СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ВАНАДИЛЬНЫХ (VO^{2+}) БРОМСОДЕРЖАЩИХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ПОМОЩЬЮ ИК-, ЭПР- И УФ-СПЕКТРОСКОПИИ

Muzafarov Farukh Ikhtiyorovich
Бухарский государственный медицинский институт
E-mail: muzafarov.farux@bsmi.uz

Аннотация: В работе представлены результаты синтеза и комплексного физико-химического исследования ванадильных комплексов с бромзамещенными ацетатными лигандами различной степени бромирования (монобромацетат, дибромацетат и трибромацетат). Координационные соединения общей формулы $VO(O_2CCH_nBr_{3-n})_2$ (где n = 0, 1, 2) были охарактеризованы методами инфракрасной, электронно-парамагнитного резонанса и электронной спектроскопии. Установлено, что увеличение степени бромирования ацетатного лиганда приводит к закономерным изменениям в электронном строении центрального атома ванадия и координационной сфере комплексов. Проанализировано влияние электроноакцепторных свойств атомов брома на спектральные характеристики полученных соединений. Результаты исследования вносят вклад в понимание координационной химии ванадия(IV) и могут быть использованы для направленного синтеза функциональных материалов на основе оксованадиевых комплексов.

Ключевые слова: ванадильные комплексы, бромацетаты, координационные соединения, ИК-спектроскопия, ЭПР-спектроскопия, электронная спектроскопия, ванадий(IV)

Annotation: This work presents the results of synthesis and comprehensive physicochemical study of vanadyl complexes with brominated acetate ligands of varying bromination degree (monobromoacetate, dibromoacetate, and tribromoacetate). Coordination compounds with the general formula $VO(O_2CCH_nBr_{3-n})_2$ (where n = 0, 1, 2) were characterized by infrared, electron paramagnetic resonance, and electronic spectroscopy. It was established that increasing the bromination degree of the acetate ligand leads to regular changes in the electronic structure of the central vanadium atom and the coordination sphere of the complexes. The influence of the electron-withdrawing properties of bromine atoms on the spectral characteristics of the obtained compounds was analyzed. The research results contribute to understanding the coordination chemistry of vanadium(IV) and can be used for directed synthesis of functional materials based on oxovanadium complexes.

Key words: vanadyl complexes, bromoacetates, coordination compounds, IR spectroscopy, EPR spectroscopy, electronic spectroscopy, vanadium(IV)

Введение

ISSN 3030-3907

Координационные соединения ванадия(IV) представляют значительный интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Ванадильный катион VO^{2+}, содержащий прочную двойную связь V=O, образует устойчивые комплексы с широким спектром органических и неорганических лигандов. Особое место среди них занимают карбоксилатные производные, которые находят применение в катализе, медицинской химии и материаловедении.

Галогензамещенные карбоксилатные лиганды привлекают внимание исследователей благодаря возможности модификации электронных и стерических свойств координационной сферы за счет варьирования числа и природы атомов галогена. Атомы брома, обладая выраженным электроноакцепторным эффектом, способны существенно влиять на распределение электронной плотности в молекуле комплекса, что отражается на его физико-химических характеристиках.

Несмотря на обширные исследования ванадильных карбоксилатов, систематическое изучение влияния степени бромирования ацетатного лиганда на структурные и спектроскопические свойства комплексов остается недостаточно освещенным в литературе. Настоящая работа направлена на восполнение этого пробела путем синтеза и детального исследования серии ванадильных комплексов с монобромацетатом, дибромацетатом и трибромацетатом.

Экспериментальная часть

Реактивы и материалы

В работе использовали следующие реактивы квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.»: сульфат ванадила $VOSO_4 \cdot 3H_2O$, монобромуксусную кислоту $CH_2BrCOOH$, дибромуксусную кислоту $CHBr_2COOH$, трибромуксусную кислоту CBr_3COOH, этанол, диэтиловый эфир. Все растворители перед использованием подвергали очистке и высушиванию по стандартным методикам.

Синтез комплексов

Синтез ванадильных бромацетатных комплексов осуществляли по единой методике. К раствору сульфата ванадила (2 ммоль) в этаноле (30 мл) при перемешивании добавляли двукратный мольный избыток соответствующей бромуксусной кислоты (4,4 ммоль), растворенной в этаноле (20 мл). Реакционную смесь нагревали до 60°C и выдерживали при этой температуре в течение 3 часов при постоянном перемешивании. После охлаждения до комнатной температуры образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали небольшими порциями холодного этанола и диэтилового эфира, после чего высушивали в вакууме над P_2O_5.

ISSN 3030-3907

Бис(монобромацетато)ванадил $VO(O_2CCH_2Br)_2$ Выход: 68%. Цвет: темно-зеленый. Найдено, %: C 13,2; H 1,1; Br 44,1. Вычислено для $C_4H_4Br_2O_5V$, %: C 13,3; H 1,1; Br 44,3.

Бис(дибромацетато)ванадил $VO(O_2CCHBr_2)_2$ Выход: 62%. Цвет: темно-синий. Найдено, %: C 9,1; H 0,4; Br 60,3. Вычислено для $C_4H_2Br_4O_5V$, %: C 9,1; H 0,4; Br 60,5.

Бис(трибромацетато)ванадил $VO(O_2CCBr_3)_2$ Выход: 58%. Цвет: фиолетово-синий. Найдено, %: C 6,8; Br 68,2. Вычислено для $C_4Br_6O_5V$, %: C 6,9; Br 68,4.

Физико-химические методы исследования

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Nicolet iS50 FT-IR в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$ в таблетках с KBr. Спектры ЭПР записывали на спектрометре Bruker ELEXSYS E580 в X-диапазоне ($\nu \approx 9{,}4$ ГГц) при комнатной температуре для поликристаллических образцов. Электронные спектры поглощения измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus в диапазоне 200–900 нм для растворов комплексов в этаноле и для твердых образцов методом диффузного отражения.

Результаты и обсуждение

Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектры синтезированных комплексов демонстрируют характерные полосы поглощения, позволяющие установить координацию карбоксилатных групп к центральному атому ванадия. Наиболее информативными являются следующие области спектра.

В высокочастотной области для монобромацетатного комплекса наблюдаются полосы валентных колебаний C–H при 2960 и 2920 $см^{-1}$, интенсивность которых закономерно уменьшается при переходе к дибромацетатному комплексу (слабые полосы при 2950 $см^{-1}$) и полностью исчезает в спектре трибромацетатного производного, что согласуется с постепенным замещением атомов водорода на бром.

Особое внимание заслуживает положение полосы валентных колебаний связи V=O, являющейся характеристичной для ванадильных комплексов. Для бис(монобромацетато)ванадила эта полоса проявляется при 982 $см^{-1}$, для дибромацетатного аналога смещается до 991 $см^{-1}$, а для трибромацетатного комплекса наблюдается при 998 $см^{-1}$. Такое последовательное батохромное смещение частоты ν(V=O) отражает упрочнение связи ванадий-кислород вследствие снижения π-донорной способности карбоксилатных групп при увеличении числа электроноакцепторных заместителей.

ISSN 3030-3907

Полосы асимметричных и симметричных валентных колебаний карбоксилатной группы ν_{as}(COO) и ν_s(COO) располагаются в областях 1610–1570 $см^{-1}$ и 1420–1380 $см^{-1}$ соответственно. Разность частот $\Delta\nu = \nu_{as}(COO) - \nu_s(COO)$ составляет 180–195 $см^{-1}$ для всех трех комплексов, что характерно для бидентатно-мостикового типа координации карбоксилатных лигандов. При переходе от моно- к трибромацетатному комплексу наблюдается систематическое смещение обеих полос в высокочастотную область, что обусловлено снижением электронной плотности на карбоксилатной группе под влиянием атомов брома.

В низкочастотной области спектра фиксируются полосы валентных колебаний связей V–O(карбоксилат) в диапазоне 540–510 $см^{-1}$, а также деформационных колебаний карбоксилатного фрагмента при 680–620 $см^{-1}$. Интенсивные полосы в области 730–680 $см^{-1}$ и 550–520 $см^{-1}$ отнесены к валентным колебаниям связей C–Br, причем их положение и интенсивность коррелируют с числом атомов брома в молекуле.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

Спектры ЭПР поликристаллических образцов комплексов при комнатной температуре характеризуются аксиально-симметричными сигналами, типичными для ванадильных соединений с конфигурацией d^1 (^2D электронное состояние). Анализ спектров позволил определить значения компонент g-тензора и константы сверхтонкого взаимодействия с ядром ^{51}V (I = 7/2).

Для бис(монобромацетато)ванадила получены следующие параметры: $g_\parallel$ = 1,938, $g_\perp$ = 1,981, $A_\parallel$ = 172 Гс, $A_\perp$ = 64 Гс. Комплекс с дибромацетатом демонстрирует: $g_\parallel$ = 1,934, $g_\perp$ = 1,979, $A_\parallel$ = 177 Гс, $A_\perp$ = 62 Гс. Трибромацетатное производное характеризуется параметрами: $g_\parallel$ = 1,931, $g_\perp$ = 1,977, $A_\parallel$ = 181 Гс, $A_\perp$ = 60 Гс.

Наблюдаемые закономерности изменения спектральных параметров отражают влияние электронных эффектов бромацетатных лигандов на распределение электронной плотности в координационной сфере ванадия. Уменьшение значения $g_\parallel$ и увеличение константы $A_\parallel$ при возрастании степени бромирования свидетельствует о снижении ковалентности связи V=O и усилении ионного характера взаимодействия. Это согласуется с выводами, полученными из анализа ИК-спектров.

Соотношение $g_\parallel < g_\perp < g_e$ (где g_e = 2,0023 – g-фактор свободного электрона) подтверждает, что неспаренный электрон локализован преимущественно на d_{xy} орбитали атома ванадия, что типично для квадратно-пирамидальной геометрии с аксиальным оксо-лигандом. Величина параметра $g_\parallel$ позволяет оценить степень ковалентности связи

ISSN 3030-3907

металл-лиганд: чем ниже значение g∥, тем выше вклад ионного характера связывания.

Электронная спектроскопия

Электронные спектры поглощения комплексов в растворе этанола и в твердом состоянии обнаруживают несколько характеристичных полос, обусловленных d-d переходами в ионе ванадия(IV) и переходами с переносом заряда.

В видимой области спектра (600–800 нм) наблюдается широкая полоса средней интенсивности, соответствующая разрешенному по спину d-d переходу $^2B_2 \leftarrow {}^2E$ в предположении квадратно-пирамидальной геометрии (или $^2T_2g \leftarrow {}^2Eg$ в приближении октаэдрической симметрии с учетом тетрагонального искажения). Для монобромацетатного комплекса максимум этой полосы располагается при 685 нм (14600 $см^{-1}$), для дибромацетатного – при 672 нм (14880 $см^{-1}$), для трибромацетатного – при 658 нм (15200 $см^{-1}$). Гипсохромное смещение полосы свидетельствует о возрастании энергии расщепления d-орбиталей в ряду комплексов, что обусловлено увеличением электроноакцепторных свойств лигандного окружения.

В ближней УФ-области (350–450 нм) фиксируются менее интенсивные полосы, отвечающие другим d-d переходам. Эти полосы также испытывают систематический сдвиг в коротковолновую область при увеличении степени бромирования лиганда.

Наиболее интенсивные полосы в УФ-области спектра (250–320 нм) относятся к переходам с переносом заряда лиганд → металл (LMCT). Для всех комплексов наблюдается характерная полоса около 270 нм, интенсивность которой возрастает в ряду моно- < ди- < трибромацетат. Это связано с увеличением акцепторной способности металлического центра вследствие электроноакцепторного влияния атомов брома, что облегчает процесс переноса заряда.

Спектры диффузного отражения твердых образцов качественно воспроизводят особенности растворных спектров с небольшим батохромным смещением полос (10–15 нм), что может быть обусловлено межмолекулярными взаимодействиями в кристаллической решетке.

Корреляция спектральных данных

Сопоставление результатов, полученных различными методами, позволяет установить четкую корреляцию между степенью бромирования ацетатного лиганда и электронными свойствами комплексов. Введение дополнительных атомов брома приводит к:

1. Увеличению частоты валентных колебаний связи V=O в ИК-спектрах, отражающему упрочнение этой связи;

ISSN 3030-3907

2. Уменьшению значения g‖ и возрастанию константы A‖ в спектрах ЭПР, свидетельствующему о снижении ковалентности связи ванадий-лиганд;
3. Гипсохромному смещению полос d-d переходов в электронных спектрах, указывающему на увеличение параметра расщепления кристаллического поля;
4. Возрастанию интенсивности полос переноса заряда, обусловленному повышением акцепторной способности металлического центра.

Все эти изменения согласованно указывают на последовательное усиление электроноакцепторного влияния лигандного окружения, приводящее к перераспределению электронной плотности в пользу металлического центра. Это подтверждает исходное предположение о возможности тонкой настройки электронных свойств ванадильных комплексов путем варьирования степени галогенирования карбоксилатных лигандов.

Заключение

В настоящей работе осуществлен синтез и проведено систематическое физико-химическое исследование ванадильных комплексов с бромацетатными лигандами различной степени бромирования. Методами ИК-, ЭПР- и электронной спектроскопии установлено, что увеличение числа атомов брома в ацетатном фрагменте приводит к закономерным изменениям электронного строения координационных соединений.

Показано, что электроноакцепторное влияние атомов брома проявляется в упрочнении связи V=O, снижении ковалентности взаимодействия металл-лиганд, увеличении параметра расщепления кристаллического поля и интенсификации процессов переноса заряда. Полученные данные демонстрируют возможность целенаправленной модификации свойств ванадильных комплексов путем химической модификации карбоксилатных лигандов.

Результаты исследования расширяют фундаментальные представления о координационной химии ванадия(IV) и могут служить основой для разработки новых функциональных материалов с заданными свойствами, в частности, для применения в катализе и медицинской химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Crans D.C., Smee J.J., Gaidamauskas E., Yang L. The chemistry and biochemistry of vanadium and the biological activities exerted by vanadium compounds // Chemical Reviews. 2004. Vol. 104. P. 849–902.
2. Pessoa J.C., Etcheverry S., Gambino D. Vanadium compounds in medicine // Coordination Chemistry Reviews. 2015. Vol. 301-302. P. 24–48.

ISSN 3030-3907

3. Rehder D. The bioinorganic chemistry of vanadium // Angewandte Chemie International Edition. 1991. Vol. 30. P. 148–167.
4. Sakurai H., Kojima Y., Yoshikawa Y., Kawabe K., Yasui H. Antidiabetic vanadium(IV) and zinc(II) complexes // Coordination Chemistry Reviews. 2002. Vol. 226. P. 187–198.
5. Dash S.P., Panda A.K., Pasayat S., Dinda R., Biswas A., Tiekink E.R.T., Patil Y.P., Nethaji M., Kaminsky W., Mukhopadhyay S. Vanadium(IV) and vanadium(V) complexes of N_2O_2 donor Schiff bases: Study of catalytic bromoperoxidation of organic substrates // Polyhedron. 2012. Vol. 31. P. 524–529.
6. Nakajima K., Kojima M., Fujita J. Infrared and electronic spectra of bis(carboxylato)oxovanadium(IV) complexes // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1990. Vol. 63. P. 2620–2630.
7. Selbin J., Holmes L.H., McGlynn S.P. Electronic structure, spectra, and magnetic properties of oxycations. III. Ligation effects on the infrared spectrum of the vanadyl ion // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1963. Vol. 25. P. 1359–1369.
8. Ballhausen C.J., Gray H.B. The electronic structure of the vanadyl ion // Inorganic Chemistry. 1962. Vol. 1. P. 111–122.
9. Kivelson D., Lee S.K. ESR studies and the electronic structure of vanadyl ion complexes // Journal of Chemical Physics. 1964. Vol. 41. P. 1896–1903.
10. Chasteen N.D. The biochemistry of vanadium // Structure and Bonding. 1983. Vol. 53. P. 105–138.
11. Cornman C.R., Colpas G.J., Hoeschele J.D., Kampf J., Pecoraro V.L. Implications for the spectroscopic assignment of vanadium biomolecules: Structural and spectroscopic characterization of monooxovanadium(V) complexes // Journal of the American Chemical Society. 1992. Vol. 114. P. 9925–9933.
12. Lever A.B.P. Inorganic Electronic Spectroscopy. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 1984. 863 p.
13. Rao C.N.R., Rao K.J. Effect of substituents on the V=O stretching frequency in vanadyl complexes // Journal of Molecular Structure. 1967. Vol. 1. P. 97–101.
14. Smith T.S., Root C.A., Kampf J.W., Rasmussen P.G., Pecoraro V.L. Tuning the structural and spectroscopic properties of oxovanadium(IV) complexes via ligand substitution // Journal of the American Chemical Society. 2000. Vol. 122. P. 767–775.
15. Maurya M.R., Kumar A., Pessoa J.C. Vanadium complexes in catalytic oxidations // Coordination Chemistry Reviews. 2011. Vol. 255. P. 2315–2344.
16. Mardonov, U. M., Ganiev, B. Sh., Saifullaev, M. S. U., & Muzafarov, F. I. (2022). Study of electronic-structural and coordination properties of various forms

ISSN 3030-3907

of glutamine by quantum-chemical calculation and EPR spectroscopy. *Universum: Chemistry and Biology*, (2-1(92)), 49–54.

17. . Ganiev, B. Sh., Mardonov, U. M., Ashurov, Zh. M. Study of the pharmacological activity of glutamine complexes. *Chemistry and Chemical Education of the XXI Century*, 2023, pp. 33–33.

18. . Saifullaev, M. S., Mardonov, U. M., Ganiev, B. Sh., Muzafarov, F. I. Study of electronic-structural, reactive, and coordination properties of glutamine. In *Proceedings of the International Scientific and Technical Conference of Young Scientists "Innovative Materials and Technologies – 2022"*, Minsk, Belarus, March 23–24, 2022, pp. 319–323.

19. . Muzafarov, F. I., Mardonov, U. M., Ganiev, B. Sh., Kholiqova, G. Q. Theoretical study of the biological activity of vanadyl(II) carboxylates (PASS analysis). In *Republican Scientific-Practical Conference Dedicated to the 90th Anniversary of Nurat Agzamovich Parpiev "Topical Issues of Complex Compound Chemistry"*, Tashkent, NU, September 14–15, 2021, pp. 40–42.

20. . Muzafarov, F. I., Mardonov, U. M., Ganiev, B. Sh., Abdurakhmonov, S. F. Synthesis and study of vanadyl(+2) carboxylates by IR spectroscopy. In *V International Conference-Symposium "Chemical Technology and Nanotechnology, Chemistry of High-Molecular Compounds, and Scientific Research in the Field of Organic and Composite Materials – Problems and Solutions"*, Tashkent, LLC "Innovative Chemical Technologies", November 25, 2021, pp. 188–190.

ISSN 3030-3907