия(IV). Известно, что комплексы состава $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{L}_{\text{NN}})_2(\text{Y})]^+$ медленно окисляются кислородом воздуха с образованием оксопероксокомплексов с фрагментом $\text{V}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2)$ (рис. 24). Так, были получены комплексы $[\text{V}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2)(\text{L}_{\text{NN}})_2](\text{BF}_4)$ ($\text{L}_{\text{NN}} = \text{dbbpy}, \text{dmbpy}, \text{bpy}$) (рис. 26) при окислении $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{L}_{\text{NN}})_2(\text{OH})](\text{BF}_4)$ в растворе тетрагидрофурана. Мониторинг реакции с помощью ^1H ЯМР и УФ-спектроскопии показывает, что изначально образуется *цис*-диоксо соединение $[\text{V}^{\text{V}}(\text{O})_2(\text{dbbpy})_2]\text{BF}_4$, которое затем преобразуется в оксопероксопроизводное. Механизм образования $\text{V}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2)$ является сложным и может включать первоначальное восстановление O_2 на центре ванадия(IV) с образованием промежуточного соединения супероксованадия(V), автоокисление растворителя THF или и то и другое. То, что изначально генерируется фрагмент $\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2$, по-видимому, связано со способностью $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH})$ действовать в качестве донора атома водорода. Так, было показано, что $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH})$ реагирует с $\text{V}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2)$, давая $\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2$ (рис. 25). Кроме того, $\text{V}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2)$ медленно восстанавливается до $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{OH})$ органическими донорами атома водорода, гидрохиноном и ТЕМРОН, а также трифенилфосфином. Примечательно, что пероксокомплекс $\text{V}^{\text{V}}\text{O}(\text{O}_2)$ гораздо менее реакционноспособен с этими субстратами, чем аналогичное диоксопроизводное $\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2$ [44].

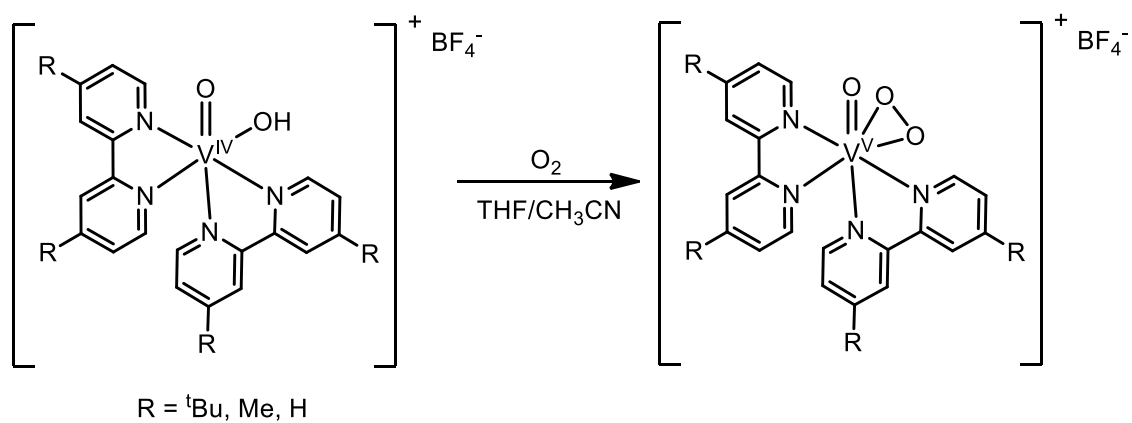


Рис. 24. Схема реакции окисления $[V^{IV}O(L_{NN})_2(OH)]^+$ кислородом воздуха

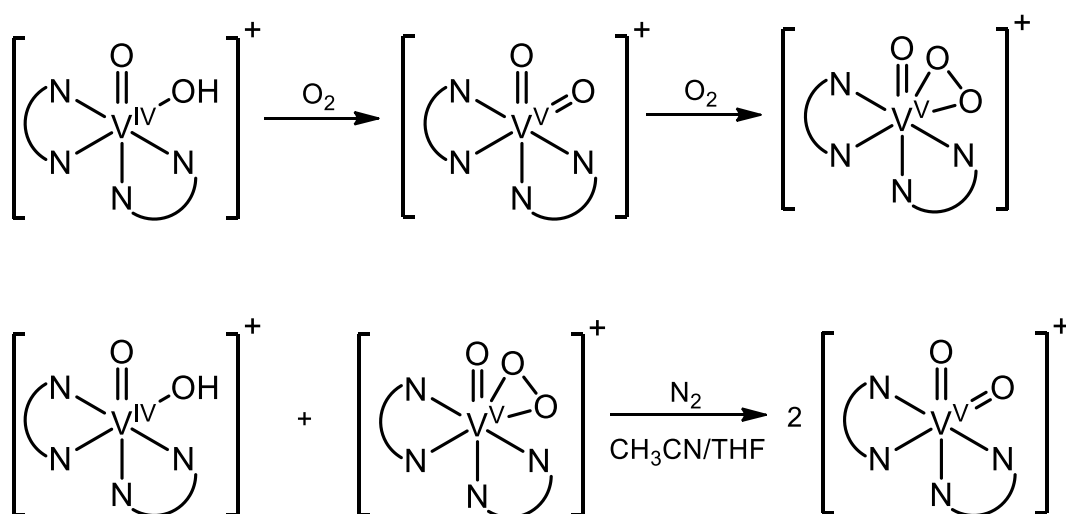


Рис. 25. Схема реакции окисления $[V^{IV}O(L_{NN})_2(OH)]^+$ с образованием супероксованадия(V) (верхняя схема) и взаимодействие $V^{IV}O(OH)$ с V^VO_2 с образованием V^VO_2 (нижняя схема)

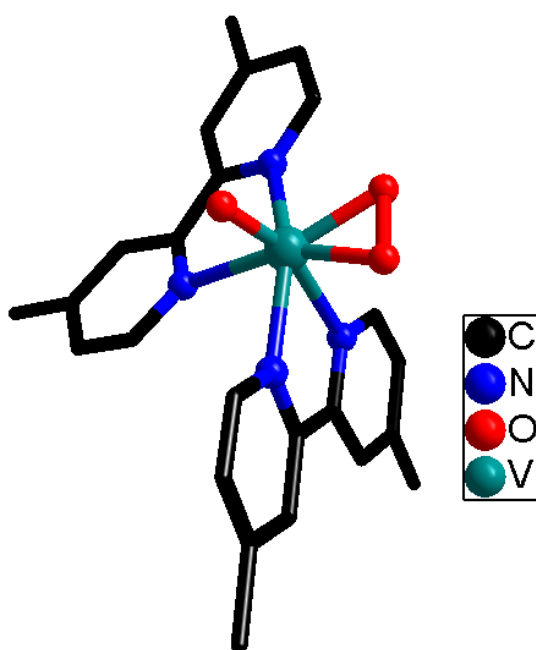


Рис. 26. Структура катиона $[V^VO_2(dmbpy)_2]^+$

При автоокислении на воздухе смеси бипиридила и трифлата ванадила $V^{IV}O(CF_3SO_3)_2$ в ацетонитриле образуется комплекс *цис*- $[VO_2(bpy)_2](CF_3SO_3)$ (рис. 27). В структуре комплекса наблюдается две асимметрические единицы, каждая из которых состоит из пары Δ и Λ энантиомеров, связанных между собой центром инверсии. Комплекс имеет октаэдрическое строение и состоит из *цис*-фрагмента VO_2 со средним значением V-O 1.622\AA и двух *цис*-связанных бипиридиновых лигандов. Длины связей V-N, которые находятся в *транс*-положении относительно друг друга, заметно короче (2.108\AA), чем те, которые находятся в *транс*-положении к V=O (2.292\AA) в связи с более сильным *транс*-влиянием оксогруппы, который упоминался выше [45].

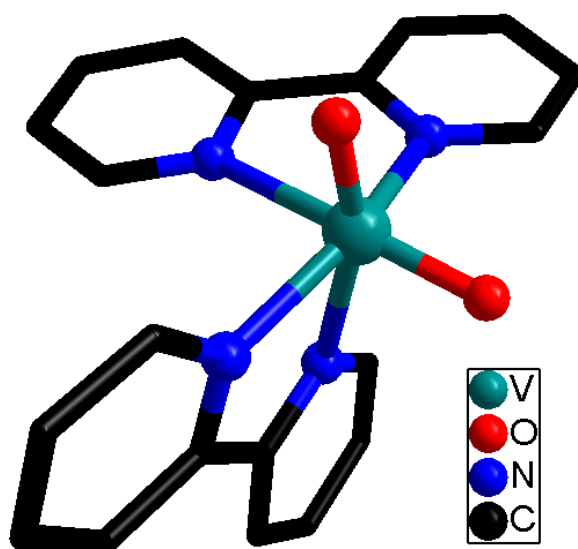


Рис. 27. Структура катиона *цис*- $[V^VO_2(bpy)_2]^+$

Сообщается о синтезе соединений $[V^{IV}O_2(phen)_2] \cdot 6H_2O$ и $[V^VO_2(bpy)_2](H_2BO_3) \cdot 3H_2O$ (рис. 28). В обоих комплексах наблюдается искаженная октаэдрическая геометрия с координационным узлом $[VO_2N_4]$. Несмотря на это, соединения были получены разным способом и имеют разные степени окисления ванадия. Комплекс с фенантролином был получен при взаимодействии $LaCl_3$, phen и $NaVO_3$ в ацетонитриле. Авторы отмечают, что без добавления $LaCl_3$ комплекс не образуется, хотя в состав конечного продукта он не входит. В попытке получить гетерометаллическое соединение, содержащее ванадий и церий, была проведена реакция $Ce(NO_3)_3$, $NaVO_3$, H_3BO_3 и bpy при $170^\circ C$ (гидротермальные условия) в течение 4 дней, в результате которой был получен комплекс $[V^VO_2(bpy)_2](H_2BO_3) \cdot 3H_2O$, не содержащий церий [46].

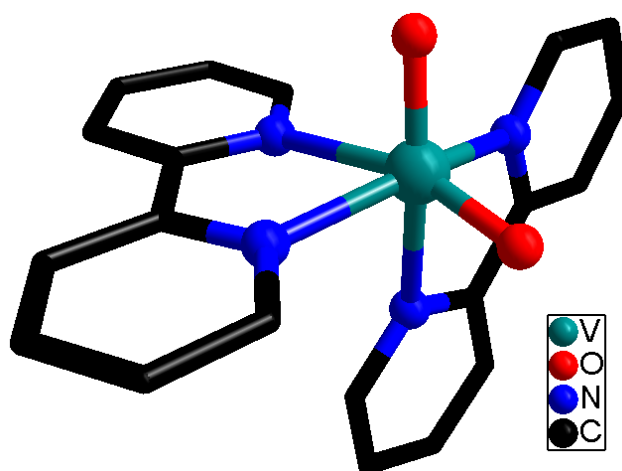


Рис. 28. Структура комплекса $[V^{IV}O_2(bpy)_2]$

При взаимодействии VCl_3 с бипиридилем в минимальном количестве деоксигенированной воды, в инертных условиях образуется биядерный комплекс состава $[\{V^{III}(bpy)_2Cl\}_2O]Cl_2$ (рис. 29), в котором два фрагмента $\{V^{III}(bpy)_2Cl\}$ связаны между собой мостиковым лигандом O^{2-} . Магнитный момент для данного комплекса с понижением температуры не меняется и равен 3.176 М.Б. на каждый ванадиевый центр. Данное значение близко к чисто спиновому значению (2.83 М.Б) для d^2 -конфигурации. Если, через раствор смеси VCl_3 и бипиридила пропускать кислород, то изначально образующийся черно-фиолетовый раствор переходит в зеленый и образуется комплекс $[V^{IV}O(bpy)_2Cl]Cl$. С помощью перхлората натрия можно высадить продукт $[V^{IV}O(bpy)_2Cl](ClO_4)$ (рис. 29). Было отмечено, что при добавлении к водному раствору $[\{V^{III}(bpy)_2Cl\}_2O]Cl_2$ тетрагидрофурана через четыре часа раствор становится оранжевым. Из полученного раствора были получены красно-коричневые кристаллы диоксованадиевого комплекса $[V^VO_2(bpy)_2]Cl$.

Для комплексов $[V^{IV}O(bpy)_2Cl](ClO_4)$ и $[V^VO_2(bpy)_2]Cl$ наблюдается искаженное октаэдрическое окружение и *cis*-координация лигандов вокруг ванадиевых центров. В соединениях также наблюдаются различия в длинах связей V-N в зависимости от природы *транс*-заместителя. Авторами отмечается, что степень окисления ванадия значительно не влияет на длину связи V=O: 1.619 Å для $[V^{IV}O(bpy)_2Cl](ClO_4)$, 1.614 и 1.638 Å для $[V^VO_2(bpy)_2]Cl$ [47].

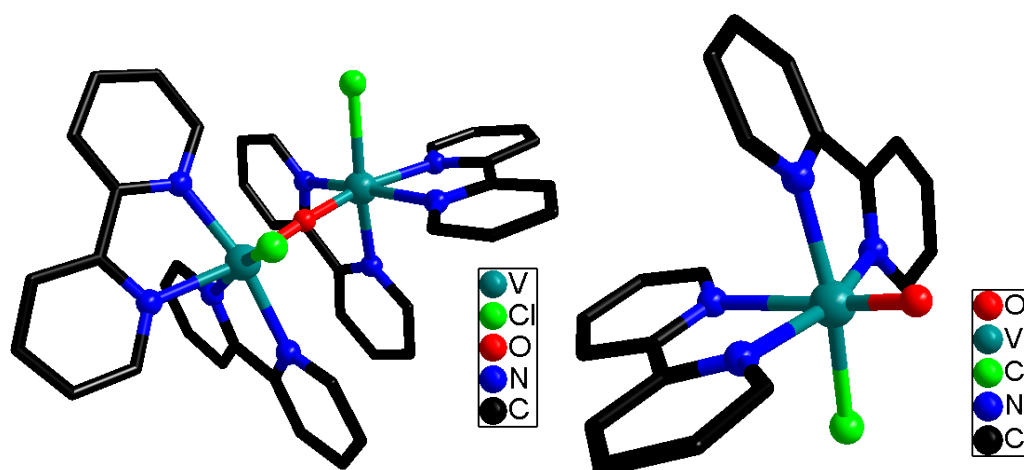


Рис. 29. Структура катиона $[V^{IV}O(bpy)_2Cl]^+$ (слева) и $[\{V^{III}(bpy)_2Cl\}_2O]^{2+}$ (справа)

Комплексы типа *cis*- $[V^{IV}O(L_{NN})_2X]^+$, где $X = OH, Cl, SO_4^{2-}$, встречаются достаточно часто, но их структурные аналоги с $X = F^-$ довольно редки. В литературе встречается всего несколько примеров фторидных комплексов оксованадия(IV) [48]. Была получена серия комплексов ванадия с общей формулой *cis*- $[VO(L_{NN})_2F]A$, где $L_{NN} = bpy, dmbpy, dbbpy, phen$; $A = ClO_4, SbF_6, BF_4$, где в *cis*-положении находится атом фтора. Соединения образуются в результате взаимодействия одного эквивалента $VOSO_4$ с двумя эквивалентами L_{NN} в водном растворе HBF_4 или HF и/или KF при комнатной температуре. Комплексы имеют схожее строение, структура комплексного катиона *cis*- $[VO(bpy)_2F]^+$ приведена на рис. 30 [49].

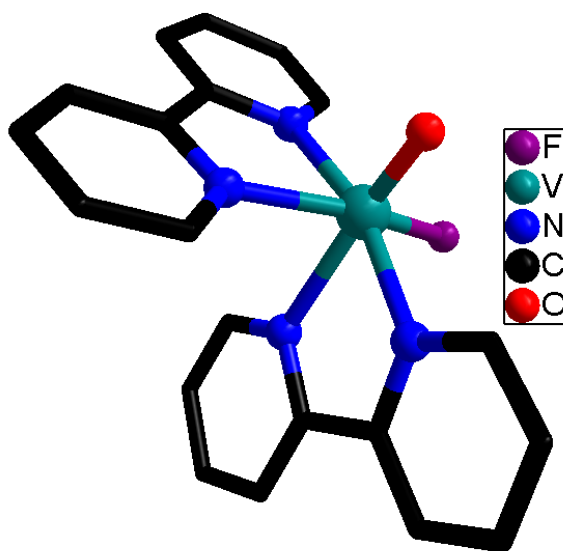


Рис. 30. Строение *cis*- $[VO(dbbpy)_2F]^+$

Для комплекса *cis*- $[V^{IV}O(dbbpy)_2F]ClO_4$ было показано, что связь V-F имеет преимущественно ионный характер. Реакция данного комплекса с $(CH_3)_3Si-Cl$ с образованием $(CH_3)_3Si-F$ демонстрирует 100% конверсию в течении нескольких минут. Вторым продуктом реакции является хлоридный комплекс *cis*- $[V^{IV}O(dbbpy)_2Cl]$. Помимо этого, проводились

исследования реакционной способности $\text{cis-[V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{dbbpy})_2\text{F]ClO}_4$ в реакциях фторирования других субстратов (рис. 31), указанные на схеме реакции идут с количественным выходом в расчете на ванадий [49].

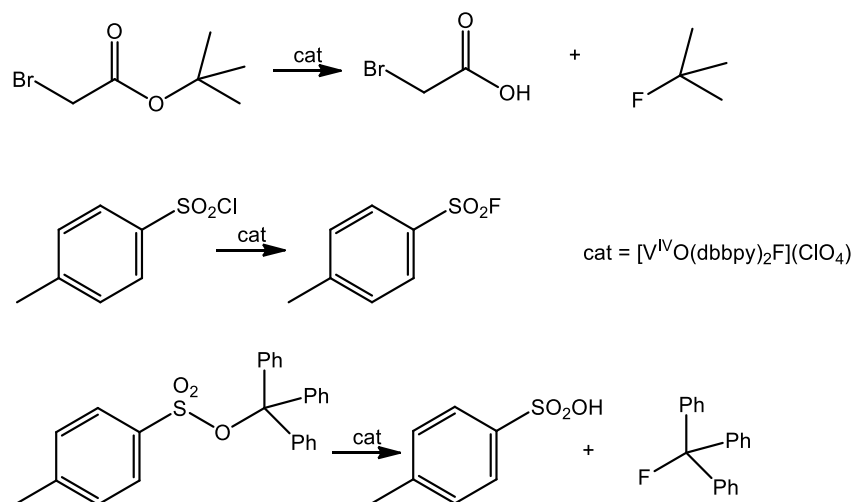


Рис. 31. Схемы реакций фторирования органических субстратов в присутствии $\text{cis-[V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{dbbpy})_2\text{F]ClO}_4$

1.3.2. Комплексы оксованадия состава VOL

Комплексы оксованадия, содержащие один дииминовый лиганд в своем составе, более распространены, чем комплексы, содержащие два лиганда. Такие соединения описываются общей формулой $[\text{VO}(\text{L}_{\text{NN}})\text{L}_3]$ (L_{NN} = производные бипиридила; L = карбоксилаты, триазолы, гидроксид, алколяты, галогениды, основания Шиффа и др.) и имеют октаэдрическое строение.

Выше были описаны комплексы состава $[\text{VO}(\text{L}_{\text{NN}})_2(\text{SO}_4)]$ (L_{NN} = phen, dmphen). В этой же работе авторами были получены и монозамещенные комплексы состава $[\text{VO}(\text{L}_{\text{NN}})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)]$ (L_{NN} = phen, dmphen) по схожей методике. Все комплексы проявляют цитотоксическую активность в отношении клеток острого лимфобластного лейкоза человека. Было показано, что бисфенантролиновые комплексы более активные, чем монозамещенные аналоги, а комплексы с метилзамещенным фенантролином проявляют наибольшую цитотоксическую активность [43].

Комплексы, содержащие 4,7-дифенил-1,10-фенантролин (Ph_2phen) и производные оснований Шиффа состава $[\text{VO}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{hnd-napha})]$ и $[\text{VO}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{o-van-met})]$, где hnd-napha и o-van-met основания Шиффа, полученные в результате конденсации 2-гидрокси-1-нафталальдегида с 3-(1-нафтил)-L-аланином и о-ванилина с L-метионином (рис. 32), соответственно, проявляют противораковую активность и могут рассматриваться как потенциальные высокоэффективные противораковые препараты [50].

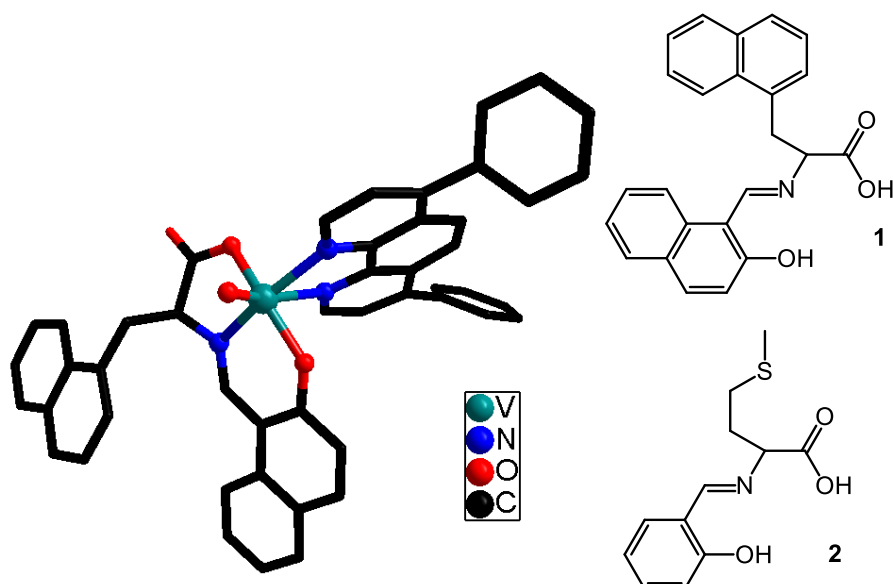


Рис. 32. Структура комплекса [VO(Ph₂phen)(hnd-napha)] (слева) и строение лигандов hnd-napha 1 и o-van-met 2 (справа)

Были получены аналогичные комплексы с основаниями Шиффа на основе витамина B6 состава [VO(L_{NN})(HL₁/L₂/L₃)]Cl, где L_{NN} = bpy; 11-(9-акридинил)дипиридо[3,2-a:2',3'-c]феназин (acdppz), H₂L₁·HCl = 3-гидрокси-5-(гидроксиметил)-4-(((2-гидроксифенил) имино)метил)-2-метилпиридин-1-ий, HL₂ = 2-(((2-(1H-имидазол-4-ил)этил)имино)метил)фенол и HL₃ = 4-(((2-(1H-имидазол-4-ил)этил)имино)метил)-5(гидроксиметил)-2-метилпиридин-3-ол (рис. 33). Данные комплексы могут быть использованы в качестве фотоактивируемых противоопухолевых агентов. В результате их фотооблучения образуется синглетный кислород, который вызывает гибель клеток (апоптоз), в темноте комплексы неактивны. Комплексы избирательно нацелены на раковые клетки, в то же время демонстрируют более низкое поглощение здоровыми клетками. Кроме того, было показано, что локализация комплексов происходит в эндоплазматическом ретикулуме, в то время как другие препараты фотодинамической терапии на основе порфиринов локализуются преимущественно в митохондриях раковых клеток. Таким образом, эта работа открывает новые возможности в фотохимиотерапии, нацеленной на эндоплазматический ретикулум раковых клеток вместо ядерной или митохондриальной ДНК здоровой клетки в качестве мишени [51].

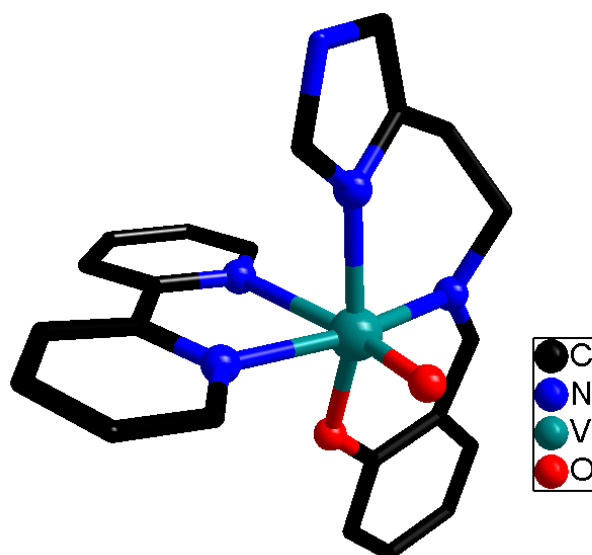


Рис. 33. Строение катиона $[\text{VO}(\text{bpy})(\text{L}_2)]^+$

Был получен октаэдрический комплекс с иминодиацетатом (IDA) и бипиридилем состава $[\text{VO}(\text{bpy})(\text{IDA})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 34). Комплекс проявляет антиоксидантную активность в отношении супероксидного радикала ($\text{O}_2^{\cdot-}$) и стабильных органических радикалов 1,1-дифенил-2-пикрилгидразила (DPPH^\cdot) и 2,2-азино-бис-(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновой кислоты) [52].

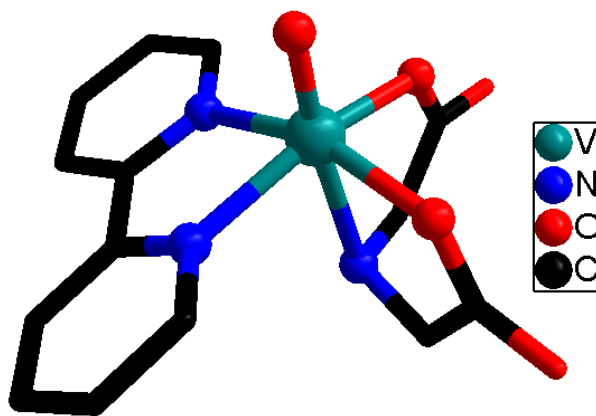


Рис. 34. Структура комплекса $[\text{VO}(\text{bpy})(\text{IDA})]$

Был получен фторидный комплекс оксованадия(IV) $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})\text{F}_2]$ (рис. 35) с выходом 17% в результате взаимодействия VOF_2 с phen в 30% растворе HF. Комплекс имеет октаэдрическое строение, в экваториальной плоскости находятся атомы азота дииминового лиганда и атомы кислорода координированной молекулы воды и оксогруппы, в аксиальной – атомы фтора.

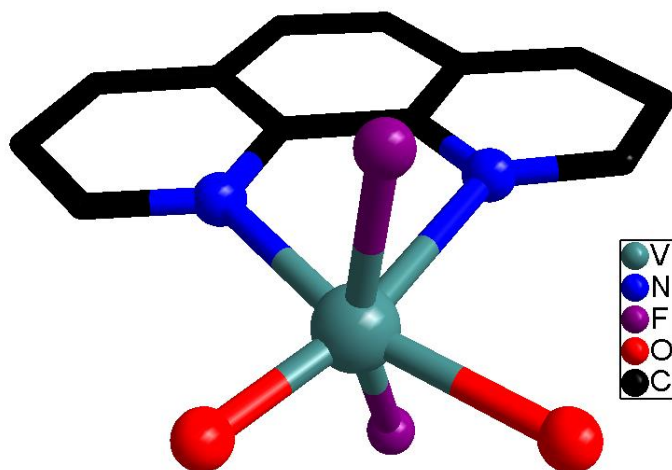


Рис. 35. Строение комплекса $[V^{IV}O(phen)(H_2O)F_2]$

Сообщается о синтезе серии фторидных комплексов состава $[V^VO(L_{QQ})F_3]$ или $[V^VO(L_Q)_2F_3]$ ($L_{QQ} = Me_2N(CH_2)_2NMe_2, Ph_2P(O)CH_2P(O)Ph_2$; $L_Q = Ph_3PO, Me_3PO, Ph_3AsO, py, C_5H_5NO$), в том числе двух изоструктурных комплексов с *bpy* и *phen* $[V^VO(L_{NN})F_3]$ (рис. 36). Комплексы были получены при взаимодействии VOF_3 с L_{NN} в сухом ацетонитриле с выходами около 80%. Кристаллическая структура была определена только для комплекса с фенантролином, фторидные лиганды расположены в *гран*-ориентации. При попытке кристаллизации комплекса $[VO(bpy)F_3]$ происходит его гидролиз и образование $[VO_2(bpy)F]$ [53]. Прямой метод синтез комплексов состава $[VO_2(L_{NN})F]$ ($L_{NN} = bpy, phen$) из VOF_3 описан в работе [54].

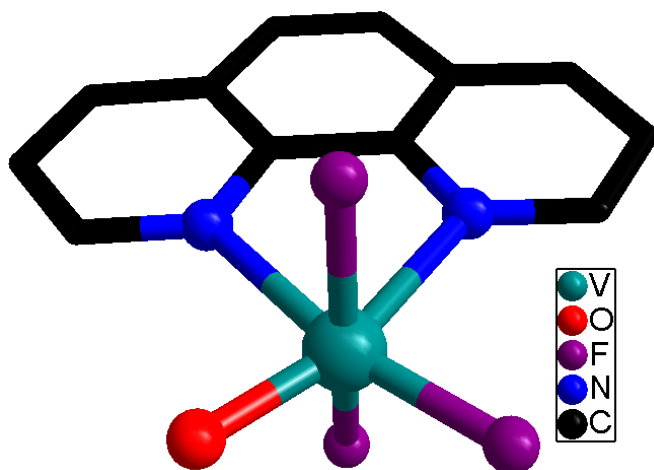


Рис. 36. Структура комплекса $[VO(bpy)F_3]$

Кроме того, было получено два комплекса с бипиридиллом и фенантролином $[V^{IV}O(L_{NN})(H_2O)F_2]$ (рис. 37) по реакции VF_4 и L_{NN} в деионизированной воде в гидротермальных условиях. Данная методика является более универсальной, чем та, которая была описана ранее для $[V^{IV}O(phen)(H_2O)F_2]$ [55]. В этой же работе впервые был полностью оха-

рактизован комплекс $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, который является удобным стартовым соединением для синтеза других оксофторидных комплексов. Авторы также отмечают, что данный метод чувствителен к изменению температуры реакции и правильный подбор температуры позволяет избежать образования побочных комплексов ванадия(V) или смешанновалентных комплексов [55, 56].

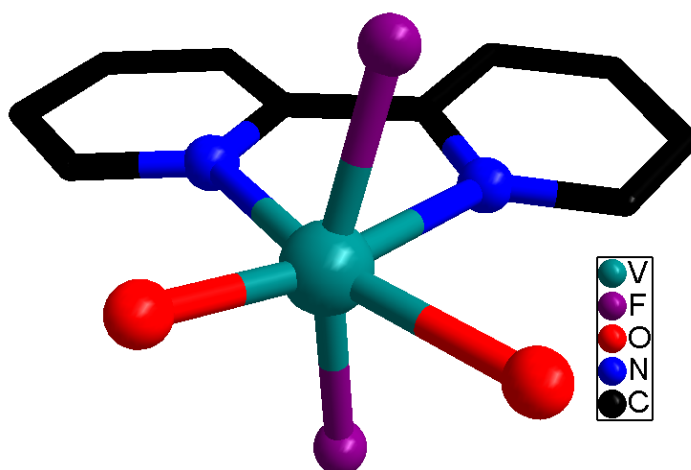


Рис. 37. Структура комплекса $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\text{F}_2]$

Получена серия комплексов с тридентатными основаниями Шиффа. Это комплексы состава $[\text{VO}(\text{phen})(\text{desa-met})] \cdot \text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 38) (*desa-met* = основание Шиффа, полученное из 4-(диэтиламино)салицилальдегида и D,L-метионина), $[\text{VO}(\text{phen})(\text{o-van-met})] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*o-van-met* = основание Шиффа, полученное из *o*-ванилина и D,L-метионина), $[\text{VO}(\text{phen})(\text{dtbs-napa})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*dtbs-napa* = основание Шиффа, полученное из 3,5-дитретбутилсалицилальдегида и 3-(1-нафтил)-L-аланина) и $[\text{VO}(\text{phen})(\text{hyna-napa})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (*hyna-napa* = основание Шиффа, полученное из 2-гидрокси-1-нафталальдегида и 3-(1-нафтил)-L-аланина). Было показано, что комплексы с лигандами *o-van-met*, *dtbs-napa* и *hyna-napa* обладают умеренной противоопухолевой активностью в отношении линий клеток рака легкого и гепатомы человека [57].

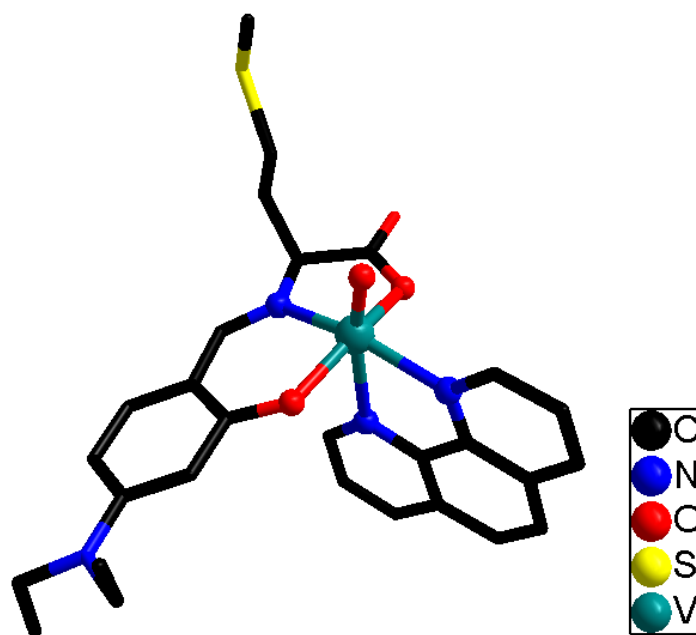


Рис. 38. Структура комплекса [VO(phen)(desa-met)]

Был получен комплекс [VO(phen)(L)] ($H_2L = 2-((2\text{-гидроксинафтаден-1-ил-метиленамин})\text{-5-оксотетрагидрофуран-2-карбоновая кислота})$) (рис. 39) в котором L^{2-} представляет собой полученное *in situ* лактоновое основание Шиффа. Оно образуется из предшественника K_2HL^1 ($(K_2HL^1 = 2-(((2\text{-гидроксинафтаден-1-ил)метиленамино)пентандиоат})$) калия в присутствии VO_2SO_4 в мягких условиях. Исследования спектров флуоресценции и кругового дихроизма предполагают, что комплекс может образовывать интеркаляты с молекулами ДНК раковой клетки [58].

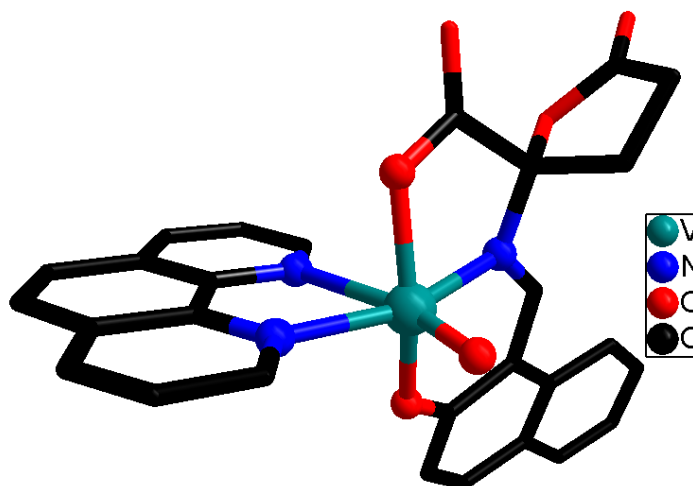


Рис. 39. Структура комплекса [VO(phen)(L)]

Схожие комплексы образуются и с другими основаниями Шиффа: [VO(phen)(Naph-trp)] CH_3OH и [VO(phen)(o-Van-trp)] $CH_3OH \cdot H_2O$ (рис. 40) (Naph-Trp = основание Шиффа, производное от 2-гидрокси-1-нафталальдегида и L-триптофана; o-Van-trp = основание Шиффа,

производное от *o*-ванилина и *L*-триптофана. Оба комплекса имеют хорошее сродство к ДНК раковой клетки аналогично комплексу, описанному выше, а также способствуют расщеплению ДНК. Данные комплексы могут найти свое применение в качестве противораковых агентов, которые могут связываться с ДНК опухолевой клетки [59].

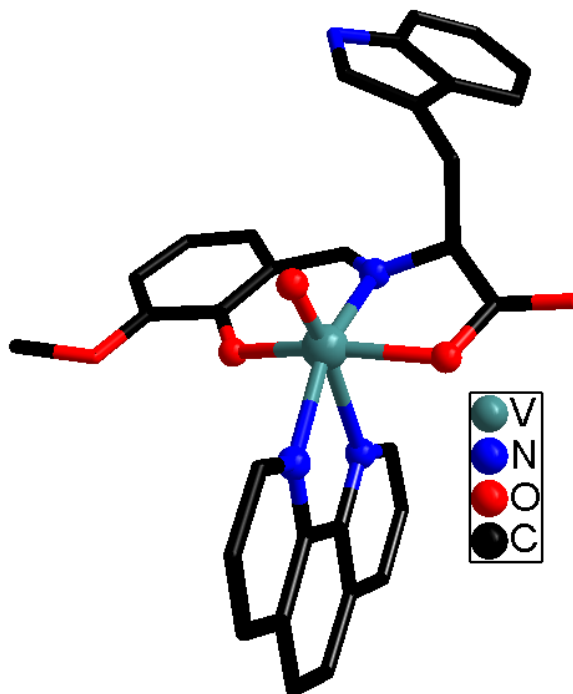


Рис. 40. Структура комплекса [VO(phen)(*o*-Van-trp)]

Кроме того, был синтезирован ряд комплексов общей формулы [VO(bpy)(L)] (рис. 41), содержащие основания Шиффа, полученные из природных аминокислот (глицин, аланин, валин, лейцин, изолейцин, метионин, фенилаланин, треонин, аспарагиновая кислота и гистидин) и салицилальдегида или его производных [60].

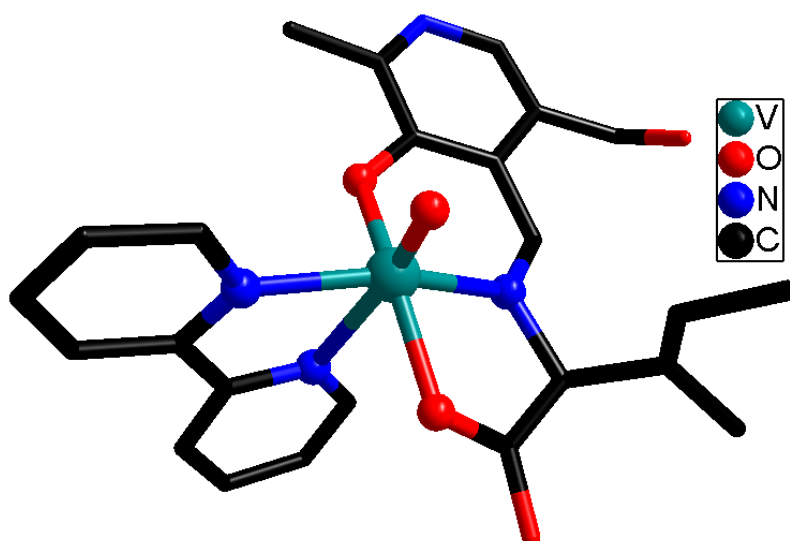


Рис. 41. Структура комплекса [VO(bpy)(pyr-*L*-Ile)] (*pyr-L-Ile* = *N*-пиридоксиден-*L*-изолейцин)

В комплексе $[\text{VO}(\text{bpy})(\text{sal-L-Ser})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ наблюдается слабое ферромагнитное упорядочение при температуре 12К, $\theta = 0.3\text{К}$. Эффективный магнитный момент равен 1.67М.Б. и при понижении температуры значительно не меняется [61]. Схожий комплекс $[\text{VO}(\text{phen})(\text{sal-L-val})]$ (sal-L-val = основание Шиффа, полученное из салицилальдегида и L-валина) имитирует действие VНРО-галогенпероксидазы, катализируя бромирование *in vitro* олефиновых спиртов в присутствии KBr и H_2O_2 до соответствующих бромированных продуктов при комнатной температуре с высокой эффективностью (рис. 42) [60].

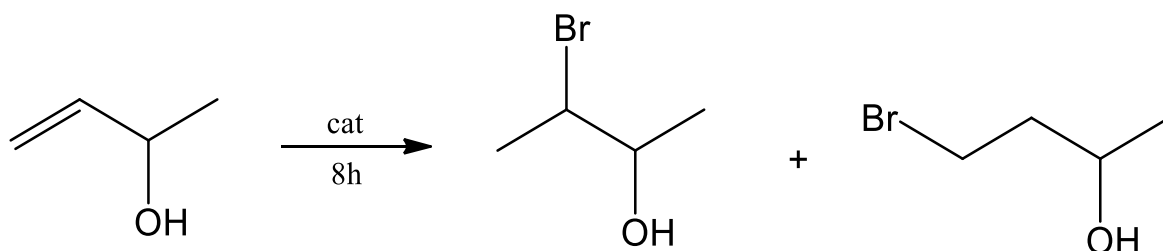


Рис. 42. Схема реакции бромирования бут-1-ен-3-ола KBr и H_2O_2 в присутствии комплекса $[\text{VO}(\text{phen})(\text{sal-L-val})]$ (sal-L-val = основание Шиффа, полученное из салицилальдегида и L-валина)

Все вышеописанные комплексы имеют в своем составе ONO-донорные основания Шиффа, хотя встречаются комплексы и с SNO-донорными лигандами. Так, были получены смешаннолигандные комплексы состава $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{L}_{\text{NN}})\text{L}]$ ($\text{L}_{\text{NN}} = \text{bpy}$ и phen) с S-бензил- β -N-(2-гидроксифенилэтилидин)дитиокарбазатом (H_2L) (рис. 43). Для $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{phen})\text{L}]$ и $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{bpy})\text{L}]$ обнаружен квазиобратимый одноэлектронный процесс окисления при 0.418 и 0.421В относительно каломельного электрода, соответственно [62].

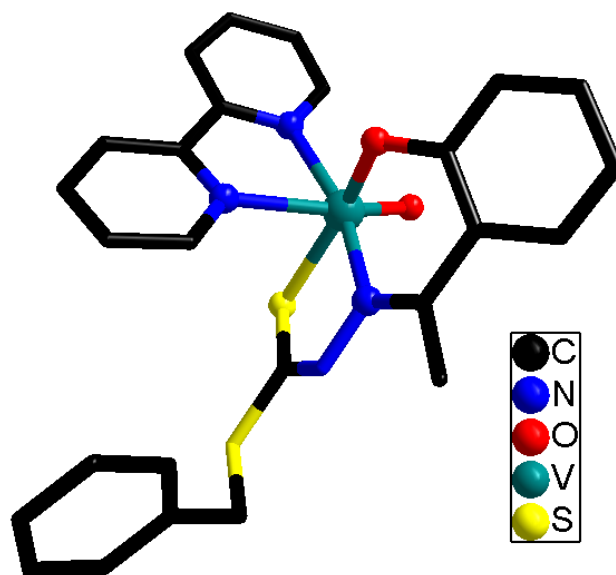


Рис. 43. Структура комплекса $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{bpy})\text{L}]$

Сообщается о фотоцитотоксичности красителя куркумина и его комплексов с ванадием состава $[\text{VO}(\text{L}_{\text{NN}})(\text{cur})\text{Cl}]$ ($\text{L}_{\text{NN}} = \text{phen}$, dppz) (**dppz** – дипиридо[3,2-a:2',3'-c]феназин) (рис. 44). Их цитотоксичность резко уменьшается в темноте. Фотоцитотоксичность комплекса с dppz

хорошо сопоставима с таковой у ФДТ-препарата Фотофрин. Комплексы также проявляют активность в расщеплении ДНК в ближнем ИК-диапазоне (785 нм) и стабильны в широком диапазоне окислительно-восстановительных потенциалов. Связывание куркумина с фрагментом VO^{2+} повышает его гидролитическую стабильность и усиливает его биологическую активность [63].

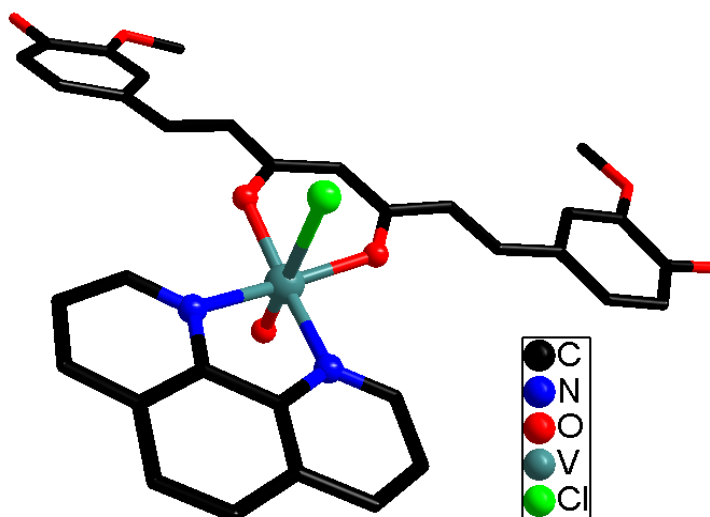


Рис. 44. Структура комплекса $[VO(phen)(cur)Cl]$

Комплексы состава $[VO(L_{NN})(L_1/L_2)]Cl$ ($L_{NN} = phen, dppz$; $HL_1 = 2-[(бензимидазол-2-ил)метилимино]-метил\}фенол$ ($sal-ambmz$), $HL_2 = 2-[(1-[(антрацен-9-ил)метил]бензимидазол-2-ил\}метилимино)метил]фенол$ ($sal-an-ambmz$) (рис. 45) были получены при взаимодействии $VOSO_4$, $BaCl_2$, HL_1/HL_2 и $phen$ или $dppz$ в метаноле в выходами около 70% [64].

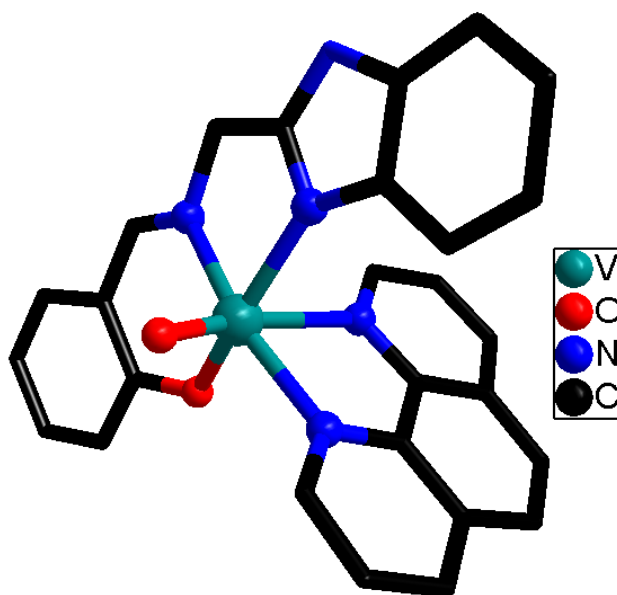


Рис. 45. Структура катиона $[VO(L_{NN})L_1]^+$

Для комплекса $[VO(dppz)L_2]Cl$ была обнаружена способность связывания с молекулой ДНК и фотоцитотоксичная активность в ближнем ИК-диапазоне, специфически направленная на митохондрии раковых клеток. Локализация комплекса в митохондриях вызывает апоптоз, который связан с образованием OH^\bullet при воздействии света. Активность комплекса сравнима с активностью клинически одобренного препарата ФДТ Фотофрина. Ожидается, что эти результаты откроют новые возможности для разработки нацеленных на митохондрии фотохимиотерапевтических агентов на основе комплексов металлов с потенциальными применениями *in vivo*.

Возможность связывания с ДНК была также исследована для $[VO(phen)(Naph-L-ser)]$ $1.5CH_3OH$ (Naph-ser = основание Шиффа, полученное из L-серина and 2-гидрокси-1-нафталдегида) (рис. 46). Результаты показали, что этот комплекс может связываться с ДНК раковой клетки за счет интеркаляции и слабых электростатических взаимодействий [65].

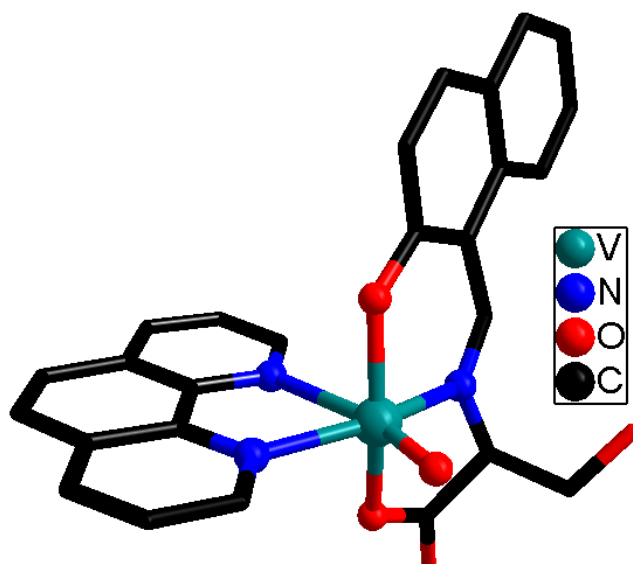


Рис. 46. Структура комплекса $[VO(phen)(Naph-L-ser)]$

1.4. Биядерные комплексы

Помимо моноядерных комплексов в химии ванадия широко распространены биядерные комплексы оксованадия, которые можно рассматривать как связанные между собой два оксованадиевых фрагмента за счет различных мостиковых лигандов. Если мостиком является редокс-активный лиганд, то в таких соединениях часто наблюдаются обменные внутримолекулярные взаимодействия, что вызывает интерес у исследователей, работающих в области молекулярного магнетизма. Образование биядерных соединений может быть реализовано через моноядерные предшественники в результате реакций лигандного обмена в растворах в обычных или сольватотермальных условиях. Помимо этого, формирование биядерных ком-

плексов реализуется в результате реакций самосборки из более простых соединений ванадия (хлориды, оксиды) в присутствии дииминовых и мостиковых лигандов.

При взаимодействии $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5](\text{OTf})_2$ (**НОТf** – трифторметансульфоновая кислота) с *bpy* и триметилацетатом лития ($\text{Li}(\text{Piv})$) (**Нpiv** – пивалевая кислота), в соотношении 1:1:2 в ацетонитриле образуется биядерный комплекс $[(\text{VO})_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Piv})_2(\text{bpy})_2](\text{OTf})$ (рис. 47). Изменение соотношения реагентов на 1:1:3 приводит к биметаллическому соединению $[\text{Li}_2(\text{VO})_2(\mu\text{-Piv})_6(\text{bpy})_2]$, которое было выделено в виде двух сольватов с MeCN и CH_2Cl_2 . Замена $\text{Li}(\text{Piv})$ на трифторацетат лития $\text{Li}(\text{Tfac})$ (**НТfac** – трифторацетон) приводит к биметаллическому соединению $[\text{Li}_2(\text{VO})_2(\mu\text{-Tfac})_6(\text{bpy})_2]$ (рис. 47). Аналогичная реакция с трихлорацетатом лития $\text{Li}(\text{Tcac})$ (**НТcac** – трихлороацетон) в этаноле приводит к образованию моноядерного комплекса $[\text{VO}(\text{bpy})_2(\text{Tcac})](\text{OTf})$ [38].

Структура комплексного катиона $[(\text{VO})_2(\text{OH})(\text{Piv})_2(\text{bpy})_2]^+$ состоит из двух кристаллографически неэквивалентных атомов ванадия(IV), координированных двумя молекулами 2,2'-бипиридила и связанных друг с другом двумя мостиковыми карбоксилатными и одной гидроксильной группами (рис. 47). Координационный полиэдр вокруг каждого атома ванадия представляет собой искаженный октаэдр с двумя атомами азота *bpy*, атомами кислорода карбоксилатной и гидроксидной групп, лежащими в экваториальной плоскости, а также атомами кислорода карбоксилатной группы и оксолиганда в аксиальной плоскости. Особенностью строения комплекса является то, что атом ванадия не лежит в экваториальной плоскости октаэдра, а отклоняется примерно на 0.27\AA в направлении оксолиганда. Комплексы $[\text{Li}_2(\text{VO})_2(\mu\text{-Piv})_6(\text{bpy})_2]$ и $[\text{Li}_2(\text{VO})_2(\mu\text{-Tfac})_6(\text{bpy})_2]$ имеют схожее строение, которое включает два кристаллографически эквивалентных атома ванадия(IV), две координированные молекулы *bpy* и два эквивалентных атома лития. Экваториальная плоскость образована одним атомом азота *bpy* и тремя атомами кислорода трех карбоксилатных групп. Аксиальные позиции заняты атомом кислорода оксолиганда и вторым атомом азота *bpy*. Атомы ванадия и лития связаны друг с другом шестью мостиковыми карбоксилат-анионами (рис. 47). В комплексе $[\text{Li}_2(\text{VO})_2(\mu\text{-Piv})_6(\text{bpy})_2]$ также обнаружены дополнительные взаимодействия между атомами V и Li через атомы кислорода оксолиганда с образованием фрагментов Li-O=V , что приводит к небольшому удлинению связи V=O [38].

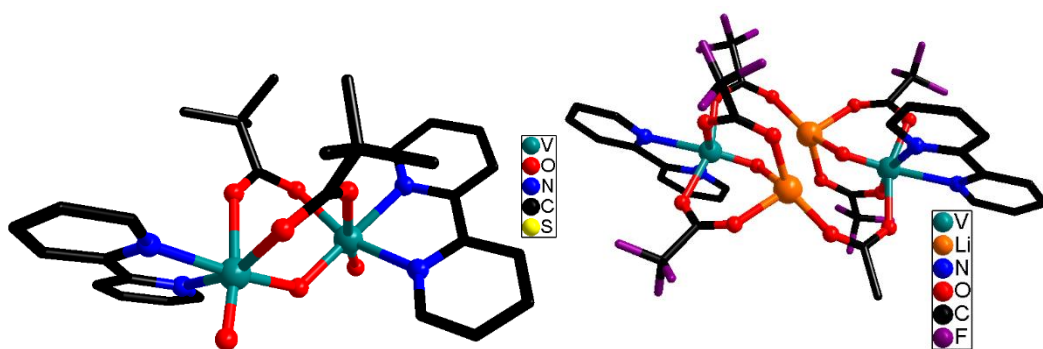


Рис. 47. Структура $[(VO)_2(\mu-OH)(\mu-Piv)_2(bpy)_2]^+$ (слева) и $[Li_2(VO)_2(\mu-Tfac)_6(bpy)_2]$ (справа)

Молярная магнитная восприимчивость для комплекса $[(VO)_2(\mu-OH)(\mu-Piv)_2(bpy)_2](OTf)$ (рис. 48) при комнатной температуре равна $0.47 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, что существенно ниже ожидаемого значения $0.75 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ для двух изолированных ионов V(IV) с $S = 1/2$. Это значение уменьшается с понижением температуры и достигает $0.04 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2К, что связано с внутримолекулярными антиферромагнитными взаимодействиями. Магнитное поведение комплексов $[Li_2(VO)_2(\mu-Piv)_6(bpy)_2]$ и $[Li_2(VO)_2(\mu-Tfac)_6(bpy)_2]$ схоже между собой (рис. 48), но заметно отличается от $[(VO)_2(\mu-OH)(\mu-Piv)_2(bpy)_2](OTf)$. Значение χT в диапазоне температур 8-300К ($0.73\text{--}0.75 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$) для $[Li_2(VO)_2(\mu-Piv)_6(bpy)_2]$ и в диапазоне 18-300К ($0.70\text{--}0.74 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$) для $[Li_2(VO)_2(\mu-Tfac)_6(bpy)_2]$ практически не меняется от температуры и близко к чисто спиновому значению $0.75 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ для двух изолированных ионов V(IV). При дальнейшем охлаждении значение χT уменьшается до 0.61 и $0.28 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно, в результате антиферромагнитного обмена [38].

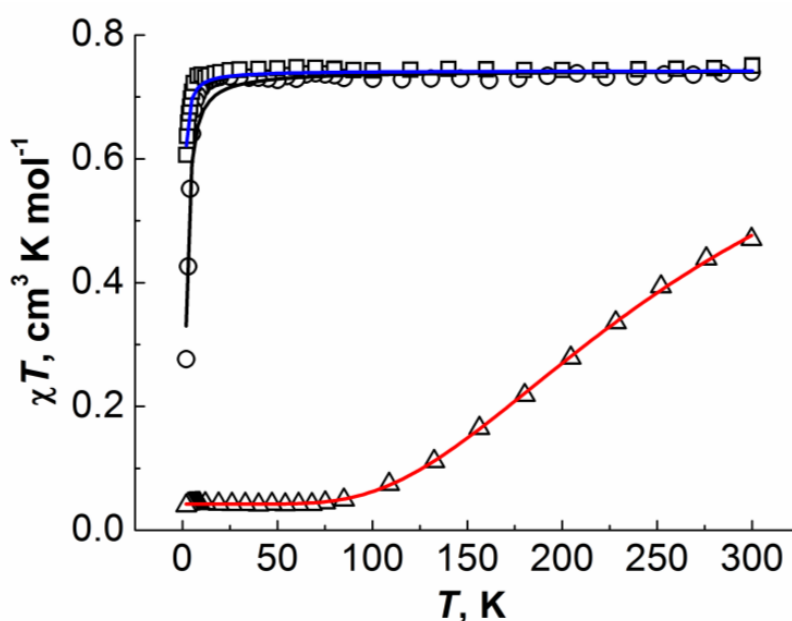


Рис. 48. Зависимость χT от температуры для соединений $[(VO)_2(OH)(Piv)_2(bpy)_2](OTf)$ (Δ), $[Li_2(VO)_2(Piv)_6(bpy)_2]$ (\square) и $[Li_2(VO)_2(Tfac)_6(bpy)_2]$ (\circ), красная, синяя и черная линии соответственно

Были получены комплексы ванадия с окисленным N-(2-меркаптопропионил)глицином, содержащим связь S-S (H_4mpgSS), который имеет схожее строение с окисленной формой глутатиона (GSSG) (рис. 49). Последовательное добавление *bpy* или *phen*, H_4mpgSS и $NaOAc$ к VO_4 в метаноле в присутствии кислорода приводит к образованию $[(V^{IV}O)_2(\mu-OH)(\mu-OAc)(\mu-H_2mpgSS)_2(L_{NN})_2] \cdot xMeOH \cdot yH_2O$ ($L_{NN} = bpy, phen$), содержащий окисленный димер H_3mpg [H_2mpgSS^{2-}] (рис. 49). При использовании глутатиона вместо H_4mpgSS образуется комплекс $[(V^{IV}O)_2(\mu-OH)(\mu-OAc)(OAc)_2(bpy)_2]$ (рис. 50) [66].

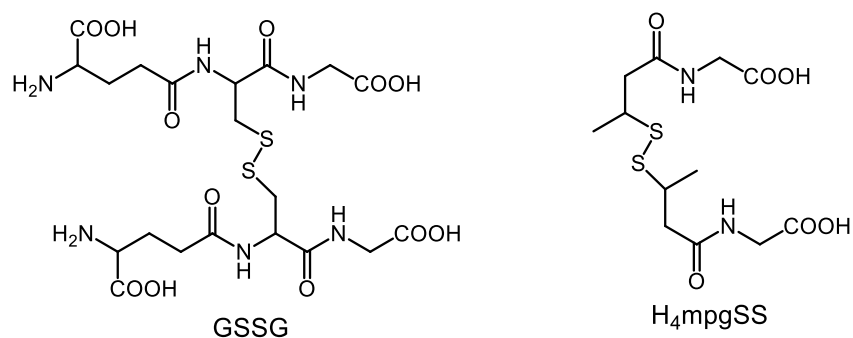


Рис. 49. Структура окисленной формы глутатиона (GSSG) (слева) и окисленной формы N-(2-меркаптопропионил)глицина H_4mpgSS (справа)

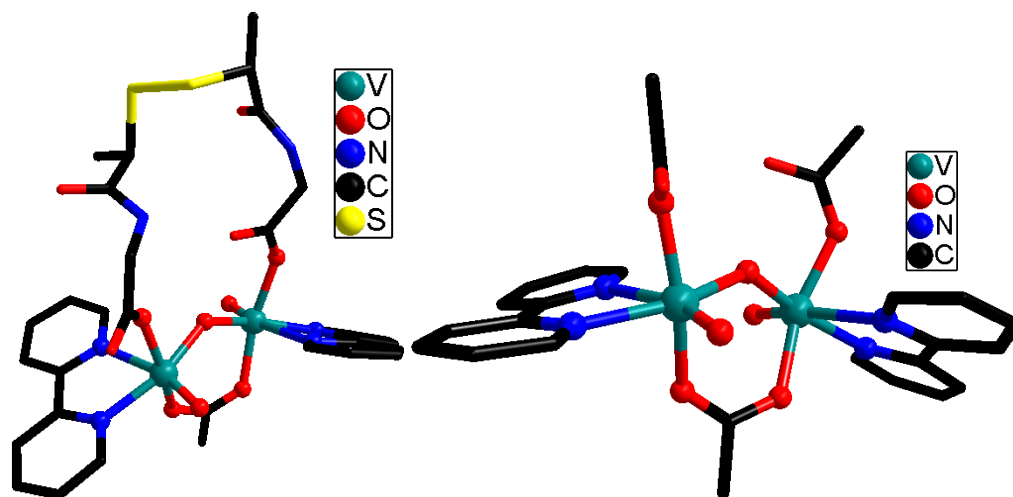


Рис. 50. Структура комплексов $[(V^{IV}O)_2(\mu-OH)(\mu-OAc)(\mu-H_2mpgSS)_2(bpy)_2]$ (слева) и $[(V^{IV}O)_2(\mu-OH)(\mu-OAc)(OAc)_2(bpy)_2]$ (справа)

Мостиковым лигандом, способным связать два оксованадиевых фрагмента, может выступать и молочная кислота. Была получена серия хиральных и ахиральных комплексов $[V_2O_2(bpy)_2(S-lact)_2]$, $[V_2O_2(phen)_2(S-lact)_2]$, $[V_2O_2(bpy)_2(R-lact)(S-lact)]$, $[V_2O_2(phen)_2(R-lact)(S-lact)]$ (рис. 51) (**Hlact** – молочная кислота) в результате взаимодействия V_2O_5 , *bpy* или *phen* и избытка молочной кислоты в сольватотермальных условиях. Комплексы имеют схожее строение и содержат бидентатный лактат-анион, который координируется к атому ванадия через алкоксидные и карбоксилатные группы, другие координационные места ванадия заняты атомами азота диимина и терминальным атомом кислорода. Комплексы парамагнитны, что согласуется с наличием двух центров $V(IV)$ с конфигурацией d^1 , но из-за сильного

спин-спинового взаимодействия между неспаренными электронами внутри молекулы сверхтонкая структура не реализуется [67].

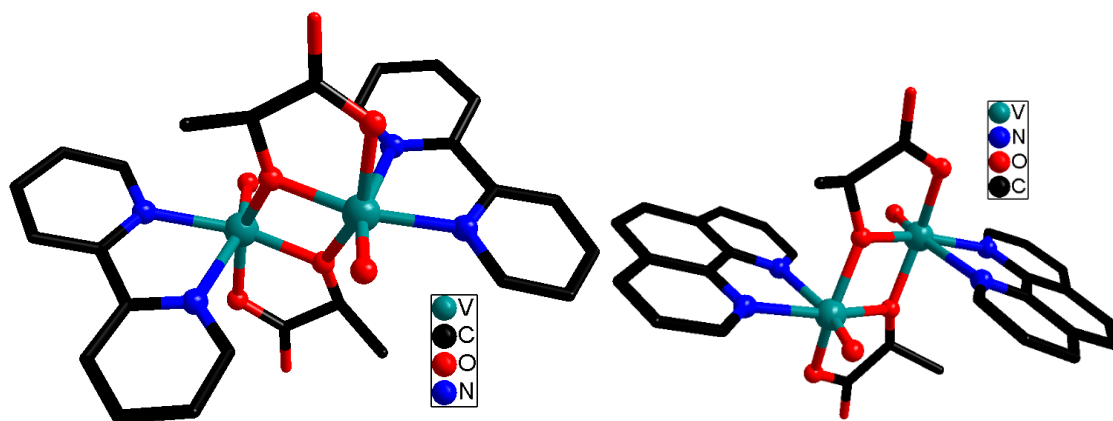


Рис. 51. Структура комплексов $[V_2O_2(bpy)_2(S-lact)_2]$ (слева) и $[V_2O_2(phen)_2(S-lact)_2]$ (справа)

Биядерный комплекс $[(VO)_2(\mu_2-O)_2(\mu_2-SeO_3)(phen)_2]$ (рис. 52) с мостиковым селенитным лигандом был получен из V_2O_5 , SeO_2 , Et_4NOH и phen в гидротермальных условиях. При использовании bpy вместо phen образуется комплекс $[VO(bpy)(\mu-SeO_3)]_n$ (рис. 52), имеющий полимерно-цепочечное строение [68].

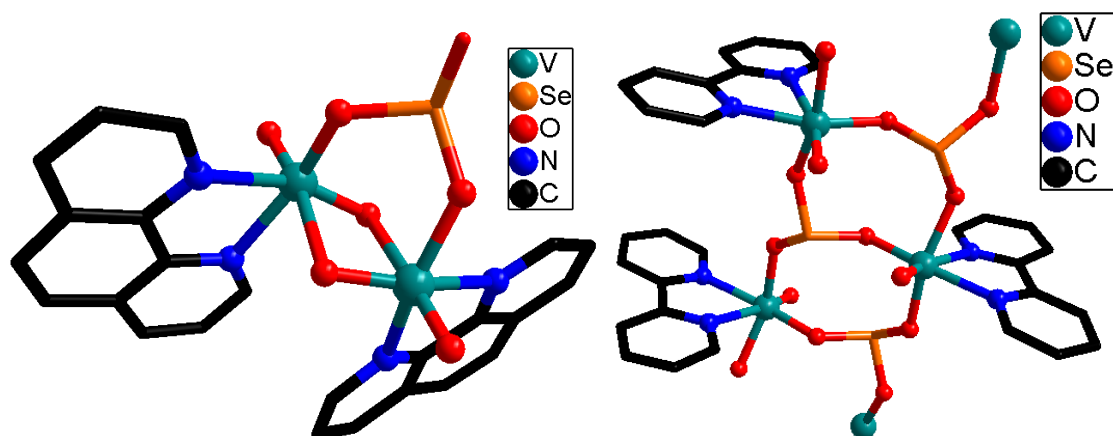


Рис. 52. Структура комплекса $[(VO)_2(\mu_2-O)_2(\mu_2-SeO_3)(phen)_2]$ (слева) и фрагмент линейно-цепочечной структуры $[VO(bpy)(\mu-SeO_3)]_n$ (справа)

Помимо вышеописанных селенитных комплексов, было обнаружено, что реакция $VO-SO_4$ с dbbpy в метаноле дает биядерный комплекс $[(VO)_2(\mu_2-SO_4)_2(dbbpy)_2(CH_3OH)_2] \cdot 4CH_3OH$ (рис. 53). Данные РСА показывают, что комплекс представляет собой центросимметричный димер, состоящий из двух фрагментов $\{VO(dbbpy)(CH_3OH)\}$, связанных двумя мостиковыми сульфат-анионами. Дальнейшее реакция данного комплекса с пивалатом натрия приводит к окислению ванадия и образованию комплекса $[(VO)_2(\mu_2-O)_2(\mu_2-SO_4)(dbbpy)_2] \cdot 2CH_3CN$ (рис. 53), который не включает пивалатные лиганды, но содержит один мостиковый сульфат-анион и два мостиковых лиганда O^{2-} . Строение данного комплекса схоже со строением комплекса $[(VO)_2(\mu_2-O)_2(\mu_2-SeO_3)(phen)_2]$, описанного выше.

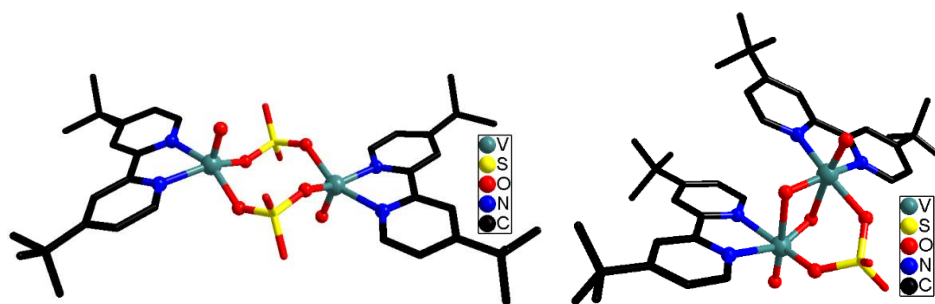


Рис. 53. Структура комплексов $[(VO)_2(\mu_2-SO_4)_2(dbbpy)_2(CH_3OH)_2]$ (слева) и $[(VO)_2(\mu_2-O)_2(\mu_2-SO_4)(dbbpy)_2]$ (справа)

Комплекс $[(VO)_2(\mu_2-SO_4)_2(dbbpy)_2(CH_3OH)_2]$ диссоциирует в растворе этанола с образованием мооядерной формы $[VO(\mu_2-SO_4)(dbbpy)(CH_3OH)]$. Напротив, в растворе дихлорметана биядерная структура сохраняется, и в спектре ЭПР наблюдается сверхтонкая структура, состоящая из 15 линий, за счет спиновых обменных взаимодействий между двумя парамагнитными фрагментами ($I(^{51}V) = 7/2$). Эффективный магнитный момент уменьшается при понижении температуры с 2.62 до 0.57М.Б. Такое поведение характерно для подобных биядерных соединений и связано с антиферромагнитным обменным взаимодействием внутри молекулы [69].

В качестве мостикового лиганда для образования биядерных структур могут выступать и органические молекулы с несколькими донорными атомами. Был получен биядерный комплекс с мостиковым гистидином состава $[V_2O_2(L-his)_2(bpy)_2][(gly)(bpy)]$ (gly – этиленгликоль) (рис. 54) в гидротермальных условиях, в котором два фрагмента VO^{2+} связаны друг с другом через атом азота пиразольного цикла с одной стороны и атом азота амино-группы и атом кислорода карбоксильной группы с другой молекулы гистидина [70].

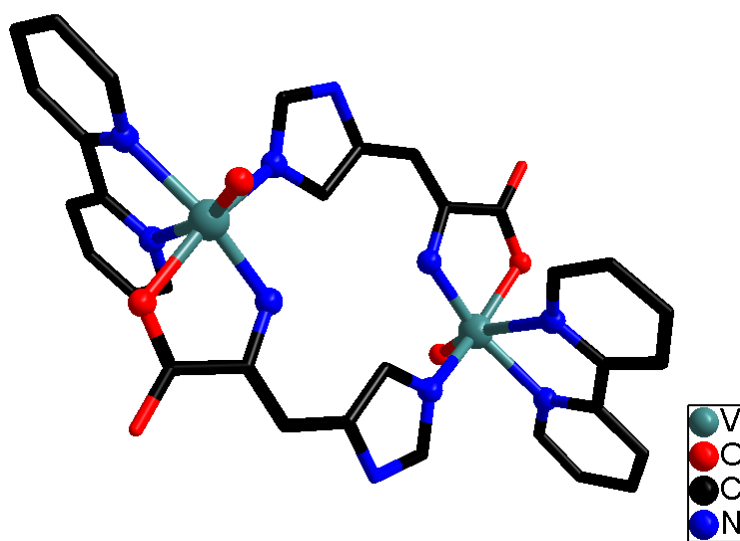


Рис. 54. Структура фрагмента комплекса $[V_2O_2(L-his)_2(bpy)_2][(gly)(bpy)]$

На графике зависимости $\chi_M T$ от T (рис. 55) наблюдается минимум при около 180К, дальнейшее понижение температуры приводит к резкому возрастанию значения $\chi_M T$. Зависимость χ_M^{-1} от T в диапазоне 4-180К подчиняется закону Кюри-Вейсса с константой Кюри ($0.257 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$) и константой Вейсса, равной 6.8К. Таким образом, между ионами V(IV) реализуется ферромагнитное обменное взаимодействие. При 300К рассчитанный эффективный магнитный момент 1.67М.Б. для каждого атома ванадия [70].

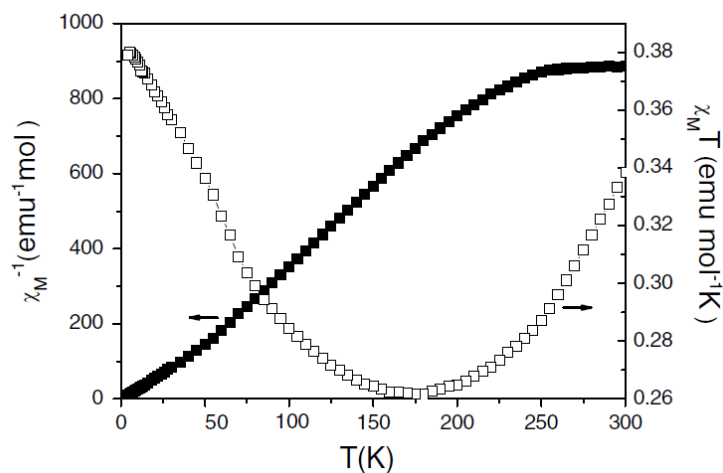


Рис. 55. Зависимости $\chi_M T$ от T и χ_M^{-1} от T для комплекса $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{L-his})_2(\text{bpy})_2][(\text{gly})(\text{bpy})]$

Мостиковыми лигандами могут служить молибдат- и вольфрамат-ионы. Так, при взаимодействии $[\text{VO}(\text{dbbpy})_2](\text{SO}_4)$ с Na_2WO_4 или Na_2MoO_4 в воде были получены биядерные комплексы $[\text{V}_2\text{O}_2(\mu\text{-MeO})_2(\mu\text{-WO}_4)_2(\text{dbbpy})_2]$ (рис. 56) и $[\text{V}_2\text{O}_2(\mu\text{-MeO})_2(\mu\text{-MoO}_4)_2(\text{dbbpy})_2]$. Оба комплекса имеют схожее строение и содержат два фрагмента $\{\text{VO}(\text{dbbpy})\}^{3+}$, связанные мостиковыми анионами $\mu\text{-MO}_4^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) и метокси-группами. Примечательно, что комплексы проявляют каталитическую активность в реакции окисления 1-фенилэтанола пероксидом водорода в воде (рис. 57), а использование безопасных и дешевых соединений H_2O_2 и H_2O удовлетворяет канонам “зеленой” химии. Активность комплекса с вольфрамат-анионом выше, чем с молибдат-анионом [71].

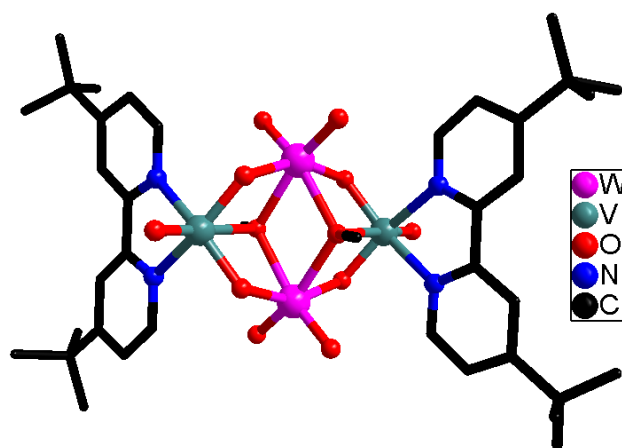


Рис. 56. Структура комплекса $[\text{V}_2\text{O}_2(\mu\text{-MeO})_2(\mu\text{-WO}_4)_2(\text{dbbpy})_2]$

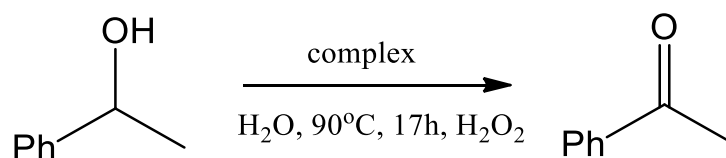


Рис. 57. Схема каталитической реакции окисления 1-фенилэтанола пероксидом водорода в воде

При взаимодействии $V_2(SO_4)_3$, 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты (H_4bta) и bpy или phen в метаноле в сольватотермальных условиях были получены комплексы $[(VO)_2(bpy)_2(bta)(H_2O)_2]$ (рис. 58) и $[(VO)_2(phen)_2(bta)(H_2O)_2]$ с мостиковым анионом bta^{4-} [72].

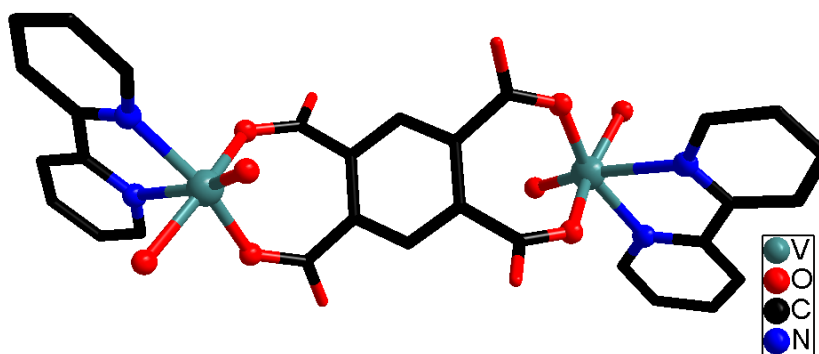


Рис. 58. Структура комплекса $[(VO)_2(bpy)_2(bta)(H_2O)_2]$

Данные комплексы могут рассматриваться как модельные соединения для изучения механизма действия ванадий-зависимых галогенпероксидаз, которые осуществляют окислительное бромирование органических субстратов. Полученные соединения эффективно катализируют реакцию окислительного бромирования фенолового красного перекисью водорода в присутствии KBr и фосфатного буфера с образованием бромфенолового синего (рис. 59) [72].

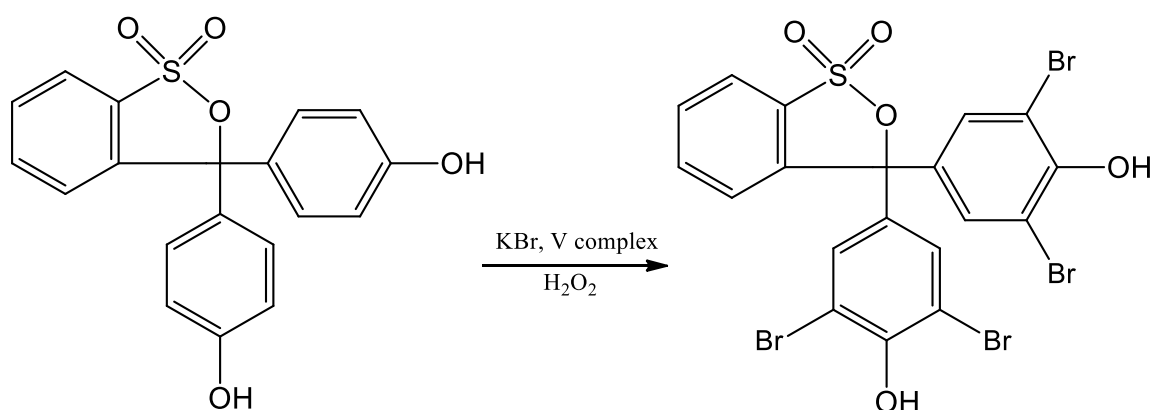


Рис. 59. Схема реакции окислительного бромирования фенолового красного перекисью водорода в присутствии KBr и фосфатного буфера с образованием бромфенолового синего, катализируемой комплексом $[(VO)_2(bpy)_2(bta)(H_2O)_2]$

В качестве мостикового лиганда может выступать редокс-активный лиганд, который благодаря своей возможности принимать или отдавать электроны способствует появлению обменных магнитных взаимодействий. Одним из таких лигандов является анион хлораниловой кислоты (ca^{2-}), который может переходить в семихиноновую форму. При взаимодействии $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{bpy})(\text{TCSQ})\text{Cl}]$ (**HTCSQ** – тетрахлоросемихинон) с Bu_4NOH был получен биядерный комплекс $[\text{Cl}(\text{bpy})\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{ca})\text{OV}^{\text{IV}}(\text{bpy})\text{Cl}]$ (рис. 60). В этой реакции семихинон TCSQ^- в основной среде (Bu_4NOH) подвергается нуклеофильному замещению OH^- на Cl^- с образованием хлоранилат-аниона ca^{2-} (**H₂ca** – хлораниловая кислота), который связывает два оксованадиевых фрагмента в биядерную структуру [73].

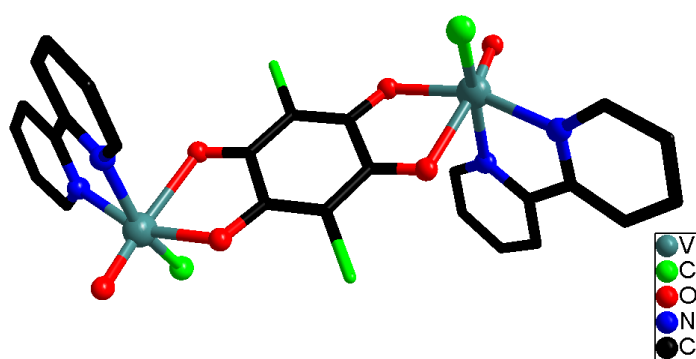


Рис. 60. Структура комплекса $[\text{Cl}(\text{bpy})\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{ca})\text{OV}^{\text{IV}}(\text{bpy})\text{Cl}]$

В комплексе реализуется сильный антиферромагнитный обмен между двумя парамагнитными центрами $\text{V}(\text{IV})$. Молярная магнитная восприимчивость монотонно уменьшается при понижении температуры, при 300К значение χT составляет $0.71 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, при температуре ниже 5К $\chi T = 0.01 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (рис. 61) [73].

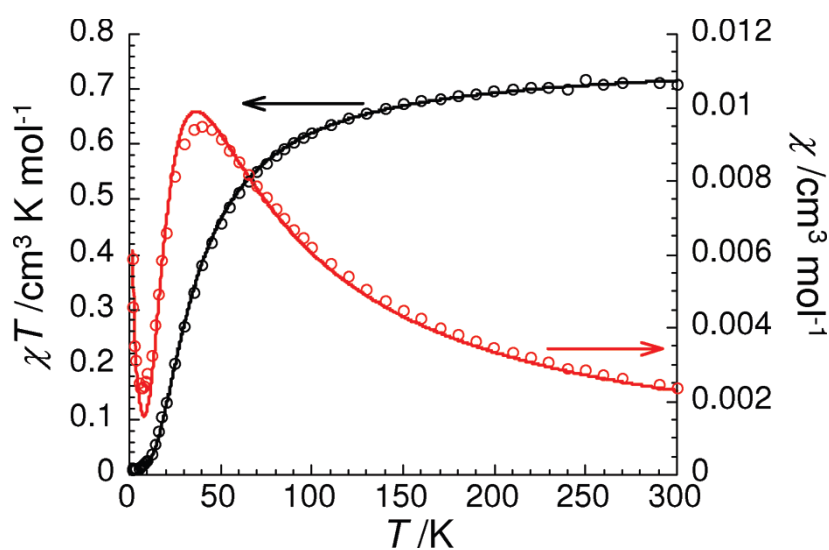


Рис. 61. Зависимость χT от T (черный) и χ от T (красный) для $[\text{Cl}(\text{bpy})\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{ca})\text{OV}^{\text{IV}}(\text{bpy})\text{Cl}]$

Были получены комплексы с фосфинатными мостиковыми лигандами с общей формулой $[(VO)_2(Y)_2(X)_3](NO_3)$ (где $X = dpp$ или bmp , $Hdpp$ = дифенилфосфиновая кислота, $Hbmp$ = бис(4-метоксифенил)фосфиновая кислота; $Y = bpy$ или $phen$). В спектрах ЭПР данных комплексов наблюдается сигнал, состоящий из 15 линий, что характерно для биядерных комплексов V(IV). Обнаружены только слабые обменные взаимодействия. Было показано, что они катализируют реакцию окисления коричневого спирта молекулярным кислородом (рис. 62). Наибольшую активность показал комплекс $[(VO)_2(bpy)_2(bmp)_3](NO_3)$, выход образующегося альдегида составляет 61% через 7 часов [74].

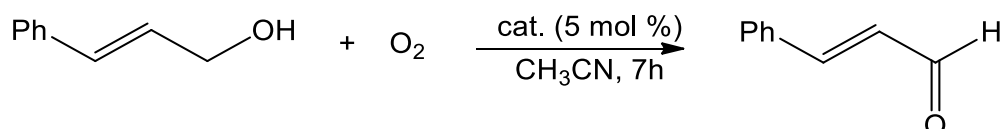


Рис. 62. Схема реакции окисления коричневого спирта молекулярным кислородом, катализируемой комплексами $[(VO)_2(Y)_2(X)_3](NO_3)$ ($X = dpp, bmp$; $Y = bpy, phen$)

Достаточно распространенным структурным мотивом среди биядерных комплексов оксованадия является $\{O=V-O-V=O\}$. Сообщается о получении серии смешанновалентных биядерных комплексов ванадия(IV/V) с гликолят- ($glyc$) (**Hglyc** – гликолевая кислота) и лактат- ($lact$) анионами состава $[V_2O_3(phen)_3(glyc)]Cl \cdot 7H_2O$, $[V_2O_3(phen)_3(S-lact)]Cl \cdot 5,5H_2O$, $(NH_4)_2[V_2O_3(bpy)_2(glyc)_2]Cl \cdot 4H_2O$, $(NH_4)_2[V_2O_3(bpy)_2(S-lact)_2] \cdot 7H_2O$, $(NH_4)_2[V_2O_3(bpy)_2(R,S-lact)_2]Cl \cdot H_2O$ (рис. 63). Во всех соединениях присутствует смешанновалентный фрагмент $\{O=V^{IV}-O-V^V=O\}$, что было доказано с помощью ЭПР-спектроскопии. В комплексах $[V_2O_3(phen)_3(glyc)]Cl$ и $[V_2O_3(phen)_3(S-lact)]Cl$ фрагмент $\{VO(phen)_2\}$ связан с фрагментами $\{VO(phen)(glyc)\}$ и $\{VO(phen)(S-lact)\}$, соответственно, через μ_2-O^{2-} . В комплексах $(NH_4)_2[V_2O_3(bpy)_2(glyc)_2]Cl$, $(NH_4)_2[V_2O_3(bpy)_2(S-lact)_2]$, $(NH_4)_2[V_2O_3(bpy)_2(R,S-lact)_2]Cl$ каждый из фрагментов $\{VO(bpy)(glyc)\}$ и $\{VO(bpy)(S-lact)\}$ связаны через μ_2-O^{2-} в симметричный биядерный комплекс [75].

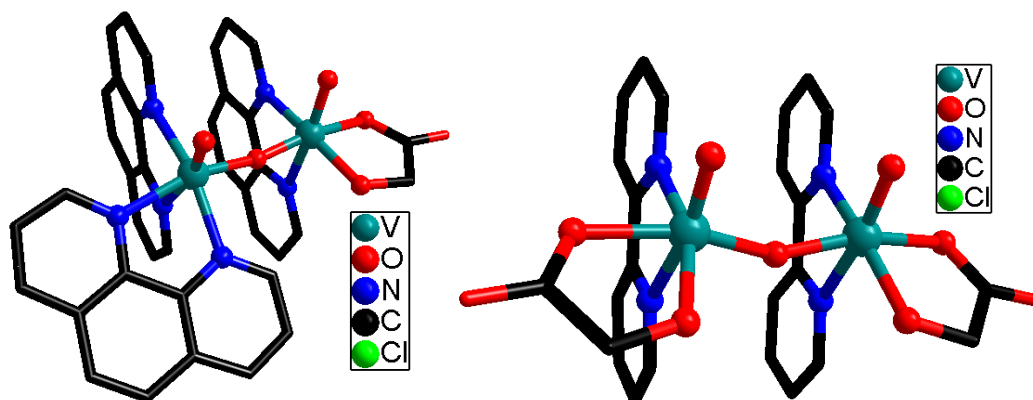


Рис. 63. Структура катионов $[V_2O_3(phen)_3(glyc)]^+$ (слева) и аниона $[V_2O_3(bpy)_2(glyc)_2]^-$ (справа)

Полученные комплексы проявляют схожее редокс-поведение, в цикловольтамперограммах которых обнаружены процесс окисления в области 0.4-0.5В, что отвечает переходу $V^{IV}V^V \rightarrow V^V V^V$, и процесс восстановления $V^{IV}V^V \rightarrow V^{IV}V^{IV}$ при потенциалах ниже -0.2В. Они катализируют окисление тиоанизола с образованием метилфенилсульфоксида и метилфенилсульфона (рис. 64), при достаточно малых количествах катализатора и малом времени реакции удается достигнуть 98% образования метилфенилсульфоксида и конверсии около 50% [75].

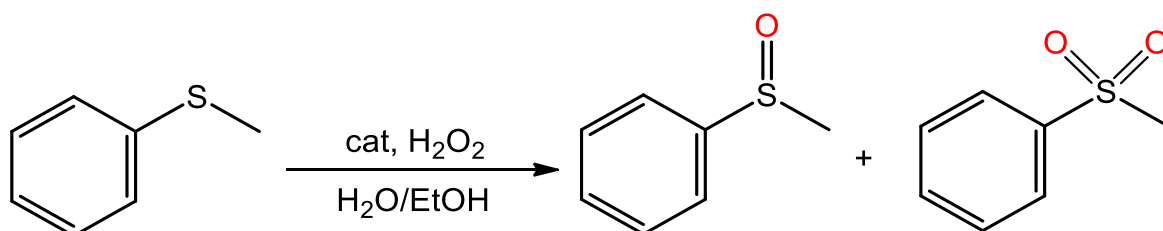


Рис. 64. Схема реакции окисления тиоанизола с образованием метилфенилсульфоксида и метилфенилсульфона, катализируемой комплексами $[V_2O_3(phen)_3(L)]Cl$ и $(NH_4)_2[V_2O_3(bpy)_2(L)_2]$ ($L = glyc, lact$)

Было получено гетерометаллическое соединение состава $[Cu_2(bpy)_4(C_2O_4)][(VO)_2O(bpy)_2(C_2O_4)_2] \cdot 10H_2O$ (рис. 65), в котором анионная часть представляет собой смешанновалентный биядерный комплекс ванадия, схожий по строению с вышеописанными анионами $[V_2O_3(bpy)_2(L)_2]^-$ ($L = glyc, lact$) (рис. 63) [76].

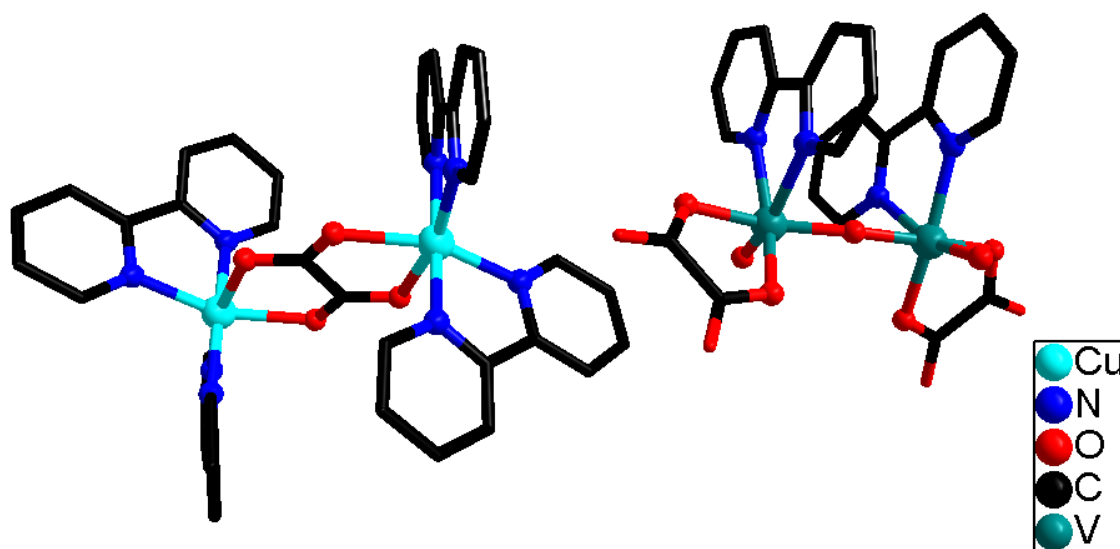


Рис. 65. Строение катиона $[Cu_2(bpy)_4(C_2O_4)]^{2+}$ (слева) и аниона $[(VO)_2O(bpy)_2(C_2O_4)_2]^-$ (справа)

При 100К значение χ_{MT} равно $1.53 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$. Эта величина согласуется с наличием одного центра ванадия(IV) и двух изолированных центров меди(II). С понижением температуры значение χ_{MT} увеличивается, что обусловлено ферромагнитным обменом между ионами Cu(II) [76].

При попытке закристаллизовать комплекс $[V^VO(bpy)Cl_3]$, полученный при взаимодействии $VOCl_3$ с bpy в соотношении 1:1 в хлористом метиле, образуются кристаллы биядер-

ного комплекса состава $[(VO)_2(\mu-O)(bpy)_2Cl_4]$ (рис. 66). Комплекс состоит из двух фрагментов V^VO , связанных через мостиковый атом кислорода [77].

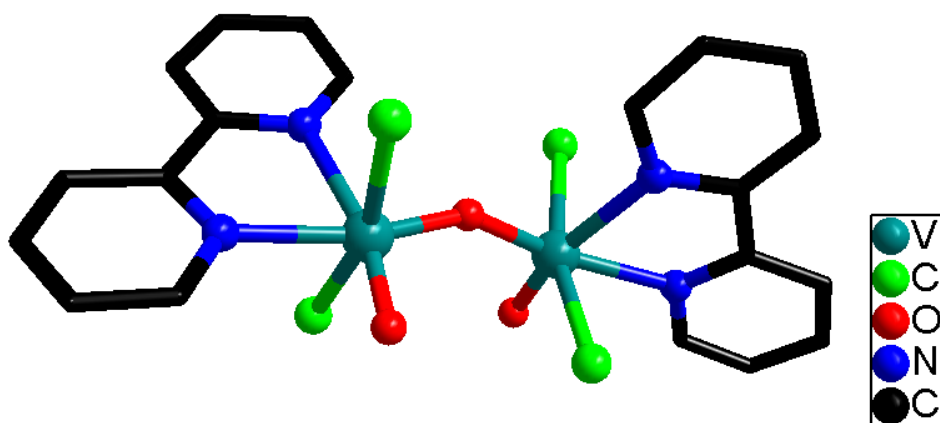


Рис. 66. Структура комплекса $[(VO)_2(\mu-O)(bpy)_2Cl_4]$

Кроме того, были получены симметричные биядерные комплексы с bpy и phen состава $[V^{III}_2(\mu-O)(bpy)_4Cl_2]Cl_2 \cdot 10H_2O$ [47] и $[V^{III}_2(\mu-O)(phen)_4Cl_2]Cl_2 \cdot 2Me_2CO$ [78] (рис. 67), не содержащие терминальные оксолиганды. Комплекс с bpy образуется при взаимодействии VCl_3 с bpy в деионизированной воде в соотношении 1:3, комплекс с phen был получен по схожей методике в этаноле. В обоих соединениях наблюдаются слабые антиферромагнитные взаимодействия, при комнатной температуре $\mu_{эфф} = 3.24$ и 3.18 М.Б., соответственно. Комплекс с bpy окисляется кислородом воздуха с образованием $[V^{IV}O(bpy)_2Cl](ClO_4)$ и $[V^VO_2(bpy)_2]Cl$.

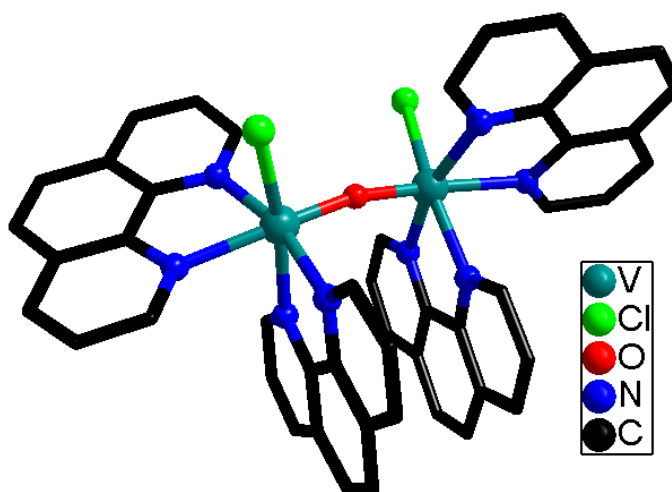


Рис. 67. Структура катиона $[V^{III}_2(\mu-O)(phen)_4Cl_2]^{2+}$

Комплекс $[V^{III}_2(\mu-O)(phen)_4Cl_2]Cl_2$ способен связываться с молекулами ДНК и инициирует их расщепление [79].

Сообщается о получении комплекса ванадия(III), $(Et_4N)[V^{III}(dmbpy)(SPh)_4]$, контролируемый гидролиз которого приводит к образованию биядерного комплекса $[V_2O(dmbpy)_2(SPh)_4]$ (рис. 68), в котором два атома ванадия связаны мостиковыми группами

$\mu\text{-O}^{2-}$ и $\mu\text{-SPh}^{2-}$. Длина связи V-V равна 2.579(3)Å, что согласуется с одинарной связью $\text{V}^{\text{III}}\text{-V}^{\text{III}}$. В этом комплексе наблюдаются сильные антиферромагнитные взаимодействия. Эффективный магнитный момент при 300К составляет 1.35М.Б. (для двух центров $\text{V}(\text{III})$), и постепенно уменьшается до 0.095М.Б. при 5.0К, что существенно меньше ожидаемого для двух d^2 -ионов (2.83М.Б. для одного d^2 -иона) и d^1 (1.73М.Б.) [80].

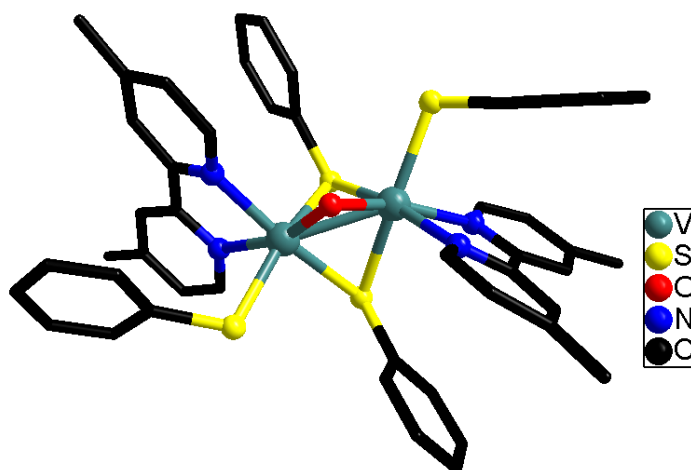


Рис. 68. Структура комплекса $[\text{V}_2\text{O}(\text{dmbpy})_2(\text{SPh})_4]$

Фторсодержащие биядерные комплексы ванадия чрезвычайно редки. Сообщается о получении комплексов состава $[(\text{V}^{\text{V}}\text{O})_2(\mu\text{-O})_2(\text{bpy})_2\text{F}_2]$ и $[(\text{V}^{\text{V}}\text{O})_2(\mu\text{-O})_2(\text{phen})_2\text{F}_2]$, строение которых приведено на рис. 69 [54, 81].

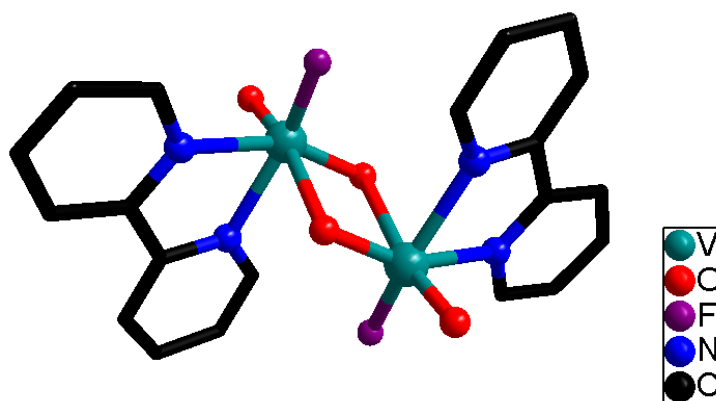


Рис. 69. Структура комплекса $[(\text{V}^{\text{V}}\text{O})_2(\mu\text{-O})_2(\text{bpy})_2\text{F}_2]$

1.5. Заключение

Таким образом, анализ литературных данных показывает большое структурное разнообразие комплексов ванадия с лигандами типа 2,2'-бипиридила, 1,10-фенантролина и их производными: от моноядерных комплексов, содержащих и не содержащих оксованадиевую группировку, до биядерных структур с различными мостиковыми группами. Чаще всего это комплексы четырех- или пятивалентного ванадия, реже трехвалентного. Наиболее распространены оксопроизводные ванадия в соответствии с его высокой оксофильностью. Коорди-

национное окружение ванадия в этих соединениях, как правило, октаэдрическое, реже встречается квадратно-пирамидальная геометрия. В биядерных комплексах ванадия(III, IV) часто реализуются обменные взаимодействия ферро- и антиферромагнитного характера, что привлекает внимание исследователей, работающих в области молекулярного магнетизма. С другой стороны, дииминовые высоковалентные комплексы ванадия представляют интерес как катализаторы разнообразных реакций окисления органических субстратов, они рассматриваются как модельные соединения в процессах, катализируемых ванадий-содержащими ферментами. Помимо этого, комплексы оксованадия, содержащие диимины и основания Шиффа, способны образовывать интеркалаты с молекулами ДНК. В некоторых случаях было обнаружено избирательное связывание комплексов с ДНК раковых клеток, что в совокупности с их фототоксичностью делает такие соединения перспективными для создания противораковых препаратов, способных конкурировать с клинически одобренными препаратами. Несмотря на то, что химия ванадия и, в частности, оксованадия хорошо разработана, в ней все еще остаются белые пятна. Во-первых, комплексы ванадия с редокс-активными лигандами аценафтен-1,2-дииминового ряда по-прежнему исключительны и малоизучены. Во-вторых, исследования каталитической активности дииминовых производных в реакциях окисления, в частности, предельных и непредельных углеводов, практически не проводились, хотя для аналогичных комплексов с другими лигандами имеются обширные сведения об их каталитической активности. В-третьих, в литературе практически отсутствуют комплексы оксованадия, содержащие одну молекулу диимина в качестве единственного бидентатного лиганда. Между тем, такие соединения, содержащие помимо диимина лабильные к замещению монодентатные лиганды, интересны, во-первых, с каталитической точки зрения, поскольку могут предоставлять вакантные координационные места для взаимодействия с органическими субстратами, тем самым активируя их. Во-вторых, открывается возможность построения би- и полиядерных соединений за счет замещения лабильных лигандов подходящими мостиковыми группами. При правильном подборе мостикового лиганда в таких соединениях могут реализоваться сильные обменные магнитные взаимодействия.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реактивы, методики синтеза и методы исследования

Растворители очищались по стандартным методикам. Хиральные производные дегидрофенантролина и диазофлуорена (esv и dtco) были синтезированы в лаборатории терпеновых соединений НИОХ СО РАН. Комплекс $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{OH})]$ был получен в лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН [82]. Соединение dpp-bian было получено из аценафтенхинона и 2,6-диизопропиланилина по методике, описанной в статье [83]. Трибромид ванадия (VBr_3) был синтезирован из элементов, как описано в методике [84]. Остальные вещества были из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки.

ИК-спектры в области $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$ записывали на спектрометре Scimitar FTS 2000 с образцов, запрессованных в таблетки KBr. Элементный анализ на C, H, N, S выполнен на приборе Euro EA 3000. Рентгеноструктурные исследования проводили на монокристалльном дифрактометре Bruker Nonius X8 Apex CCD, используя Mo-K_α излучение ($\lambda=0.71073\text{ \AA}$). Электроспрей-масс-спектры были получены на жидкостном хроматографе – масс-спектрометре фирмы Agilent (6130 Quadrupole MS, 1260 infinity LC). Анализ проводили в диапазоне масс $300\text{ – }3000$ а.е.м., в качестве источника ионизации использовали многорежимный источник ионизации (multimode source). В качестве подвижной фазы использовали ацетонитрил марки ОСЧ (скорость подачи – $0,4$ мл/мин). Температура газа-осушителя 250°C , скорость потока 5 л/мин. Температура испарителя 150°C . Давление на распылителе 60 psig (фунты на кв. дюйм). Напряжение на капилляре 2000 В . Напряжение на заряжающем электроде – 200 В . При анализе вводили 5 мл раствора анализируемого соединения с концентрацией порядка 10^{-4} г/мл в подвижную фазу. Время записи хроматограммы по общему ионному току 5 минут. Спектры ЯМР записывали на спектрометре Bruker Avance 500 при комнатной температуре с использованием в качестве стандартов: ТМС (внутренний) для ^1H ЯМР, VOCl_3 для ^{51}V ЯМР. Измерения оптического вращения проводились на поляриметре PolAArg 3005.

Исследование магнитных свойств. Спектры ЭПР снимали на спектрометре E – 109 фирмы Varian на частоте 9.5 ГГц при температурах 77 и 300 К . В качестве эталона по g-фактору использовали спектр ЭПР 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразил (ДФПГ) с $g = 2.0036$. Теоретическое моделирование спектров ЭПР было выполнено с использованием программы EasySpin (версия 5.2.11) для Matlab. Кроме того, запись ЭПР-спектров проводилась также в Лаборатории магнитного резонанса МТЦ СО РАН на спектрометре Bruker Elexsys E580. Магнетохимические измерения проводились в Лаборатории магнитных материалов ИОНХ РАН с помощью магнетометра Quantum Design PPMS-9, позволяющего измерять статиче-

скую магнитную восприимчивость в интервале 1.8–350К в магнитных полях в диапазоне до ± 9 Тл. Парамагнитные компоненты магнитной восприимчивости (χ) определяли с учетом диамагнитного вклада образца, оцененного по константам Паскаля, а также вклада держателя образца. Кроме того, магнетохимические измерения проводились также в лаборатории многоспиновых координационных соединений МТЦ СО РАН с помощью магнетометра Quantum Design PPMS-9.

Электрохимические эксперименты методом ЦВА. Электрохимические исследования в растворе проводились на электрохимическом анализаторе 797 VA Computrace (Metrohm, Switzerland) с использованием трехэлектродной ячейки объемом 10 мл. В качестве вспомогательного электрода использовался платиновый электрод, а в качестве электрода сравнения - хлорсеребряный электрод, заполненный 3М КСl. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный дисковый электрод ($d = 3$ мм). Электролитом служил 0.1 М раствор Vu_4NPF_6 в дихлорметане. Электрохимические измерения для твердого образца проводили с использованием потенциостата-гальваностата Р-30J “Элинс” (Россия) при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке, включающей пастовый электрод, электрод сравнения (насыщенный хлоридсеребряный) и вспомогательный платиновый электрод. Для измерений готовили 0.10 М раствор Vu_4NPF_6 в CH_3CN . Раствор перед измерениями продували аргоном. Скорость развертки 100 мВ/с. Для приготовления пастового электрода использовали угольный порошок, соединение ванадия и полиметилсилоксан ПМС- 200. Их соотношение в смеси составляет 100:14:10 (по весу). Компоненты перетирали в агатовой ступке. Торцевую часть угольного электрода заполняли полученной после смешения пастой. Электрод представлял собой тefлоновую трубку, в которую вставлен угольный стержень, плотно подогнанный с боков под размер трубки. Стержень соединен токоотводом из стали, вкрученным на резьбе в верхнюю часть электрода. Пасту на торец электрода наносили на глубину 0.5–1.0 мм и утрамбовывали на поверхности силикатного стекла.

Квантовохимические расчеты были проведены в Лаборатории координационной химии и катализа, Центр структурной химии, Университет Лиссабона (Португалия). Полная оптимизация геометрии всех структур и переходных состояний (TS) была выполнена на уровне теории DFT с использованием функционала M06 [85] с помощью пакета программ Gaussian 09 [86]. Операции симметрии не применялись. Оптимизация геометрии проводилась с использованием релятивистского псевдопотенциала Штутгарта, который описывает остов из десяти электронов (MDF10) и соответствующий контрактный базисный набор (8s7p6d1f)/[6s5p3d1f] [87] для атома ванадия и базис 6-311+G**, установленный для других атомов.

Фотохимические эксперименты для комплекса X. Электронные спектры поглощения регистрировали на однофокусном спектрофотометре PG Instruments T60. Раствор комплекса X в ацетонитриле облучали лазером ($\lambda = 445$ нм, 100 мВт) в течении часа, с записью спектров поглощения каждую минуту. ИК-спектроскопические измерения с облучением проводились с использованием ИК-спектрометра Nicolet 5700 FT с разрешением 2 см^{-1} в диапазоне $400\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$. Образец измельчали, смешивали с KBr и прессовали в таблетку. Гранулы KBr связывали серебряной пастой на холодном пальце криостата замкнутого цикла (Oxford Optistat V01) и облучали светодиодами через таблетки KBr со светом разных длин волн в диапазоне $365\text{-}1050$ нм и оптической мощностью $15\text{-}150$ мВт. Криостат позволяет контролировать температуру в диапазоне $9\text{-}320$ К. Спектр ЭПР при 77 К раствора в ацетонитриле ($5 \cdot 10^{-2}$ М), полученного после его облучения (~ 30 мин) при комнатной температуре светодиодом ($\lambda = 445$ нм, 100 мВт), зарегистрирован на спектрометре Varian E-109, работающем в X-диапазоне. Значения g-фактора рассчитывали с использованием ДФПГ с $g = 2.0036$.

Исследования каталитической реакции окисления циклооктена в присутствии комплекса I. Изучение каталитического окисления циклооктена проведено в Лаборатории координационной химии Национального центра научных исследований (Тулуза, Франция).

Мониторинг методом ГХ. Циклооктен (135 мг, 1.2 ммоль), комплекс I (10 мг, 0.024 ммоль, 2%), триоксан (72 мг, 0.8 ммоль) и 4 мл хлороформа смешивали в колбе Шленка. Смесь перемешивали и отбирали первую аликвоту (0.1 мл) перед добавлением раствора ТВНР (0.43 мл, 5.5 М в декане, 2.4 ммоль). Затем быстро отбирали вторую аликвоту (0.1 мл). После этого реакционную смесь нагревали до 55°C при перемешивании в течение 5 часов. Аликвоты анализировали с помощью ГХ после гашения избытка ТВНР путем добавления избытка PPh_3 . Контрольный эксперимент с ГХ и ^{31}P ЯМР показал, что реакция между ТВНР и PPh_3 является быстрой и количественной и приводит к образованию $^t\text{BuOH}$ и $\text{Ph}_3\text{P=O}$.

Мониторинг методом ^1H ЯМР. Комплекс I (10 мг, 0.024 ммоль) растворяли в 4 мл хлороформа в колбе Шленка. Затем добавляли циклооктен (160 мкл, 1.2 ммоль) и триоксан (620 мкл, 0.8 ммоль, внутренний стандарт). Смесь перемешивали и отбирали первую аликвоту (0.1 мл). Затем к полученному раствору добавляли 0.43 мл раствора ТВНР в декане (5.5 М, 2.4 ммоль). Смесь перемешивали при 55°C , и аликвоты по 0.1 мл периодически отбирали для мониторинга с помощью ^1H ЯМР. За исключением первой аликвоты, которая не содержит ТВНР, все остальные аликвоты помещали в ампулу ЯМР, содержащую около 63 мг трифенилфосфина (0.24 ммоль), растворенного в CDCl_3 , чтобы погасить остаточный ТВНР, и затем анализировали с помощью ^1H и ^{31}P ЯМР. Контрольный эксперимент показал, что реакция между ТВНР и PPh_3 является быстрой и количественной с образованием $^t\text{BuOH}$ и $\text{Ph}_3\text{P=O}$ (идентифицировано с помощью ГХ и ^{31}P ЯМР). Другой контрольный эксперимент проводил-

ся в отсутствие циклооктана, чтобы удостовериться, что триоксан остается неизменным в условиях окисления, используя пик растворителя в качестве внутреннего стандарта: интегрирование сигнала хлороформа при 7.3 м.д. и сигнала триоксана при 5.15 м.д. показал постоянное соотношение интенсивности в течение 21 часа при 55°C.

Выделение транс-1,2-дихлороциклооктана. Циклооктен (2.07 г, 18.8 ммоль), комплекс I (80 мг, 0.188 ммоль, 1 мол.%) и 30 мл хлороформа смешивали в колбе Шленка в атмосфере аргона. При перемешивании к этой смеси добавляли раствор ТВНР (6.8 мл, 5.5 М в декане, 37.6 ммоль). Затем реакционную смесь нагревали до 55°C при перемешивании в течение 42 ч, контролируя процесс методом ГХ, и упаривали досуха с получением маслянистого остатка, который затем растворяли в диэтиловом эфире, и раствор отфильтровали для удаления катализатора. Полученный раствор снова упаривали досуха. Желтое масло растворяли в 4 мл этанола. К этому раствору добавляли 8 мл 2 М HCl (16 ммоль) и реакционную смесь перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре. Органическую фазу затем экстрагировали дихлорметаном, выдерживали над Na₂CO₃, фильтровали и упаривали. Масляный остаток очищали хроматографическим разделением на колонке с диоксидом кремния, элюируя пентаном. Был получен бесцветный маслообразный чистый продукт *транс*-1,2-дихлороциклооктана (выход: 30 мг, 1%), охарактеризованный с помощью ЯМР-спектров.

Исследования каталитических реакций окисления алканов в присутствии комплексов IV-VII и IX. Исследования каталитического окисления алканов проводились в лаборатории пи-комплексов переходных металлов Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (Москва, Россия). Эксперименты проводили на воздухе в термостатируемых цилиндрических сосудах Ругех при интенсивном перемешивании, используя ацетонитрил в качестве растворителя. К раствору, содержащему катализатор (2 мол.%) и сокатализатор пиразинкарбоновую кислоту (РСА), добавляли субстрат (циклогексан, метилциклогексан, 1,2-диметилциклогексан и *n*-гепта) и затем одной порцией вводили пероксид водорода (50%). Соотношение субстрат/H₂O₂ = 1/2.

Чтобы определить концентрации продуктов окисления циклогексана, циклогексанола и циклогексанона, образцы реакционных растворов после добавления нитрометана в качестве стандартного соединения анализировали с помощью ГХ (хроматограф- 3700, капиллярная колонка из плавленого кварца FFAP/OV-101 20/80 w/w, 30м x 0,2 мм x 0.3 μм; гелий в качестве газа-носителя) до и после добавления PPh₃ (избыток трифенилфосфина добавлялся в анализируемые растворы за 10–15 мин до ГХ-анализа). Этот метод был ранее предложен Шульпиным Г.Б. [88–95]. Отнесение пиков было сделано путем сравнения с хроматограммами образцов сравнения. Холостые эксперименты с циклогексаном показали, что в отсутствие катализатора продукты окисления не образуются.

2.2. Получение комплексов оксованадия

Получение $[VO(dbbpy)(H_2O)Cl_2] \cdot 0,8CH_2Cl_2$ (I)

К суспензии 115 мг (731 моль) VCl_3 в 14 мл CH_3CN добавляли 196 мг (731 моль) твердого $dbbpy$. Полученную смесь оставляли перемешиваться при $65^\circ C$. Постепенно происходило изменение окраски, через 40 минут образовывался красно-коричневый раствор. Медленная диффузия Et_2O в раствор комплекса в CH_2Cl_2 приводит к образованию зеленых кристаллов $I \cdot 1,5CH_2Cl_2$. При хранении на воздухе кристаллы быстро теряют часть сольватированных молекул растворителя. Масса = 327 мг, выход = 95%. $\mu_{эфф} = 1.75$ М.Б.

Для $VO_2Cl_2N_2C_{18}H_{26} \cdot 0,8CH_2Cl_2$ вычислено %: С 45.9; Н 5.7; N 5.7; получено %: С 45.7; Н 5.6; 5.8. Высушивание в вакууме $1 \cdot 1.5 CH_2Cl_2$ приводит к **I**. Для $VO_2Cl_2N_2C_{18}H_{26}$ вычислено %: С, 50.9; Н 6.2; N 6.6; получено %: С 50.9; Н 6.4; N 6.6%.

ИК (KBr, cm^{-1}): 3440 (ш. с), 3066 (сл), 2961 (с), 2910 (сл), 2871 (сл), 1642 (сп), 1616 (с), 1548 (сп), 1480 (сп), 1410 (с), 1362 (сл), 1306 (сл), 1256 (сп), 1201 (сл), 1119 (сл), 1026 (сп), 989 (с), 901 (сп), 865 (сп), 852 (сп), 746 (сл), 721 (сл), 609 (сп), 560 (сл).

Структура соединения определена методом РСА: $Cmca$; $a = 17.8155(8)\text{\AA}$, $b = 11.4397(6)\text{\AA}$, $c = 24.1718(13)\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

Реакция VCl_3 с *esv*

Смесь 116 мг (737 моль) VCl_3 и 273 мг (745 моль) *esv* в 15 мл CH_3CN перемешивали в течении 2 часов при комнатной температуре. С течением времени окраска раствора менялась с коричневой на зеленую. В результате был получен слабоокрашенный раствор и желто-зеленый осадок. Осадок отфильтровывали, промывали ацетонитрилом, диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе. Масса = 346 мг.

ИК (KBr, cm^{-1}): 2972 (сп), 2920 (с), 2322 (сл), 2293 (сп), 1623 (сл), 1563 (сп), 1454 (с), 1422 (с), 1402 (с), 1387 (сл), 1234 (сп), 1213 (сп), 1187 (сл), 1152 (сл), 1100 (сл), 1075 (сп), 1051 (сл), 972 (сп), 943 (сл), 848 (сл), 755 (сл), 598 (сл).

Вычислено для $[V^{III}(esv)(CH_3CN)Cl_3]$ ($C_{28}H_{33}Cl_3N_3V$), %: С 59.1; N 7.4; Н 5.8; вычислено для $[V^{IV}O(esv)(CH_3CN)Cl_2]$ ($C_{28}H_{33}N_3Cl_2OV$), %: С 61.2; N 7.6; Н 6.1. Найдено, %: С 59.8; N 7.8; Н 6.3.

Реакция VCl_3 с *dtco*

Реакцию проводили в тех же условиях, что и для случая с *esv*, использовали 111 мг (706 моль) VCl_3 и 248 мг (706 моль) *dtco*. В результате получили желто-зеленый осадок, промывали ацетонитрилом, диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе. Масса = 295 мг.

ИК (KBr, cm^{-1}): 3003 (сл), 2972 (с), 2925 (оч.с), 2326 (сл), 2297 (ср), 1632 (сл), 1576 (с), 1452 (ср), 1424 (с), 1398 (с), 1290 (сл), 1256 (с), 1221 (ср), 1186 (с), 1149 (ср), 1073 (ср), 958 (ср), 942 (ср), 848 (сл), 812 (сл), 757 (сл), 741 (сл), 543 (сл).

Вычислено для $[\text{V}^{\text{III}}(\text{dtco})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_3]$ ($\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{V}$), %: С 58.4; N 7.6; H 5.6; вычислено для $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{dtco})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2]$ ($\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{OV}$), %: С 60.6; N 7.8; H 5.8. Найдено, %: С 59.1; N 7.6; H 5.9.

Синтез $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{esv})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]_n\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (II)

Комплекс был выделен в виде зеленого порошка в результате перекристаллизации осадка, полученного при взаимодействии VCl_3 с esv, из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$. Порошок промывали диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе. Выход 20%.

ИК (KBr, cm^{-1}): 3583 (сл), 3375 (сл. шир), 2954 (с), 2553 (сл. шир), 1878 (сл), 1698 (сл), 1634 (сл), 1564 (ср), 1555 (с), 1458 (сл), 1416 (сл), 1367 (сл), 1308 (ср), 1267 (с), 1239 (сл), 1141 (сл), 1108 (сл), 1079 (сл), 1003 (с), 959 (ср), 898 (сл), 786 (сл), 736 (сл), 609 (сл), 424 (сл).

Вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{V}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, %: С 53.0; N 4.6; H 5.6. Найдено, %: С 52.8; N 4.6; H 5.8.

Синтез $[\text{V}^{\text{V}}\text{O}(\text{esv})(\text{OCH}_3)\text{Cl}_2]$ (III)

Комплекс был выделен в виде ярко-оранжевых кристаллов в результате перекристаллизации осадка, полученного при взаимодействии VCl_3 с esv, из смеси $\text{MeOH}/\text{Et}_2\text{O}$. Кристаллы промывали диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе. Выход 10%.

^1H ЯМР (CD_3OD) δ , м.д.: 7.75 (с), 3.38 (дд), 3.36 (дд), 3.16 (шир. с), 3.06 (т), 2.90 (дт), 2.52 (тт), 1.53 (с), 1.39 (д), 0.76 (с). ^{51}V ЯМР (CD_3CN) δ , м.д.: -468 (с).

ИК (KBr, cm^{-1}): 2972 (сл), 2931 (с. шир), 1623 (сл), 1558 (сл), 1452 (ср), 1423 (с), 1403 (ср), 1373 (сл), 1234 (ср), 1212 (ср), 1073 (сл), 1045 (с), 973 (с), 848 (сл), 748 (сл), 625 (ср).

Структура соединения определена методом РСА: $\text{P}2_12_12_1$; $a = 10.4228(8)\text{\AA}$, $b = 13.1847(10)\text{\AA}$, $c = 19.0664(17)\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

Синтез $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{bpy})\text{Cl}_2]_n$ (IV)

Смесь 100 мг (268 $\mu\text{моль}$) $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$, 42 мг (268 $\mu\text{моль}$) бипиридина и 5 мл CH_3CN нагревали при 100°C в герметичном тefлоновом контейнере в течение 30 часов. Медленное охлаждение до комнатной температуры привело к образованию игольчатых кристаллов IV, которые отфильтровывали, промывали ацетонитрилом, диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме. Выход: 71 мг (90%).

Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OV}$, %: С 40.8; N 9.5; H 2.7. Найдено, %: С 40.5; N 9.4; H 2.8.

ИК (KBr, cm^{-1}): 3112 (сл), 3077 (сл), 3053 (сл), 3038 (сл), 2001 (оч. сл), 1971 (оч. сл), 1942 (оч. сл), 1898 (оч. сл), 1867 (оч. сл), 1670 (оч. сл), 1643 (оч. сл), 1605 (с), 1567 (сл), 1498 (сл), 1474 (ср), 1446 (с), 1321 (ср), 1246 (сл), 1169 (ср), 1117 (сл), 1076 (сл), 1059 (сл), 1043 (сл), 973 (сл), 1031 (ср), 889 (оч. с), 766 (с), 729 (с), 663 (сл), 653 (сл), 644 (сл), 451 (сл), 414(сл).

Синтез $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{phen})\text{Cl}_2]_n$ (V)

Синтез V проводили в тех же условиях, как описано для IV, используя 100 мг (268 $\mu\text{моль}$) $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ и 48 мг (268 $\mu\text{моль}$) фенантролина. В результате был получен зеленый микрокристаллический продукт. Выход: 57 мг (65%).

Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OV}$, %: С 45.3; N 8.8; H 2.5. Найдено, %: С 45.1; N 9.0; H 2.7.

ИК (KBr, cm^{-1}): 3080 (сл), 3053 (сл. шир), 3009 (сл), 1629 (сл), 1607 (сл), 1584 (ср), 1521 (с), 1495 (сл), 1428 (оч. с), 1346 (сл), 1304 (сл), 1225 (сл), 1209 (сл), 1148 (ср), 1109 (ср), 891 (оч. с. шир), 875 (оч. с), 847 (оч. с), 782 (сл), 739 (ср), 723 (оч. с), 654 (ср), 559 (сл), 507 (сл), 435(ср).

Синтез $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{bpy})\text{Br}_2]_n$ (VI)

Смесь 150 мг (516 $\mu\text{моль}$) VBr_3 , 81 мг (516 $\mu\text{моль}$) bpy и 10 мл CH_3CN нагревали при 100°C в герметичном тефлоновом контейнере в течение 12 часов. При медленном охлаждении до комнатной температуры образовывалась смесь зеленых кристаллов (основная фаза) и оранжевого порошка (побочная фаза). Смесь промывали ацетонитрилом, диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме. Зеленые кристаллы были механически отделены от оранжевого порошка. Выход: 124 мг (66%).

Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2\text{OV}$, %: С 31.4; N 7.3; H 2.1. Найдено, %: С 31.1; N 7.1; H 2.3.

ИК (KBr, cm^{-1}): 3113 (сл), 3093 (сл), 3074 (сл), 3059 (сл), 3036 (сл), 2917 (сл), 2850 (сл), 1601 (с), 1566 (сл), 1494 (сл), 1471 (ср), 1440 (с), 1319 (ср), 1310 (ср), 1243 (сл), 1216 (сл), 1167 (ср), 1114 (сл), 1102 (сл), 1061 (сл), 1044 (сл), 1029 (с), 1021 (ср), 875 (оч. с), 769 (с), 727 (с), 661 (ср), 650 (сл), 643 (сл), 447 (сл), 413 (сл).

Структура соединения определена методом РСА: $\text{P}2_1$; $a = 7.4626(3)\text{\AA}$, $b = 17.5643(7)\text{\AA}$, $c = 9.3510(4)\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 92.037(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

Синтез $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{phen})\text{Br}_2]_n$ (VII)

Синтез VII проводили в тех же условиях, как описано для VI, используя 150 мг (516 $\mu\text{моль}$) VBr_3 , 93 мг (516 $\mu\text{моль}$) phen. Был получен зеленый микрокристаллический продукт. Выход: 124 мг (43%).

Вычислено для $C_{12}H_8Br_2N_2OV$, %: С 35.4; N 6.9; H, 2.0. Найдено, %: С 34.9; N 7.0; H, 2.3.

ИК (KBr, cm^{-1}): 3078 (сл), 3051 (сл), 3011 (сл), 1734 (сл), 1629 (ср), 1607 (ср), 1584 (ср), 1521 (ср), 1495 (сл), 1466 (сл), 1428 (с), 1345 (сл), 1304 (сл), 1225 (сл), 1210 (сл), 1149 (ср), 1109 (ср), 978 (сл), 882 (оч. с), 846 (ср), 779 (сл), 739 (ср), 721 (с), 654 (сл), 509 (сл), 434 (ср).

Получение [VO(phen)(dmf)Br₂] (VIII)

К 200 мг (754 μ моль) [VO(асас)₂] и 136 мг (754 μ моль) phen добавляли смесь 15 мл CH_3CN и 2 мл концентрированной HBr. Суспензия перемешивалась в течение суток, в результате образовывался ярко-зеленый раствор. Раствор упаривали на роторном испарителе, а осадок перерастворяли в 8 мл DMF и наслаивали 15 мл Et_2O . В результате образовывались зеленые кристаллы, масса = 55 мг, выход = 15%.

Для $VO_2N_2Br_2C_{15}H_{15}$ вычислено %: С 37.5; N 8.8; H 3.1; получено С 38.9; N 9.1; H 3.5.

ИК (KBr, cm^{-1}): 3079 (сл), 3052 (сл), 3001 (сл), 2963 (сл), 2929 (сл), 1645 (шир. оч. с), 1579 (сл), 1513 (ср), 1489 (ср), 1426 (с), 1405 (ср), 1359 (с), 1222 (сл), 1140 (сл), 1104 (с), 969 (с), 870 (сл), 849 (с), 780 (сл), 738 (сл), 723 (с), 690 (ср), 651 (сл), 429 (ср).

Структура определена методом РСА: $P2_1/n$; $a = 7.1041(6)\text{\AA}$, $b = 14.0723(9)\text{\AA}$, $c = 17.2455(12)\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90.614(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

Получение [VO(bian)Cl₂] (IX)

К 80 мг (508 μ моль) VCl_3 и 255 мг (508 μ моль) dpp-bian добавляли 15 мл ацетонитрила. Суспензия кипятилась с обратным холодильником в течение 4 часов. В результате образовывался коричневый раствор, который упаривался на роторном испарителе. Далее осадок перерастворяли в 7 мл CH_2Cl_2 , и на полученный раствор наслаивали избыток гексана. В результате образовывался коричневый кристаллический продукт в виде игольчатых кристаллов. Выход = 150 мг (50%).

ИК (KBr, cm^{-1}): 3631 (сл. шир), 3438 (сл. шир), 3249 (сл), 3166 (сл), 3061 (сл. шир), 2964 (оч. с. шир), 2928 (ср), 2869 (ср), 1641 (ср), 1625 (оч. с), 1595 (с), 1583 (оч. с), 1489 (сл), 1464 (ср), 1437 (ср), 1420 (ср), 1385 (ср), 1364 (ср), 1325 (сл), 1294 (ср), 1269 (сл), 1254 (сл), 1224 (сл), 1184 (сл. шир), 1130 (сл), 1112 (сл), 1089 (сл), 1054 (сл. шир), 1008 (с), 997 (с), 957 (сл), 937 (сл), 852 (сл), 837 (ср), 800 (ср), 782 (с), 758 (оч. с), 733 (ср), 702 (сл), 617 (сл), 577 (сл), 543 (сл), 472 (сл), 409 (ср). UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max}/nm ($\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$): 275 (54330), 330 (15390), 495 (1840). ЦВА (CH_2Cl_2 , отн. Ag/AgCl): окисление – $E_a = +1.40$ В; восстановление – $E_{1/2} = -0.32$ В ($\Delta E = 0.10$ В), $E_{1/2} = -1.05$ В ($\Delta E = 0.23$ В), $E_{с3} = -1.6$ В, скорость развертки 0.1 В/с.

Вычислено для $C_{36}H_{40}Cl_2N_2OV$, %: С, 67.7; N, 4.4; H, 6.3%. Найдено, %: С, 67.3; N, 4.3; H,

Структура определена методом РСА: Рс; $a = 11.5919(2)\text{\AA}$, $b = 29.7642(5)\text{\AA}$, $c = 12.0184(2)\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 105.714(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

Получение [Ru^{III}(NO)(NO₂)₃(CH₃COO)(O)V^VO(dbppy)] (X)

Смесь 42 мг (100 $\mu\text{моль}$) комплекса [VO(dbppy)(H₂O)Cl₂] (I) и 41 мг (100 $\mu\text{моль}$) Na₂[Ru(NO)(NO₂)₄(OH)]*2H₂O перемешивали в 3 мл CH₃CN в течение 30 минут при умеренном нагревании (60°C), при этом изначально образующийся коричневый осадок растворялся. После раствор отфильтровывали от осадка NaCl и упаривали в вакууме. Выход количественный. Темно-красные кристаллы были получены из смеси CH₃CN/CH₂Cl₂ (1/10) медленной диффузией гексана.

ИК (KBr, см⁻¹): 2967 (ср), 1900 (оч.с), 1619 (ср), 1585 (сл), 1463 (с), 1450 (ср), 1415 (с), 1326 (ср), 1270 (ср), 1252 (ср), 1036 (ср), 976 (с), 901 (сл), 821 (с).

Для C₂₀H₂₈N₆O₁₁RuV вычислено %: С 35.3; N 12.4; H 4.1; получено %: С 32.8; N 12.0; H 3.8.

Модель структуры определена методом РСА: Р 2₁/n; $a = 6.2399(12)\text{\AA}$, $b = 16.601(3)\text{\AA}$, $c = 28.272(5)\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 92.297(6)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

[VO(dbppy)Cl(ca)Cl(dbppy)VO] (XI)

Растворили 40 мг (191 $\mu\text{моль}$) H₂ca в 15 мл CH₃CN, к полученному раствору добавили 53 $\mu\text{л}$ (382 $\mu\text{моль}$) Et₃N, при этом цвет раствора менялся с оранжевого на малиновый. К полученному раствору добавляли 5 мл ацетонитрильного раствора, содержащего (382 $\mu\text{моль}$) комплекса I. После смешивания окраска раствора становилась коричневой. После 10 часов перемешивания образовывался слабоокрашенный раствор с осадком коричнево-зеленого цвета. Осадок отфильтровывали, промывали CH₃CN и Et₂O, масса = 107 мг, выход = 59%.

ИК (KBr, см⁻¹): 3434 (сл), 2966 (с), 1618 (с), 1540 (оч.с), 1411 (с), 1373 (с), 1305 (сл), 1289 (сл), 1251 (сл), 1034 (сл), 977 (оч.с), 899 (сл), 854 (с), 741 (сл), 720 (сл), 607 (ср), 487 (сл).

Для C₄₂H₄₈C₁₄N₄O₆Cl₂V₂ вычислено %: С 53.3; N 5.9; H 5.1; получено %: С 53.3; N 5.6; H 5.6.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Синтез комплексов I-XI

Строение соединений **I-XI** приведено в Приложении 1. Комплексы **I-VII**, **IX** были синтезированы из соединений ванадия(III) VX_3 ($X = Cl, Br$) или $[V(THF)_3Cl_3]$, которые в ходе реакции окисляются кислородом воздуха с образованием комплексов, содержащих группировку $\{V=O\}^{2+}$ [96–100], только в случае комплекса **III** образуется фрагмент $\{V=O\}^{3+}$. Реакция VCl_3 с *dbbpy* (молярное отношение 1:1) в ацетонитриле на воздухе приводит к $[VO(dbbpy)(H_2O)Cl_2]$ (**I**) с высоким выходом (95%), как показано на рис. 70 [100]. Соединение **I** стабильно на воздухе, как в растворе, так и в твердом состоянии, и хорошо растворимо в CH_3CN , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ и других органических растворителях.

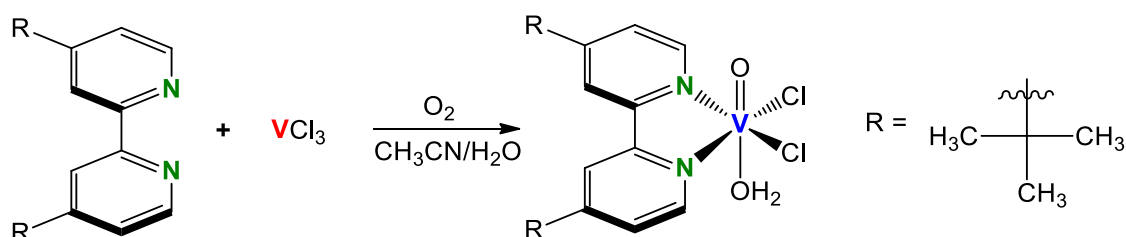


Рис. 70. Схема синтеза комплекса **I**

В синтезе соединений **II** и **III** в качестве лигандов были использованы хиральные производные дегидрофенантролина (*esv*) и диазофлуорена (*dtco*) (рис. 71). При взаимодействии VCl_3 с *esv* или *dtco* в CH_3CN были получены желто-зеленые осадки [99].

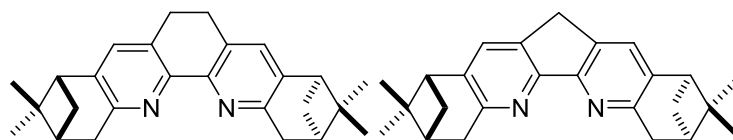


Рис. 71. Строение лигандов *esv* (слева) и *dtco* (справа)

Данные элементного анализа для этих осадков показывают, что значения, найденные для углерода, значительно отличаются от значений, рассчитанных для предполагаемых формул $[V^{IV}O(esv/dtco)(CH_3CN)Cl_2]$. Это может указывать на присутствие промежуточного соединения $[V^{III}(esv/dtco)(CH_3CN)Cl_3]$ в этих продуктах. Образование смеси продуктов можно объяснить неполным окислением комплекса $[V^{III}(esv/dtco)(CH_3CN)Cl_3]$, который образуется первоначально, в более стабильный комплекс $[V^{IV}O(esv/dtco)(CH_3CN)Cl_2]$, из-за его низкой растворимости в CH_3CN и быстрого осаждения из реакционной смеси (рис. 72). Образование смеси продуктов также подтверждено данными магнетохимических измерений (см. соответствующий раздел) [99].

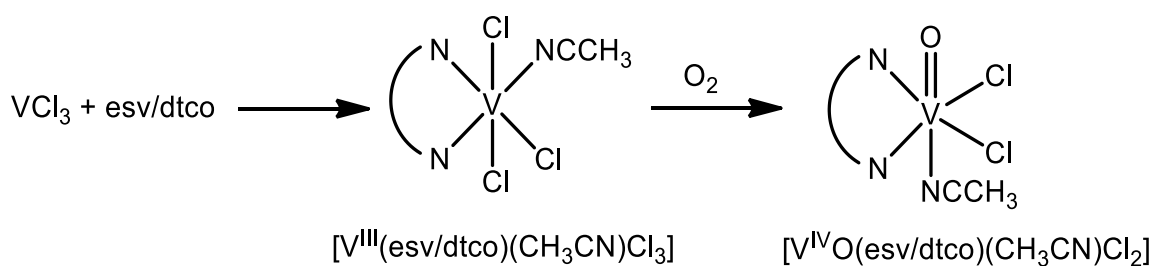


Рис. 72. Схема образования смеси продуктов в реакции VCl_3 с esv и dtco

Эти продукты нестабильны в растворах и подвергаются дальнейшим процессам окисления, приводящим к образованию комплексов V(V) . В спектрах ^{51}V ЯМР были обнаружены синглетные сигналы -362 м.д. (продукт с esv) и -361 м.д. (продукт с dtco) в CD_3CN . Это соответствует образованию комплексов ванадия(V), которые дают сигналы в области $-790 \div 440$ м.д. Напротив, в CD_2Cl_2 не было обнаружено сигналов, указывающих на отсутствие диамагнитных форм. Это означает, что комплексы $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{esv/dtco})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2]$ менее устойчивы к дальнейшему окислению в CH_3CN , чем в CH_2Cl_2 . В обоих случаях образование комплексов V(IV) в растворе CH_2Cl_2 доказано с помощью ЭПР-спектров (см. соответствующий раздел). В соответствии с этими результатами перекристаллизация желто-зеленого продукта с esv из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ дает зеленый кристаллический продукт, который по данным элементного анализа и спектроскопических данных представляет собой соединение $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{esv})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]_n\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**II**). К сожалению, кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получить не удалось. В ИК-спектре **II** отсутствует полоса колебания группы CN от координированного CH_3CN . Как и ожидалось, в спектре ^{51}V ЯМР **II** в CD_2Cl_2 не было обнаружено сигналов, подтверждающих степень окисления V(IV) .

При переходе в MeOH был выделен и структурно охарактеризован комплекс $[\text{V}^{\text{V}}\text{O}(\text{esv})(\text{OCH}_3)\text{Cl}_2]$ (**III**). Присутствие ванадия(V) было подтверждено спектром ^{51}V ЯМР в CD_3OD , в котором наблюдался синглетный сигнал -468 м.д. Сохранение структуры **III** в растворе также было доказано с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии. Спектр ^1H ЯМР в CD_3OD содержит характеристические сигналы, сдвинутые в область слабого поля относительно свободного лиганда [99].

Полимерные комплексы $[\text{VO}(\text{L}_{\text{NN}})\text{X}_2]_n$ (**IV-VII**) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{L}_{\text{NN}} = \text{bpy}, \text{phen}$) образуются в сольватотермальных условиях. В качестве исходных соединений ванадия были использованы аддукт трихлорида ванадия с тетрагидрофураном ($[\text{V}(\text{THF})_3\text{Cl}_3]$) и трибромид ванадия (VBr_3). Реакции соответствующих соединений ванадия и bpy или phen в молярном соотношении 1:1 приводят к образованию микрорекристаллических продуктов с выходами от умеренных до высоких. Соединения **IV-VII** не растворяются в слабокоординирующих растворителях, а, напротив, растворяются в сильнокоординирующих, таких как диметилформамид

(ДМФА), с разрушением полимерной структуры $\{V=O \dots V=O \dots\}$ и образованием мооядерных комплексов. Монокристаллы $[VO(phen)(DMF)Br_2]$ (VIII) были получены при растворении комплекса VII в DMF. Кроме того, соединение VIII образуется при взаимодействии $VO(acac)_2$ с phen в соотношении 1:1 в ацетонитриле с последующей перекристаллизацией из смеси DMF/Et₂O [97].

Схема синтеза комплекса IX аналогична схеме, описанной для комплекса I. Комплекс образуется в ацетонитриле с выходом 50% [98].

Полученные молекулярные комплексы могут быть использованы как строительные блоки для получения би- и полиядерных структур, поскольку содержат монодентатные лиганды (Cl, H₂O, CH₃CN), способные к дальнейшему замещению на мостиковые группы. В данной работе такая возможность была продемонстрирована на примере комплекса I, и были получены два биядерных соединения.

Биядерный комплекс $[Ru^{II}(NO)(NO_2)_3(CH_3COO)(O)V^VO(dbbpy)]$ (X) (рис. 73) образуется в результате взаимодействия комплекса $[VO(dbbpy)(H_2O)Cl_2]$ (I) с $Na_2[Ru(NO)(NO_2)_4(OH)] \cdot 2H_2O$ в ацетонитриле. Мостиковый ацетат-ион, как мы предполагаем, образуется при гидролизе ацетонитрила. В этой реакции происходит окисление ванадия до 5+, что подтверждено спектром ⁵¹V ЯМР для X, в котором наблюдается сигнал (-490 м.д.) в области, характерной для соединений пятивалентного ванадия.

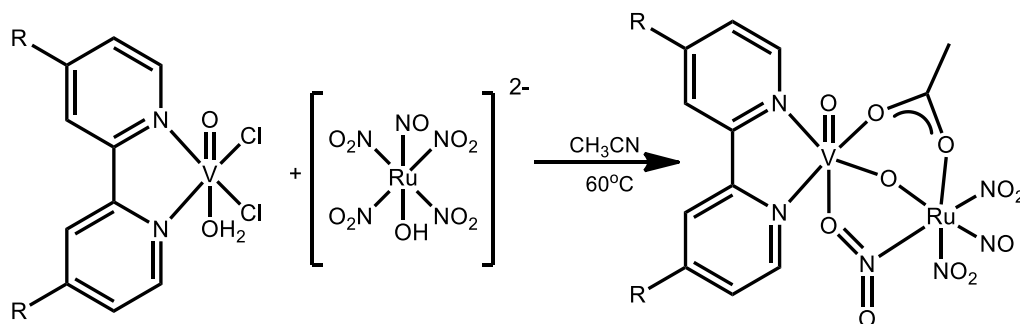


Рис. 73. Схема синтеза комплекса X

Биядерный комплекс XI получен при взаимодействии $[VO(dbbpy)(H_2O)Cl_2]$ (I) с хлораниловой кислотой (H₂ca) в ацетонитриле в присутствии Et₃N с выходом 79% (рис. 74) [96].

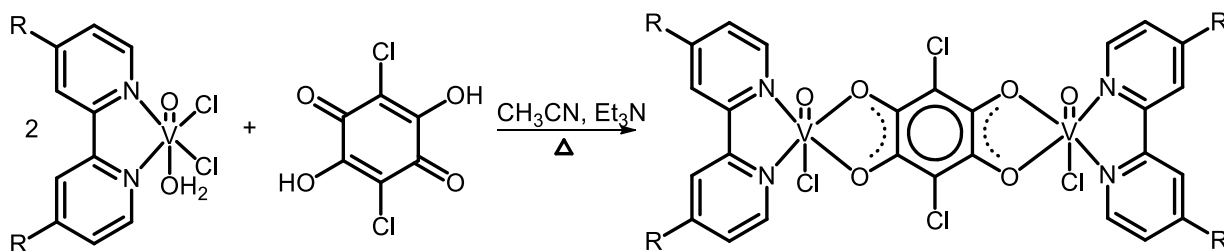


Рис. 74. Схема синтеза комплекса XI

В литературе описан похожий биядерный комплекс $[\text{VO}(\text{bpy})\text{Cl}(\text{ca})\text{Cl}(\text{bpy})\text{VO}]$, в котором вместо dbbpy содержится bpy , однако способ его синтеза отличается от нашего. Образование хлоранилат-иона происходит *in situ* в результате замещения двух атомов хлора на OH -группы в кольце тетрахлоорокатехола [73]. Реализованный нами прямой способ (введение хлораниловой кислоты в качестве реагента) приводит к увеличению выхода биядерного комплекса в два раза [96].

Соединение **XI** в отличие от $[\text{VO}(\text{bpy})\text{Cl}(\text{ca})\text{Cl}(\text{bpy})\text{VO}]$ имеет низкую растворимость во многих органических растворителях, что затрудняло его характеризацию методом РСА. На основании данных ИК и спектров ЭПР, элементного анализа и магнетохимических измерений, предполагается, что комплекс **XI** имеет такое же строение, как и структурно охарактеризованный комплекс $[\text{VO}(\text{bpy})\text{Cl}(\text{ca})\text{Cl}(\text{bpy})\text{VO}]$, в котором два парамагнитных фрагмента связаны между собой хлоранилатным лигандом [96].

3.2. ИК-спектры комплексов I-XI

В ИК-спектрах всех полученных комплексов **I-XI** (таблица 1) наблюдаются характеристичные интенсивные полосы колебаний группы $\text{V}=\text{O}$, которые проявляются в области $941\text{--}997\text{ см}^{-1}$, за исключением комплексов **IV-VII**, в которых наблюдается сильный сдвиг в синюю область. В этих соединениях колебания $\text{V}=\text{O}$ проявляются в области $880\text{--}890\text{ см}^{-1}$, что характерно для комплексов с линейно-цепочечной $\text{V}=\text{O}\cdots\text{V}=\text{O}$ полимерной структурой. Полученные данные согласуются с частотами колебаний группы $\text{V}=\text{O}$ для других комплексов оксованадия(IV), имеющих схожее строение.

Для комплекса **I** также наблюдается широкая полоса колебаний при 3440 см^{-1} группы OH от координированной молекулы H_2O и полосы колебаний группы CH при $3066, 2961\text{--}2871\text{ см}^{-1}$ и бипиридилных колец в области $1642\text{--}1024\text{ см}^{-1}$ дииминового лиганда. Полоса колебания 901 см^{-1} была отнесена к колебаниям группы $\text{V}-\text{O}$ ($\text{V}-\text{H}_2\text{O}$), что согласуется с литературными данными [100].

Для комплекса **II** обнаружены следующие полосы колебаний: OH координированной молекулы H_2O – 3583 см^{-1} , CH – 2954 см^{-1} , CH , CC и CN гетероароматических колец – $1698\text{--}1003\text{ см}^{-1}$, $\text{V}=\text{O}$ – 959 см^{-1} и $\text{V}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ – 898 см^{-1} . Для комплекса **III** найдены полосы колебаний CH при $2998, 2972\text{--}2934\text{ см}^{-1}$, колебаний гетероароматических колец в области $1623\text{--}1045, \text{V}=\text{O}$ 973 и $\text{V}-\text{O}(\text{OMe})$ 848 см^{-1} [99].

В ИК-спектрах полимерных комплексов **IV-VIII** отсутствуют полосы в области $950\text{--}990\text{ см}^{-1}$, в которой проявляются колебания связи $\text{V}=\text{O}$, а наблюдаются интенсивные полосы в области $875\text{--}889\text{ см}^{-1}$, что характерно для полиядерных соединений с цепочками $\text{V}=\text{O}\cdots\text{V}=\text{O}$.

Для комплекса **VIII** полосы колебаний СН наблюдаются при 3079-3001, 2963-2929 см⁻¹, полосы колебаний фенантролиновых колец при 1645-1055 см⁻¹, полосы V=O и V-O при 969 см⁻¹ и 849 см⁻¹, соответственно [97].

Для комплекса **IX** полосы колебаний группы СН наблюдаются при 3061, 2964–2869 см⁻¹ и групп C=C и C=N в области 1641–1008 см⁻¹ лиганда dpp-bian. Полосы 1641 и 1625 см⁻¹, отнесенные к колебаниям $\nu(\text{C}=\text{N})$, как ожидалось, смещены в область меньших волновых чисел относительно свободного dpp-bian (1671, 1652 и 1642 см⁻¹) [98].

Для комплекса **X** полосы колебаний группы СН наблюдаются в области 2967 см⁻¹, колебания группы NO проявляются в виде интенсивной полосы при 1895 см⁻¹, колебания бипиридилных колец проявляются в области 1619-1036 см⁻¹, колебания ацетатной группы при 1463 см⁻¹, NO₂ при 1415 см⁻¹, V=O 976 см⁻¹, V-O 816 см⁻¹.

Для биядерного комплекса **XI** полосы колебаний группы СН обнаружены при 2970-2870 см⁻¹, колебания бипиридилных колец проявляются в области 1618–1034 см⁻¹. Кроме того, обнаружены интенсивные полосы при 1544 и 1373 см⁻¹, характерные для соединений с мостиковым хлоранлат-ионом, колебания группы V=O проявляется при 977 см⁻¹ [96].

Т а б л и ц а 1

Некоторые полосы колебаний комплексов I-XI

	V=O	V-O*	Гетероароматическое кольцо	C-H
I	989	901	1642-1024	3066, 2961-2871
II	959	898	1698-1003	2954
III	973	848	1623-1045	2998, 2972-2934
IV	---	889	1605-1031	3112-3038
V	---	891	1629-1109	3080-3009
VI	---	875	1601-1021	3113-3036
VII	---	882	1629-1109	3078-3011
VIII	969	849	1645-1055	3079-3001 2963-2929
IX	997	----	1641–1008	3061, 2964-2869
X	976	816	1619-1036	2967
XI	977	894	1618–1034	2970-2870

*Для комплекса для **I, II** – V-O(H₂O), **III** – V-O(OCH₃), **IV-VII** – V=O...V=O, **VIII** – V-O(DMF), **X** – V-O(μ -O²⁻, NO₂⁻, CH₃COO⁻), **XI** – V-O(ca²⁺)

3.3. Кристаллические структуры

Кристаллические структуры были определены для пяти соединений **I**, **II**, **VII**, **VIII** и **IX**, для комплекса **X** из-за низкого качества кристаллов была получена только модель структуры. Для всех комплексов характерно искаженное октаэдрическое окружение вокруг ванадия. Исключением является комплекс **IX**, который имеет квадратно-пирамидальное строение. Длины связей представлены в таблице 2.

Монокристаллы $[\text{VO}(\text{dbbpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ были получены перекристаллизацией **I** из $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$. Молекулярная структура **I** представлена на рис. 75. Экваториальная плоскость октаэдра определяется двумя атомами хлора и двумя атомами азота лиганда dbbpy, тогда как терминальный атом кислорода и атом кислорода молекулы H_2O занимают аксиальные позиции.

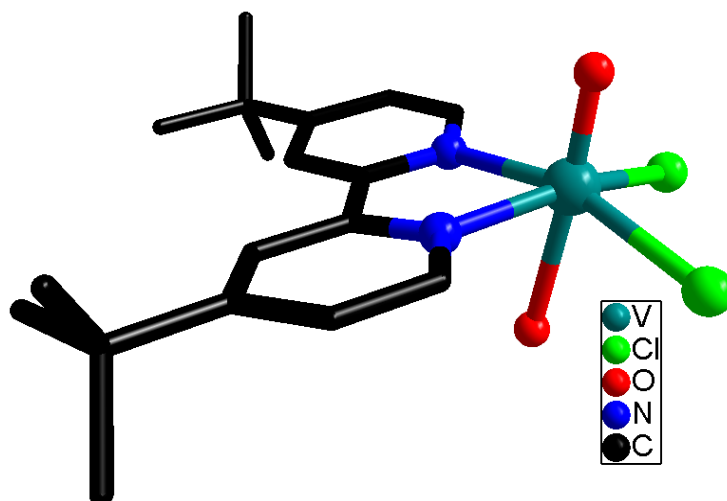


Рис. 75. Структура комплекса **I**

Расстояние $\text{V}=\text{O}$, равное $1.5905(1)\text{\AA}$, находится в диапазоне $1.56\text{-}1.63\text{\AA}$, характерном для других комплексов оксованадия(IV). Расстояния $\text{V}-\text{Cl}$ ($2.3655(1)\text{\AA}$) и $\text{V}-\text{N}$ ($2.1289(1)\text{\AA}$) $\text{V}-\text{O}$ ($2.2589(1)\text{\AA}$) аналогичны расстояниям, найденным в других комплексах [100].

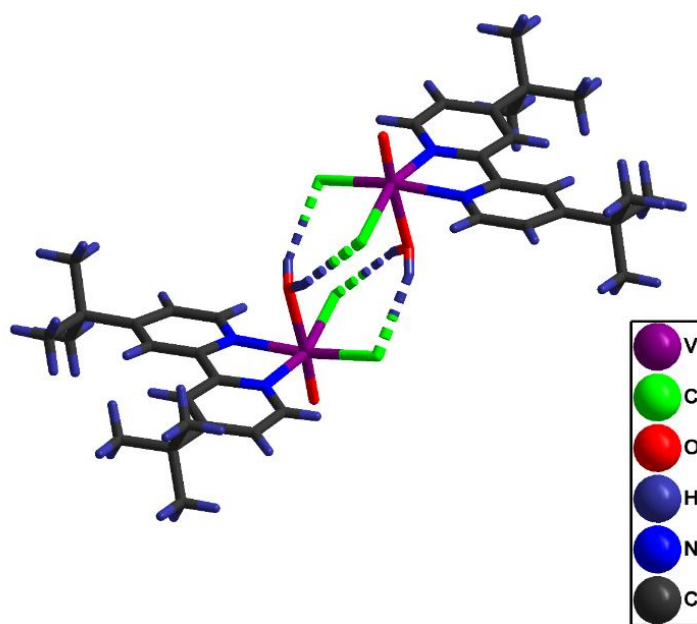


Рис. 76. Образование димеров за счет $\text{OH}\dots\text{Cl}$ контактов в структуре комплекса I

В кристаллической структуре I существует несколько типов слабых межмолекулярных взаимодействий. Взаимодействия $\text{OH}\dots\text{Cl}$ ($d(\text{O}\dots\text{Cl}) = 3.2\text{\AA}$) между координированной молекулой H_2O и двумя лигандами Cl^- приводят к образованию димеров (рис. 76). Такие димеры ориентированы таким образом, чтобы минимизировать расстояние между π -системами лигандов dbbpy. Среднее расстояние между кольцами dbbpy около 4\AA , что можно трактовать как очень слабое π - π -взаимодействие (рис. 77). Кроме того, были обнаружены слабые межмолекулярные контакты $\text{CH}\dots\text{Cl}$ ($d(\text{C}\dots\text{Cl}) = 3.7\text{\AA}$) между лигандами Cl^- и dbbpy. Разные ракурсы кристаллической упаковки приведены на рис. 78 [100].

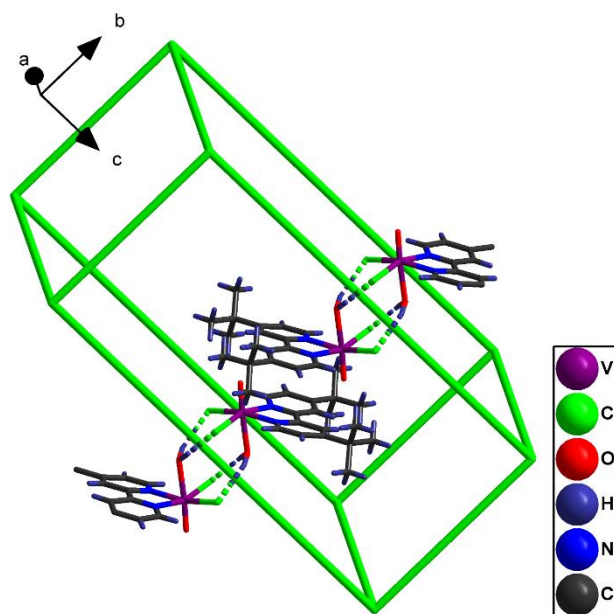


Рис. 77. Стекинг лигандов dbbpy в структуре комплекса I

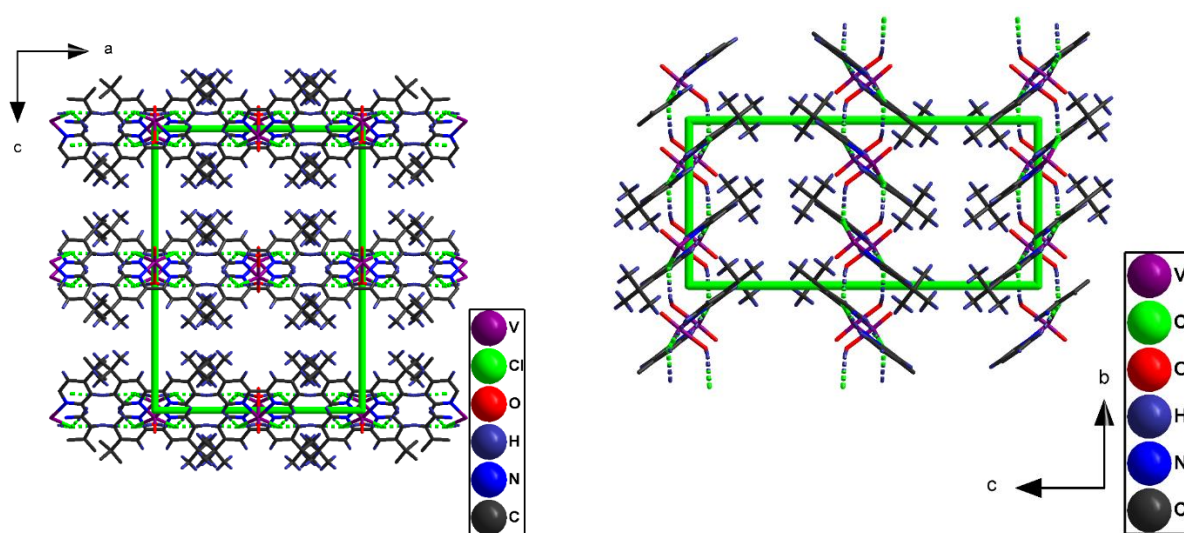


Рис. 78. Упаковка комплекса I в кристаллической структуре

Молекулярная структура III показана на рис. 79. Атомы азота лиганда esv и атомы кислорода от метокси- и оксогруппы определяют экваториальную плоскость октаэдра, атомы хлора занимают аксиальные позиции. Метоксигруппа расположена в *цис*-положении относительно оксогруппы. Длина связи V=O равна 1.597(8)Å. Длина связи V-O составляет 1.775(7)Å, что согласуется с координацией аниона CH₃O⁻, а не молекулы CH₃OH. Расстояния V-N отличаются на 0.12Å и составляют 2.255(7) и 2.382(8)Å. Это существенное различие может быть объяснено тем фактом, что один из атомов азота находится в *транс*-положении относительно оксогруппы, которая имеет более сильное *транс*-влияние, чем группа CH₃O⁻ [99]. Подобное различие в длинах связей V-N наблюдается в других комплексах оксованадия, упомянутых в литературном обзоре.

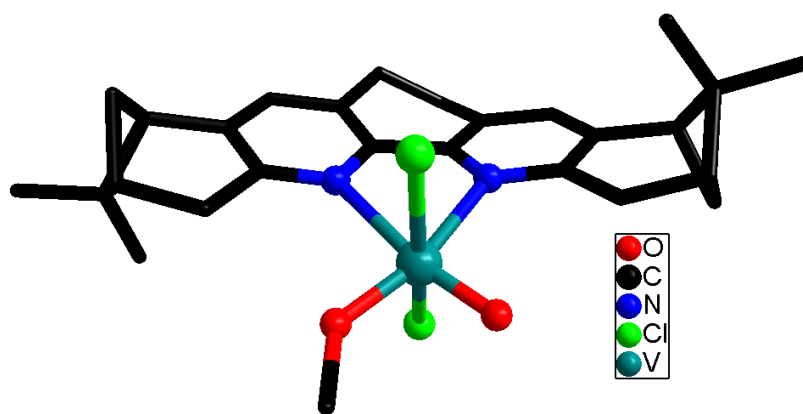


Рис. 79. Структура комплекса III

Из четырех продуктов IV-VII только зеленые кристаллы VI, полученные непосредственно из реакционной смеси, оказались пригодными для рентгеноструктурного анализа (таблица 2). Соединение VI образует 1D полимерную структуру (рис. 80). Ванадий связан с

двумя атомами азота от бру, с двумя атомами брома, которые лежат в плоскости бру-лиганда, и с атомом кислорода оксолиганда, который расположен перпендикулярно плоскости N_2Br_2 . Искаженное октаэдрическое окружение завершается атомом кислорода оксогруппы соседнего фрагмента. Таким образом, фрагменты $\{VO(bpu)Br_2\}$ в **VI** образуют бесконечные цепочки благодаря взаимодействиям $V = O \cdots V$ (рис. 80). На основании данных ИК-спектроскопии и элементного анализа мы предполагаем, что остальные соединения **IV-VII** имеют аналогичную структуру.

Монокристаллы $[VO(phen)(DMF)Br_2]$ (**VIII**) были получены при растворении комплекса **VII** в диметилформамиде. Соединение **VIII** представляет собой мооядерный октаэдрический комплекс с координированной молекулой DMF (рис. 80). Экваториальная плоскость образована атомами азота от phen и двумя атомами кислорода от оксогруппы и координированной молекулы DMF. Атомы брома занимают аксиальные позиции аналогично атомам хлора в комплексе **VI**. Это отличается от строения комплекса **VI**, в котором атомы брома, напротив, находятся в экваториальной плоскости. В комплексе **VIII**, также как и в **III**, наблюдается несимметричная координация дииминового лиганда, связанная с *транс*-влиянием O^{2-} [97].

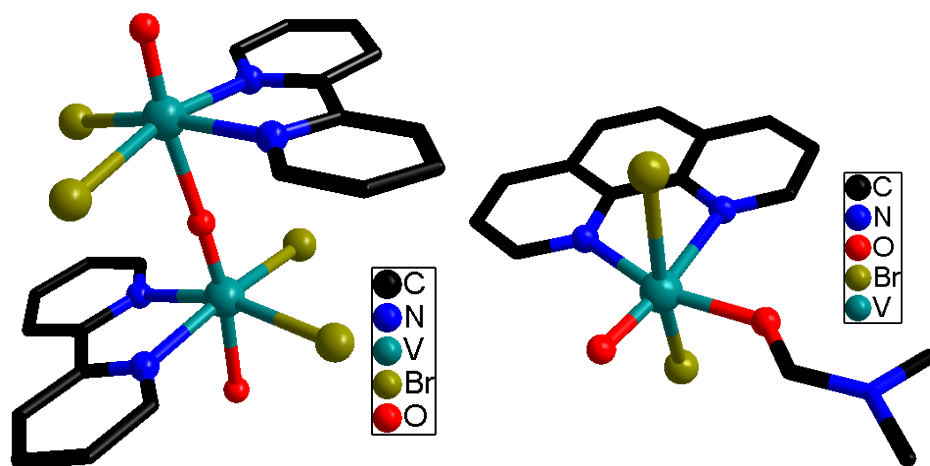


Рис. 80. Фрагмент структуры **VI** (слева) и структура **VIII** (справа)

Монокристаллы $IX \cdot 1.7CH_2Cl_2$ были получены перекристаллизацией **IX** из смеси CH_2Cl_2 /гексан. Молекулярная структура **IX** показана на рис. 81. Координационное окружение вокруг ванадия представляет собой искаженную квадратную пирамиду, где два атома N и два Cl определяют экваториальную плоскость, а терминальный атом кислорода занимает аксиальное положение. Атом ванадия находится примерно на 0.516 \AA выше экваториальной плоскости [98]. Предпочтение квадратно-пирамидальной геометрии вместо более типичной октаэдрической может быть вызвано двумя факторами – сильным *транс*-влиянием лиганда O^{2-} и наличием двух объемных 2,6-диизопропилфенильных групп в составе dpp-bian, кото-

рые препятствуют координации других лигандов, например, молекул растворителя (CH_3CN). Квадратично-пирамидальная геометрия была также обнаружена в комплексах VOCl_2 , таких как $[\text{VOLCl}_2]$ ($\text{L} = \text{NB}(\text{Me}_2\text{pz})_3$) ($\text{Me}_2\text{pz} = 3,5\text{-диметилпиразол}$) [101], $[\text{VO}(\text{tmen})\text{Cl}_2]$ ($\text{tmen} = \text{тетраметилэтилендиамин}$) [102] и $[\text{VO}(\text{NHMe}_2)_2\text{Cl}_2]$ [103].

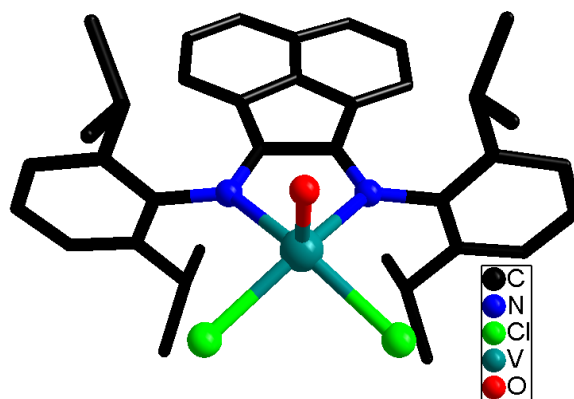


Рис. 81. Структура комплекса IX

Длины связей фрагмента $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ указывают на одинарную связь $\text{C}-\text{C}$ и две двойные связи $\text{C}=\text{N}$, что полностью согласуется с координацией 1,2-дииминового лиганда в нейтральной форме [98].

Для комплекса X монокристаллы были получены в результате медленной диффузии гексана в раствор $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:10), содержащий комплекс X. Кристаллы оказались низкого качества, и была получена только модель структуры (рис. 82). Атом ванадия и рутения имеют искаженное октаэдрическое окружение, атомы металлов имеют общую треугольную грань, образованную мостиковыми группами CH_3COO^- , NO_2^- и O^{2-} .

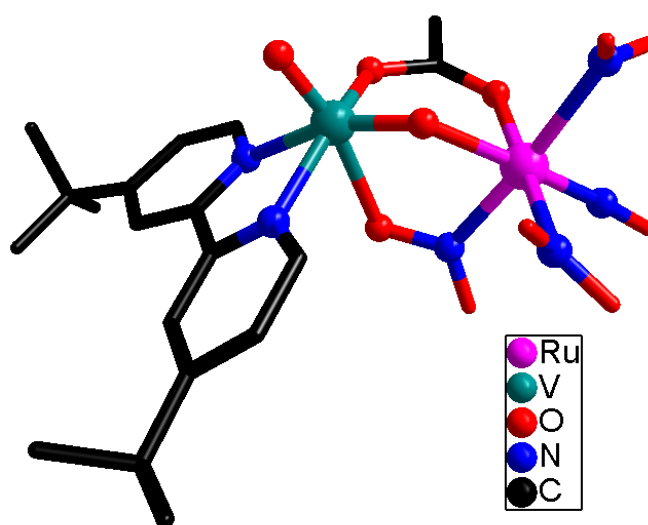


Рис. 82. Модель структуры комплекса X

Длины связей комплексов I, III, VI, VIII, IX и X

	V=O	V-O	V-N	V-Cl	V-Br
I	1.589(3)	2.259(3)	2.128(3)	2.3662(9) 2.3663(9)	
III	1.600(7)	1.760(7)	2.383(7) 2.261(7)	2.309(3) 2.322(3)	
VI	1.617(5)	2.123(5)	2.124(7) 2.129(8)		2.4944(16) 2.5028(16)
VIII	1.600(3)	1.996(3)	2.296(3) 2.121(3)		2.5450(8) 2.5484(7)
IX	1.587(8)		2.176(8) 2.154(8)		2.279(3) 2.287(3)
X	1.57	2.26 (NO ₂ ⁻) 1.70 (μ-O ²⁻) 1.91 (CH ₃ COO ⁻)	2.11 2.17		

3.4. ЭПР-спектры

Спектр ЭПР комплекса **I** в растворе CH₂Cl₂ при комнатной температуре показан на рис. 83. В спектре наблюдается сигнал, состоящий из восьми линий, что обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с ядром ⁵¹V с магнитным моментом $I = 7/2$. Ион V⁴⁺ имеет электронное состояние 4d¹ с $S = 1/2$ и $g = 1.967$. Расщепление между линиями в спектре варьируется от 8.98 мТл до 11.16 мТл, а полуширина линий варьируется от 1.28 мТл до 2.4 мТл из-за подвижности комплекса в растворе и неполного усреднения анизотропии спектра ЭПР.

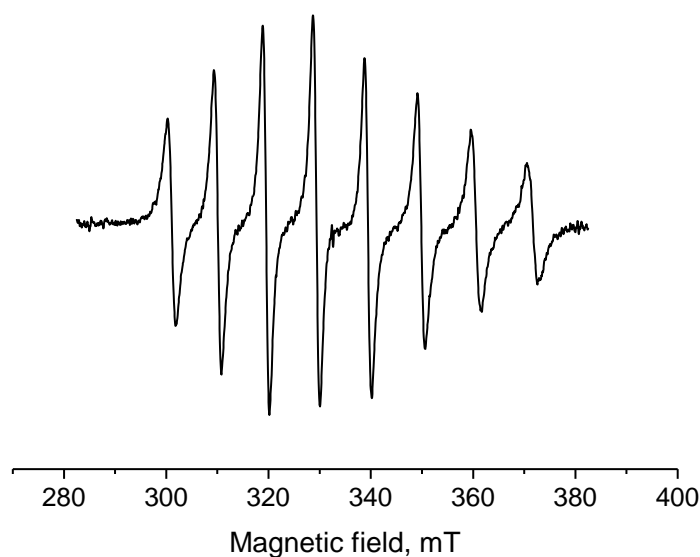


Рис. 83. Спектр ЭПР комплекса **I** в растворе хлористого метилена

Спектр ЭПР замороженного раствора **I** при 77К показан на рис. 84. Моделирование показало, что спектр описывается спиновым гамильтонианом:

$$H = g_{xx}\beta H_x S_x + g_{yy}\beta H_y S_y + g_{zz}\beta H_z S_z + A(V)_{xx} S_x I_x + A(V)_{yy} S_y I_y + A(V)_{zz} S_z I_z$$

со следующими параметрами: $S = 1/2$, $J = 7/2$, $g_{xx} = g_{yy} = 1.978$, $g_{zz} = 1.945$ и константами сверхтонкой структуры (СТС) $A_{xx} = A_{yy} = 6.5$ мТл, $A_{zz} = 17.86$ мТл. Данные значения характерны для аналогичных комплексов оксованадия(IV). В спектре ЭПР порошкового образца комплекса **I** наблюдается обменная линия с полушириной ($\Delta H_{1/2} = 8.6$ мТл и $g = 1.967$) из-за обменного взаимодействия между парамагнитными ионами ванадия. Анализ параметров сверхтонкого расщепления позволяет оценить изотропный и анизотропный вклады в СТС с ванадием: $A_{is} = 10.29$ мТл и $A_{anis} = 3.79$ мТл. Используя рассчитанные параметры A_{is} и A_{anis} и предполагая 100% -ную локализацию на s или d-орбиталях [104], была найдена спиновая плотность неспаренного электрона на атоме ванадия: $(3.79/6.246 + 10.29/148.62) \cdot 100\% = 67.60\%$ (в данном случае, $A_{is} = 6.246$ мТл, если бы неспаренный электрон был полностью локализован на s-орбитали, а отношение $(3.79/6.246) \cdot 100\%$ показывает спиновую плотность на s-орбитали для комплекса; $A_{anis} = 148.62$ мТл, если бы электрон был полностью локализован на d-орбитали, по аналогии, отношение $(10.29/148.62) \cdot 100\%$ показывает спиновую плотность на d-орбитали) [100].

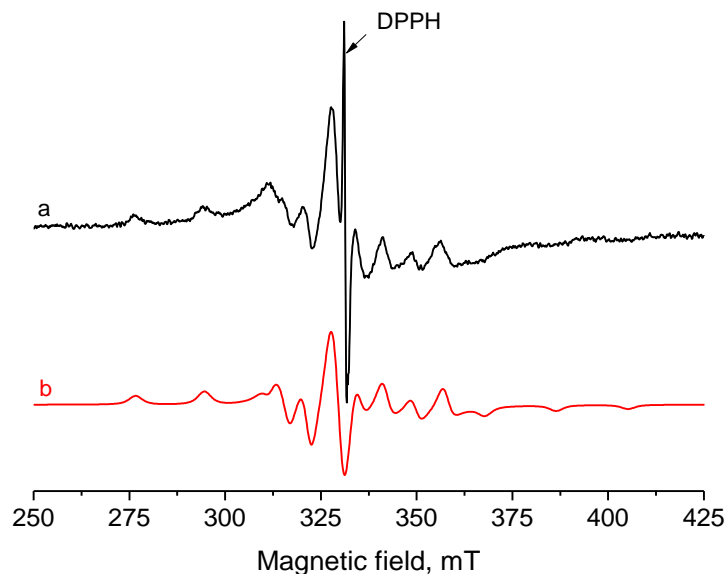


Рис. 84. Спектры ЭПР I в CH_2Cl_2 при 77К. 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразин (ДФПГ) был использован в качестве внутреннего стандарта, $g = 2.0036$. а - экспериментальный, b – моделированный

Как было описано выше, продукты реакции VCl_3 с *esv* и *dtco* в растворе CH_2Cl_2 окисляются кислородом воздуха с образованием парамагнитных комплексов V(IV) предположительного состава $[\text{VO}(\text{L}_{\text{NN}})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ ($\text{L}_{\text{NN}} = \text{esv}, \text{dtco}$). Для этих растворов были записаны спектры ЭПР при 77К (рис. 85). В обоих случаях спектры одинаковы, что указывает на идентичное координационное окружение вокруг ванадия $\text{VO}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$ и хорошо согласуется со степенью окисления V(IV). Моделирование спектров ЭПР показало, что их сложная структура обусловлена анизотропией g -фактора и сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона ($S = 1/2$) со спином ядра ^{51}V ($I = 7/2$) и описывается параметрами спинового гамильтониана: $g_{xx} = g_{yy} = 1.985$, $g_{zz} = 1.957$, $A_{xx} = A_{yy} = 6.3$ мТл, $A_{zz} = 17.8$ мТл для обоих случаев [99].

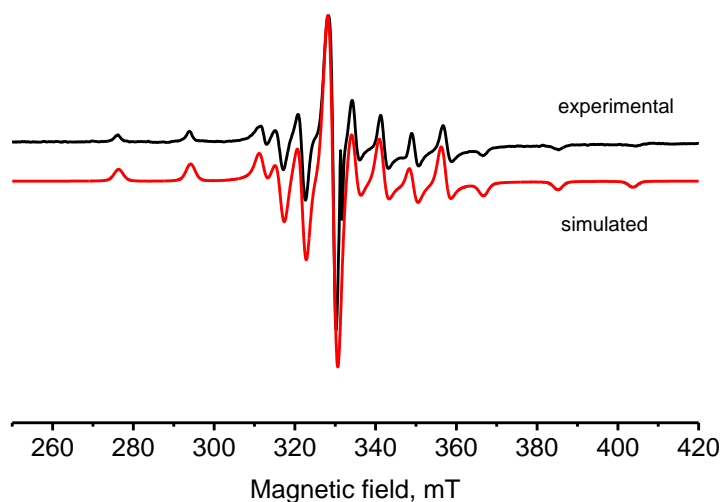


Рис. 85. Экспериментальный (черный) и симулированный (красный) спектры ЭПР для продуктов реакции с *esv* и *dtco* в CH_2Cl_2 при 77К

Спектры ЭПР комплекса **IX** в толуоле и в твердом состоянии при комнатной температуре представлены на рис. 86. Спектр в растворе представляет собой изотропный сигнал, состоящий из 8 линий, как и в случае комплекса **I**. В твердом состоянии спектр заметно шире и анизотропен. Для обоих случаев данные, полученные из смоделированных спектров, показывают следующие значения g - и A -тензора: $g_{\perp} = 1.972$ и $g_{\parallel} = 1.954$, $A_{\perp} = 6.3$ мТл, а $A_{\parallel} = 17.35$ мТл. Эти значения типичны для комплексов оксованадия(IV) [98].

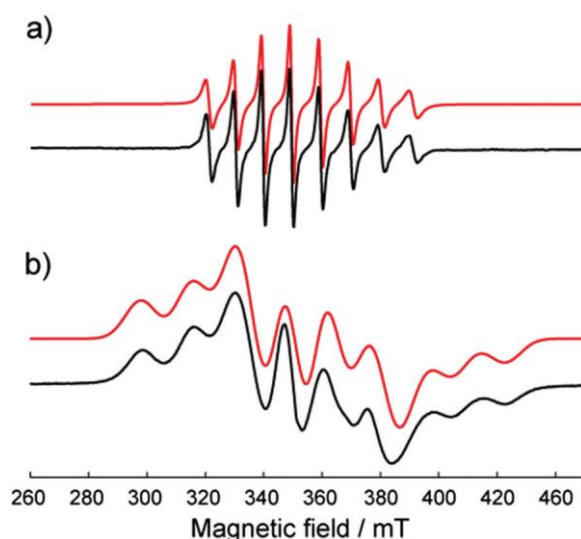


Рис. 86. ЭПР-спектры комплекса **IX** в растворе толуола (a) и в твердом теле (b) при комнатной температуре. Экспериментальный спектр (черный), моделированный (красный)

Спектр ЭПР твердого образца комплекса **XI** при 77К представляет собой одиночную линию с $g = 1.9847$ и полушириной линии $\Delta H_{1/2} = 10.0$ мТл (рис. 87). Спектр типичен для магнитно-концентрированных образцов и может быть обусловлен обменными взаимодействиями между атомами V(IV) как внутри димеров, так и между ними [96].

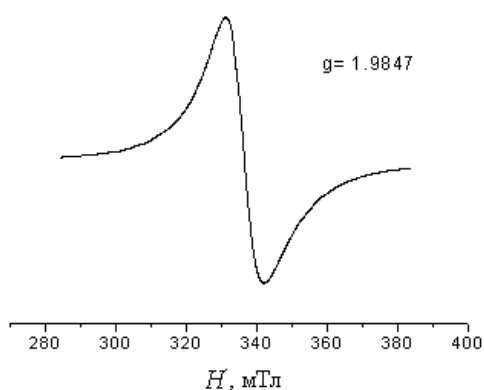


Рис. 87. Спектр ЭПР твердого образца комплекса **XI** при 77К

Как отмечалась выше, соединение **XI** плохо растворимо в органических растворителях. Длительным перемешиванием комплекса в CH_2Cl_2 удалось получить слабоокрашенный рас-

твор низкой концентрации. Сложный спектр ЭПР этого раствора при комнатной температуре обусловлен наложением спектров соединений с одним и двумя центрами V(IV). В спектре одного из них видна сверхтонкая структура от одного V(IV) ($I = 7/2$ для ^{51}V) со спином $S = 1/2$ и константой СТС $A(V) = 9.6$ мТл. Указанные значения типичны для соединений с одним оксованадиевым центром [105]. Второй спектр имеет СТС от двух эквивалентных атомов V(IV) с константой СТС в два раза меньше ($A = 4.8$ мТл) (рис. 88). Был сделан вывод о том, что второй спектр ЭПР обусловлен образованием димера с $S = 1$, т.е. взаимодействием двух неспаренных электронов двух оксованадиевых фрагментов. Это согласуется с данными магнитных измерений для **XI**. Присутствие в растворе еще одной парамагнитной формы с $S = 1/2$ и СТС, характерной для одного атома V(IV), можно объяснять окислением одного из атомов ванадия в комплексе **XI** в результате его длительного растворения на воздухе и образованием биядерной системы V(IV)–V(V) [96].

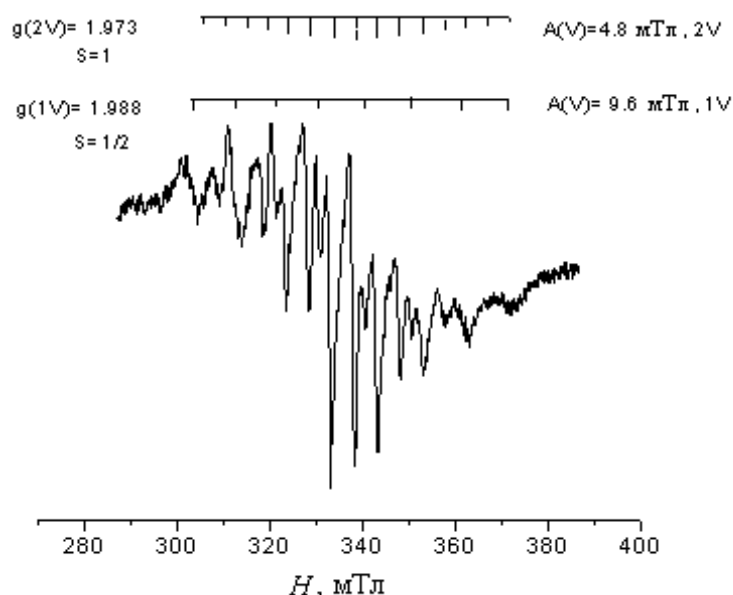


Рис. 88. Спектр ЭПР комплекса **XI** в CH_2Cl_2 при 300К

3.5. Циклические вольтамперограммы

Циклическая вольтамперограмма для комплекса **IX** в CH_2Cl_2 показывает два квазиобратимых процесса восстановления при -0.32В ($\Delta E = 0.10\text{В}$) и -1.05В ($\Delta E = 0.23\text{В}$) относительно Ag/AgCl (рис. 89) и последующее необратимое восстановление при -1.5В . Первые два процесса предположительно являются лиганд-центрированными и могут быть отнесены к парам $\text{bian}/\text{bian}^{\cdot-}$ и $\text{bian}^{\cdot-}/\text{bian}^{2-}$ в соответствии со способностью аценафтового дииминового фрагмента последовательно принимать два электрона с образованием дианиона аценафтилендиамида. Известно, что свободный лиганд dpp-bian дает единственную волну восстановления со значением $E_a/E_c = -2.11/-1.64\text{В}$ (относительно Fc/Fc^+) в CH_2Cl_2 [106]. Последующий

процесс восстановления -1.5В для **IX** был отнесен к паре V(IV)/V(III) , который обычно является необратимым, поскольку влечет за собой потерю терминального атома кислорода оксованадиевого фрагмента. Дополнительный анодный пик при около 0.07В также наблюдается на кривой циклической вольтамперограммы. Он становится менее интенсивным в более узком потенциальном окне (красная линия на рис.89), что может указывать на образование электроактивных форм в результате дальнейшего превращения продукта восстановления, образованного на второй стадии электронного переноса.

В анодной области было обнаружено необратимое окисление при $+1.40\text{В}$, вероятно, связанное с парой V(IV)/V(V) [98]. Аналогичный процесс окисления был найден для $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{асас})_2]$ [107].

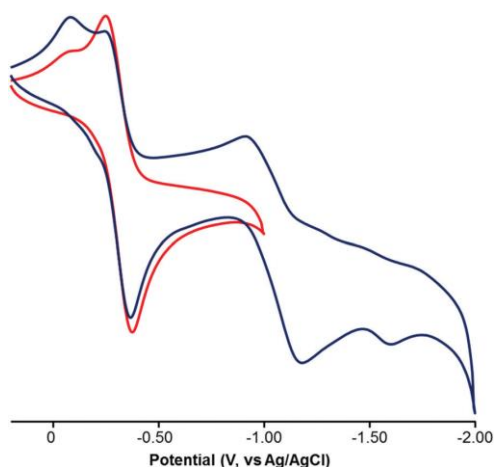


Рис. 89. Циклическая вольтамперограмма для комплекса **IX** в диапазонах от $+0.20$ до -2.00В (синяя линия) и от $+0.20$ до -1.00В (красная линия) при скорости сканирования 100 мВ/с . Фоновый электролит $0.1\text{М Вu}_4\text{NPF}_6$ в CH_2Cl_2

Окислительно-восстановительные свойства твердого образца комплекса **XI** были изучены с помощью ЦВА с использованием пастового электрода. Кривая ЦВА в области $-1500\dots500\text{мВ}$ приведена на рис. 90. В отрицательной области наблюдается редокс-процесс, для которого потенциалы пиков равны $E_a = -740\text{ мВ}$, $E_c = -920\text{мВ}$, а потенциал полуволны $E_{1/2} = -830\text{мВ}$. Разница между анодным и катодным пиками составляет 180мВ , что значительно превышает значение 59мВ , характерное для обратимого одноэлектронного процесса. Таким образом, найденный процесс восстановления квазиобратим и, вероятно, относится к паре V(IV)/V(III) [96]. Не исключено участие редокс-активного бипиридилного лиганда в этом процессе, учитывая его неинноцентные свойства [108–112]. Для диалкилдитиокарбаматных ванадиевых комплексов $[\text{V}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{R}_2\text{dtc})]$, имеющих биядерную структуру, также было обнаружено квазиобратимое восстановление (V(IV)/V(III)) в области $-0.60\dots-0.73\text{В}$ относительно каломельного электрода [113, 114]. Тетраядерные соединения ($[\text{Li}_2(\text{VO})_2(\mu\text{-Piv})_6(\text{bpy})_2]$ и $[\text{Li}_2(\text{VO})_2(\mu\text{-Tfac})_6(\text{bpy})_2]$) проявляют восстановление типа V(IV)/V(III) при по-

тенциале около -1В относительно $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ [38]. В целом металлоцентрированные процессы восстановления характерны для комплексов оксованадия(IV) [115].

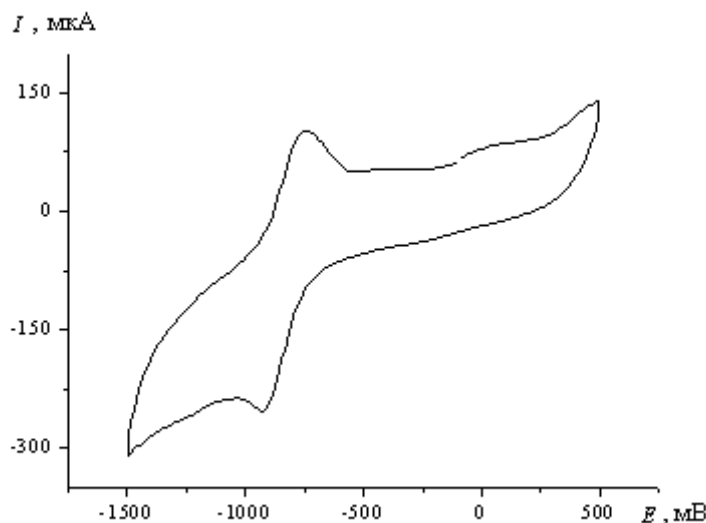


Рис. 90. Цикловольтамперограмма твердого образца **XI**. Фоновый электролит $0.1\text{ М Вu}_4\text{NPF}_6$ в CH_3CN . Скорость развертки 100 мВ/с

3.6. Магнетохимические измерения

Образование смеси комплексов V(III) и V(IV) в реакциях VCl_3 с esv и dtco было также подтверждено измерениями магнитной восприимчивости. Значения эффективных магнитных моментов равны 2.16 и 2.38 М.Б. для esv и dtco , соответственно, если учитывать только образование комплексов V(IV) $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{esv}/\text{dtco})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2]$. Эти значения лишь незначительно изменяются при пересчете на комплексы V(III) $[\text{V}^{\text{III}}(\text{esv}/\text{dtco})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_3]$ и составляют 2.10 и 2.33 М.Б. для esv и dtco , соответственно. В любом случае рассчитанные значения находятся между идеальными значениями 2.73 и 1.73 М.Б. , рассчитанными для V(III) (d^2) и V(IV) (d^1). Мы оценили содержание форм V(IV) и V(III) в смеси, используя уравнение (1).

$$\mu_{\text{эфф}}^2 = n\mu(\text{V}^{\text{IV}})^2 + (1-n)\mu(\text{V}^{\text{III}})^2, \text{ где } \mu(\text{V}^{\text{IV}}) \text{ и } \mu(\text{V}^{\text{III}}) = 1.73 \text{ и } 2.73\text{ М.Б.}, \text{ соответственно.}$$

Расчетное содержание формы V(IV) составляет $63\text{--}68\%$ и $40\text{--}45\%$ для продуктов реакции с esv и dtco , соответственно. Следовательно, отношение форм $\text{V(III)}/\text{V(IV)}$ составляет приблизительно $0.5\text{--}0.6$ для esv и $1.2\text{--}1.5$ для dtco [99].

Измерения статической магнитной восприимчивости для **IX** были проведены в диапазоне $2\text{--}300\text{ К}$. При 300 К эффективный магнитный момент ($\mu_{\text{эфф}}$) составляет 1.67 М.Б. , и это значение не меняется с понижением температуры (рис. 91). Зависимость $1/\chi(T)$ подчиняется закону Кюри–Вейсса, с константами Кюри и Вейсса $0.347\text{ см}^3\cdot\text{К}\cdot\text{моль}^{-1}$ и 0.1 К соответственно. Значения $\mu_{\text{эфф}}$ и константы Кюри хорошо согласуются с теоретическими спиновыми значениями (1.73 М.Б. и $0.375\text{ см}^3\cdot\text{К}\cdot\text{моль}^{-1}$) для одного парамагнитного центра с $S = 1/2$ и $g = 2$.

Постоянство $\mu_{\text{эфф}}$ в широком диапазоне температур и малые значения постоянной Вейсса указывают на отсутствие значительных обменных взаимодействий и изоляцию парамагнитных центров [98].

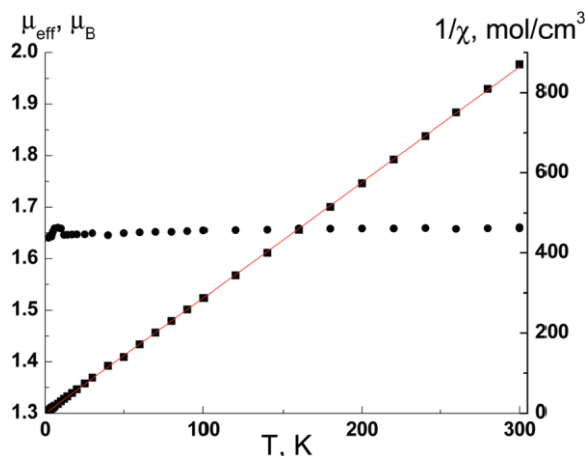


Рис. 91. Температурные зависимости $\mu_{\text{эфф}}$ (●) и $1/\chi$ (■) для IX. Сплошная линия - теоретическая кривая

Измерения магнитных свойств комплекса XI в интервале 2–300К показывают, что при 300К значение χT равно $0.72 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$, что незначительно меньше теоретического значения для двух невзаимодействующих магнитных ионов со спином $S = 1/2$ ($0.76 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$). Понижение температуры приводит к монотонному уменьшению χT до минимального значения $0.02 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ при 2К (рис. 92). Такое магнитное поведение обусловлено наличием антиферромагнитных взаимодействий между парамагнитными ионами V(IV) ($S = 1/2$) одной молекулы с полным спином основного состояния $S = 1$. Чтобы определить значение параметра обменных взаимодействий (J) между ионами ванадия, полученные данные $\chi T(T)$ были аппроксимированы уравнением Блинни–Бауэrsa с использованием программы РНІ [116]. Наилучшее приближение теоретической зависимости к экспериментальным данным (сплошные линии на рис. 92) были получены для значений параметров $J = -14(1) \text{ см}^{-1}$ и $g = 1.96(2)$ [96]. Найденное магнитное поведение комплекса XI согласуется с литературными данными, полученными для $[\text{VO}(\text{bpy})\text{Cl}(\text{ca})\text{Cl}(\text{bpy})\text{VO}]$. Значения χT составляют 0.71 и $0.01 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ при 300 и 5К, соответственно, параметры $J = -22(1) \text{ см}^{-1}$ и $g = 1.97(2)$ [73]. Хлоранилатный мостиковый лиганд эффективен для реализации обменных антиферромагнитных взаимодействий между двумя парамагнитными центрами V(IV), разнесенных даже на большие расстояния (8.153 \AA). Антиферромагнитный обмен с параметром $J = -14.8(4) \text{ см}^{-1}$ также обнаружен в $[(\text{VO})_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{dbbpy})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ [46].

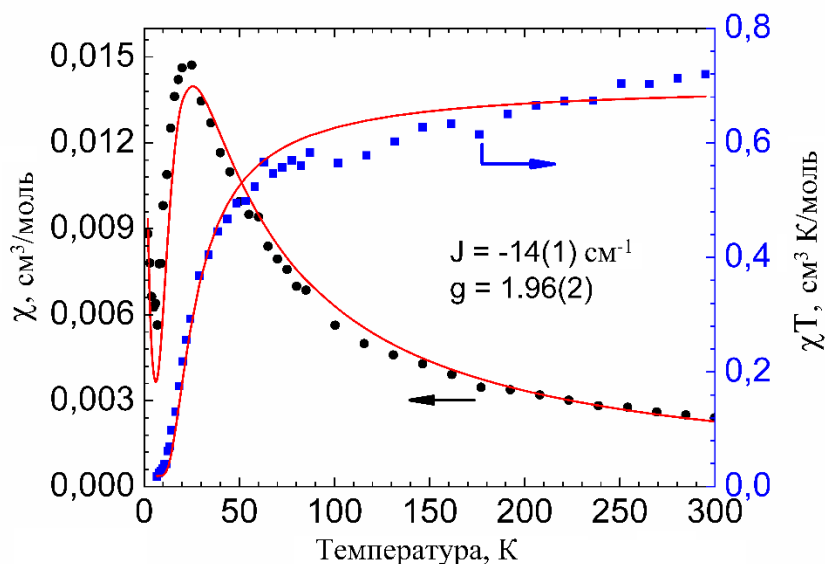
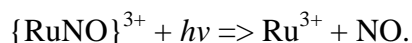


Рис. 92. Температурные зависимости χ (•) и χT (■) комплекса **XI** во внешнем магнитном поле 5 кОе. Линии – теоретические зависимости с параметрами $J = -14(1) \text{ см}^{-1}$ и $g = 1.96(1)$

3.7. Фотолиз комплекса X

Выбор комплекса $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{OH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для получения гетерометаллического комплекса с ванадием обусловлен двумя факторами. С одной стороны, для нитрозокомплексов характерна фотоиндуцированная изомеризация NO группы, заключающаяся в изменении типа координации нитрозолиганда при облучении комплекса. NO может координироваться через атом азота, кислорода, либо через кислород и азот как бидентатный лиганд. С другой стороны, фотолиз нитрозокомплексов рутения (формально рутений находится в двухвалентном состоянии) приводит к образованию парамагнитных комплексов Ru(III) с электронной конфигурацией d^5 и выделению оксида азота(II) (NO) согласно схеме [117–120]:



Соединение **X** имеет сильное поглощение в УФ-области с максимумом полосы поглощения $\lambda_{\text{max}} = 308 \text{ нм}$ ($13700 \pm 500 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, рис. 93).

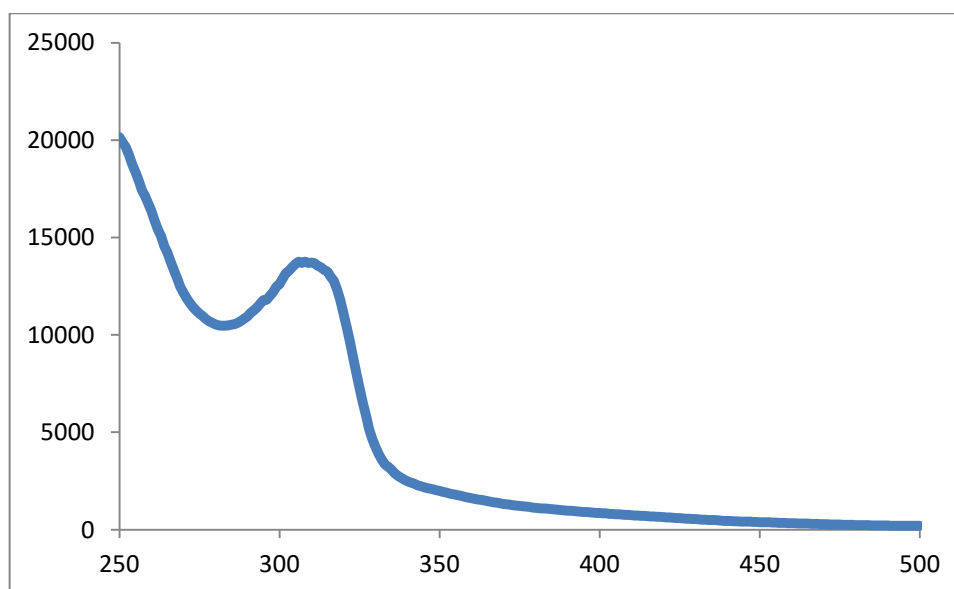


Рис. 93. Спектр поглощения комплекса **X** в растворе ацетонитрила ($1.38 \cdot 10^{-4}$ М)

Комплекс **X** устойчив в растворе ацетонитрила в течение длительного времени, в то время как в растворе диметилсульфоксида (ДМСО) происходит его разрушение, предположительно, диссоциация на мооядерные фрагменты (рис. 94). После растворения комплекса в ДМСО наблюдается уменьшение поглощения на 318 нм и увеличение поглощения на 283 нм. Изобестическая точка находится при $\lambda = 298$ нм с коэффициентом молярного поглощения $12400 \pm 400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Для описания превращения комплекса в ДМСО была использована кинетическая модель мономолекулярной реакции. Рассчитанная константа скорости реакции первого порядка составила $(3.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$.

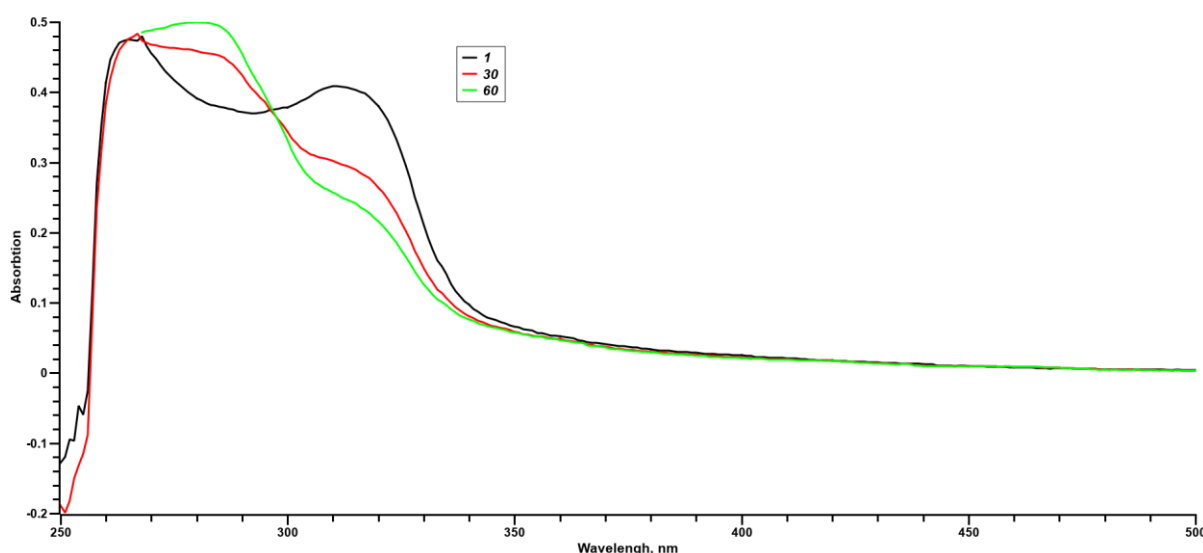


Рис. 94. Спектр поглощения, показывающий эволюцию комплекса **X** в ДМСО ($2.83 \cdot 10^{-5}$ М). Временной интервал между спектрами составляет 77 секунд

Таким образом, для изучения фотолиза комплекса **X** был выбран ацетонитрил. Фотолиз проводился облучением свежеприготовленного раствора комплекса светом с длиной волны

445 нм. Образование NO было качественно зафиксировано с помощью реактива Грисса, в виде покраснения раствора в месте облучения (рис. 95).

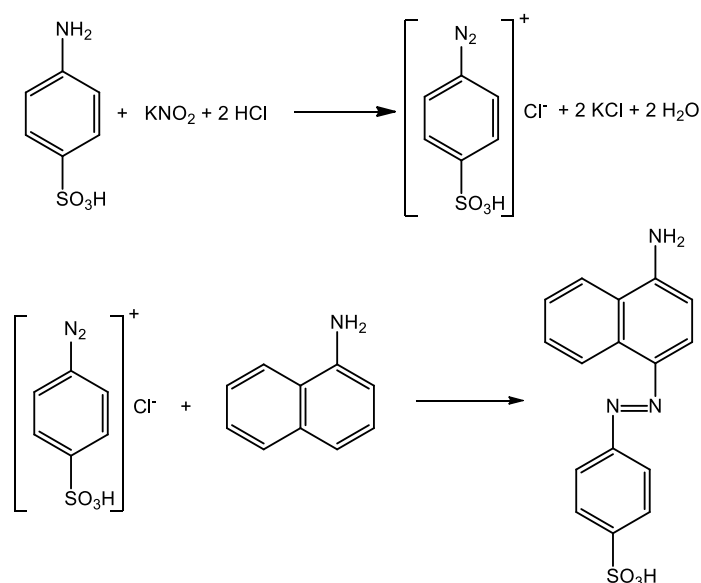


Рис. 95. Схема действия реактива Грисса

В отличие от поведения комплекса в ДМСО, при облучении в ацетонитриле полоса поглощения при 308 нм не претерпевает значительных изменений. Спектральные различия проявляются в виде уменьшения поглощения в ультрафиолетовой области и образования полосы при 388 нм (рис. 96). В темноте интенсивность полосы 388 нм уменьшается, т.е. существует темновая реакция обратного связывания NO.

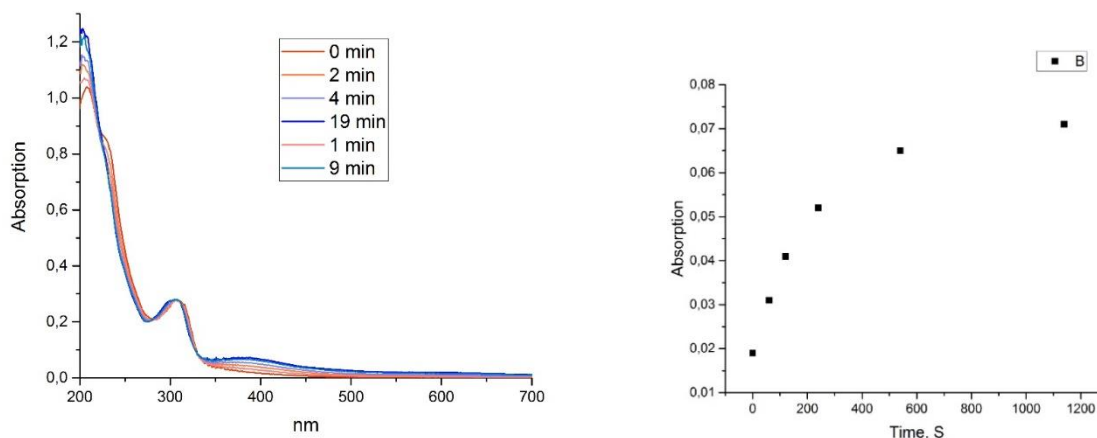


Рис. 96. Спектр поглощения комплекса X в ацетонитриле ($4.35 \cdot 10^{-5}$ M) при облучении 445 нм в зависимости от времени облучения (слева) и поглощение X в растворе ацетонитрила (445 нм) в зависимости от времени (справа)

Изменение поглощения после фотолиза раствора схоже со спектром поглощения диоксида азота [121]. Поглощение NO_2 в УФ и видимой области (350–450 нм) при 298K показано на рис. 97 (NO_2 scaled). Данная полоса поглощения не связана с поглощением NO_2^- или NO_3^- в результате разрушения комплекса, из чего было сделано предположение о том, что в рас-

творе NO окисляется кислородом воздуха до NO₂. Уменьшение данной полосы поглощения от времени описывается уравнением кинетики первого порядка с константой, равной $(1.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

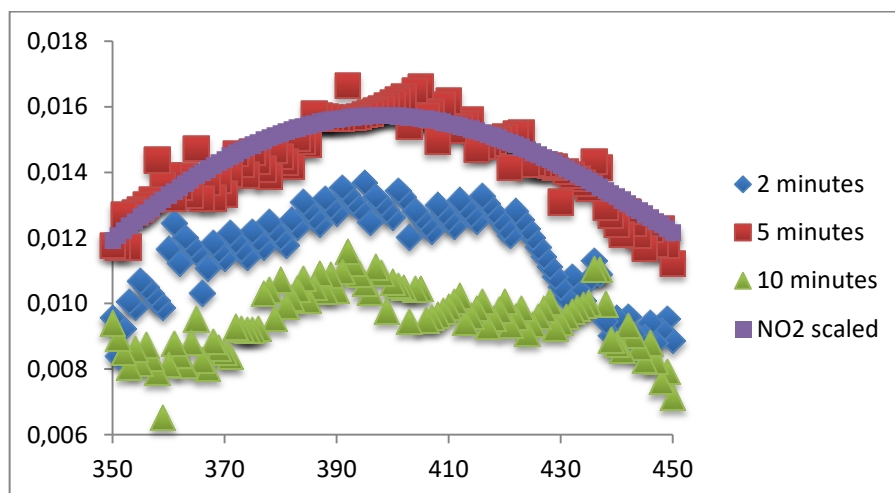
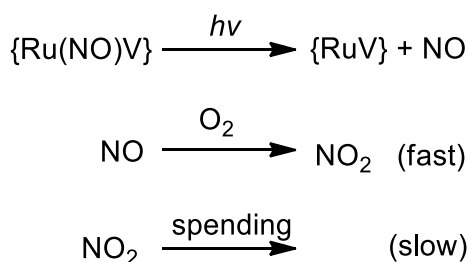


Рис. 97. Поглощение раствора комплекса X в темноте после фотолиза в течение 2, 5 или 10 минут

Была предложена следующая схема фотолиза комплекса X:



Таким образом, поглощение на данной длине волны может быть выражено как $A = \epsilon_{\text{RuNOV}} \cdot l \cdot C_{\text{RuNOV}} + \epsilon_{\text{RuV}} \cdot l \cdot (C_0 - C_{\text{RuNOV}}) + \epsilon_{\text{NO}_2} \cdot l \cdot C_{\text{NO}_2}$. Концентрация комплекса X была посчитана исходя из уравнения реакции, количество выделившегося NO₂ в начальный момент времени фотолиза равно концентрации комплекса. В следующий момент времени часть накопленного количества NO₂ расходуется, с чем связано уменьшение полосы поглощения (рис. 97). В использованной модели квантовые выходы и коэффициенты экстинкции уточнялись с помощью метода наименьших квадратов. Квантовый выход реакции высвобождения NO составляет $0,57 \pm 0,05\%$. Это достаточно низкое значение. К примеру, для комплекса $[\text{RuNO}(\text{Py})_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ квантовый выход заметно выше и составляет 3-6% [122].

Для регистрации продуктов фотолиза в растворе использовался метод ЭПР-спектроскопии. При облучении ацетонитрильного раствора комплекса X лазерным излучением с длиной волны 445 нм в течении 30 минут происходит выделение NO, что было показано качественной реакцией с реактивом Грисса (покраснение раствора в месте облучения). В результате, в спектре ЭПР наблюдается сигнал, характерный для парамагнитных комплексов Ru(III) с параметрами $g_1 = 2.627$, $g_2 = g_3 = 2.20$ (рис. 98) [123, 124]. Это согласуется со

схемой, в которой при облучении происходит выделение NO и образование комплекса с фрагментом $\{V^V-Ru^{III}(CH_3CN)\}$, в котором освободившееся координационное место занимает молекулой растворителя.

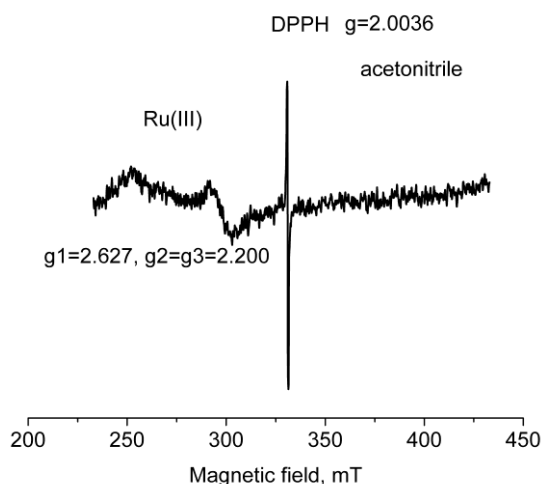


Рис. 98. Спектр ЭПР комплекса **X** в растворе ацетонитрила после облучения светом с длиной волны 445 нм

Фотоиндуцированная изомеризация NO-группы. Основное состояние (GS) соответствует связевому изомеру с координатой Ru-NO, метастабильное состояние (MS1) – связевому изомеру Ru-ON. После облучения комплекса **X** в таблетке KBr светом с длинами волн в диапазоне 365-405 нм происходит уменьшение полос поглощения колебаний $\nu(NO)$ (GS) при 1900 см^{-1} и $\nu,\delta(NO_2^-)$ при 821 см^{-1} , 1326 , 1416 и 1467 см^{-1} и появление новой полосы $\nu(ON)$ (MS1) при 1750 см^{-1} . Полоса при 1750 см^{-1} относится к полосе $\nu(ON)$ связевого изомера Ru-ON из-за характерного сдвига от полосы GS в область более низкой энергии на 150 см^{-1} (рис. 99). Таким образом, в результате облучения происходит изомеризация NO-группы, а также необратимые изменения в колебаниях NO_2 -группы, связанные с разрушением комплекса. Полоса поглощения $\nu(NO)$ при 1875 см^{-1} , характерная для свободного NO, не была зафиксирована, что не исключает образование NO, поскольку она может перекрываться с полосой от координированной молекулы NO (широкая полоса при 1900 см^{-1}).

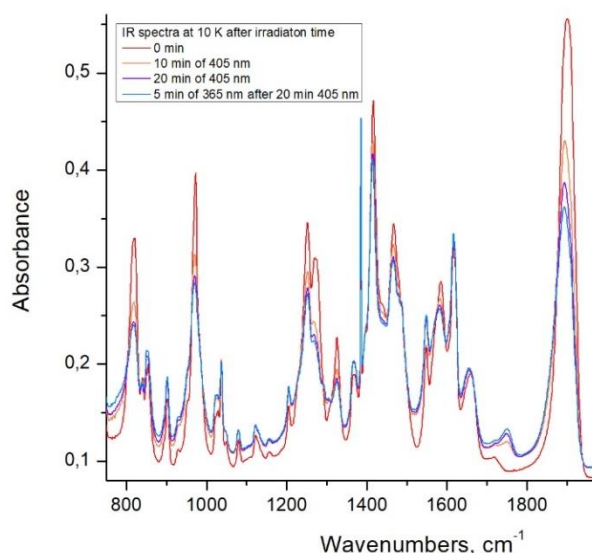


Рис. 99. ИК-спектры комплекса **X** при 10К после облучения

Нагревание таблетки после облучения при 10К до 140К демонстрирует уменьшение полосы колебания MS1 и увеличение полосы GS (рис. 100). Это указывает на то, что скорость обратной реакция MS1 → GS является очень быстрой даже при 140К. Выше данной температуры образование метастабильного состояния MS1 не наблюдается при облучении светом в диапазоне 365-405 нм.

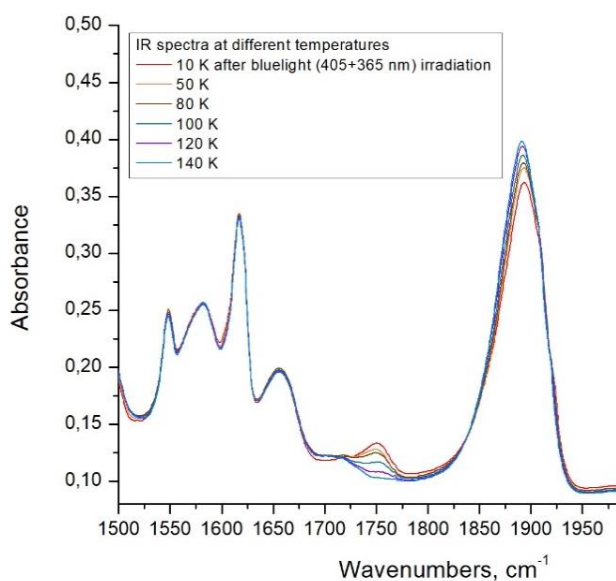


Рис. 100. ИК спектры комплекса **X** после нагревания облученного образца

Облучение комплекса **X** в таблетке при 200К, выше температуры устойчивости MS1 (140К), приводит к уменьшению интенсивности полос NO и NO₂⁻ в ИК-спектре (рис. 101). Это свидетельствует, во-первых, о выделении NO, поскольку фотоизомеризация не происходит при этой температуре, а, во-вторых, об изменениях в структуре комплекса, которые могут быть связаны с разрывом связей M-NO₂.

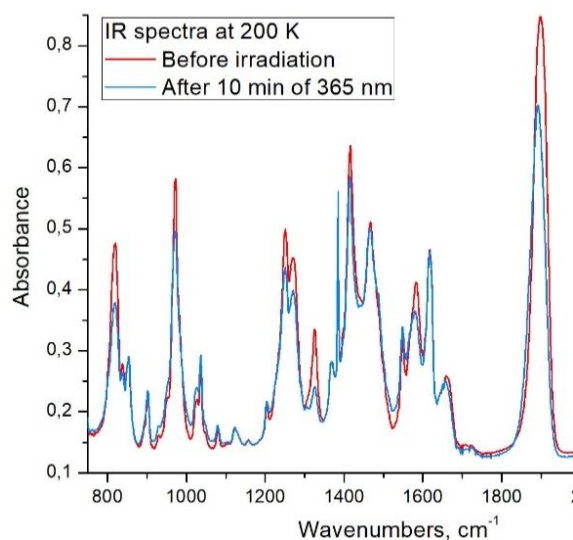


Рис. 101. ИК-спектры комплекса **X** до и после облучения светом с длиной волны 365 нм при 200К

После 60-ти минутного облучения комплекса **X** с использованием светодиода с $\lambda = 365$ нм (оптическая мощность 70 мВт) при 10К и нагревания до комнатной температуры мы можем оценить количество выделяющегося NO по уменьшению площади полосы $\nu(\text{NO})$ в ИК-спектре до и после облучения при комнатной температуре. Происходит уменьшение полосы NO на $\approx 40\%$, т.е. при облучении 1 моль комплекса выделяется ≈ 0.4 моль NO (рис. 102). Выделение NO не наблюдается при облучении исходного комплекса нитрозорутения. Таким образом, обнаруженное выделение NO для твердого образца комплекса **X** является редким примером в химии нитрозокомплексов рутения. Влияние оксованадиего фрагмента на этот процесс пока не ясно.

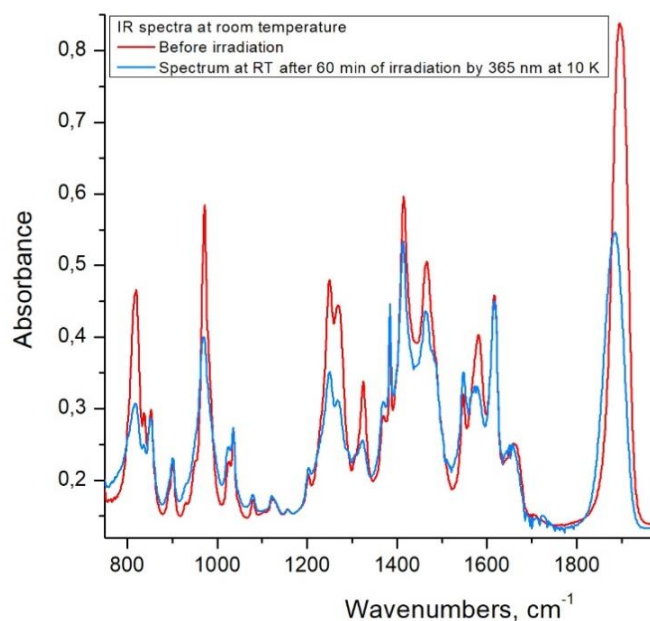


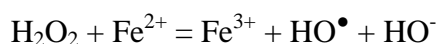
Рис. 102. ИК-спектры при комнатной температуре до и после облучения комплекса **X** светом с длиной волны 365 нм в течении 1 часа при 10К

Таким образом, в качестве небольшого итога к этому разделу следует, что облучение твердого образца комплекса **X** приводит к фотоизомерации NO-группы и выделению NO, а также необратимым изменениям в комплексе, которые проявляются в полосах колебаний NO₂-группы. Изменения полос колебаний для NO₂-группы и выделение NO ранее не наблюдались для нитрозокомплексов рутения. Облучение в растворе при комнатной температуре приводит к образованию NO, что было показано с помощью качественной реакции с реактивом Грисса. С помощью ЭПР-спектроскопии было показано образование парамагнитного иона Ru(III) после облучения в растворе.

3.8. Каталитические свойства комплексов оксованадия

Окисление органических соединений, катализируемое комплексами переходных металлов, является важной областью исследований, как в органическом синтезе, так и в моделировании активных центров металлоферментов [3, 6, 125]. Среди переходных металлов ванадий вызывает особый интерес. Имея малое отношение радиус/заряд, центры ванадия(IV,V) обычно являются сильными кислотами Льюиса, что делает их пригодными для активации пероксидов. Кроме того, было установлено, что комплексы оксованадия(IV,V) выступают как катализаторы в многочисленных реакциях окисления, таких как эпоксирирование алкенов и аллильных спиртов, окисление сульфидов в сульфоксиды и сульфоны, бромирование органических субстратов с образованием соответствующих бромсодержащих производных, окисление первичных и вторичных спиртов в соответствующие альдегиды и кетоны и гидроксигирование алканов и аренов. В качестве катализаторов таких процессов используются и дииминовые комплексы оксованадия. Дииминовые лиганды, такие как 2,2'-бипиридил и его производные, являются недорогими, легкодоступными и стабильными. Их можно легко модифицировать, например, вводя заместители различной природы в гетероароматическую систему, что позволяет управлять активностью и селективностью катализатора. Кроме того, диимины относятся к классу редокс-активных лигандов и способны принимать до двух электронов, превращаясь в анионные формы. В этом случае могут реализовываться два возможных механизма каталитических процессов. Первый, когда металл сохраняет свою степень окисления и все окислительно-восстановительные процессы носят лиганд-центрированный характер. Второй, когда лиганд и металл изменяют свое окислительное состояние синергетически, создавая неоднозначность в определении зарядового состояния, как металла, так и лиганда [125].

Одной из первых описанных систем, осуществляющих окисление с участием гидроксильных радикалов, является комбинация H₂O₂ с солью железа(II) (реагент Фентона). Реакция Фентона протекает в соответствии со следующими уравнениями:



Системы, в которых протекают аналогичные реакции, называются фентон-подобными или фентоновскими. В каталитических системах на основе соединений ванадия могут протекать следующие реакции:



Таким образом, ионы V(V) и V(IV) выполняют ту же функцию, что и ионы Fe(III) и Fe(II). Предполагается, что необходимой стадией этого процесса является перенос протона от координированной молекулы H_2O_2 к оксо- (=O) или пероксо- (O–O) или гидроксолиганду (OH), связанному с ванадием. В некоторых случаях, добавление со-катализатора (к примеру, пирозинкарбоновой кислоты (PCA)), который участвует в процессе переноса протона, увеличивает активность катализатора.

В данной работе комплексы **I**, **IV-VII** и **IX** были протестированы в качестве катализаторов процессов окисления органических субстратов, таких как циклооктен, циклогексан, метилциклогексан, 1,2-диметилциклогексан и *n*-гептан пероксидом водорода или *трет*-бутилгидропероксидом (ТВНР) [97, 98].

3.8.1. Эпоксидирование циклооктена *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии комплекса **I**

Циклооктен окисляли *трет*-бутилгидропероксидом (ТВНР) в мягких условиях (55°C) в присутствии каталитических количеств комплекса **I** (2%) в хлороформе (рис. 103). Основным продуктом реакции, как и ожидалось, является циклооктен эпоксид (**1**), в следовых количествах образуется *цис*-циклооктан-1,2-диол. В то же время не было обнаружено значительного количества *транс*-циклооктан-1,2-диола – продукта раскрытия эпоксидного цикла в присутствии воды, катализируемого кислотами. Однако помимо продукта **1** было также зафиксировано образование второго продукта **2** в значительных количествах. Образование этого продукта не зависело от способа гашения пероксида. Все продукты, за исключением продукта **2**, были идентифицированы по ^1H ЯМР-сигналу метиленового протона (CH) и путем сравнения времен удерживания в ГХ при использовании стандартов. Протон СН-группы циклооктена дает мультиплет δ 5.6 м.д., циклооктен эпоксида δ 2.9 м.д., а *цис*-диола δ 3.9 м.д. Соответствующий протон *транс*-диола ожидается при δ 3.6 м.д. [126], но в этой области сигналы не были обнаружены. Второй продукт **2** характеризуется мультиплетом при δ 4.3 м.д., форма которого очень похожа на форму сигнала эпоксидного продукта. Спектр ^1H ЯМР, записанный через 3.5ч реакции, показан на рис. 104. Результаты мониторинга ^1H ЯМР суммированы на рис. 105. Небольшое нарушение массового баланса, которое возрастает с увеличе-

нием времени реакции (см. Таблицу 3), указывает на образование других неизвестных продуктов. Катализатор, предположительно, деактивируется в ходе реакции, поскольку через 5 часов реакции остаточная концентрация циклооктена не меняется [100].

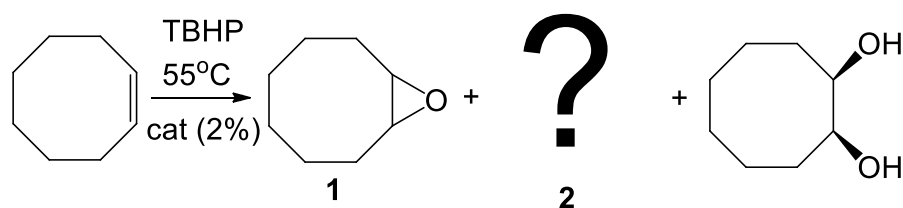


Рис. 103. Схема реакции окисления циклооктена трет-бутилгидропероксидом в хлороформе, катализируемой комплексом I

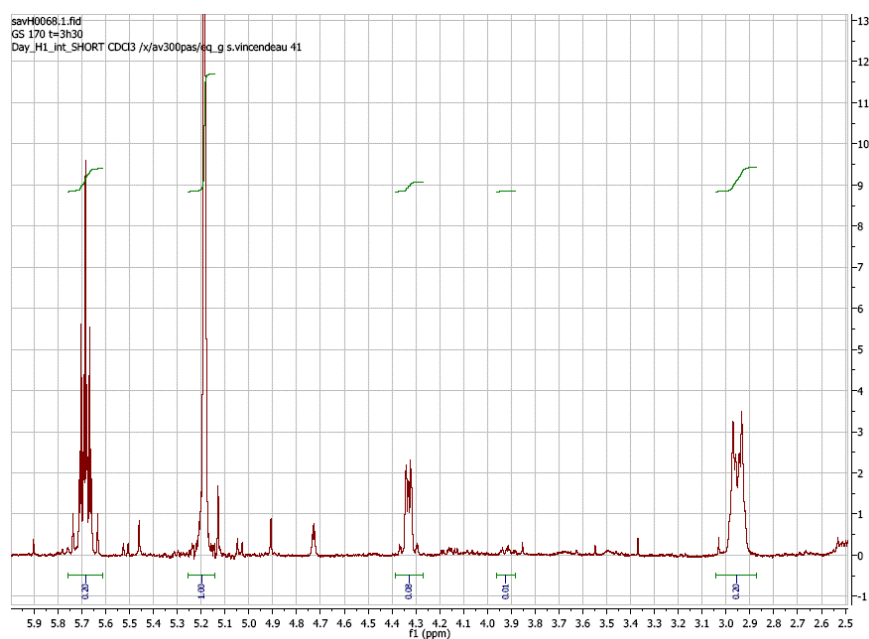


Рис. 104. ^1H ЯМР-спектр, зарегистрированный через 3.5ч, эпоксирирования циклооктена с помощью ТВНР в CHCl_3 при 55°C , катализируемого соединением I

Т а б л и ц а 3

Данные ^1H ЯМР-мониторинга реакции эпоксирирования циклооктена ТВНР в CHCl_3 при 55°C , катализируемого соединением I

Время/ч	Циклооктен/%	1/%	2/%	3/%	Σ /%
0	100	0	0	0	100
1.3	46.8	35.1	13.5	1.8	97.2
3.5	38.7	38.7	15.3	1.8	94.5
5	27.0	46.8	15.3	1.8	90.0
72	11.7	38.7	23.4	3.6	77.4

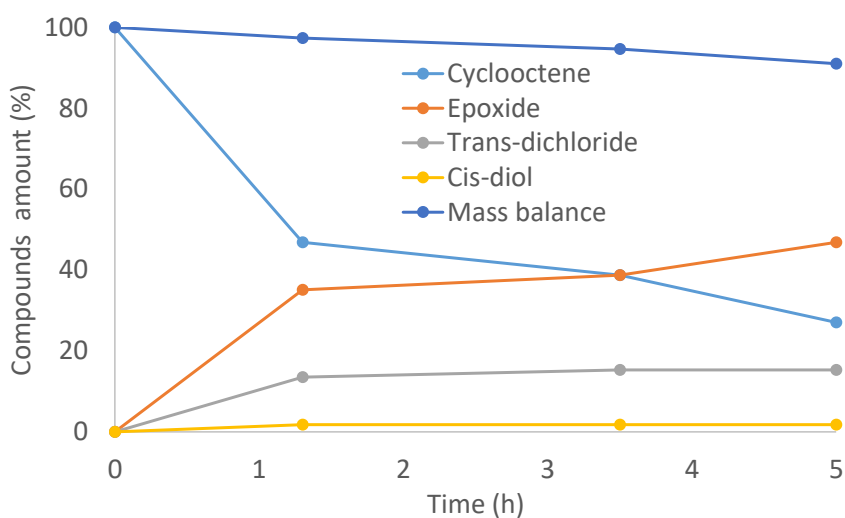


Рис. 105. Данные ^1H ЯМР-мониторинга эпексидирования циклооктена ТВНР в CHCl_3 при 55°C , катализируемого соединением **I**

Установление второго продукта (2) реакции. По данным анализа ГХ-МС продукта **2** отвечает образование осколочного иона с формулой $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}^+$, однако ион с такой формулой не был обнаружен в спектральной базе данных. Для установления природы этого продукта был проведен эксперимент с увеличенными нагрузками реагентов с последующим выделением и ЯМР-анализом чистого продукта **2**. В этом эксперименте в качестве внутреннего стандарта для мониторинга с помощью ГХ был использован декан. Разделение осуществлялось следующим образом: гашение избытка ТВНР PPh_3 , полный гидролиз эпексидного продукта **1** с образованием *транс*-диола (поскольку нам не удалось разделить продукты **1** и **2**) и хроматографическое разделение на колонке с диоксидом кремния и пентаном в качестве элюента. Контроль стадии разделения осложнялся тем, что продукт **2** и внутренний стандарт (декан) являются неокрашенными соединениями, но в итоге было получено 30 мг чистого продукта **2** (1%). Вначале с колонки смывались углеводороды (декан, остаточный циклооктен), затем продукт **2**, в то время как диол оставались на силикагеле. По данным ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров полученного чистого продукта **2** было показано, что он представляет собой *транс*-1,2-дихлорциклооктан (рис. 106). Эти данные хорошо согласуются с литературными [127]. Стоит отметить, что *транс*-1,2-дихлорциклооктан является единственным продуктом дихлорирования. Другой изомер, *цис*-1,2-дихлорциклооктан, с ожидаемым сигналом при δ 4.6-4.1 м.д. [128], не наблюдается, что исключает радикальное дихлорирование, которое дает смесь диастереоизомеров [129]. Из-за *транс*-стереоселективности процесса был сделан вывод о том, что имеет место электрофильный механизм [100].

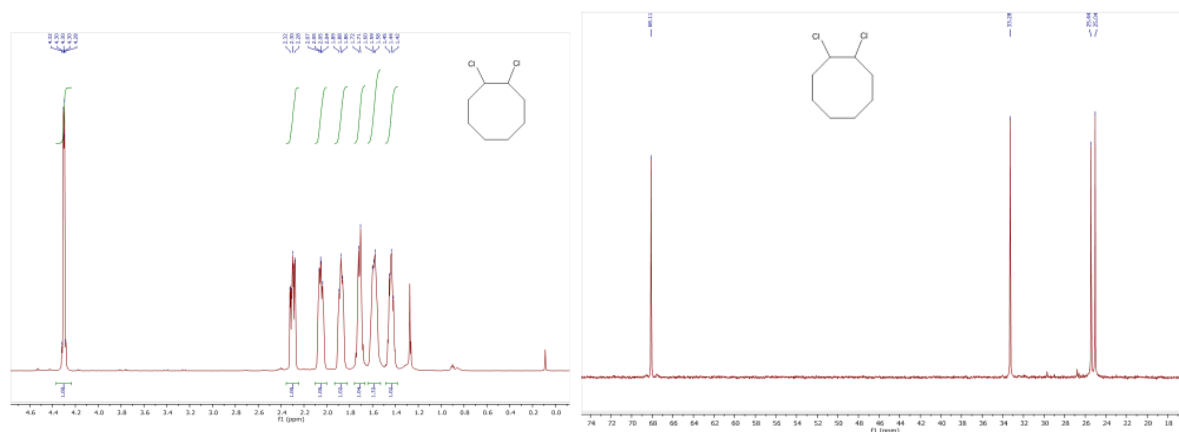


Рис. 106. ^1H (слева) и ^{13}C (справа) ЯМР-спектры выделенного транс-1,2-дихлорциклооктана **2**

Образование соединения **2** можно было бы объяснить 1,2-дихлорированием циклооктена соляной кислотой (обычный загрязнитель хлороформа) в окислительных условиях. Это превращение происходит без катализатора и является *транс*-селективным, по-видимому, через образование хлорониевого интермедиата. Чтобы проверить эту гипотезу, каталитическое окисление было проведено в двух вариантах: в тщательно очищенном хлороформе, а также в хлороформе без дополнительной очистки с добавлением HCl (в виде раствора в диэтиловом эфире). И в том и в другом случае выход *транс*-1,2-дихлорциклооктана менялся не значительно. Исходя из этих результатов, мы сделали вывод, что источником хлора является не кислота HCl . Другими возможными источниками атомов Cl являются соединение **1** и сам хлороформ. Количество соединения **1** (2%), используемого в каталитических реакциях, недостаточно для получения наблюдаемого количества побочного продукта **2** (23.4% через 72ч, см. Таблицу 3). Поэтому мы можем с уверенностью заключить, что хлороформ (41 эквивалент по отношению к циклооктену) является основным источником атомов хлора. Для получения дополнительной информации о механизме активации хлороформа необходимы дополнительные исследования, но мы можем предположить, что хлороформ вступает в реакцию с ТВНР с образованием метанола и $^t\text{BuOCl}$ или эфира и хлорноватистой кислоты, которые, вероятно, являются источниками электрофильного хлора. Эти процессы могут катализироваться ванадием, а могут и нет. Насколько нам известно, образование этого побочного продукта в реакциях эпоксицирования ранее не упоминалось, хотя хлороформ довольно часто используется в качестве растворителя в каталитических реакциях эпоксицирования алкенов H_2O_2 или ТВНР.

Для мониторинга реакции с помощью ^1H ЯМР и ГХ был использован PPh_3 , чтобы погасить избыток ТВНР, который быстро превращает его в $^t\text{BuOH}$ с образованием $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$, что подтверждается контрольными экспериментами и анализом с помощью ^{31}P ЯМР. Предварительные каталитические эксперименты также проводились с использованием MnO_2 в каче-

стве реагента для гашения избытка ТВНР. В результате распределение продуктов не менялось, но в ГХ также были обнаружены значительные количества дополнительного продукта с большой молекулярной массой. Этот продукт в очень малых количествах был также обнаружен в экспериментах с гашением PPh_3 (см. рис. 107). Анализ ГХ-МС показал, что этот дополнительный продукт соответствует 3-трихлорметилциклооктену. Его образование происходит в результате формальной замены аллильного атома водорода на CCl_3 , что предполагает образование радикалов $CCl_3\cdot$. Это подтверждается образованием C_2Cl_6 с помощью ГХ. Образование большого количества радикалов $CCl_3\cdot$ при гашении ТВНР MnO_2 можно объяснить образованием радикалов $HO\cdot$ и/или $tBuO\cdot$ с последующим гомолитическим разрывом связи C-H в $CHCl_3$. Таким образом общая схема каталитической реакции представлена на рис. 108 [100].

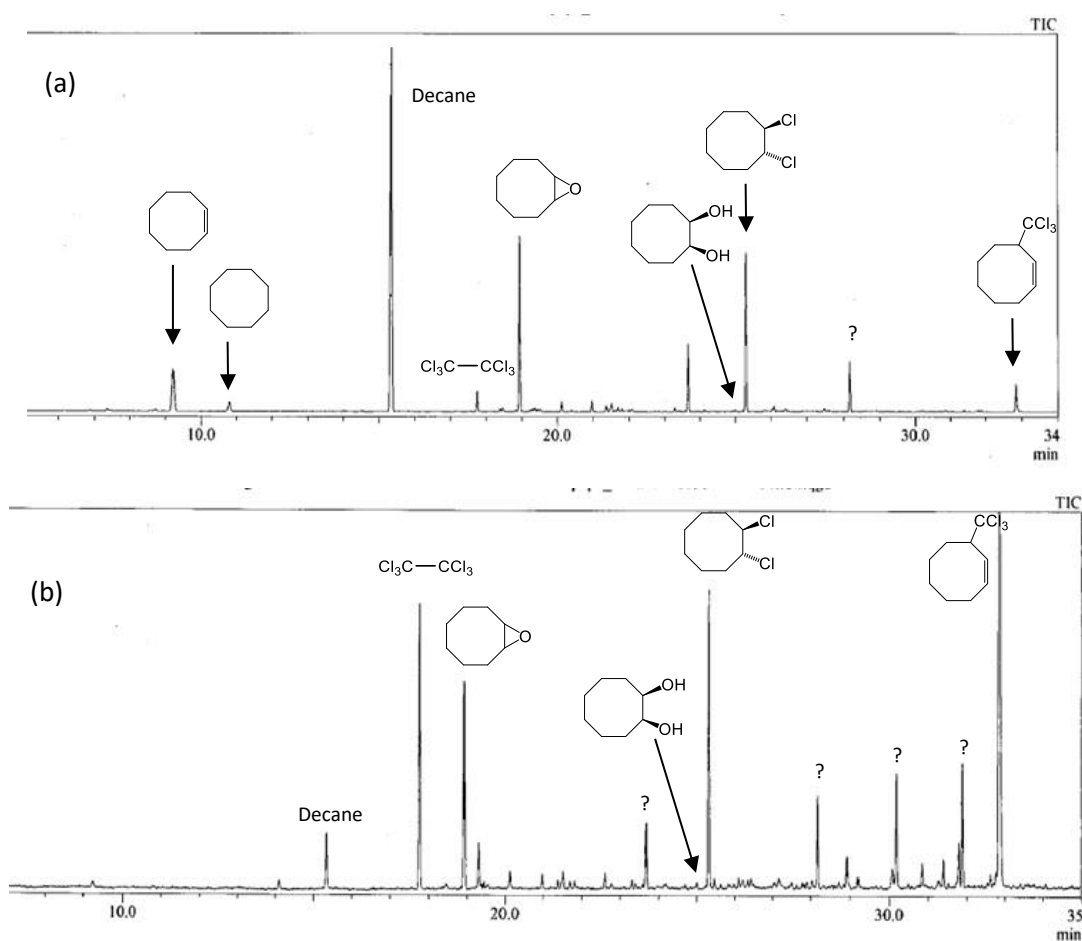


Рис. 107. ГХ-мониторинг смесей, полученных в результате эпексидирования циклооктена ТВНР, катализируемого комплексом **I** в $CHCl_3$ при $55^\circ C$ через 28 минут, с гашением ТВНР с помощью (а) PPh_3 ; (б) MnO_2 .

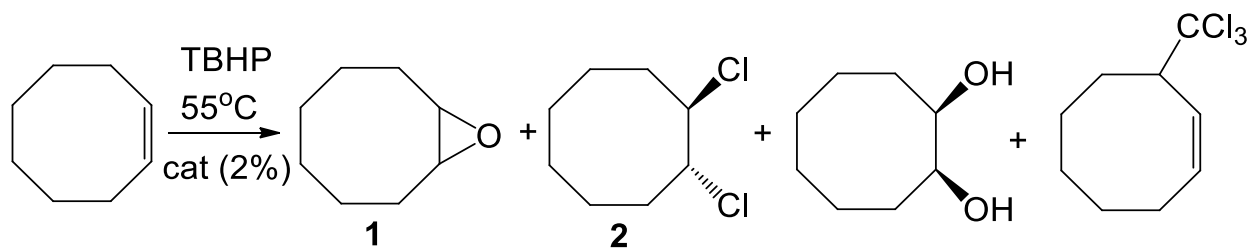


Рис. 108. Общая схема реакции окисления циклооктена, катализируемой комплексом I

При добавлении ТВНР к раствору комплекса I, цвет меняется с бледно-зеленого на фиолетовый. В спектре ЭПР, записанном через 10 минут после добавления ТВНР при 20°C, наблюдается наложение двух сигналов: сигнала, состоящего из 8 линий, отличающегося от спектра исходного комплекса I ($g = 1.990$, $A \sim 94$ G) и сигнала, состоящего из интенсивной одиночной линии при $g = 2.014$, см. рис. 109. Интенсивность сигнала, состоящего из восьми линий, медленно уменьшается до полного исчезновения сигнала, в то время как второй сигнал сохраняется через 40 минут и полностью исчезает только через два дня. При увеличении температуры с 20 до 55°C спектр ЭПР исходного комплекса не меняется, что говорит о его стабильности в этих условиях. При добавлении ТВНР происходит деградация комплекса, более быстрая чем при 20°C. Таким образом, мы предполагаем, что имеет место быстрая реакция между комплексом I и ТВНР с образованием промежуточного комплекса V(IV) (сигнал из 8 линий) и органического радикала (одиночный сигнал), которые затем разрушаются с разными скоростями. Промежуточное соединение V(IV), вероятно, является продуктом замещения H_2O на ТВНР, по аналогии с промежуточным соединением, предложенным в эпоксирировании, катализируемом комплексом молибдена $[MoO_2(SAP)(MeOH)]$ (SAP = салицилиденаминофенолят) [130]. Его разложение в отсутствие субстрата, по-видимому, приводит к образованию диамагнитного продукта V(V) путем гомолитического расщепления связи O-O с образованием радикала OH^\bullet (см. рис. 110). Гидроксильный радикал отрывает атом H от $CHCl_3$, что приводит к образованию долгоживущего радикала CCl_3^\bullet , который, по-видимому, отвечает за второй сигнал в спектре ЭПР. Как было сказано выше, образование 3-трихлорметилциклооктена, хотя и в довольно небольших количествах, также наблюдается в экспериментах, проводимых без гашения MnO_2 . Следует подчеркнуть, что реакции, приводящие к исчезновению сигналов V(IV) в спектрах ЭПР, являются быстрыми при 55°C, а в присутствии субстрата каталитическое окисление при этой температуре происходит при неизменной скорости в течение нескольких часов. Таким образом, каталитически активной формой, по-видимому, является продукт V(V), полученный окислением комплекса I [131]. Более высокая скорость каталитической реакции в самом начале может быть связана с каталитическим действием промежуточной формы V(IV).

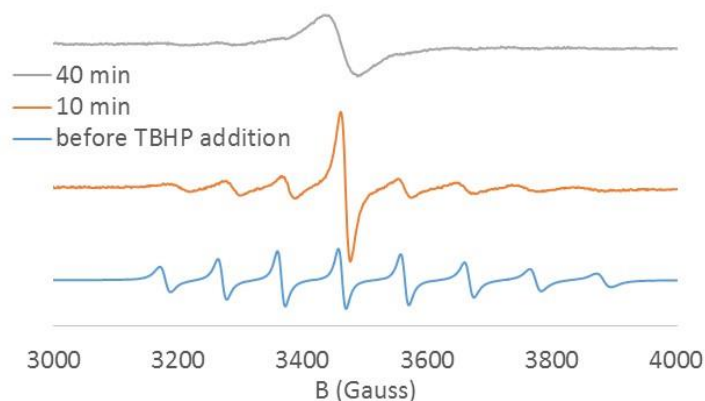


Рис. 109. Спектры ЭПР раствора комплекса **I** в CHCl_3 до и после добавления ТВНР при 20°C . Для спектров, записанных через 10 и 40 минут после добавления ТВНР, значения по оси x увеличены в 10 раз

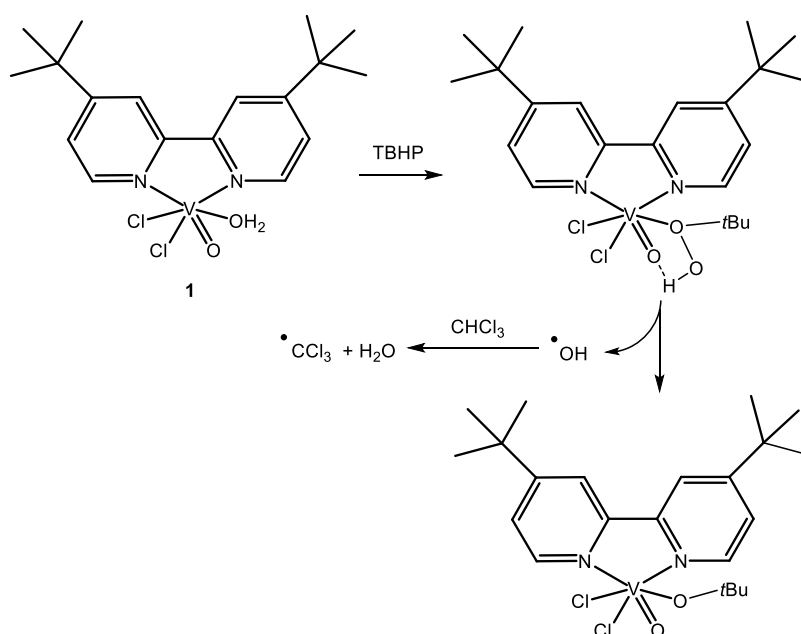


Рис. 110. Схема предположительного механизма образования радикалов

В качестве вывода по этому разделу можно сказать, что использование хлороформа с ТВНР в качестве окислителя приводит к образованию *транс*-1,2-дихлорциклооктана в качестве нежелательного побочного продукта 1,2-дихлорирования. В связи с этим можно дать следующую практическую рекомендацию: следует избегать использования хлороформа в качестве растворителя при изучении каталитического окисления органических субстратов с помощью ТВНР (и, вероятно, H_2O_2), по крайней мере, в случае оксованадиевых катализаторов [100].

3.8.2. Окисление алканов пероксидом водорода в присутствии комплексов **IV-VII**

Комплексы **IV-VII** были протестированы в качестве катализаторов в окислении алканов с помощью H_2O_2 в MeCN . Наибольшую активность показал комплекс $[\text{VO}(\text{bpy})\text{Cl}_2]_n$ (**IV**). Комплекс $[\text{VO}(\text{dpp-bian})\text{Cl}_2]$ (**IX**) также проявляет каталитическую активность в подобных

реакциях, но для получения сопоставимой с комплексами **IV-VII** активности необходимо использовать сокатализатор (РСА). В случае комплексов **IV-VII**, добавление РСА не увеличивает активность катализатора.

Сравнение хроматограмм продуктов окисления, полученных до и после восстановления PPh_3 (Метод Шульпина).

Продукты, полученные в результате окисления алканов, анализировались с помощью ГХ до и после обработки PPh_3 . Этот метод, основанный на сравнении хроматограмм реакционной смеси, полученной до и после добавления PPh_3 , был предложен проф. Г.Б. Шульпиным и получил название метода Шульпина [88–95]. Он позволяет оценить реальную концентрацию продуктов реакции (алкилгидропероксида, кетона и спирта), присутствующих в реакционном растворе (рис. 111). Добавление твердого PPh_3 к аликвоте, взятой из реакционной смеси, приводит к тому, реакция останавливается за счет взаимодействия избытка пероксида с PPh_3 , как упоминалось выше. В экспериментах без использования PPh_3 реакция останавливалась быстрым охлаждением реакционной смеси до комнатной температуры.

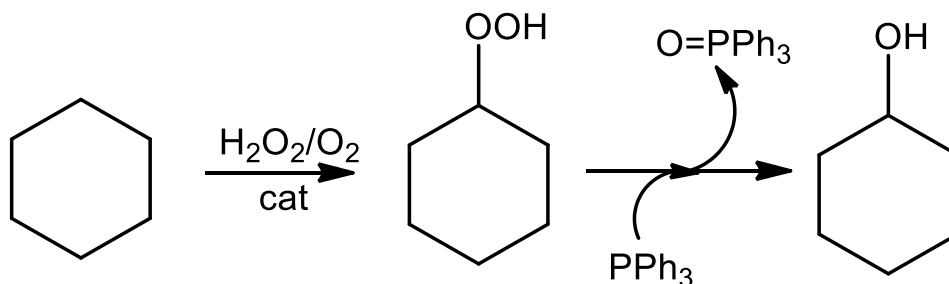


Рис. 111. Схема реакции окисления циклогексана пероксидом водорода с последующим добавлением PPh_3 , который взаимодействует с алкилгидропероксидом с образованием циклогексанола (метод Шульпина)

Образцы для анализа с PPh_3 и без него брались одновременно. Отнесение пиков было осуществлено путем сравнения с хроматограммами стандартов и методом ГХ-МС. Для комплексов **IV-VII** было показано образование алкилгидропероксида, что свидетельствует о том, что в реакции окисления алкана (RH) разрушается с образованием соответствующего алкильного радикала $\text{R}\cdot$, который быстро реагирует молекулярным кислородом с образованием радикала $\text{ROO}\cdot$, который затем восстанавливается до алкилгидропероксида ROOH .

Таким образом, после добавления избытка PPh_3 к реакционной смеси происходит, с одной стороны, гашение избытка пероксида водорода и полное затухание каталитической реакции, с другой стороны, количественное восстановление промежуточного алкилгидропероксида PPh_3 с образованием спирта. На графиках это проявляется как резкое увеличение концентрации образующегося спирта и уменьшение концентрации кетона, по сравнению с реакцией без добавления PPh_3 .

Было показано, что хлоридные комплексы **IV** и **V** проявляют более высокую каталитическую активность в окислении циклогексана в присутствии H_2O_2 в растворе ацетонитрила. Так, перемешивание при 20°C раствора комплекса **V** ($5 \cdot 10^{-4}$ М), циклогексана (0.46 М), H_2O_2 (водный раствор, 2 М) в течение 150 ч приводит к образованию 0.011 М циклогексанона и 0.041 М циклогексанола после восстановления раствора PPh_3 (метод Шульпина). Аналогичная реакция, катализируемая комплексом **IV** ($5 \cdot 10^{-4}$ М), дает 0.015 М циклогексанон и 0,12 М циклогексанол. При более высокой температуре (40°C) реакции протекают быстрее: через 6 ч выходы циклогексанона и циклогексанола составляют 0.01 М и 0.112 М, соответственно, в случае комплекса **V**. Комплекс **IV**, который показал наибольшую активность, дает 0.02 М и 0.16 М циклогексанона и циклогексанола, соответственно, после восстановления PPh_3 (рис. 112). Эта активность сравнима с найденной ранее для других комплексов ванадия в реакциях окисления алканов пероксидами. На рисунке 112 на нижнем правом графике для сравнения приведено образование циклогексанола и циклогексанона для системы $n\text{-Bu}_4\text{NVO}_3/\text{PCA}/\text{H}_2\text{O}_2$. Можно сделать вывод, что комплекс **IV** является более активным по сравнению с $n\text{-Bu}_4\text{NVO}_3$ даже в отсутствии сокатализатора PCA [97].

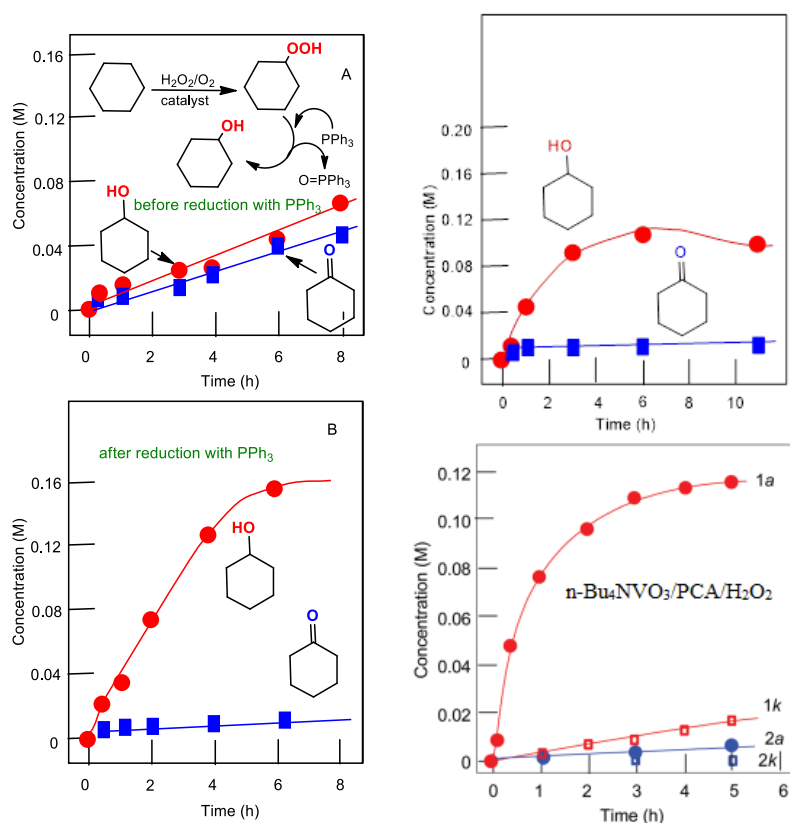


Рис. 112. Образование циклогексанола и циклогексанона при окислении циклогексана (0.46 М) H_2O_2 (2.0 М), катализируемом комплексами **IV** (слева) и **V** (справа сверху) ($5 \cdot 10^{-4}$ М) при 40°C : концентрации продуктов были измерены с помощью ГХ. Для сравнения на правом нижнем графике приведена кривая образования циклогексанола и циклогексанона для системы $n\text{-Bu}_4\text{NVO}_3/\text{PCA}/\text{H}_2\text{O}_2$ (красная линия) при 50°C

Бромидные комплексы **VI** и **VII** также катализируют окисление циклогексана H_2O_2 ; соответствующие кинетические кривые образования продукта представлены на рис. 113. На графике зависимость начальной скорости окисления в реакции, катализируемой комплексом **VI**, также, как и в случае комплекса **IV**, приближается к плато (см. аналогичную зависимость на рис. 114, график А) [97].

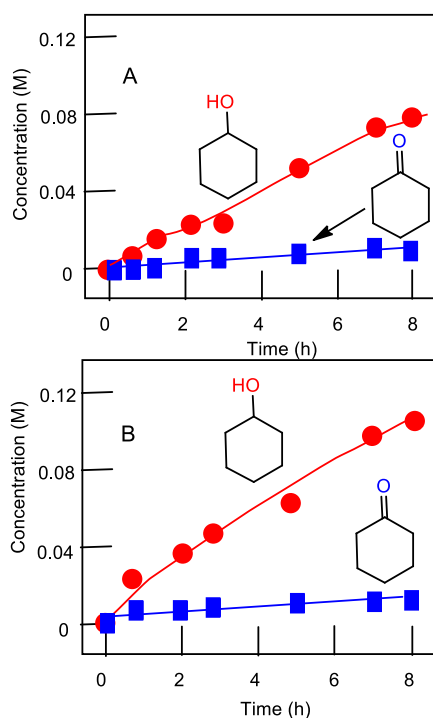


Рис. 113. Кинетические кривые для окисления циклогексана (0.46 M) в циклогексанол и циклогексанон с H_2O_2 (2.0 M), катализируемого комплексами **VI** (график А) или **VII** (график В; концентрация обоих катализаторов составляла $5 \cdot 10^{-4}$ M). Условия: 40°C , концентрации продуктов измеряли с помощью ГХ после восстановления реакционного образца PPh_3

Поскольку активность комплекса **IV** оказалась самой высокой, он был изучен более детально. Как было отмечено выше, восстановление реакционного раствора PPh_3 приводит к повышению концентрации циклогексанола и снижению концентрации циклогексанона (метод Шульпина). Эти изменения указывают на то, что в процессе окисления образуется алкилгидропероксид.

Зависимость начальной скорости окисления W_0 от начальной концентрации комплекса **IV** показана на рис. 114. Эта зависимость приближается к плато при концентрации циклогексана >0.46 M. (рис. 114, график А). Скорость при $[\text{циклогексан}] \approx 0.2$ M приблизительно равна половине максимальной скорости [97].

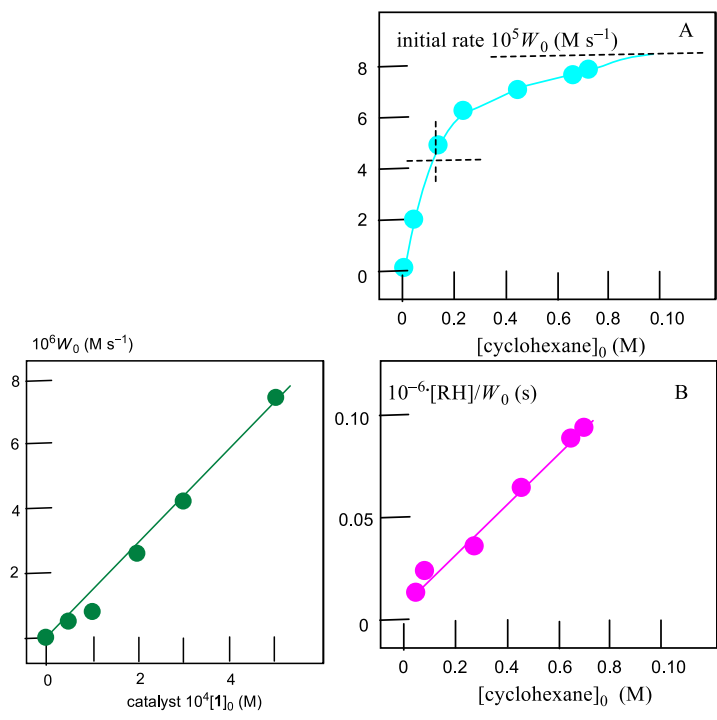


Рис. 114. Зависимость начальной скорости окисления W_0 от начальной концентрации катализатора **IV** (слева) и циклогексана (справа, график А) при окислении циклогексана (0.46 М) в циклогексанол и циклогексанон H_2O_2 (2.0 М), катализируемом комплексом **IV** при 40°C. График В: Линеаризация кривой, изображенной на графике А. Условия: **IV** ($5 \cdot 10^{-4}$ М), 40°C. Концентрации продуктов были измерены с помощью ГХ после восстановления реакционной смеси PPh_3

Конкурентное окисление циклогексана и ацетонитрила (растворителя) в присутствии комплекса **IV** показано на рисунке 114. Зависимость скорости окисления в случае катализатора **IV** (рис. 115) описывается уравнением Аррениуса с $E_a = 20 \pm 2$ ккал/моль), что хорошо согласуется с рассчитанным значением $\Delta H' = 19,6$ ккал/моль (см. ниже).

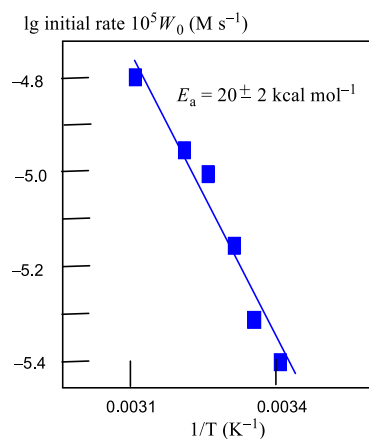


Рис. 115. График зависимости окисления циклогексана (0.46 М) H_2O_2 (2М), катализируемого комплексом **IV**, построенного в координатах уравнения Аррениуса

Экспериментальные данные (рис. 112) показывают, что комплексы **IV** и **V** имеют близкие каталитические активности (W_0 $1.1 \cdot 10^{-5}$ и $1.0 \cdot 10^{-5}$ $M \cdot s^{-1}$, соответственно). Активность комплексов **VI** и **VII** немного ниже (W_0 $2.8 \cdot 10^{-6}$ и $4.2 \cdot 10^{-6}$ $M \cdot s^{-1}$, соответственно).

Для изучения селективности реакций окисления, катализируемых комплексами **IV-VII**, были определены параметры селективности для реакций окисления *n*-гептана, метилциклогексана и *цис*-1,2-диметилциклогексана (табл. 4). Окисление *цис*-1,2-диметилциклогексана H_2O_2 , в присутствии комплекса **VI** приводит к образованию соответствующих изомерных третичных спиртов в соотношении *транс/цис* = 0.8. Для остальных алканов явное предпочтение образования конкретного изомера также не наблюдалось. Таким образом, низкая селективность, а также характер зависимости начальной скорости окисления циклогексана от его начальной концентрации (приближающейся к плато при $[циклогексан]_0 > 0.3$ М) указывают на то, что реакции окисления протекают с участием гидроксильных радикалов, и алкилгидропероксиды образуются в качестве основных промежуточных продуктов [97].

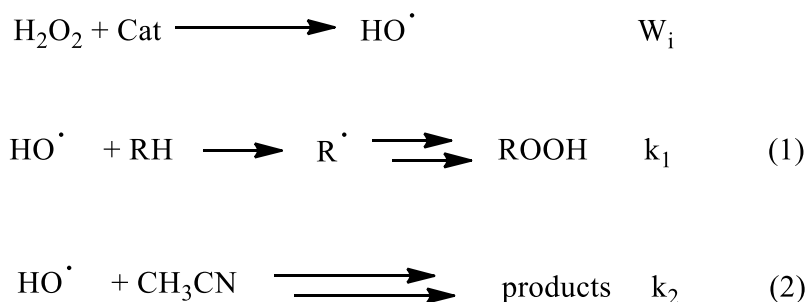
Т а б л и ц а 4

Параметры селективности для катализируемого окисления некоторых алканов H_2O_2

номер	система	C(1):C(2):C(3):C(4)	1°:2°:3°	<i>Цис</i> -1,2-DMCH
		<i>n</i> -гептан	MCH	<i>Транс/цис</i>
1	IV / H_2O_2	1.0:5.6:5.8:5.2	1.0:5.9:16.0	0.84
2	V / H_2O_2	1.0:5.6:5.6:5.2	1.0:5.3:17.5	0.7
3	VI / H_2O_2	1.0:5.7:6.2:5.6	1.0:5.0:12.6	0.8
4	VII / H_2O_2	1.0:5.9:6.2:5.9	1.0:5.4:12.9	0.9

*MCH – метилциклогексан, *цис*-1,2-DMCH – *цис*-1,2-диметилциклогексан

С учетом вышеизложенных фактов можно предложить следующую схему окисления с двумя конкурирующими маршрутами:



где W_i - скорость образования гидроксильных радикалов, образующихся в процессе каталитического разложения H_2O_2 ; лимитирующими стадиями являются взаимодействия радикалов HO с RH (k_1) и CH_3CN (k_2).

Предполагая, что концентрация гидроксильных радикалов является квазистационарной во время реакции, было получено выражение для начальной скорости образования ROOH:

$$(d[ROOH]/dt)_0 = W_i / (1 + k_2[CH_3CN]/k_1[RH]) \quad (3)$$

Чтобы проанализировать экспериментальные данные, показанные на рис. 114 (График А и В), уравнение (3) было преобразовано в уравнение (4):

$$[RH]/(d[ROOH]/dt)_0 = ((k_2/k_1)[CH_3CN] + [RH])(1/W_i) \quad (4)$$

Линеаризация зависимости начальной скорости реакции от начальной концентрации циклогексана (рис. 114, график А), показанная на рис. 114 (график В), приведена в координатах:

$$[RH]/(d[ROOH]/dt)_0 - [RH]$$

Анализ этой зависимости позволяет сделать следующие выводы: 1) экспериментальные данные на рис. 114 удовлетворяют предложенной схеме окисления; 2) из рис. 114 (график В) следует, что

$$(1/W_i)(k_2/k_1)[CH_3CN] = 0.014 \cdot 10^6 \text{ s}$$

и 3) тангенс угла наклона

$$(1/W_i) = 0.128 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}$$

Таким образом, $W_i = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ и $k_2[CH_3CN]/k_1 = 0.11 \text{ M}$. Найденное соотношение констант скорости хорошо согласуется с литературными данными, полученными для других систем, в которых происходит образование гидроксильных радикалов [97].

Механизм реакции

Для определения механизма окисления алканов H_2O_2 , катализируемого исследуемыми комплексами, были проведены расчеты методом DFT для мономерной формы комплекса **IV** в качестве катализатора. В соответствии с экспериментальными данными о кинетике и селективности, рассмотренными выше, механизм реакции является радикальным, включающим генерацию частиц HO^\bullet , которые затем вызывают гомолитический разрыв связи R–H с образованием радикалов H^\bullet и R^\bullet (рис. 116). Последние реагируют с молекулярным кислородом, образуя алкилпероксидные радикалы ROO^\bullet , которые при взаимодействии с H^\bullet дают алкилгидропероксид $ROOH$, экспериментально обнаруженный с помощью ГХ. Согласно кинетическим исследованиям, лимитирующей стадией является образование радикалов HO^\bullet .

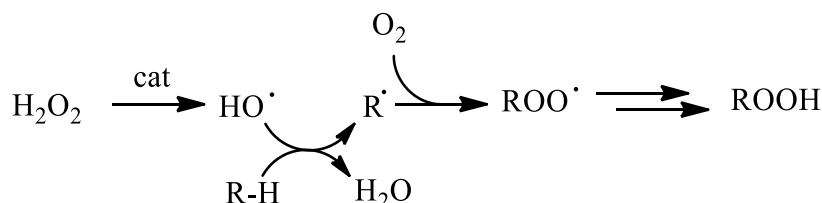


Рис. 116. Механизм окисления алканов с участием гидроксильных радикалов

Экспериментальные данные показывают, что полимерные комплексы не устойчивы в растворе ДМФА и превращаются в мооядерные производные с общей формулой $[VO(L_{NN})(DMF)X_2]$ ($L_{NN} = \text{bpy, phen}$; $X = \text{Cl, Br}$). Мы предполагаем, что аналогичная ситуа-

ция имеет место и в других сильнокоординирующих растворителях (CH_3CN и H_2O). В случае комплекса **IV** ожидается образование $[\text{VO}(\text{bpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2]$ (**IVa**) и $[\text{VO}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ (**IVb**). Действительно, расчеты показывают, что превращения **IV** в **IVa** или **IVb** являются экзергоническими. Выигрыш в энергии составляет 5.2 или 2.0 ккал/моль, соответственно. Были рассчитаны структуры четырех возможных геометрических изомеров **IVb** (рис. 117), и наиболее стабильным изомером является тот, в котором два хлоридных лиганда находятся в *транс*-положении (**IVb**).

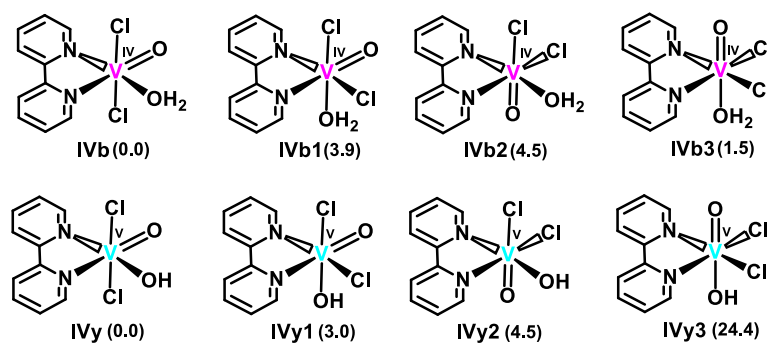


Рис. 117. Рассчитанные структуры различных геометрических изомеров комплексов $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ и $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{bpy})(\text{OH})\text{Cl}_2]$. (Свободные энергии Гиббса указаны в скобках в ккал/моль относительно наиболее стабильных изомеров **IVb** и **IVy**)

В присутствии пероксида водорода ацетонитрильные или аква-лиганды в **IV** могут быть замещены на H_2O_2 с образованием $[\text{VO}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O}_2)\text{Cl}_2]$ (**IVx**) (рис. 118). Такое замещение является эндергоническим (8.1–9.7 ккал/моль). Координация H_2O_2 к центру $\text{V}(\text{IV})$ активирует эту молекулу и способствует гомолизу связи $\text{O}-\text{O}$. Действительно, энергия разрыва гомолитической связи $\text{O}-\text{O}$ в **IVx**, приводящего к **IVy** и HO^\bullet , составляет -9.7 ккал/моль, что указывает на то, что этот процесс является экзергоническим. Между тем, расчеты показали, что активационный барьер для генерации HO^\bullet из **IVx** через TS1 составляет 11.8 ккал/моль. Общий активационный барьер образования HO^\bullet относительно наиболее стабильного комплекса **IVa** составляет 21.5 ккал/моль в пересчете на ΔG^\ddagger и 19.6 ккал/моль в пересчете на ΔH^\ddagger . Последнее значение хорошо согласуется с экспериментально полученной энергией активации для этой реакции, катализируемой комплексом **IV** (20 ± 2 ккал/моль, см. рис. 115 выше).

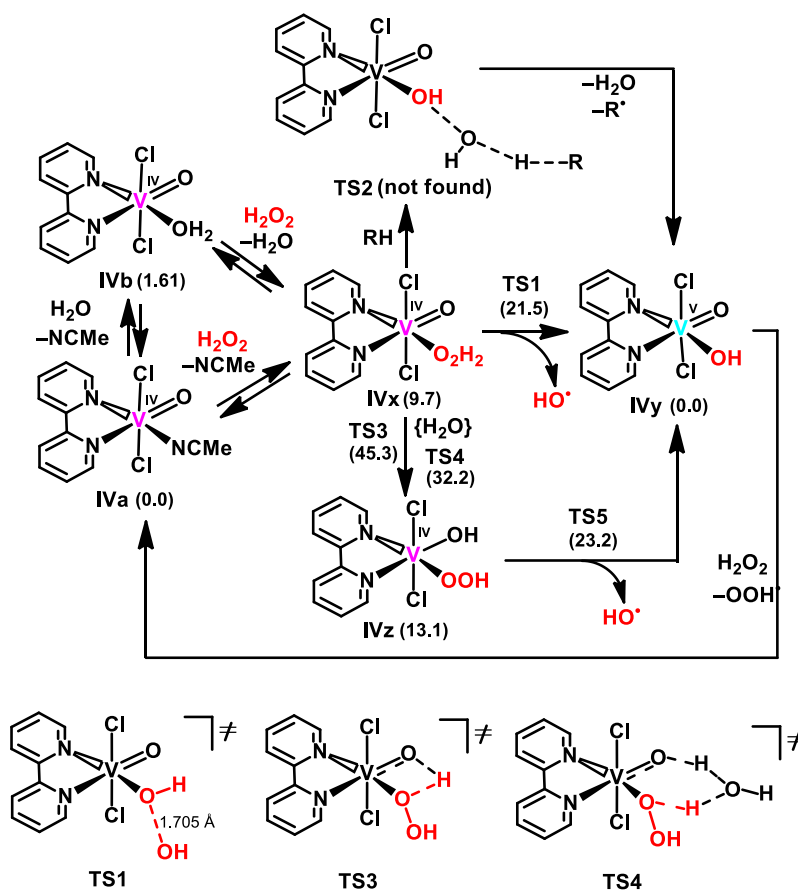


Рис. 118. Механизм образования гидроксильных радикалов из H_2O_2 , катализируемого комплексов **IV**

Образование алкильных радикалов R^\bullet может происходить и в одну стадию непосредственно из **IVx** через **TS2**. Это переходное состояние должно соответствовать одновременному разрыву $\text{O}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{N}$ связей и образованию связи $\text{O}-\text{H}$. Однако, рассчитать энергию состояния **TS2** нам не удалось.

Другой возможный путь генерации HO^\bullet включает перенос протона в **IVx** от координированного H_2O_2 к оксолиганду с образованием комплекса $[\text{V}(\text{OH})(\text{bpy})(\text{OOH})\text{Cl}_2]$ (**IVy**). Далее происходит гомолитический разрыв связи $\text{O}-\text{OH}$ в гидропероксолиганде, что приводит к образованию HO^\bullet и **IVy**. Были обнаружены два возможных переходных состояния с переносом протона: 4-членный циклический **TS3** и 6-членный циклический **TS4**, где молекула H_2O играет роль переносчика протона. Однако рассчитанная энергия активации для такого H -переноса слишком высока для обоих переходных состояний (45.3 и 32.2 ккал/моль, соответственно, относительно **IVa**). Из этих данных можно сделать вывод, что для комплекса **IV** более предпочтительным является механизм через переходное состояние **TS1** с более низким активационным барьером. Таким образом, кинетические данные, данные селективности, а также квантохимические расчеты свидетельствуют о том, что в данном случае реализуется стандартный механизм Фентона [97].

3.8.3. Окисление алканов пероксидом водорода в присутствии комплекса IX

Аналогично вышеописанным комплексам $[VO(L_{NN})X_2]$ (IV-VII), комплекс IX был также протестирован в реакциях окисления алканов в схожих условиях (окисление пероксидом водорода на воздухе в ацетонитриле). Изучалось окисление алканов в системах IX/H₂O₂ и IX/РСА/H₂O₂ в мягких условиях (40-50°C), где пиразин-2-карбоновая кислота (РСА) использовалась в качестве со-катализатора. Все кинетические измерения проводились для реакции окисления циклогексана. Было показано, что для комплекса IX добавление со-катализатора РСА приводит к существенному увеличению активности катализатора. Комплекс IX в сочетании с РСА проявляет высокую каталитическую активность, сопоставимую с найденной для комплексов $[VO(L_{NN})X_2]$ (IV-VII) и сравнимую с активностью системы H₂O₂/n-Bu₄NVO₃/РСА (рис. 119). На рисунке 119 также представлены кинетические кривые полученные для системы IX/H₂O₂ без добавления РСА, видно, что активность при этом уменьшается более чем в два раза [98].

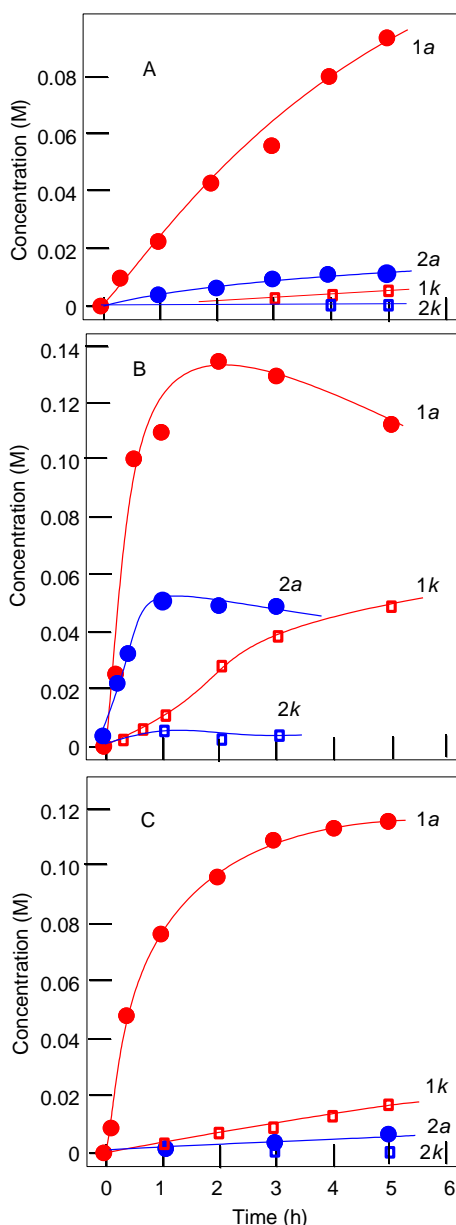


Рис. 119. Окисление циклогексана в присутствии **IX** с добавлением PCA (красная линия) и без добавления PCA (синяя линия). Образование циклогексанола под индексом *a*, циклогексанона – индекс *k*, все измерения проведены после гашения избытка H_2O_2 PPh_3 . График А: $[\text{IX}]_0 = 1.0 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{PCA}]_0 = 0.0004$ М, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2.0$ М, $[\text{циклогексан}]_0 = 0.46$ М, 50°C ; График В: $[\text{IX}]_0 = 5.0 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{PCA}]_0 = 2.0 \cdot 10^{-3}$ М, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2.0$ М, $[\text{циклогексан}]_0 = 0.46$ М, 50°C ; График С: система $\text{H}_2\text{O}_2/\text{n-Bu}_4\text{NVO}_3/\text{PCA}$ в условиях, схожих приведенным на графике А

Конкуренция RH и MeCN за гидроксильный радикал.

Зависимость W_0 от начальной концентрации циклогексана показана на рис. 120 (график А). Можно видеть, что скорость W_0 приближается к плато при относительно высоких концентрациях циклогексана. Зависимость отражает конкуренцию между циклогексаном и ацетонитрилом в отношении гидроксильного радикала, которая была также обнаружена для комплексов **IV-VII**, поэтому для обработки данных, приведенных на рис. 120, была использована ранее предложенная схема.

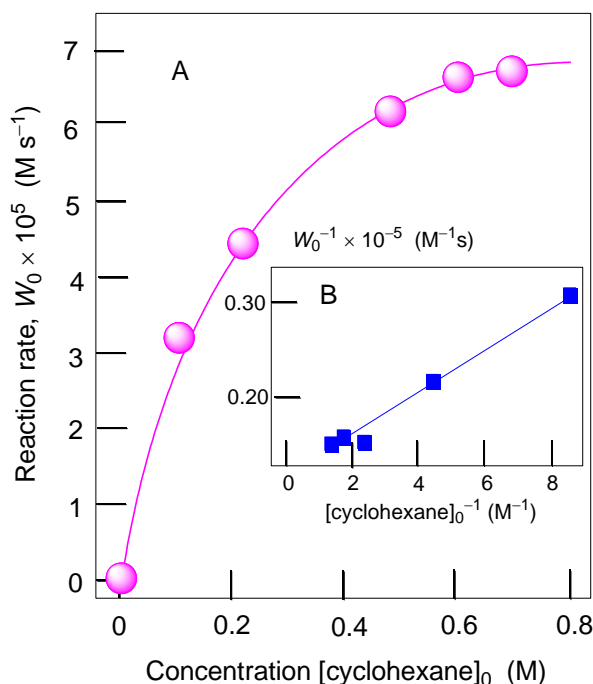


Рис. 120. Зависимость начальной скорости окисления W_0 от начальной концентрации циклогексана (график А): $[IX]_0=5.0 \cdot 10^{-4}$ М, $[PCA]_0=2.0 \cdot 10^{-3}$ М, $[H_2O_2]_0=2.0$ М, $[циклогексан]_0=0.46$ М, $50^\circ C$. Концентрации продуктов были измерены после восстановления PPh_3 . График В: Линеаризация кривой, изображенной на графике А

Таким образом, при анализе экспериментальных данных, была получена линейная зависимость W_0^{-1} от $[CyH]_0^{-1}$ (рис. 120, График В). Принимая $[MeCN] \approx 18$ М, было получено отношение $k_2/k_1 \approx 8.3 \cdot 10^{-3}$. Значение этого параметра согласуется с предположением об участии гидроксильных радикалов [98].

Параметры селективности. Были также определены параметры селективности для реакций окисления алканов в системах IX/H_2O_2 и $IX/PCA/H_2O_2$. В случае окисления *n*-гептана соотношение между изомерами C(1):C(2):C(3):C(4) $\approx 1.0: 5.6: 5.8: 5.5$. (таблица 5). Для сравнения в этой же таблице приведены параметры селективности для других систем. Например, система на основе реагента Фентона или система с $n-Bu_4NVO_3/PCA$ также характеризуются низкой селективностью. Напротив, реакции окисления в системах $H_2O_2/[(L)Mn^{IV}(\mu-O)_3Mn^{IV}(L)]^{2+}/CH_3COOH$ ($L = 1,4,7$ -триметил-1,4,7-триазадициклононан) и $H_2O_2/[Mn_2(R-L^{Me2R})_2(\mu-O)_2]^{3+}/$ шавелевая кислота ($R-L^{Me2R} = (R)$ -1-(2-гидроксипропил)-4,7-диметил-1,4,7-триазадициклононан) [132, 133], протекает более селективно по отношению к метилциклогексану (МСН) и диметилциклогексану (ДМСН).

Таким образом, из таблицы 5 следует, что окисление в системе $IX/H_2O_2/PCA$ демонстрирует очень низкую селективность в случае *n*-гептана и метилциклогексана, а реакция с изомерами 1,2-диметилциклогексана не является стереоселективной. Эти данные свидетельствуют о том, что окисление алканов в системе $IX/H_2O_2/PCA$ происходит с участием гидроксильных радикалов.

Параметры селективности каталитических систем окисления некоторых алканов H₂O₂, полученных в данной работе. Для сравнения приведены параметры селективности для других систем

№	система	C(1):C(2):C(3):C(4)	1°:2°:3°	Транс/цис	
		<i>n</i> -гептан	МСН	Цис-1,2-DMСН	Транс-1,2-DMСН
1	IV/H ₂ O ₂	1.0:5.6:5.8:5.2	1.0:5.9:16.0	0.84	
2	V/H ₂ O ₂	1.0:5.6:5.6:5.2	1.0:5.3:17.5	0.7	
3	VI/H ₂ O ₂	1.0:5.7:6.2:5.6	1.0:5.0:12.6	0.8	
4	VII/H ₂ O ₂	1.0:5.9:6.2:5.9	1.0:5.4:12.9	0.9	
5	IX/H ₂ O ₂	1.0:5.6:5.8:5.5	1.0:5.1:10.8	0.9	
6	IX/PCA/H ₂ O ₂	1.0: 6.25:6.75:6.25	1.0;5.0:12.6	0.8	
7	(<i>n</i> -Bu ₄ N)[VO ₃]/PCA/H ₂ O ₂	1:9:7:7	1:6:18	0.75	0.80
8	FeSO ₄ /H ₂ O ₂	1:5:5:4.5	1:3:6	1.3	1.2
9	[Cp ₂ Fe]/PCA/H ₂ O ₂	1:7:7:6	1:10:33	0.80	0.80
10	[Mn ₂ L ₂ O ₃] ²⁺ /MeCO ₂ H/H ₂ O ₂	1:42:37:34	1:26:200	0.34	4.1
11	[Mn ₂ L ₂ O ₃] ²⁺ /oxalic acid/Oxone	1:30:28:30	1:12:150	0.5	0.2

*МСН – метилциклогексан, DMСН – 1,2-диметилциклогексан

Возможный механизм образования гидроксильных радикалов. Экспериментальные данные не противоречат тому, что реакция может протекать по механизму Фентона. Однако, принимая во внимание окислительно-восстановительную природу лиганда dpp-bian и его способность к образованию радикальных частиц, можно предположить, что механизм образования радикалов HO[•] отличается от фентоновоского. Мы предполагаем, что конкурирующим маршрутом в данном случае может быть механизм, в котором редокс-активный лиганд, а не металлоцентр, играет ключевую роль в образовании радикалов HO[•] из H₂O₂ и, следовательно, в окислении алканов. Ранее сообщалось о механизмах (основанных на DFT-расчетах) генерации HO[•] без непосредственного участия металлического центра для каталитических систем на основе комплексов непереходных металлов [134–136]. В этом случае активация пероксида водорода и гомолический разрыв связи O-O за счет его координации к металлоцентру не требует изменения степени окисления металла [98].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были получены новые комплексные соединения оксованадия с лигандами класса дииминов и изучены их физико-химические свойства. Впервые были получены и охарактеризованы моноядерные комплексы оксованадия с хиральными производными дегидрофенантролина и диазофлуорена и редокс-активным аценафтен-1,2-дииминном, а также биядерный гетерометаллический комплекс, содержащий фрагменты нитрозорутения и оксованадия. Полученные в работе комплексы оксованадия проявляют высокую каталитическую активность в реакциях окисления алканов, что может использоваться в дальнейшем для создания новых эффективных каталитических систем окисления органических субстратов. Кроме того, было показано, что полученные комплексы могут быть использованы как удобные стартовые соединения для построения би- и полиядерных соединений, что открывает возможность для получения новых материалов на их основе с полезными свойствами (магнитными, электрохимическими и каталитическими). Все это показывает перспективу дальнейшего развития данной области исследования.

5. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получены и детально охарактеризованы новые комплексные соединения оксованадия с лигандами класса дииминов. Впервые синтезированы комплексы оксованадия с хиральными дииминовыми лигандами, производными дегидрофенантролина и диазофлуорена. Строение ключевых соединений установлено с помощью рентгеноструктурного анализа. Показано, что комплексы с 2,2'-бипиридилем и 1,10-фенантролином имеют полимерно-цепочечную структуру за счет контактов $V=O \dots V=O$, остальные соединения имеют молекулярное строение с октаэдрическим или квадратно-пирамидальным окружением вокруг атома ванадия. С помощью ЭПР-спектроскопии и магнетохимических измерений доказана парамагнитная природа большинства моноядерных соединений и отсутствие значительных обменных магнитных взаимодействий.
2. Синтезирован парамагнитный квадратно-пирамидальный комплекс оксованадия(IV) с редокс-активным аценафтен-1,2-диимином (dpp-bian). Методом циклической вольтамперометрии установлено, что комплекс претерпевает последовательное двухэлектронное восстановление, центрированное на лиганде. Полученное соединение является первым примером структурно-охарактеризованного комплекса оксованадия с лигандом класса аценафтен-1,2-диимина.
3. На примере комплекса $[VO(dbpy)(H_2O)Cl_2]$ показано, что синтезированные моноядерные комплексы могут быть использованы как исходные соединения для получения биядерных комплексов. Впервые получен гетерометаллический биядерный комплекс $[Ru^{II}(NO)(NO_2)_3(CH_3COO)(O)V^VO(dbpy)]$, содержащий оксованадиевый и нитрозорутениевый фрагменты, а также биядерный комплекс $[VO(dbpy)Cl(ca)Cl(dbpy)VO]$, в котором два оксованадиевых фрагмента связаны через мостиковый хлоранилат-ион.
4. С помощью циклической вольтамперометрии с использованием пастового электрода для комплекса $[VO(dbpy)Cl(ca)Cl(dbpy)VO]$ найден квазиобратимый процесс переноса электрона. Обнаружен антиферромагнитный обмен между парамагнитными центрами V(IV) в димерной структуре.
5. Установлено, что при облучении твердого образца комплекса $[Ru^{II}(NO)(NO_2)_3(CH_3COO)(O)V^VO(dbpy)]$ светом в диапазоне 365-405 нм при 10К происходит изомеризация основного состояния Ru-NO в метастабильное Ru-ON, стабильное до 140К, и образование свободного NO, которое не наблюдалось для исходного нитрозокомплекса рутения.
6. Найдено, что комплексы $[VO(L_{NN})X_2]$ ($L_{NN} = bpy, phen$; $X = Cl, Br$) проявляют высокую каталитическую активность в реакциях окисления алканов пероксидом водорода с образованием соответствующих спиртов и кетонов в мягких условиях. Показано, что во

всех случаях окисление происходит с участием гидроксильных радикалов и образованием промежуточного продукта алкилгидропероксида. На основании экспериментальных и теоретических данных установлено, что реакции протекают по радикальному механизму Фентона.

7. Показано, что комплекс $[\text{VO}(\text{dbbpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ проявляет умеренную каталитическую активность в реакции окисления циклооктена *трет*-бутилгидропероксидом в хлороформе в мягких условиях с образованием соответствующего эпоксида в качестве основного продукта. Установлено, что побочным продуктом реакции является *транс*-1,2-дихлорциклооктан. Экспериментально доказано, что источником хлора для образования этого продукта является хлороформ, который при взаимодействии с гидропероксидом дает радикал CCl_3^\bullet , детектируемый с помощью ЭПР-спектроскопии.

6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thompson K.H., McNeill J.H., Orvig C. Vanadium Compounds as Insulin Mimics // *Chem. Rev.* – 1999. – V. 99. – N. 9. – P. 2561–2572.
2. Crans D.C., Trujillo A.M., Pharaayn P.S., Cohen M.D. How environment affects drug activity: Localization, compartmentalization and reactions of a vanadium insulin-enhancing compound, dipicolinatooxovanadium(V) // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – V. 255. – N. 19–20. – P. 2178–2192.
3. Wischang D., Brücher O., Hartung J. Bromoperoxidases and functional enzyme mimics as catalysts for oxidative bromination-A sustainable synthetic approach // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – V. 255. – N. 19–20. – P. 2204–2217.
4. Butler A., Carter-Franklin J.N. The role of vanadium bromoperoxidase in the biosynthesis of halogenated marine natural products // *Nat. Prod. Rep.* – 2004. – V. 21. – N. 1. – P. 180–188.
5. Butler A. Mechanistic considerations of the vanadium haloperoxidases // *Coord. Chem. Rev.* – 1999. – V. 187. – N. 1. – P. 17–35.
6. Hales B.J., Case E.E., Morningstar J.E., Dzeda M.F., Mauterer L.A. Isolation of a new vanadium-containing nitrogenase from *Azotobacter vinelandii* // *Biochemistry.* – 1986. – V. 25. – N. 23. – P. 7251–7255.
7. Robson R.L., Eady R.R., Richardson T.H., Miller R.W., Hawkins M., Postgate J.R. The alternative nitrogenase of *Azotobacter chroococcum* is a vanadium enzyme // *Nature.* – 1986. – V. 322. – N. 6077. – P. 388–390.
8. Chang C.J., Labinger J.A., Gray H.B. Aerobic Epoxidation of Olefins Catalyzed by Electronegative Vanadyl Salen Complexes // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36. – N. 25. – P. 5927–5930.
9. Smith K.I., Borer L.L., Olmstead M.M. Vanadium(IV) and Vanadium(V) Complexes of Salicyladimine Ligands // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – N. 23. – P. 7410–7415.
10. Hirao T., Mori M., Ohshiro Y. VO(OR)Cl₂-induced oxidative aromatization of alpha, beta - unsaturated cyclohexenones // *J. Org. Chem.* – 1990. – V. 55. – N. 1. – P. 358–360.
11. Rocek J., Aylward D.E. One-electron vs. two-electron oxidations. Vanadium(V) oxidation of cyclobutanols // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – V. 97. – N. 19. – P. 5452–5456.
12. Hanson S.K., Baker R.T., Gordon J.C., Scott B.L., Silks L.A. “Pete”, Thorn D.L. Mechanism of Alcohol Oxidation by Dipicolinate Vanadium(V): Unexpected Role of Pyridine // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – N. 50. – P. 17804–17816.
13. Hanson S.K., Wu R., Silks L.A. “Pete.” C-C or C-O Bond Cleavage in a Phenolic Lignin Model Compound: Selectivity Depends on Vanadium Catalyst // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – N. 14. – P. 3410–3413.
14. Zhang G., Scott B.L., Wu R., Silks L.A. “Pete”, Hanson S.K. Aerobic Oxidation Reactions

- Catalyzed by Vanadium Complexes of Bis(Phenolate) Ligands // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – N. 13. – P. 7354–7361.
15. Barhate N.B., Chen C.-T. Catalytic Asymmetric Oxidative Couplings of 2-Naphthols by Tridentate *N*-Ketopinidene-Based Vanadyl Dicarboxylates // *Org. Lett.* – 2002. – V. 4. – N. 15. – P. 2529–2532.
16. Kaim W., Schwederski B. Non-innocent ligands in bioinorganic chemistry—An overview // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – V. 254. – N. 13–14. – P. 1580–1588.
17. Tezgerevska T., Alley K.G., Boskovic C. Valence tautomerism in metal complexes: Stimulated and reversible intramolecular electron transfer between metal centers and organic ligands // *Coord. Chem. Rev.* – 2014. – V. 268. – P. 23–40.
18. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A., Fukin G.K. Four-Step Reduction of dpp-bian with Sodium Metal: Crystal Structures of the Sodium Salts of the Mono-, Di-, Tri- and Tetraanions of dpp-bian // *Angew. Chemie.* – 2003. – V. 115. – N. 28. – P. 3416–3420.
19. Fedushkin I.L., Maslova O.V., Morozov A.G., Dechert S., Demeshko S., Meyer F. Genuine Redox Isomerism in a Rare-Earth-Metal Complex // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – N. 42. – P. 10584–10587.
20. Bendix J., Clark K.M. Delocalization and Valence Tautomerism in Vanadium Tris(iminosemiquinone) Complexes // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – N. 8. – P. 2748–2752.
21. Fedushkin I.L., Maslova O.V., Baranov E.V., Shavyrin A.S. Redox Isomerism in the Lanthanide Complex [(dpp-Bian)Yb(DME)(μ -Br)₂] (dpp-Bian = 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene) // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – N. 6. – P. 2355–2357.
22. Clark K.M., Bendix J., Heyduk A.F., Ziller J.W. Synthesis and Characterization of a Neutral Titanium Tris(iminosemiquinone) Complex Featuring Redox-Active Ligands // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – N. 14. – P. 7457–7459.
23. Fedushkin I.L., Yambulatov D.S., Skatova A.A., Baranov E.V., Demeshko S., Bogomyakov A.S., Ovcharenko V.I., Zueva E.M. Ytterbium and Europium Complexes of Redox-Active Ligands: Searching for Redox Isomerism // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – N. 16. – P. 9825–9833.
24. Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Baranov E.V. Lanthanum Complexes with a Diimine Ligand in Three Different Redox States // *Inorg. Chem.* – 2018. – V. 57. – N. 8. – P. 4301–4309.
25. Clark K.M. Synthesis and Reactivity of Low-Coordinate Titanium Synthons Supported by a Reduced Redox-Active Ligand // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – N. 13. – P. 6443–6448.
26. Xu S.-Y., Chen X.-M., Huang L.-C., Li F., Gao W. Vanadium chlorides supported by BIAN (BIAN = bis(arylimo)-acenaphthene) ligands: Synthesis, characterization, and catalysis on ethylene polymerization // *Polyhedron.* – 2019. – V. 164. – P. 146–151.
27. Nunes C.D., Vaz P.D., Félix V., Veiros L.F., Moniz T., Rangel M., Realista S., Mourato A.C.,

- Calhorda M.J. Vanadyl cationic complexes as catalysts in olefin oxidation // *Dalt. Trans.* – 2015. – V. 44. – N. 11. – P. 5125–5138.
28. Lu J., Chu D.Q., Yu J.H., Zhang X., Bi M.H., Xu J.Q., Yu X.Y., Yang Q.F. In situ ligands syntheses involving malic acid in hydrothermal condition // *Inorganica Chim. Acta.* – 2006. – V. 359. – N. 8. – P. 2495–2500.
29. Bowman A.C., Sproules S., Wieghardt K. Electronic Structures of the $[V(\text{bpy})_3]^z$ ($z = 3+, 2+, 0, 1-$) Electron Transfer Series // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – N. 6. – P. 3707–3717.
30. Hass D. Die Reaktion von Arsensäuretrimethylester mit Triäthylamin - eine neue Darstellungsmethode für Arsensäurepentamethylester // *Zeitschrift für Chemie.* – 2010. – V. 7. – N. 11. – P. 432–433.
31. Wang M., Weyhermüller T., England J., Wieghardt K. Molecular and Electronic Structures of Six-Coordinate “Low-Valent” $[M(\text{Mebpy})_3]^0$ ($M = \text{Ti, V, Cr, Mo}$) and $[M(\text{tpy})_2]^0$ ($M = \text{Ti, V, Cr}$), and Seven-Coordinate $[\text{MoF}(\text{Mebpy})_3](\text{PF}_6)$ and $[\text{MX}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)$ ($M = \text{Mo, X} = \text{Cl}$ and $M = \text{W, X} = \text{F}$) // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – N. 21. – P. 12763–12776.
32. Wang M., Weyhermüller T., Wieghardt K. Determining the Electronic Structure of a Series of $[(\text{phen})_3M]^0$ ($M = \text{Ti, V, Mo}$) and $[(\text{pdi})_2M]^{n+}$ ($M = \text{Cr, Mo}$) Complexes: Coordination of Neutral Ligands vs. π -Radical Anions // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2015. – V. 2015. – N. 20. – P. 3246–3254.
33. Manos M.J., Tasiopoulos A.J., Raptopoulou C., Terzis A., Derek Woollins J., Slawin A.M.Z., Keramidis A.D., Kabanos T.A. Unexpected reduction of vanadium(IV) to vanadium(III) in the presence of the chelate ligands 2,2'-bipyridine (bpy) and 1,8-hydroxyquinoline (Hquin) // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 2001. – N. 10. – P. 1556–1558.
34. Tidmarsh I.S., Batchelor L.J., Scales E., Laye R.H., Sorace L., Caneschi A., Schnack J., McInnes E.J.L. Tri-, tetra- and octa-metallic vanadium(III) clusters from new, simple starting materials: Interplay of exchange and anisotropy effects // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 2009. – N. 43. – P. 9402–9409.
35. Laye R.H., McInnes E.J.L. Solvothermal Synthesis of Paramagnetic Molecular Clusters // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – V. 2004. – N. 14. – P. 2811–2818.
36. Dobson J.C., Taube H. Coordination chemistry and redox properties of polypyridyl complexes of vanadium(II) // *Inorg. Chem.* – 1989. – V. 28. – N. 7. – P. 1310–1315.
37. Triantafillou G.D., Tolis E.I., Terzis A., Deligiannakis Y., Raptopoulou C.P., Sigalas M.P., Kabanos T.A. Monomeric Oxovanadium(IV) Compounds of the General Formula $\text{cis} - [V^{IV}(\text{O})(\text{X})(\text{L}_{\text{NN}})_2]^{+/0}$ $\{\text{X} = \text{OH}^-, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ and $\text{L}_{\text{NN}} = 2,2'$ -Bipyridine (Bipy) or $4,4'$ -Disubstituted Bipy} // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – N. 1. – P. 79–91.
38. Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A., Efimov N.N., Ugolkova E.A., Korlyukov A.A., Nikitin O.M., Magdesieva T.V., Minin V.V., Sidorov A.A., Miller J.S., Eremenko I.L. Synthesis,

crystal structure and spin exchange coupling in polynuclear carboxylates with $\{\text{Li}_2(\text{VO})_2\}$ metal core // *Polyhedron*. – 2017. – V. 137. – P. 246–255.

39. Tolis E.J., Manos M.J., Tasiopoulos A.J., Raptopoulou C.P., Terzis A., Sigalas M.P., Deligiannakis Y., Kabanos T.A. Monomeric Compounds Containing the $\text{cis-}[\text{V}(=\text{O})(\text{OH})]^+$ Core // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2002. – V. 41. – N. 15. – P. 2797–2801.

40. Waidmann C.R., Zhou X., Tsai E.A., Kaminsky W., Hrovat D.A., Borden W.T., Mayer J.M. Slow Hydrogen Atom Transfer Reactions of Oxo- and Hydroxo-Vanadium Compounds: The Importance of Intrinsic Barriers // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – N. 13. – P. 4729–4743.

41. Sasmal P.K., Saha S., Majumdar R., Dighe R.R., Chakravarty A.R. Oxovanadium(IV)-based near-IR PDT agents: Design to biological evaluation // *Chem. Commun.* – 2009. – N. 13. – P. 1703–1705.

42. Sasmal P.K., Saha S., Majumdar R., De S., Dighe R.R., Chakravarty A.R. Oxovanadium(IV) complexes of phenanthroline bases: The dipyridophenazine complex as a near-IR photocytotoxic agent // *Dalt. Trans.* – 2010. – V. 39. – N. 8. – P. 2147–2158.

43. Dong Y., Narla R.K., Sudbeck E., Uckun F.M. Synthesis, X-ray structure, and anti-leukemic activity of oxovanadium(IV) complexes // *J. Inorg. Biochem.* – 2000. – V. 78. – N. 4. – P. 321–330.

44. Waidmann C.R., DiPasquale A.G., Mayer J.M. Synthesis and Reactivity of Oxo-Peroxo-Vanadium(V) Bipyridine Compounds // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – N. 5. – P. 2383–2391.

45. Su C.-C., Huang G.-S., Liu S.-J., Wang S.-L., Liao F.-L. Molecular Structure of Bis(2,2'-bipyridine)dioxovanadium(V) Trifluoromethanesulfonate // *J. Chinese Chem. Soc.* – 1998. – V. 45. – N. 1. – P. 67–70.

46. Qi Y., Yang Y., Cao M., Hu C., Wang E., Hu N., Jia H. The synthesis and crystal structure of vanadium complexes: $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_2(\text{phen})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $[2,2'-(\text{bipy})_2\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2](\text{H}_2\text{BO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *J. Mol. Struct.* – 2003. – V. 648. – N. 3. – P. 191–201.

47. Brand S.G., Edelstein N., Hawkins C.J., Shalimoff G., Snow M.R., Tiekink E.R.T. An oxo-bridged binuclear vanadium(III) 2,2'-bipyridine complex and its vanadium(IV) and vanadium(V) oxidation products // *Inorg. Chem.* – 1990. – V. 29. – N. 3. – P. 434–438.

48. Aldous D.W., Stephens N.F., Lightfoot P. The role of temperature in the solvothermal synthesis of hybrid vanadium oxyfluorides // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 2007. – N. 37. – P. 4207–4213.

49. Passadis S.S., Tsiafoulis C., Drouza C., Tshipis A.C., Miras H.N., Keramidas A.D., Kabanos T.A. Synthesis, Bonding, and Reactivity of Vanadium(IV) Oxido-Fluorido Compounds with Neutral Chelate Ligands of the General Formula $\text{cis-}[\text{V}^{\text{IV}}(=\text{O})(\text{F})(\text{L}_{\text{N-N}})_2]^+$ // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – N. 4. – P. 1364–1366.

50. Cao Y., Liu H., Yuan Z., Wei G. Two New Oxovanadium(IV) Compounds Containing Amino Acid Schiff Base and 1,10-Bathophenanthroline Ligands: Syntheses, Crystal Structures, and In

- Vitro Evaluation of the Anticancer Activities // *Aust. J. Chem.* – 2017. – V. 70. – N. 5. – P. 608.
51. Banerjee S., Dixit A., Karande A.A., Chakravarty A.R. Endoplasmic reticulum targeting tumour selective photocytotoxic oxovanadium(IV) complexes having vitamin-B6 and acridinyl moieties // *Dalt. Trans.* – 2016. – V. 45. – N. 2. – P. 783–796.
52. Pranczk J., Wyrzykowski D., Jacewicz D., Sikorski A., Tesmar A., Chmurzyński L. Structural, physico-chemical and antioxidant characteristics of 2,2'-bipyridyl(iminodiacetato)oxidovanadium(IV) dihydrate // *Polyhedron.* – 2015. – V. 100. – P. 74–81.
53. Davis M.F., Levason W., Paterson J., Reid G., Webster M. Complexes of Vanadium(V) Oxide Trifluoride with Nitrogen and Oxygen Donor Ligands: Coordination Chemistry and Some Fluorination Reactions // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – V. 2008. – N. 5. – P. 802–811.
54. Davis M.F., Jura M., Leung A., Levason W., Littlefield B., Reid G., Webster M. Synthesis, chemistry and structures of complexes of the dioxovanadium(V) halides VO₂F and VO₂Cl // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 2008. – N. 44. – P. 6265–6273.
55. Demšar A., Bukovec P. Synthesis and the molecular and crystal structure of aquadifluorooxo (1,10-Phenanthroline) vanadium (IV), [VOF₂(H₂O)(1,10-Phenanthroline)] // *J. Fluor. Chem.* – 1984. – V. 24. – N. 3. – P. 369–375.
56. Chang Y.P., Furness L., Levason W., Reid G., Zhang W. Complexes of vanadium(IV) oxide difluoride with neutral N- and O-donor ligands // *J. Fluor. Chem.* – 2016. – V. 191. – P. 149–160.
57. Cao Y., Yi C., Liu H., Li H., Li Q., Yuan Z., Wei G. Syntheses, crystal structures and in vitro anticancer activities of oxovanadium(IV) complexes of amino acid Schiff base and 1,10-phenanthroline ligands // *Transit. Met. Chem.* – 2016. – V. 41. – N. 5. – P. 531–538.
58. Li L., Guo Z., Zhang Q., Xu T., Wang D. An unexpected oxovanadium(IV) complex with in situ generated lactone ligand: Synthesis, crystal structure and DNA-binding property // *Inorg. Chem. Commun.* – 2010. – V. 13. – N. 10. – P. 1166–1169.
59. Bian L., Li L., Zhang Q., Dong J., Xu T., Li J., Kong J. Synthesis, crystal structures, DNA binding and cleavage studies of two oxovanadium(IV) complexes of 1,10-phenanthroline and Schiff bases derived from tryptophan // *Transit. Met. Chem.* – 2012. – V. 37. – N. 8. – P. 783–790.
60. Saha U., Si T.K., Nandi P.K., Mukherjee K.K. An amino acid coordinated vanadium(IV) complex: Synthesis, structure, DFT calculations and VHPO mimicking catalytic bromoperoxidation of organic substrates // *Inorg. Chem. Commun.* – 2013. – V. 38. – P. 43–46.
61. Pessoa J.C., Cavaco I., Correia I., Duarte M.T., Gillard R.D., Henriques R.T., Higes F.J., Madeira C., Tomaz I. Preparation and characterisation of new oxovanadium(IV) Schiff base complexes derived from amino acids and aromatic o-hydroxyaldehydes // *Inorganica Chim. Acta.* – 1999. – V. 293. – N. 1. – P. 1–11.
62. Sutradhar M., Roy Barman T., Mukherjee G., Drew M.G.B., Ghosh S. Synthesis, structural

characterization and electrochemical activity of oxidovanadium(IV/V) complexes of a diprotic ONS chelating ligand // *Inorganica Chim. Acta.* – 2010. – V. 363. – N. 13. – P. 3376–3383.

63. Banerjee S., Prasad P., Hussain A., Khan I., Kondaiah P., Chakravarty A.R. Remarkable photocytotoxicity of curcumin in HeLa cells in visible light and arresting its degradation on oxovanadium(IV) complex formation // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. – N. 62. – P. 7702–7704.

64. Prasad P., Khan I., Kondaiah P., Chakravarty A.R. Mitochondria-Targeting Oxidovanadium(IV) Complex as a Near-IR Light Photocytotoxic Agent // *Chem. - A Eur. J.* – 2013. – V. 19. – N. 51. – P. 17445–17455.

65. Zhai S., Guo Q., Dong J., Xu T., Li L. An oxovanadium(IV) complex of an l-serine Schiff base and 1,10-phenanthroline: Synthesis, crystal structure, and DNA and albumin-binding properties // *Transit. Met. Chem.* – 2014. – V. 39. – N. 3. – P. 271–280.

66. Tolis E.J., Manos M.J., Terzis A., Raptopoulou C.P., Kabanos T.A. Mimicking the oxidized glutathione- $V^{IV}O^{2+}$ species // *Dalt. Trans.* – 2003. – N. 5. – P. 775–777.

67. Li X., Dai J.W., Wang H.X., Wu A.A., Zhou Z.H. Chiral and achiral vanadyl lactates with vibrational circular dichroism: Toward the chiral metal cluster in nitrogenase // *Inorganica Chim. Acta.* – 2016. – V. 453. – P. 501–506.

68. Dai Z., Shi Z., Li G., Zhang D., Fu W., Jin H., Xu W., Feng S. Hydrothermal Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Inorganic–Organic Hybrid Vanadium Selenites with Zero- to Three-Dimensional Structures: $(1,10\text{-Phenanthroline})_2V_2SeO_7$, $(2,2'\text{-Bipyridine})VSeO_4$, $(4,4'\text{-Bipyridine})V_2Se_2O_8$, and $(4,4'\text{-Bipyridine})_2V_4Se_3O_{15}\cdot H_2O$ // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – N. 23. – P. 7396–7402.

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

70. Yue H., Zhang D., Chen Y., Shi Z., Feng S. An oxovanadium(IV) complex derived from l-histidine, $[V_2O_2(l\text{-his})_2(2,2'\text{-bipy})_2][C_2H_6O_2(2,2'\text{-bipy})]$: Hydrothermal synthesis, crystal structure and magnetic properties // *Inorg. Chem. Commun.* – 2006. – V. 9. – N. 9. – P. 959–961.

71. Kodama S., Nomoto A., Yano S., Ueshima M., Ogawa A. Novel Heterotetranuclear V_2Mo_2 or V_2W_2 Complexes with 4,4'-Di-tert-butyl-2,2'-bipyridine: Syntheses, Crystal Structures, and Catalytic Activities // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – N. 20. – P. 9942–9947.

72. Zhang R., Zhang X.X., Bai F.Y., Chen C., Guan Q.L., Hou Y.N., Wang X., Xing Y.H. Dinuclear vanadium complexes with rigid phenylpolycarboxylate ligands: Synthesis, structure, and catalytic bromination reaction with potential detection of hydrogen peroxide // *J. Coord. Chem.* – 2014. – V. 67. – N. 9. – P. 1613–1628.

73. Chatterjee P.B., Bhattacharya K., Kundu N., Choi K.-Y., Clérac R., Chaudhury M. Vanadium-Induced Nucleophilic IPSO Substitutions in a Coordinated Tetrachlorosemiquinone Ring: Formation of the Chloranilate Anion as a Bridging Ligand // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – N. 3. – P. 804–806.
74. Koga K., Ueno M., Koikawa M., Tokii T. Syntheses, magnetic properties, and reactivity of dinuclear oxovanadium(IV) and copper(II) complexes with (μ -diphenylphosphinato)-bridges // *Inorg. Chem. Commun.* – 2003. – V. 6. – N. 4. – P. 374–376.
75. Jin W.-T., Weng W.-Z., Zhou Z.-H. Mixed-Valence Vanadium(IV/V) Glycolates and Lactates with N-Heterocycle Ligands: Localized Structures and Catalytic Oxidation of Thioanisole // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – V. 2019. – N. 9. – P. 1228–1235.
76. Costisor O., Brezeanu M., Journaux Y., Mereiter K., Weinberger P., Linert W. A Novel Salt Formed by Mixed-Valence Vanadium(IV, V) [(VO)₂O(bpy)₂(C₂O₄)₂] Anions and Ferromagnetic [Cu₂(bpy)₄(C₂O₄)] Cations: Structure, Spectroscopic Characterization and Magnetic Properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2001. – V. 2001. – N. 8. – P. 2061–2966.
77. Beard C.D., Barrie R.J., Evans J., Levason W., Reid G., Spicer M.D. Synthesis and Properties of Complexes of Vanadium(V) Oxide Trichloride with Nitrogen- and Oxygen-Donor Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – V. 2006. – N. 21. – P. 4391–4398.
78. Otieno T., Bond M.R., Mokry L.M., Walter R.B., Carrano C.J. Plasmid DNA cleavage by oxo-bridged vanadium(III) dimers without added co-oxidants or reductants // *Chem. Commun.* – 1996. – N. 1. – P. 37–38.
79. Kumagai H., Kitagawa S., Maekawa M., Kawata S., Kiso H., Munakata M. Preparation, crystal structures and spectroscopic properties of vanadium(III) complexes with [V-O-V]⁴⁺ cores // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2002. – N. 11. – P. 2390–2396.
80. Dean N.S., Bartley S.L., Streib W.E., Lobkovsky E.B., Christou G. Combination of Metal-Metal Bonding and Antiferromagnetic Exchange Interaction in the d²-d² Complex [V₂O(SPh)₄(Me₂-bpy)₂]⁺·THF (Me₂-bpy = 4,4'-Dimethylbipyridine) // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34. – N. 6. – P. 1608–1616.
81. Sala-Pala J., Guerschais J.E. Stéréochimie en chimie minérale. Complexes moléculaires de l'oxo et du dioxo-vanadium(V) avec le coordinat fluor et des molécules organiques // *J. Mol. Struct.* – 1974. – V. 20. – N. 1. – P. 169–181.
82. Mercer E.E., McAllister W.A., Durig J.R. An Infrared Study of the Directive Influences by Ligands in Nitrosylruthenium Complexes // *Inorg. Chem.* – 1966. – V. 5. – N. 11. – P. 1881–1886.
83. Paulovicova A., El-Ayaan U., Shibayama K., Morita T., Fukuda Y. Mixed-Ligand Copper(II) Complexes with the Rigid Bidentate Bis(N-arylimino)acenaphthene Ligand: Synthesis, Spectroscopic-, and X-ray Structural Characterization // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2001. – V. 2001. –

N. 10. – P. 2641–2646.

84. Brauer G. Handbook of Preparative Inorganic Chemistry / Brauer, G. – New York, 1985.

85. Zhao Y., Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // *Theor. Chem. Acc.* – 2008. – V. 120. – N. 1–3. – P. 215–241.

86. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone, V., Mennucci B., Petersson G.A. Gaussian 09, Revision A.01 / Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A. – Gaussian, Inc.: Wallingford: CT, USA, 2009.

87. Dolg M., Wedig U., Stoll H., Preuss H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the first row transition elements // *J. Chem. Phys.* – 1987. – V. 86. – N. 2. – P. 866–872.

88. Shul'pin G.B. Metal-catalyzed hydrocarbon oxygenations in solutions: The dramatic role of additives: A review // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2002. – V. 189. – N. 1. – P. 39–66.

89. Shul'pin G. Hydrocarbon Oxygenations with Peroxides Catalyzed by Metal Compounds // *Mini. Rev. Org. Chem.* – 2009. – V. 6. – N. 2. – P. 95–104.

90. Shul'pin G.B., Kozlov Y.N., Shul'pina L.S., Kudinov A.R., Mandelli D. Extremely Efficient Alkane Oxidation by a New Catalytic Reagent $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Os}_3(\text{CO})_{12}/\text{Pyridine}$ // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – N. 22. – P. 10480–10482.

91. Shul'pin G.B., Kozlov Y.N., Shul'pina L.S., Petrovskiy P.V. Oxidation of alkanes and alcohols with hydrogen peroxide catalyzed by complex $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})_2$ // *Appl. Organomet. Chem.* – 2010. – V. 24. – N. 6. – P. 464–472.

92. Olivo G., Lanzalunga O., Di Stefano S. Non-Heme Imine-Based Iron Complexes as Catalysts for Oxidative Processes // *Adv. Synth. Catal.* – 2016. – V. 358. – N. 6. – P. 843–863.

93. Shul'pin G. New Trends in Oxidative Functionalization of Carbon–Hydrogen Bonds: A Review // *Catalysts.* – 2016. – V. 6. – N. 4. – P. 50.

94. Shul'Pin G. B. Selectivity enhancement in functionalization of C-H bonds: A review // *Org. Biomol. Chem.* – 2010. – V. 8. – N. 19. – P. 4217–4228.

95. Shulpin G.B., Druzhinina A.N. Hydroperoxidation of alkanes by atmospheric oxygen in the presence of hydroquinone or quinone catalyzed by copper(II) acetate under visible light irradiation // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1992. – V. 47. – N. 2. – P. 207–211.

96. Fomenko I.S., Nadolinnyi V.A., Efimov N.N., Kokovkin V.V., Gushchin A.L. Binuclear Oxidovanadium(IV) Complex with the Bridging Chloranilate Ligand: Synthesis and Magnetic Properties // *Russ. J. Coord. Chem. Khimiya.* – 2019. – V. 45. – N. 11. – P. 776–781.

97. Fomenko I., Gushchin A., Abramov P., Sokolov M., Shul'pina L., Ikonnikov N., Kuznetsov M.,

- Pombeiro A., Kozlov Y., Shul'pin G. New Oxidovanadium(IV) Complexes with 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline Ligands: Synthesis, Structure and High Catalytic Activity in Oxidations of Alkanes and Alcohols with Peroxides // *Catalysts*. – 2019. – V. 9. – N. 3. – P. 217.
98. Fomenko I.S., Gushchin A.L., Shul'pina L.S., Ikonnikov N.S., Abramov P.A., Romashev N.F., Poryvaev A.S., Sheveleva A.M., Bogomyakov A.S., Shmelev N.Y., Fedin M.V., Shul'pin G.B., Sokolov M.N. New oxidovanadium(IV) complex with a BIAN ligand: synthesis, structure, redox properties and catalytic activity // *New J. Chem.* – 2018. – V. 42. – N. 19. – P. 16200–16210.
99. Fomenko Y.S., Gushchin A.L., Tkachev A.V., Vasilyev E.S., Abramov P.A., Nadolinny V.A., Syrokvashin M.M., Sokolov M.N. First oxidovanadium complexes containing chiral derivatives of dihydrophenanthroline and diazafluorene // *Polyhedron*. – 2017. – V. 135. – P. 96–100.
100. Fomenko I.S., Vincendeau S., Manoury E., Poli R., Abramov P.A., Nadolinny V.A., Sokolov M.N., Gushchin A.L. An oxidovanadium(IV) complex with 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine ligand: synthesis, structure and catalyzed cyclooctene epoxidation // *Polyhedron*. – 2020.
101. Kime-Hunt E., Spertalian K., DeRusha M., Nunn C.M., Carrano C.J. Synthesis, characterization, and molecular structures of a series of [(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]vanadium(III) and -(IV) complexes // *Inorg. Chem.* – 1989. – V. 28. – N. 24. – P. 4392–4399.
102. Hitchcock P.B., Lee T.H., Leigh G.J. N,N,N',N'-tetramethylethane-1,2-diamine complexes of vanadium chlorides // *Inorganica Chim. Acta.* – 2003. – V. 349. – P. 159–164.
103. Lorber C., Vendier L. Synthesis and structure of early transition metal NHC complexes // *Dalt. Trans.* – 2009. – N. 35. – P. 6972–6984.
104. Morton J.R., Preston K.F. Atomic parameters for paramagnetic resonance data // *J. Magn. Reson.* – 1978. – V. 30. – N. 3. – P. 577–582.
105. Apostolopoulou A., Vlasίου M., Tziouris P.A., Tsiafoulis C., Tsipis A.C., Rehder D., Kabanos T.A., Keramidis A.D., Stathatos E. Oxidovanadium(IV/V) Complexes as New Redox Mediators in Dye-Sensitized Solar Cells: A Combined Experimental and Theoretical Study // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54. – N. 8. – P. 3979–3988.
106. Hasan K., Zysman-Colman E. Synthesis, UV-Vis and CV properties of a structurally related series of bis(Arylimino)acenaphthenes (Ar-BIANs) // *J. Phys. Org. Chem.* – 2013. – V. 26. – N. 3. – P. 274–279.
107. Galloni P., Coletti A., Floris B., Conte V. Electrochemical properties of VO salen complexes // *Inorganica Chim. Acta.* – 2014. – V. 420. – P. 144–148.
108. Gushchin A.L., Laricheva Y.A., Abramov P.A., Virovets A.V., Vicent C., Sokolov M.N., Llusar R. Homoleptic Molybdenum Cluster Sulfides Functionalized with Noninnocent Diimine Ligands: Synthesis, Structure, and Redox Behavior // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – V. 2014. – N.

25. – P. 4093–4100.
109. Kaim W. Manifestations of Noninnocent Ligand Behavior // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – N. 20. – P. 9752–9765.
110. Kaim W., Schwederski B. Non-innocent ligands in bioinorganic chemistry-An overview // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – V. 254. – N. 13–14. – P. 1580–1588.
111. Gushchin A.L., Sokolov M.N., Peresypkina E.V., Virovets A.V., Kozlova S.G., Zakharchuk N.F., Fedin V.P. Crystal Structure, Electronic Structure, and Solid-State Electrochemistry of Cluster Complexes of $M_3Se_7^{4+}$ ($M = Mo, W$) with Noninnocent o-Phenanthroline and Se_2^{2-} Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – V. 2008. – N. 25. – P. 3964–3969.
112. Gushchin A.L., Laricheva Y.A., Piryazev D.A., Sokolov M.N. Mixed-ligand cluster $[Mo_3S_4(Dtp)_2(\mu-AcO)Cl(Me_2Bipy)]$: Synthesis and structure // *Russ. J. Coord. Chem. Khimiya.* – 2014. – V. 40. – N. 1. – P. 5–9.
113. Zhu H., Chen C., Zhang X., Liu Q., Liao D., Li L. Several aggregates of $V_2O_2(\mu-S)_2$ units // *Inorganica Chim. Acta.* – 2002. – V. 328. – N. 1. – P. 96–104.
114. Zhu H., Liu Q., Huang X., Wen T., Chen C., Wu D. Studies on the Synthetic System of V/Ag/S Cluster Compounds and Structural Characterizations of V_2AgS_4 , $V_2Ag_2S_4$, and $V_2O_2(\mu-S)_2$ Complexes // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – N. 11. – P. 2678–2686.
115. Galloni P., Conte V., Floris B. A journey into the electrochemistry of vanadium compounds // *Coord. Chem. Rev.* – 2015. – V. 301–302. – P. 240.
116. Chilton N.F., Anderson R.P., Turner L.D., Soncini A., Murray K.S. PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d - and f -block complexes // *J. Comput. Chem.* – 2013. – V. 34. – N. 13. – P. 1164–1175.
117. Mikhailov A.A., Vorobyev V.A., Nadolinny V.A., Patrushev Y.V., Yudina Y.S., Kostin G.A. Primary and secondary photochemical transformations of biologically active precursor - Nitro-Nitrosyl ruthenium complex // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2019. – V. 373. – P. 37–44.
118. Mikhailov A.A., Wenger E., Kostin G.A., Schaniel D. Room-Temperature Photogeneration of Nitrosyl Linkage Isomers in Ruthenium Nitrosyl Complexes // *Chem. – A Eur. J.* – 2019. – V. 25. – N. 31. – P. 7569–7574.
119. Makhinya A.N., Eremina J.A., Sukhikh T.S., Baidina I.A., Il'in M.A., Klyushova L.S., Lider E.V. Cytotoxicity and Crystal Structures of Nitrosoruthenium Complexes $mer-[Ru(NO)Py_2Cl_3]$ and $mer-[Ru(NO)(\gamma-Pic)_2Cl_3]$ // *ChemistrySelect.* – 2019. – V. 4. – N. 19. – P. 5866–5871.
120. Makhinya A.N., Ilin M.A., Yamaletdinov R.D., Korolkov I.V., Baidina I.A. Synthesis and crystal structure of nitrosoruthenium complexes $cis-[Ru(NO)Py_2Cl_2(OH)]$ and $cis-[Ru(NO)Py_2Cl_2(H_2O)]Cl$. Photoinduced transformations of $cis-[Ru(NO)Py_2Cl_2(OH)]$ // *New J. Chem.* – 2016. – V. 40. – N. 12. – P. 10267–10273.

121. Schneider W., Moortgat G.K., Tyndall G.S., Burrows J.P. Absorption cross-sections of NO₂ in the UV and visible region (200 - 700 nm) at 298 K // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 1987. – V. 40. – N. 2–3. – P. 195–217.
122. Kostin G.A., Borodin A.O., Mikhailov A.A., Kuratieva N.V., Kolesov B.A., Pishchur D.P., Woike T., Schaniel D. Photocrystallographic, Spectroscopic, and Calorimetric Analysis of Light-Induced Linkage NO Isomers in [RuNO(NO₂)₂(pyridine)₂OH] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2015. – V. 2015. – N. 29. – P. 4905–4913.
123. Dharmaraj N., Natarajan K. Synthesis, characterisation, electrochemistry and biological activity of ruthenium(III) complexes containing N, S donor ligands and triphenylphosphine or triphenylarsine // *Synth. React. Inorg. Met. Chem.* – 1997. – V. 27. – N. 4. – P. 601–618.
124. Thangadurai T.D., Natarajan K. Tridentate Schiff base complexes of ruthenium(III) containing ONS/ONO donor atoms and their biocidal activities // *Transit. Met. Chem.* – 2001. – V. 26. – N. 6. – P. 717–722.
125. Langeslay R.R., Kaphan D.M., Marshall C.L., Stair P.C., Sattelberger A.P., Delferro M. Catalytic Applications of Vanadium: A Mechanistic Perspective // *Chem. Rev.* – 2019. – V. 119. – N. 4. – P. 2128–2191.
126. Bukowski M.R., Comba P., Lienke A., Limberg C., Lopez de Laorden C., Mas-Ballesté R., Merz M., Que L. Catalytic Epoxidation and 1,2-Dihydroxylation of Olefins with Bispidine–Iron(II)/H₂O₂ Systems // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – N. 21. – P. 3446–3449.
127. Podgoršek A., Jurisch M., Stavber S., Zupan M., Iskra J., Gladysz J.A. Synthesis and Reactivity of Fluorous and Nonfluorous Aryl and Alkyl Iodine(III) Dichlorides: New Chlorinating Reagents that are Easily Recycled using Biphasic Protocols // *J. Org. Chem.* – 2009. – V. 74. – N. 8. – P. 3133–3140.
128. Kohda A., Ueda K., Sato T. Metal-catalyzed organic photoreactions. One-step synthesis of chlorinated ketones from olefins by photooxidation in the presence of iron(III) chloride // *J. Org. Chem.* – 1981. – V. 46. – N. 3. – P. 509–515.
129. Fu N., Sauer G.S., Lin S. Electrocatalytic Radical Dichlorination of Alkenes with Nucleophilic Chlorine Sources // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – N. 43. – P. 15548–15553.
130. Morlot J., Uyttebroeck N., Agustin D., Poli R. Solvent-Free Epoxidation of Olefins Catalyzed by “[MoO₂(SAP)]”: A New Mode of tert -Butylhydroperoxide Activation // *ChemCatChem.* – 2013. – V. 5. – N. 2. – P. 601–611.
131. Conte V., Coletti A., Floris B., Licini G., Zonta C. Mechanistic aspects of vanadium catalysed oxidations with peroxides // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – V. 255. – N. 19–20. – P. 2165–2177.
132. Romakh V.B., Therrien B., Süß-Fink G., Shul’pin G.B. Dinuclear Manganese Complexes Containing Chiral 1,4,7-Triazacyclononane-Derived Ligands and Their Catalytic Potential for the Oxidation of Olefins, Alkanes, and

Alcohols // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – N. 4. – P. 1315–1331.

133. Shul'pin G.B., Nesterov D.S., Shul'pina L.S., Pombeiro A.J.L. A hydroperoxo-rebound mechanism of alkane oxidation with hydrogen peroxide catalyzed by binuclear manganese(IV) complex in the presence of an acid with involvement of atmospheric dioxygen // *Inorganica Chim. Acta.* – 2017. – V. 455. – P. 666–676.

134. Novikov A.S., Kuznetsov M.L., Pombeiro A.J.L., Bokach N.A., Shul'pin G.B. Generation of HO[•] Radical from Hydrogen Peroxide Catalyzed by Aqua Complexes of the Group III Metals [M(H₂O)_n]³⁺ (M = Ga, In, Sc, Y, or La): A Theoretical Study // *ACS Catal.* – 2013. – V. 3. – N. 6. – P. 1195–1208.

135. Kuznetsov M.L., Teixeira F.A., Bokach N.A., Pombeiro A.J.L., Shul'Pin G.B. Radical decomposition of hydrogen peroxide catalyzed by aqua complexes [M(H₂O)_n]²⁺ (M = Be, Zn, Cd) // *J. Catal.* – 2014. – V. 313. – P. 135–148.

136. Rocha B.G.M., Kuznetsov M.L., Kozlov Y.N., Pombeiro A.J.L., Shul'Pin G.B. Simple soluble Bi(III) salts as efficient catalysts for the oxidation of alkanes with H₂O₂ // *Catal. Sci. Technol.* – 2015. – V. 5. – N. 4. – P. 2174–2187.

Новые соединения, синтезированные в данной работе

