

УДК 546.85;544.431;547-32;544.18

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСА [(O)V^{IV}(C₂O₄)(phen)(H₂O)] В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

© 2019 г. Н. С. Панина^{а, *}, Е. М. Никандров^а, А. В. Лаптенкова^б, А. А. Селютин^б,
Д. О. Рузанов^а, А. Н. Беляев^а

^а Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия
*e-mail: nataliepanina2707@gmail.com

^б Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Поступило в Редакцию 29 ноября 2018 г.
После доработки 24 декабря 2018 г.
Принято к печати 27 декабря 2018 г.

На основе V₂O₅ и яблочной кислоты в присутствии концентрированной HNO₃ и фенантролина получен комплекс [(O)V^{IV}(C₂O₄)(phen)(H₂O)]. Методом РСА установлена его структура, измерена величина магнитной восприимчивости. Рассмотрена роль катионов VO₂⁺ и VO²⁺ в процессах окисления и комплексообразования. Предложен путь превращения яблочной кислоты в оксалатные анионы через образование шавелевоуксусной кислоты и промежуточные продукты реакций ее декарбоксилирования. Методом DFT M06/6-31G(d,p) показано, что по сравнению со свободной кислотой в интермедиате ее аниона с VO²⁺ уменьшается энергия переходного состояния на пути реакции разрыва связи НОС(О)С(О)СН₂–СООН в процессе декарбоксилирования.

Ключевые слова: ванадий, карбоновые кислоты, декарбоксилирование, DFT моделирование

DOI: 10.1134/S0044460X19040176

Координационные соединения ванадия(IV) и ванадия(V) часто используются в каталитических системах, позволяющих селективно окислять различные органические соединения [1–7]. Особое внимание вызывают исследования фармакологического действия координационных соединений ванадия в биологических системах [8]. В работах [9, 10] показано, что оксокомплексы ванадия(IV) с анионами яблочной кислоты проявляют гипогликемическую активность и поэтому являются чрезвычайно перспективными для создания антидиабетических лекарственных средств. В работе [11] указано, что стабильность комплексов ванадия, используемых в фармацевтических препаратах, является одним из ключевых моментов, повышающих их терапевтическое действие. Одним из лигандов, стабилизирующих эти соединения, является 1,10-фенантролин.

Анионы яблочной кислоты обладают высокой донорной способностью за счет трех функциональных центров – двух карбоксильных и одной

гидроксильной групп. Это позволяет им быть моно-, би- и тридентатными лигандами в комплексных соединениях, а также, благодаря своей протяженности, связывать различные координационные полиэдры [12–21]. Однако в настоящей работе при взаимодействии оксида V₂O₅, яблочной и концентрированной азотной кислот в присутствии моногидрата фенантролина было получено соединение [(O)V^{IV}(C₂O₄)(phen)(H₂O)], в котором к иону металла бидентатно координирован анион шавелевой, а не яблочной кислоты.

Целью данной работы является установление возможного пути формирования оксалатного координационного соединения, образовавшегося в процессе окисления яблочной кислоты концентрированной азотной в присутствии V₂O₅.

Полученные результаты могут представлять интерес для исследований роли ванадиевых интермедиатов в реакциях окисления, катализируемых ионами этого металла в высоких степенях

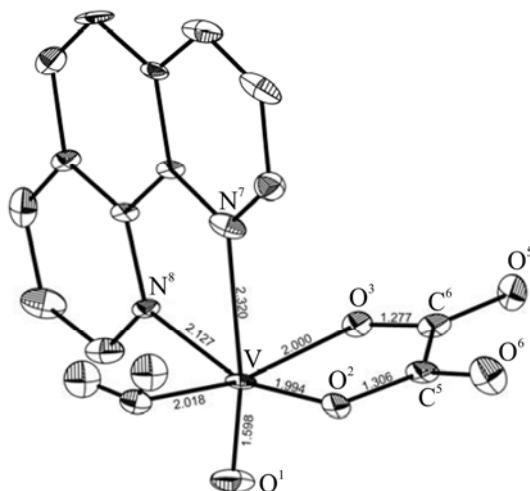


Рис. 1. Общий вид молекулы координационного соединения $[(O)V^{IV}(C_2O_4)(phen)(H_2O)]$ в кристалле (атомы H фенантролина опущены).

окисления. Например, широко известным способом получения технической щавелевой кислоты в промышленности является окисление углеводов, спиртов или гликолей смесью HNO_3 и H_2SO_4 в присутствии катализатора V_2O_5 [22]. Не исключено, что образование оксалатного координационного соединения с ионом $V(IV)$, аналогичного комплексу, полученному в настоящей работе, является одной из промежуточных стадий этого процесса.

Молекулярная структура полученного фенантролинового моноядерного комплекса $[(O)V^{IV}(C_2O_4)(phen)(H_2O)]$ неэлектролитного типа, установленная методом РСА, представлена на рис. 1. Центральный атом ванадия в этом соединении находится в искаженном квадратно-бипирамидальном окружении, образованном атомами азота бидентатного лиганда 1,10-фенантролина, атомами кислорода карбоксильных групп щавелевой кислоты, а также кислорода ванадил-катиона и координированной молекулы H_2O . Структура этого соединения дополнительно стабилизирована водородными связями, в которых участвуют атомы кислорода координированного оксалат иона и молекулы воды (рис. 2). В молекулярном кристалле формируется сеть межмолекулярных водородных связей в направлении оси a с образованием 1D супрамолекулярной системы.

Зависимость молярной величины магнитной восприимчивости полученного координационного соединения подчиняется закону Кюри–Вейсса во всем исследованном температурном интервале.

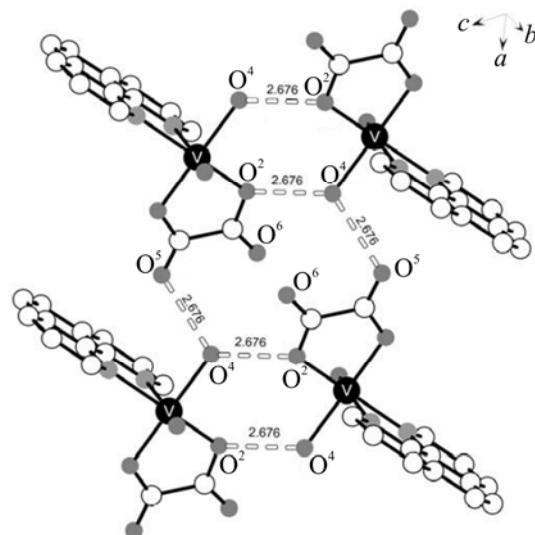
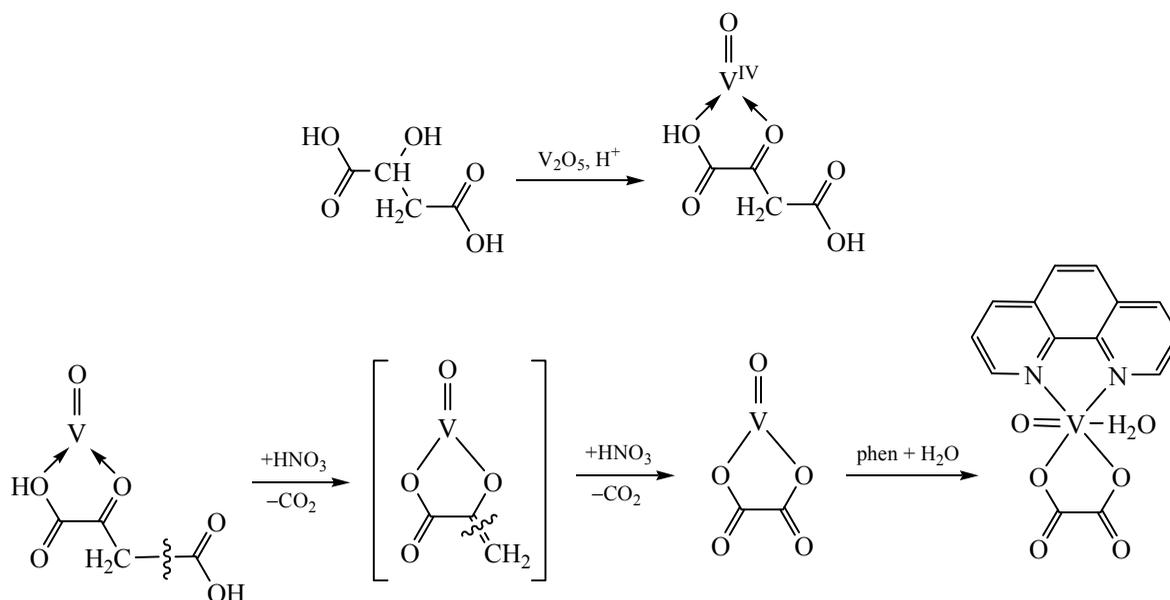


Рис. 2. Водородные связи в кристаллической структуре комплекса $[(O)V^{IV}(C_2O_4)(phen)(H_2O)]$.

Рассчитанный эффективный магнитный момент ванадия, входящего в состав комплекса, равен 1.55 М.Б. Данное значение близко к теоретической величине 1.73 М.Б. магнитного момента иона $V(IV)$ с электронной конфигурацией $3d^1$ в октаэдрическом окружении. Занижение полученного значения эффективного магнитного момента относительно теоретического объясняется наличием спин-орбитального взаимодействия. Хорошее согласование результатов теоретического расчета эффективного магнитного момента по уравнению Ван-Флека с экспериментально полученными данными достигается при значении константы спин-орбитального взаимодействия, равной 3.6 кДж/моль. Таким образом, исследование магнитной восприимчивости полученного координационного соединения подтверждает наличие одного неспаренного электрона, т.е. восстановление иона $V(V)$ до иона $V(IV)$.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что формирование координационного соединения $[(O)V^{IV}(C_2O_4)(phen)(H_2O)]$ является следствием окислительно-восстановительного процесса в системе $HOOCCH_2CH(OH)COOH-V_2O_5-HNO_3$, результатом которого стал восстановленный катион ванадия(IV) и окисленный анион щавелевой кислоты. В растворах с кислотностью $pH < 2$ из оксида V_2O_5 образуется катион $[VO_2(H_2O)_4]^+$ с группировкой VO_2^+ [8], называемой диоксованадил(V), сохраняющейся во многих координационных соединениях ванадия. Аналогично ванадий(IV) образует оксованадил(IV) VO^{2+} .

Схема 1.



Окисление яблочной кислоты концентрированной HNO₃, сопровождающееся выделением бурого газа, обычно приводит к образованию шавелевоуксусной кислоты [23]. Однако в рассматриваемой системе для окисления яблочной кислоты имеется еще один сильный окислитель – соединение ванадия(V) – со значением стандартного потенциала $E^\circ[(VO_2^+)/(VO^{2+})] = 1.016$ В [8]. Образующаяся шавелевоуксусная кислота далее может декарбоксилироваться посредством концентрированной HNO₃.

В работах [24–25] указано, что ионы металлов катализируют процессы декарбоксилирования карбоновых кислот. В работе [24] предложена схема этого процесса для шавелевоуксусной кислоты, катализируемого ионами аквакомплексов меди(II). В описанном случае ион Cu²⁺ становится суперкислотой, значительно больше, чем протон, оттягивающей на себя электронную плотность аниона гидрооксалоацетата, и образует с ним интермедиат хелатного строения. В катионе VO²⁺ рассчитанный в настоящей работе положительный заряд на металле 1.95 *e* почти в 2 раза превышает заряд протона. Поэтому схему, предложенную в работе [24], можно применить и к случаю катализа реакции декарбоксилирования шавелевоуксусной кислоты катионом VO²⁺ (схема 1).

Декарбоксилирование шавелевоуксусной кислоты в первую очередь определяется характеристиками связи между атомами углерода

группировки CH₂COOH. Для того чтобы проверить действие предложенной в работе [24] концепции каталитического влияния катиона VO²⁺ на окисление шавелевоуксусной кислоты в настоящей работе методом DFT M06 [26] в базе 6-31G(d,p) [27, 28] с использованием программного комплекса GAUSSIAN'09 [29] проведены расчеты этой кислоты и модельного комплекса ее аниона с VO²⁺ как в газовой фазе, так и в растворителе CH₃OH [30, 31].

В проведенных расчетах сопоставлены геометрические параметры переходных состояний молекулы кислоты TS(I) и ее аниона, координированного к VO²⁺ – TS(II), которые отвечают реакциям, включающим разрыв связи CH₂–COOH (рис. 3). Методом внутренней координаты реакции (IRC) [32] рассчитаны энергии систем E_{total} вдоль пути этой реакции (рис. 4). Геометрические и энергетические характеристики структуры TS(I), полученные в настоящей работе, соответствуют результатам аналогичного исследования [33] процесса декарбоксилирования шавелевоуксусной кислоты без катализатора.

Полученные данные для газовой фазы свидетельствуют о том, что для достижения переходных состояний TS(I) и TS(II), приводящих к разрыву связи CH₂–COOH и образованию CO₂, относительная величина энергии Гиббса (ΔG°) для координационного интермедиата [(O)V^{IV}←(H₃C₄O₅)⁺] на 23.4 кДж/моль меньше, чем для молекулы

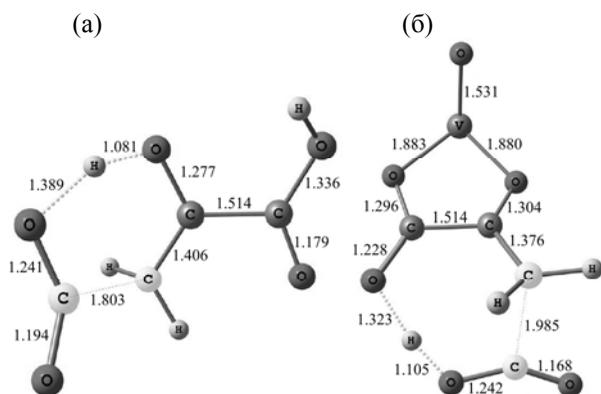


Рис. 3. Геометрии переходных состояний (а) TS(I)–молекула щавелевоуксусной кислоты и (б) TS(II)–анион гидрооксалоацетата, координированный к VO^{2+} .

$H_4C_4O_5$. В растворителе CH_3OH энергии TS(I) и TS(II) меняются незначительно, а относительное понижение величины ΔG° в координационном интермедиате II составляет 23.0 кДж/моль.

Проведенное квантово-химическое моделирование подтвердило предположение о роли катиона VO^{2+} в снижении энергии переходного состояния при разрыве связи CH_2-COOH , т. е. в облегчении процесса декарбоксилирования координированного лиганда. В соответствии с предложенной схемой дальнейшее декарбоксилирование лиганда концентрированной HNO_3 должно привести к окислению атомов углерода по двойной связи $>C=CH_2$ с образованием CO_2 и аниона $C_2O_4^{2-}$. Поиск последующих переходных состояний на пути реакции декарбоксилирования под воздействием HNO_3 на данном этапе исследования не проводился из-за сложности прогнозирования их структуры.

Благодаря ориентации VO^{2+} в область атомов кислорода карбоксильной группы происходит направленное сближение катиона VO^{2+} и аниона карбоновой кислоты, т. е. закладывается формирование координационного окружения иона металла. Образующиеся прочные связи атомов кислорода оксалатного аниона с ионом VO^{2+} стабилизируют пятичленный хелатный интермедиат. За счет комплексообразования с ионом ванадила(IV) происходит ингибирование полного декарбоксилирования лабильных карбоксильных групп карбоновой кислоты [25]. В присутствии моногидрата фенантролина образуется термодинамически устойчивая форма с последующей кристаллизацией

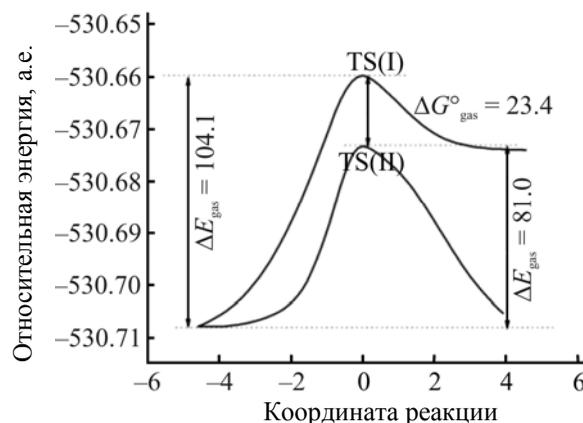


Рис. 4. Энергии (кДж/моль) молекулы щавелевоуксусной кислоты (I) и координационного интермедиата с VO^{2+} (II) вдоль участка пути реакции, отвечающей разрыву связи CH_2-COOH (энергии приведены к единой шкале при $\Delta E = 1018.28$ а. е.).

соединения $[(O)V^{IV}(C_2O_4)(phen)(H_2O)]$. В результате в настоящей работе продуктом является не щавелевая кислота (как при ее промышленном производстве), а оксалатный комплекс оксo-ванадила(IV).

Таким образом, в настоящей работе описано получение оксалатного координационного соединения $[(O)V^{IV}(C_2O_4)(phen)(H_2O)]$, синтезированного на основе оксида ванадия(V) и яблочной кислоты. Его строение подтверждено данными РСА, а восстановление иона V(V) до иона V(IV) доказано исследованием магнитной восприимчивости.

Предложен один из вариантов пути превращения яблочной кислоты в оксалатный анион через образование щавелевоуксусной кислоты и промежуточные продукты реакций ее декарбоксилирования. Суперкислотные способности катиона VO^{2+} приводят к замещению им протона щавелевоуксусной кислоты. При этом возникает пятичленный хелатный интермедиат, в котором ионы VO^{2+} катализируют процесс декарбоксилирования координированного гидрооксалоацетата посредством концентрированной HNO_3 . Квантово-химическим моделированием показано, что преодоление переходного состояния на пути реакции декарбоксилирования, относящегося к разрыву связи CH_2-COOH и уходу молекулы CO_2 , требует на 25% меньше энергии ΔG° в координированном к VO^{2+} анионе, чем в свободной молекуле кислоты.

Показано, что ион ванадия VO^{2+} играет большую роль в процессе формирования полученного координационного соединения. В образующемся

пятичленном хелатном интермедиате происходит направленное сближение атомов кислорода гидрооксалоацетата к восстановленному иону VO²⁺, что способствует быстрому формированию окружения координационного соединения. Фактором, предотвращающим разрушение координационного соединения с образованием щавелевой кислоты или ее анионов, является введение стабилизирующего бидентатного лиганда фенантролина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали яблочную кислоту (ХЧ, Aldrich), пентаоксид ванадия (99.6%, Aldrich), 1,10-фенантролин (ХЧ) и триэтиламин (ХЧ).

РСА проводили с использованием автоматических дифрактометров Bruker SMART 1000 CCD и Bruker SMART APEX II CCD. Кристаллы комплекса, пригодные для РСА, были отобраны непосредственно из реакционных смесей. РСА комплексов выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker Smart APEX II CCD при 210 К (MoK-излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Структуры решены прямым методом и уточнены в анизотропно-изотропном приближении для неводородных атомов и изотропном приближении для атомов водорода полноматричным методом наименьших квадратов с использованием программного комплекса SHELXL-97. Позиции атомов водорода молекул воды определены из разностных синтезов Фурье, позиции остальных атомов водорода заданы геометрически.

Кристаллы зеленые, ромбической формы, кристаллизуются с триклинной сингонией, пространственная группа *P*-1), параметры элементарной ячейки: $a = 12.7073(5) \text{ \AA}$, $b = 12.8611(5) \text{ \AA}$, $c = 13.9844(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 73.424(3)^\circ$, $\beta = 76.300(3)^\circ$, $\gamma = 77.370(3)^\circ$, $Z = 2$, $V = 2099.98 \text{ \AA}^3$, $R_f = 5\%$. Структура зарегистрирована в Кембриджской базе (CCDC 0001001099483).

Магнитная восприимчивость измерена на SQUID магнетометре (Quantum Design) в интервале температур 1.8–300 К в режиме ZFC при напряженности магнитного поля 5 кОе. ИК спектр снят на спектрометре Shimadzu FTIR-8400S в интервале 4000–400 см⁻¹ в таблетках с KBr. Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе PerkinElmer 2400 методом сжигания вещества в токе кислорода.

Методика синтеза [(O)V^{IV}(C₂O₄)(phen)(H₂O)]. Смесь 0.2 г (1.1 ммоль) V₂O₅, 0.384 г (2 ммоль) моногидрата 1,10-фенантролина, 0.3 г (2.2 ммоль) яблочной кислоты, 0.5 мл (7.2 ммоль) 65%-ной HNO₃ и 10–15 мл метанола нагревали до кипения при постоянном перемешивании. При интенсивном кипении начиналось выделение бурого газа, цвет раствора изменялся от светло-желтого до светло-зеленого. Через 30 мин нагрев прекращали и остывший раствор фильтровали. К фильтрату добавляли несколько капель триэтиламина, в результате чего раствор изменял окраску на темно-зеленую. Через несколько дней наблюдалось образование зеленых ромбических монокристаллов, пригодных для РСА. Выход 40%. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1630 с [$\nu_s(\text{COO})$], 1436 с [$\nu_{as}(\text{COO})$], 1395 ш, 1350 ш, 985 с (V–O), 932 ср. Найдено, %: C 52.84; H 3.73; N 7.65. C₄₈H₃₉N₆O₁₈V₂. Вычислено, %: C 52.90; H 3.61; N 7.71.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанозлектроники».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grivani G., Tahmasebi V., Khalaji A.D., Eigner V., Dušek M.* // J. Coord. Chem. 2014. Vol. 67. P. 3664. doi 10.1080/00958972.2014.960405
2. *Maurya M.R., Kumar A., Pessoa J.C.* // Coord. Chem. Rev. 2011. Vol. 255. P. 2315. doi 10.1016/j.ccr.2011.01.050
3. *Wikete C., Wu P., Zampella G., De Gioia L., Licini G., Rehder D.* // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46. N 1. P. 196. doi 10.1021/ic061534p
4. *Brücher O., Hartung J.* // ACS Catal. 2011. Vol. 1. N 11. P. 1448. doi 10.1021/cs200349c
5. *Lippold I., Vlay K., Görls H., Plass W.* // J. Inorg. Biochem. 2009. Vol. 103. N 4. P. 480. doi 10.1016/j.jinorgbio.2008.12.014
6. *Silva T.F.S., Luzyanin K.V., Kirillova M.V., Da Silva M.F.G., Martins L.M.D.R.S., Pombeiro A.J.L.* // Adv. Synth. Catal. 2010. Vol. 352. P. 171. doi 10.1002/adsc.200900660

7. Maity D., Marek J., Sheldrick W.S., Mayer-Figge H., Ali M. // *J. Mol. Catal.* 2007. Vol. 270. P. 153. doi 10.1016/j.molcata.2007.01.041
8. *Rehder D. Bioinorganic Vanadium Chemistry.* London: John Wiley and Sons Ltd., 2008. 213 p. doi 10.1002/9780470994429
9. Городецкий В.К., Точилкин А.И., Беляева Н.Ф., Ковельман И.Р., Коровкин Б.Ф. // *Биомед. хим.* 2011. Т. 57. № 1. С. 133; Gorodetski V.K., Tochilkin A.I., Belayeva N.F., Kovelman I.R., Korovkin B.F. // *Biochem. Moscow Suppl. (B).* 2011. Vol. 5. N 3. P. 260. doi 10.1134/S19907508111030048
10. Коровкин Б.Ф., Точилкин А.И., Городецкий В.К., Беляева Н.Ф., Голубев М.А., Васильев А.В., Тутельян В.А., Княжев В.А., Арзамасцев Е.В., Балаболкин М.И., Гусева М.К., Добротворский А.Е., Семенова Н.В., Арчаков А.И., Ковельман И.Р. Пат. 2191018. (2002). РФ.
11. Willsky G.R., Chi L.-H., Godzala M., Kostyniak P.J., Smee J.J., Trujillo A.M., Alfano J.A., Ding W., Hu Z., Crans D.C. // *Coord. Chem. Rev.* 2011. Vol. 255. P. 2258. doi 10.1016/j.ccr.2011.06.015
12. Gudavarthy R.V., Burla N., Kulp E.A., Limmer S.Jr., Sinn E., Jay F., Switzer J.A. // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. P. 6209. doi 10.1039/c0jm03423a
13. Fleck M., Tillmanns E., Bohaty L., Held P. // *Z. Kristallogr.* 2004. Vol. 219. P. 101. doi 10.1524/zkri.219.2.101.26323
14. Никандров Е.М., Рузанов Д.О., Панина Н.С., Беляев А.Н. // *ЖОХ.* 2017. Т. 87. № 11. С. 1872; Nikandrov E.M., Ruzanov D.O., Panina N.S., Belyaev A.N. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 11. P. 2612. doi 10.1134/S1070363217110160
15. Панина Н.С., Давыдова М.К., Никандров Е.М., Рузанов Д.О., Беляев А.Н. // *ЖНХ.* 2019. Т. 87. № 2; Panina N.S., Davydova M.K., Nikandrov E.M., Ruzanov D.O., Belyaev A.N. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 64. N 2. P. 225. doi 10.1134/S0036023619020153
16. Kaliva M., Giannadaki T., Salifoglou A., Raptopoulou C.P., Terris A., Tangoulis V. // *Inorg. Chem.* 2001. Vol. 40. P. 3711. doi 10.1021/ic000894o
17. Takuma M., Ohki Y., Tatsumi K. // *Organometallics.* 2005. Vol. 24. P. 1344. doi 10.1021/om049072f
18. Lin D.-D., Xu D.-J. // *Acta Crystallogr. (E).* 2005. Vol. 61. P. m1215. doi 10.1107/S1600536805016004.
19. Liu Q.-X., Ni L.-B., Liang F.-P., Zhou Z.-H., Wan H.-L. // *Polyhedron.* 2009. Vol. 28. P. 917. doi 10.1016/j.poly.2009.01.017
20. He L. // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* 2005. Vol. 61. P. m1752. doi 10.1107/S1600536805025274
21. Zhang R.-H., Hong Q.-M., Yang J.-M., Zhang H.-L., Blackburn G.M., Zhou Z.-H. // *Inorg. Chim. Acta.* 2009. Vol. 362. P. 2643. doi 10.1016/j.ica.2008.12.001
22. *Химическая энциклопедия.* М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. Т. 5. С. 795.
23. Тейлор Г. *Основы органической химии для студентов нехимических специальностей.* М.: Мир, 1989. С. 239.
24. *Dugas H. Bioorganic Chemistry: A Chemical Approach to Enzyme Action.* New York; Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. P. 399. doi 10.107/978-1-4612-2426-6
25. Басоло Ф., Пирсон Р. *Механизмы неорганических реакций. Изучение комплексов металлов в растворе.* М.: Мир, 1971. С. 548; Basolo F., Pearson R.G. *Mechanisms of Inorganic Reactions. A Study of Metal Complexes in Solution.* New York; London; Sydney: J. Wiley and Sons, Inc., 1967.
26. Zhao Y., Truhlar D.G. // *Theor. Chem. Account.* 2008. Vol. 120. N 1. P. 215. doi 10.1007/s00214-007-0310-x
27. Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A. // *J. Chem. Phys.* 1972. Vol. 56. P. 2257. doi 10.1063/1.1677527
28. Rassolov V.A., Pople J.A., Ratner M., Windus T.L. // *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 109. P. 1223. doi 10.1063/1.476673
29. 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., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010. Gaussian 09, Revision D.01.
30. Miertus S., Scrocco E., Tomasi J. // *Chem. Phys.* 1981. Vol. 55. N 1. P. 117. doi 10.1016/0301-0104(81)85090-2
31. Tomasi J., Persico M. // *Chem. Rev.* 1994. Vol. 94. N 7. P. 2027. doi 10.1021/cr00031a013
32. Fukui K. // *Acc. Chem. Res.* 1981. Vol. 14. P. 363. doi 10.1021/ar00072a001
33. Song M., Zhang Z., Fan C., Li D., Xu Q., Zhang S. // *Comput. Theor. Chem.* 2013. Vol. 1022. P. 29. doi 10.1016/j.comptc.2013.08.013

Features of Vanadium(IV) Complex [(O)V^{IV}(C₂O₄)(phen)(H₂O)] Formation in The Malic Acid Oxidation Process

N. S. Panina^{a,*}, E. M. Nikandrov^a, A.V. Laptenkova^b, A. A. Selyutin^b,
D. O. Ruzanov^a, and A. N. Belyaev^a

^a St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moskovskii pr. 26, St. Petersburg, 190013 Russia
*e-mail: nataliepanina2707@gmail.com

^b Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

Received November 29, 2018; revised December 24, 2018; accepted December 27, 2018

[(O)V^{IV}(C₂O₄)(phen)(H₂O)] complex was obtained based on V₂O₅ and malic acid in the presence of concentrated HNO₃ and phenanthroline. Its structure was determined by single crystal X-ray diffraction method; the value of magnetic susceptibility was measured. The role of the VO₂⁺ and VO²⁺ cations in the oxidation and complexation processes was considered. A method for the conversion of malic acid to oxalate anions through the formation of oxaloacetic acid and the intermediate products of its decarboxylation reactions was proposed. Using the DFT method M06/6-31G(d,p) it was shown that the energy of the transition state decreases in the way of the HOOC(O)C(O)CH₂-COOH bond breakage during decarboxylation compared with the free acid in the intermediate of its anion with VO²⁺.

Keywords: vanadium, carboxylic acids, decarboxylation, DFT modeling