

УДК 546.881.4:547.76

КОМПЛЕКС ОКСОВАНАДИЯ(IV) С 1-ГИДРОКСИЭТАН-1,1-ДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ И бис(2-ПИРИДИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)МЕТАНОМ

© 2021 г. В. Ф. Шульгин¹, Ю. И. Балуда¹, А. Н. Гусев¹, М. А. Крюкова²

¹Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия

²Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: shulvic@gmail.com

Поступила в редакцию 21.08.2020 г.

После доработки 08.10.2020 г.

Принята к публикации 14.10.2020 г.

Описан синтез комплекса оксованадия(IV) с анионом 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты (H_4EDP) и бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)метаном (H_2L). Установлено, что взаимодействие $VOSO_4$ с H_4EDP и H_2L с последующей нейтрализацией реакционной смеси Et_3N ведет к образованию тетраэдрического комплекса $[(VO)_4(H_2L)_2(EDP)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ (I), исследованного методами ИК-спектроскопии и ЭПР. Молекулярная и кристаллическая структура комплекса I исследована методом РСА (CIF file CCDC № 2022772).

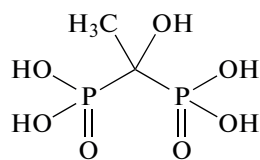
Ключевые слова: оксованадий(IV), спейсерированный 1,2,4-триазол, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21030051

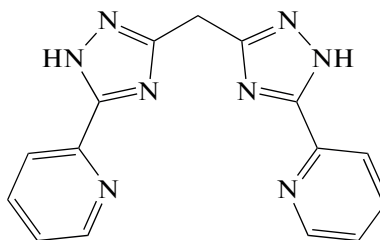
Фосфонаты и бифосфонаты переходных металлов и лантанидов вызывают повышенный интерес исследователей как основа новых гибридных материалов [1–10]. В сравнении с традиционными неорганическими материалами бифосфонаты металлов могут быть получены в мягких условиях; они проявляют более высокую термическую и химическую стабильность [1]. Лиганды данного типа способны к реализации различных способов связывания с катионами металлов [2], что в сочетании с разнообразием координационных полиэдров ведет к образованию нетривиальных молекулярных и супрамолекулярных структур. Введение дополнительных органических экстралигандов, таких как ароматические или алифатические амины, созда-

ет дополнительные возможности для управления структурой и свойствами образующихся гибридных материалов [7].

Цель настоящей работы – изучение взаимодействия сульфата оксованадия(IV) с 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислотой (H_4EDP) и бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)метаном (H_2L). Ранее было показано, что спейсерированный триазол H_2L – удобная матрица для синтеза комплексов различной ядерности и топологии [11]. Координационные соединения и гибридные материалы на основе бисфосфонатов ванадия ранее описаны в [8–10].



H_4EDP



H_2L

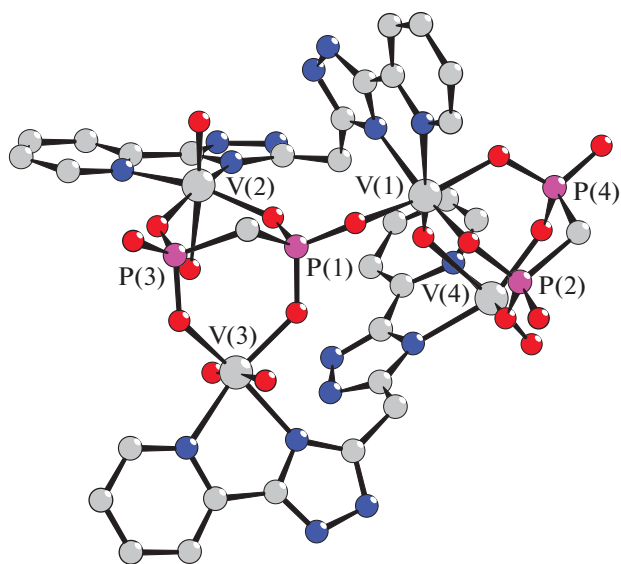


Рис. 1. Общий вид комплексной молекулы I. Атомы водорода, метильные и гидроксильные группы дифосфонатных лигандов не показаны для ясности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)метан, полученный по ранее описанной методике [11] и 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновую кислоту (этидроновая кислота, моногидрат), препарат фирмы MERCK, а также $\text{VO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ("х. ч.").

Синтез $[(\text{VO})_4(\text{H}_2\text{L})_2(\text{EDP})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I). К суспензии, содержащей 0.152 г (0.5 ммоль) H_2L в 10 мл воды, добавляли раствор 0.224 г (1 ммоль) H_4EDP и перемешивали при температуре 70–80°C до полного растворения реагентов. К полученному раствору добавляли раствор 0.137 г (0.5 ммоль) VO_2 в 5 мл воды и охлаждали при перемешивании, после медленно добавляли 5 ммоль триэтиламина до pH 6–7. Образовавшийся осадок выдерживали 3 сут под маточным раствором при комнатной температуре. Выделившиеся синие кристаллы отделяли фильтрованием и сушили на воздухе. Выход 40% (в расчете на сульфат оксованадия(IV)).

Найдено, %:	C 29.46;	H 3.15;	N 15.55.
Для $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_{16}\text{O}_{24}\text{P}_4\text{V}_4$			
вычислено, %:	C 29.45;	H 3.05;	N 16.16.

По данным элементного анализа состав комплекса отвечает формуле $[(\text{VO})_4(\text{H}_2\text{L})_2(\text{EDP})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I). Из образовавшегося осадка отобрали монокристалл комплекса I, пригодный для РСА.

В ИК-спектрах поглощения комплекса I, наряду с полосами поглощения спейсерированного 2-пиридил-1,2,4-триазола (1615, 1575, 1512, 1474, 1405, 1294 cm^{-1}), наблюдаются широкие полосы с

максимумами поглощения при 1094, 965, 794, 754 и 710 cm^{-1} , обусловленные валентными колебаниями связей атомов ванадия и фосфора с атомами кислорода [8, 12]. В области 3500–3000 cm^{-1} наблюдается широкая огибающая, включающая полосы валентных колебаний воды, деформационные колебания которых наблюдаются в виде слабой полосы с максимумом при 1645 cm^{-1} .

РСА проведен на дифрактометре Agilent Technologies SuperNova Dual, оснащенном плоским CCD детектором, при температуре 100 К с использованием монохроматического $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) по стандартной процедуре [13]. Параметры элементарной ячейки уточняли методом наименьших квадратов. Структура расшифрована прямым методом и уточнена с помощью программы SHELX [14], встроенной в программный пакет OLEX2 в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов.

Кристаллографические параметры и детали уточнения структур для I: $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_{16}\text{O}_{24}\text{P}_4\text{V}_4$, $M = 1388.49$, размер кристалла 0.2 × 0.1 × 0.1 мм, синие кристаллы, $T = 100(2) \text{ K}$, триклинная сингония, пр. гр. \bar{P} , $a = 13.2081(3) \text{ \AA}$, $b = 13.4290(2) \text{ \AA}$, $c = 17.5381(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 91.4236(15)^\circ$, $\beta = 101.3159(16)^\circ$, $\gamma = 101.1159(17)^\circ$, $V = 2986.71(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho = 1.544 \text{ г/см}^3$, $\mu = 6.875 \text{ мм}^{-1}$, $\theta = 6.722^\circ - 153.04^\circ$, $-15 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq 16$, $-21 \leq l \leq 21$; всего 59468 отражений, независимых отражений 12358, отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ 10648, $R_{\text{int}} = 0.0748$, $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.357/1.000$, $F = 1.058$, $R_1 = 0.0544$, $wR_2 = 0.1537$ (для всех данных), $R_1 = 0.0637$, $wR_2 = 0.1623$ (для $I \geq 2\sigma(I)$), $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = -0.47/0.82 e \text{ \AA}^{-3}$.

Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2022772); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе EURO Vector 3000A. ИК-спектры записывали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Spectrum Two, снабженном приставкой однократно нарушенного полного внутреннего отражения (Perkin Elmer). Спектры ЭПР записывали на приборе SpinscanX (ADANI, Беларусь).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что исследуемый комплекс имеет сложную молекулярную структуру, построенную из четырех кристаллографически независимых атомов ванадия, двух молекул H_2L и двух мостиковых дифосфонат-анионов (рис. 1).

Расстояния между атомами ванадия составляют: V(1)...V(2) 5.39, V(1)...V(3) 6.01, V(1)...V(4) 3.59, V(2)...V(3) 4.76, V(2)...V(4) 7.33, V(2)...V(4)

6.76 Å. Длины связей атомов ванадия и фосфора с донорными атомами лигандов приведены в табл. 1 и имеют значения, типичные для известных комплексов оксованадия(IV) с фосфонатными лигандами [9, 10].

Молекулы спейсированных триазолов связывают атомы ванадия попарно, координируясь с атомами азота пиридинского фрагмента и триазольного гетероцикла. Длины связей атома ванадия с триазольными атомами азота близки и варьируют в диапазоне 2.100–2.109 Å, длины большинства связей атомов ванадия с пиридинскими атомами азота лежат в диапазоне 2.146–2.160 Å, но связь пиридинского атома азота N(17) с атомом ванадия V(1) удлинена и составляет 2.327(3) Å. Плоскости триазольных гетероциклов повернуты относительно друг друга на 60° и 68° (рис. 2а).

Дифосфонат-анионы связывают попарно атомы ванадия V(1), V(4), а также V(2) и V(3) и выполняют функции мостиковых лигандов, при этом один дифосфонат-анион связывает атомы V(1), V(2) и V(3), выполняя μ_3 -мостиковую функцию (рис. 2б).

Длины связей фосфор-кислород лежат в узком диапазоне 1.541–1.544 Å, длины связей P=O лежат в диапазоне 1.497–1.507 Å. Атомы ванадия V(2) и V(3) имеют искаженное октаэдрическое окружение, которое образовано двумя атомами азота, двумя атомами кислорода мостикового дифосфонат-аниона, атомом кислорода молекулы воды и оксогруппой.

Длина связи V=O составляет 1.599–1.603 Å, связи атома ванадия с координированной молекулой воды равны 2.222(2) и 2.260(3) Å для атомов V(2) и V(3) соответственно. Атомы V(1) и V(4) связаны мостиковым атомом кислорода оксогруппы атома V(1), длины связей составляют 1.613(2) Å для V(1)–O(19) и 2.309(2) Å для V(4)–O(19), валентный угол V(1)O(19)V(4) равен 131.5°. Хелатные циклы, образованные дифосфонатным лигандом и атомом ванадия, изогнуты и имеют конформацию “ванна” для V(2) и конформацию “кресло” для V(1), V(3) и V(4).

В кристаллической структуре комплекса I наблюдается перенос одного атома водорода от триазольного кольца на дифосфонат-анион и связывание двух комплексных молекул в centrosymmetric димер за счет разупорядоченной водородной связи, в которой атомы водорода локализованы в двух позициях с заселенностью 1/2, расстояния O(28)–H(28) и O(28)'–H(28) равны 1.14 и 1.32 Å, а расстояние O(28)...O(28)' составляет 2.43 Å и угол O(28)H(28)O(28)' равен 160°. Остальные атомы водорода равномерно распределены между четырьмя триазольными циклами. Частично депротонирование лигандов и делокализация атомов водорода между триазольными циклами наблюдалось ранее в комплексах спейсированных пи-

Таблица 1. Наиболее важные длины связей с участием атомов ванадия и атомов фосфора в структуре I

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
V(1)–N(2)	2.108(3)	V(2)–N(36)	2.146(3)
V(1)–N(17)	2.327(3)	V(2)–N(47)	2.101(3)
V(1)–O(3)	2.004(2)	V(2)–O(13)	1.957(2)
V(1)–O(6)	1.989(2)	V(2)–O(24)	1.599(2)
V(1)–O(11)	1.958(2)	V(2)–O(41)	2.222(3)
V(1)–O(19)	1.614(2)	V(2)–O(7)	1.987(2)
V(3)–N(18)	2.109(3)	V(4)–N(26)	2.100(3)
V(3)–N(25)	2.160(3)	V(4)–N(63)	2.151(4)
V(3)–O(1)	1.971(2)	V(4)–O(8)	1.984(2)
V(3)–O(4)	2.260(2)	V(4)–O(14)	1.591(3)
V(3)–O(10)	1.978(2)	V(4)–O(16)	1.957(3)
V(3)–O(21)	1.603(2)	V(4)–O(19)	2.309(2)
P(5)–O(1)	1.527(2)	P(6)–O(5)	1.506(2)
P(5)–O(6)	1.517(2)	P(6)–O(8)	1.531(2)
P(5)–O(13)	1.522(2)	P(6)–O(11)	1.544(2)
P(7)–O(7)	1.518(2)	P(8)–O(3)	1.543(2)
P(7)–O(10)	1.521(2)	P(8)–O(15)	1.496(3)
P(7)–O(28)	1.535(2)	P(8)–O(16)	1.541(3)

ридил-1,2,4-триазолов [11, 15]. Фактически состав комплекса I отвечает формуле $[(VO)_4(H_2L)(HL)-(EDP)(HEDP)(H_2O)_2]_2 \cdot 8H_2O$. Образование димеров за счет связывания фосфорильных групп водородными связями было описано при исследовании кристаллической структуры некоторых дифосфоновых кислот и дифосфонатов металлов [2].

Некоординированные молекулы воды занимают полости кристаллической решетки и связаны прочными водородными связями между собой. Кристаллическая структура комплекса характеризуется сложной системой водородных связей, образованных с участием молекул воды, гетероциклических атомов азота и атомов кислорода дифосфонатных лигандов (табл. 2). Интересной особенностью кристаллической структуры комплекса является сближенность атомов кислорода, связанных с атомами ванадия V(2) и V(3), расстояние O(21)...O(41) составляет 2.811 Å.

В спектре ЭПР поликристаллического комплекса (рис. 3) наблюдается одиночная уширенная линия с *g*-фактором 1.96, типичная для комплексов оксованадия(IV) (*S* = 1/2) [16].

Результаты проведенного исследования показывают, что совместная координация спейсированного 1,2,4-триазола и дифосфонат-аниона, выполняющих мостиковую функцию, приводит к реализации нетривиальной молекулярной и кри-

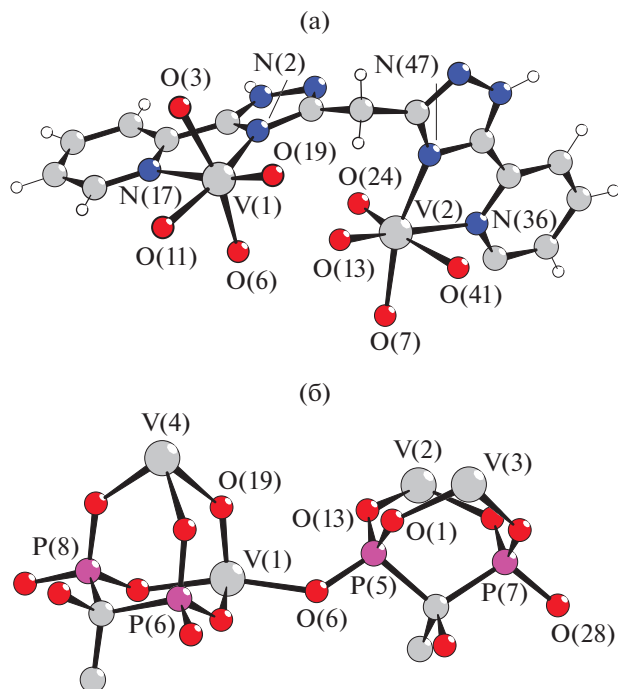


Рис. 2. Способ связывания спейсерированного 2-пиридил-1,2,4-триазола (а) и дифосфонат-анинов (б) в структуре I (атомы водорода метильных групп не показаны для ясности)

сталлической структуры, которая может быть использована при конструировании новых гибридных материалов.

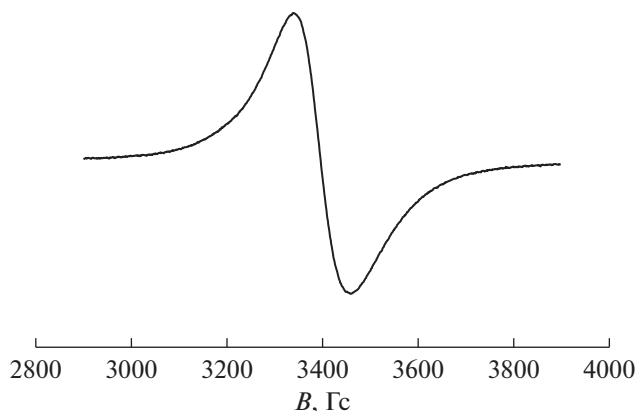


Рис. 3. Спектр ЭПР поликристаллического образца комплекса I при комнатной температуре.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурный анализ выполнен на оборудовании ресурсного центра Научного парка СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 18-13-00024).

Таблица 2. Геометрические параметры водородных связей в структуре I

Контакт D–H…A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Координаты атомов A
	D–H	H…A	D…A		
O(4)–H(4A)…O(48)	0.86	1.86	2.643(4)	152	$-1 + x, y, z$
O(4)–H(4B)…N(25)	0.85	2.32	2.881(4)	124	x, y, z
O(9)–H(9)…O(4)	0.82	2.01	2.824(3)	172	x, y, z
N(20)–H(20)…O(29)	0.86	1.82	2.667(4)	169	$-x, -y, 1 - z$
O(22)–H(22A)…O(6)	0.85	2.39	2.900(3)	119	$-x, -y, 1 - z$
O(22)–H(22A)…O(11)	0.85	1.98	2.806(3)	164	$1 + x, y, z$
O(22)–H(22B)…O(9)	0.85	2.18	3.023(4)	175	$1 + x, y, z$
O(28)–H(28)…O(28)'	1.14	1.32	2.432(3)	160	x, y, z
O(29)–H(29B)…O(3)	0.91	2.06	2.967(3)	179	$1 + x, y, z$
N(40)–H(40)…O(5)	0.86	1.71	2.567(4)	171	$-1 - x, 1 - y, -z$
O(48)–H(48A)…N(31)	0.85	2.02	2.860(4)	172	$-x, 1 - y, -z$
O(61)–H(61B)…O(5)	0.85	2.00	2.819(4)	164	$1 + x, y, z$
O(48)–H(48B)…O(22)	0.84	1.95	2.767(4)	165	x, y, z
O(61)–H(61A)…O(22)	0.84	2.06	2.809(5)	147	x, y, z

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maeda K.* // *Microporous and Mesoporous Mater.* 2004. V. 73. P. 47.
2. *Mateczak-Jon E., Videnova-Adrabinska V.* // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. P. 2458.
3. *Fu R., Hu S., Wu X.* // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. P. 6197.
4. *Mao J.-G.* // *Coord. Chem. Rev.* 2007. V. 251. P. 1493.
5. *Bao S.-S., Zheng L.-M.* // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 319. P. 63.
6. *Ma Yu-Juan, Hu Ji-Xiang, Han Song-De et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. P. 2682.
7. *Pan Jie, Ma Yu-Juan, Han Song-De et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2019. V. 19. P. 2919.
8. *Rocha J., Paz F.A.A., Shi Fa-Nian et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* V. 2009. P. 4931.
9. *Александров Г.Г., Сергиенко В.С., Афонин Е.Г.* // *Кристаллография.* 2001. Т. 46. С. 53.
10. *Ban R., Liang Y., Ma P. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2016. V. 71. P. 65.
11. *Gusev A.N., Shul'gin V.F., Ryush I.O. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. P. 704.
12. *Pan Ling-ling, Yuan Yi-xuan, Xiao Y. et al.* // *J. Mol. Structure.* 2008. V. 892. P. 272.
13. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
14. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2008. V. 64. № 1. P. 112.
15. *Гусев А.Н., Шульгин В.Ф., Кискин М.А.* // *Журн. структур. химии.* 2019. Т. 60. № 3. С. 353.
16. *Куска Х., Роджерс М.* ЭПР комплексов переходных металлов. М.: Мир, 1970. 220 с.