

# COMPUȘI COMPLECȘI AI METALELOR DE TRANZIȚIE ÎN BAZA O-VANILINIZONICOTINOILHIDRAZONEI

Autori: Liudmila GUSINA<sup>a,b</sup>, Diana DRAGANCEA<sup>a</sup>, Ion BULHAC<sup>a</sup>, Ana VEREJAN<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Institutul de Chimie al AȘM

<sup>b</sup>Universitatea Tehnică a Moldovei

**Abstract:** Ligandul *o*-vanilinizonicotinoilhidrazona este obținut în laborator după metoda descrisă în literatură [1-2], cu scopul de a fi utilizat în calitate de ligand organic la obținerea noilor compuși coordinativi ai metalelor de tranziție. La interacțiunea ei cu săruri de oxovanadiu și dioxomolibden au fost obținuți trei compuși coordinativi, unul dintre care este mononuclear  $[VO_2(HL)] \cdot 1.2H_2O$  (1), al doilea are structură ciclică tetranucleară  $[MoO_2(L)]_4$  (2), iar al treilea un complex heterometalic de tip cation-anion  $[VO(HL)(MeO)(MeOH)]^+ [Co^{III}(DH)_2Cl_2]^-$ . Compușii au fost studiați cu ajutorul analizei elementale, spectroscopiei în IR și a difracției razelor X.

**Cuvinte cheie:** compuși coordinativi, vanadiu, molibden, spectroscopie IR, raze X.

## 1. Introducere

Hidrazida acidului izonicotinic este unul din cei mai clasici reprezentanți ai hidrazidelor, a căror proprietăți biologice au fost studiate pe larg, dat fiind faptul că compușii ei intră în compoziția diverselor produse farmaceutice cu aspect tuberculostatic (izoniazida) și antitumoral. Liganzii obținuți în baza hidrazidelor cu aldehide și cetone polifunționale ocupă un loc deosebit printre liganzii organici, pe de o parte datorită diversității proprietăților donore și capacității de a-și schimba modul de coordinare în dependență de condițiile de desfășurare a sintezei, pe de altă parte datorită activității biologice ce se activează la formarea compușilor complecși cu metalele de tranziție. Studiile recente au arătat un interes sporit față de ligandul polidentat, ce face parte din clasa bazelor Schiff, *o*-vanilinizonicotinoilhidrazona. Astfel, au fost obținuți compuși binucleari ai lantanidelor [1], și cu structură polimerică ai manganului [2], care au demonstrat proprietăți de SMM (single-molecule magnets) [2].

În aceasta lucrare sunt descriși compuși coordinativi ai vanadiului și molibdenului în baza *o*-vanilinizonicotinoilhidrazonei, un agent de coordinare ce conține cinci atomi donori (potențial pentadentat), care se manifestă ca un ligand ditopic prin intermediul a două moduri de coordinare, tridentat și în calitate de punte către doi atomi ai metalului.

Ligandul utilizat la obținerea compușilor descriși în această lucrare face parte din vasta clasă de substanțe organice numită baze Schiff. Acestea ca și liganzi, se caracterizează prin o variație de posibilități a coordinerii la ionul de metal. Acest fapt este foarte apreciat în chimia coordinativă, din moment ce tocmai el stă la baza obținerii unui număr mare de compuși cu structuri, proprietăți și utilizări cât mai variate. La variația modului de coordinare a acestui tip de liganzi, un rol important îl are fenomenul de tautomerie ceto-enolică și faptului că pot fi supuși deprotonării la atomii de oxigen amidic dar și al grupei hidroxil. În schema de mai jos prezentăm forma tautometrică enolică și cea cetonică.

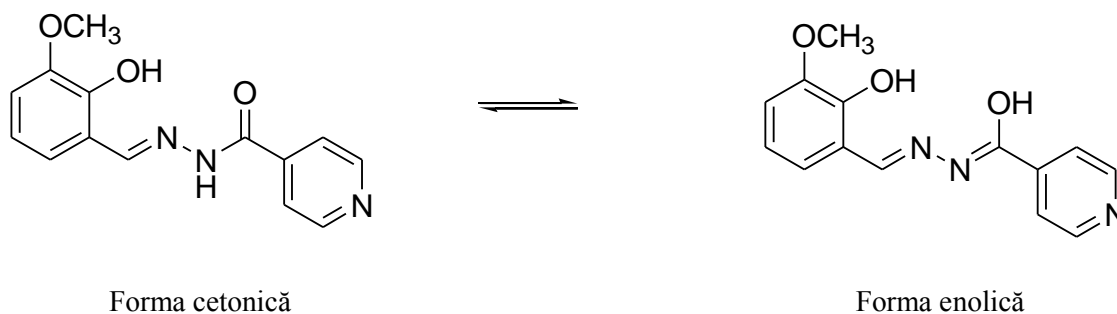


Fig. 1. Fenomenul de tautomerie

Lucrarea este o prezentare a modului de sinteză și descrierea a 3 compuși coordinativi noi obținuți în Laboratorul Chimie Coordinativă din cadrul Institutului de Chimie al AȘM. Ligandul și compușii coordinativi au fost caracterizați cu ajutorul spectroscopiei în IR și studiului cu raze X, analiza elementală.

## 2. Materiale și metode

### Metode de sinteză și analiză

Pentru efectuarea sintezelor au fost folosiți atât reagenți comerciali cât și obținuți în laborator de către autorii lucrării. Analizele conținutului elementelor C, H, N în compușii studiați au fost efectuate la analizorul de elemente Vario EL III. Spectrele în IR au fost înregistrate la spectrofotometrul Perkin-Elmer Spectrum One FT în domeniul 4000-600cm<sup>-1</sup>.

### Obținerea *o*-vanilinizonicotinoilhidrazonei

Condensarea ligandului organic în baza hidrazidei acidului izonicotinic și a *o*-vanilinei a fost efectuată în etanol, la refluxare timp de o oră, conform schemei de mai jos (Fig.2) [3].

Izonicotinoil hidrazona 2-hidroxi-3-metoksi-benzaldehidei (H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>)

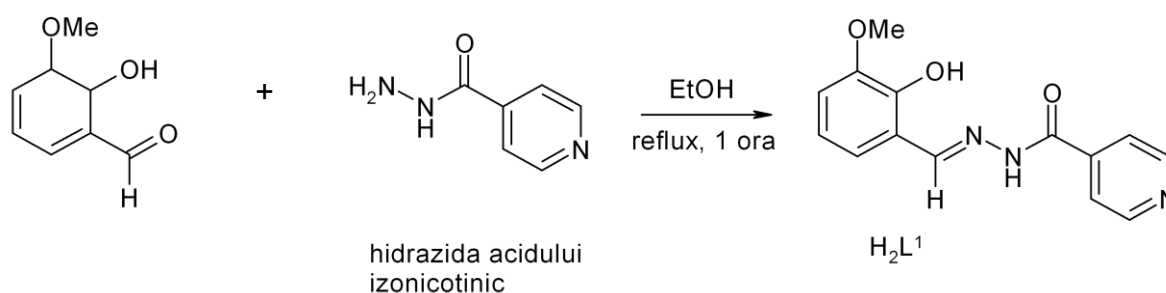


Fig. 2. Schema de sinteză al produsului organic utilizat în calitate de ligand

Conform analizei elementale sunt obținute următoarele rezultate: găsit, %: C-61.00; H-5.42; N-15.34, pentru C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> calculat,%: C-61.99; H-4.80; N-15.50. Studiul spectroscopic în IR denotă condensarea celor două substanțe inițiale prin apariția concomitentă a benzilor de la 1685cm<sup>-1</sup>, bandă ce este atribuită legăturii C=O și cea de la 1610 cm<sup>-1</sup> frecvență ce este caracteristică pentru legătura C=N.

### Prepararea complexilor

#### Complexul (1), [VO<sub>2</sub>(HL)]·1.2H<sub>2</sub>O:

Amestecul format din 0.28g (1mmol) de VO(acac)<sub>2</sub> și 0.27g (1 mmol) *o*-vanilinizonicotinoilhidrazonă a fost dizolvat în amestecul format din 10 ml de metanol la o agitare continuă la temperatura de 50 °C în decurs de 10 min. Se obține o soluție maro, care a fost lăsată la temperatura camerei pentru o zi, iar precipitatul cristalin ce conținea cristale acceptabile pentru analiza cu raze X a fost separat, spălat cu metanol și uscat în aer (Fig. 2). Randamentul reacției este de 62%.

Analiza elementală pentru complexul (1): găsit, %: C-45.13; H-4.21; N-11.22, pentru C<sub>14</sub>H<sub>14.4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6.2</sub>V calculat,%: C-44.86; H-3.87; N-11.21.

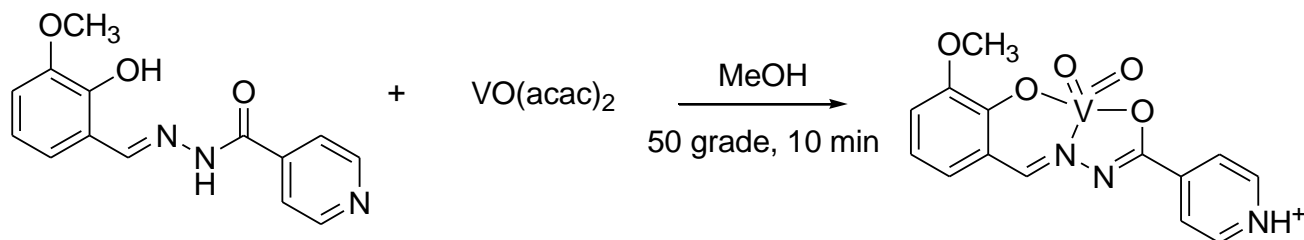


Fig. 3. Schema de sinteză pentru compusul complex (1)

#### Complexul (2), $[\text{MoO}_2(\text{L})]_4$ :

Compusul complex tetranuclear  $[\text{MoO}_2(\text{L})]_4$ , a fost obținut în urma reacției dintre 0.14g (0.3 mmol)  $[\text{MoO}_2(\text{L})\cdot\text{MeOH}]$  obținut anterior [4] și un agent de coordinare de natură organică ce putea servi drept ligand punte, în raport molar de 1:1. În rezultat se obține o soluție brună ce este lăsată la temperatura camerei, peste câteva zile din soluție au fost colectate cristale de culoare maro-ușor roșcate în formă de pătrat. Este de menționat faptul că în compoziția substanței nou obținute intră doar compusul complex mononuclear. Randamentul reacției este unul mic, 40%.

#### Complexul (3), $[\text{VO}(\text{HL})(\text{MeO})(\text{MeOH})]^+ [\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}_2]^-$ :

Compusul (3) este unul de tip anion-cation complex și a fost obținut din amestecul de compuși coordinativi:  $[\text{Co}(\text{DmgH})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$  și  $[\text{VO}_2(\text{HL})]\cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$  în metanol. S-a urmărit scopul de a obține compuși complecși heterometalici, rezultatul însă a fost deosebit.

### 3. Rezultate și discuții

La condensarea hidrazidei acidului izonicotinic cu 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehida (o-vanilina) se obține un agent de coordinare organic din clasa bazelor Schiff. În cazul complexului (1), V(IV) este oxidat pînă la V(V) sub acțiunea oxigenului din aer se oxidează pînă la dioxovanadiu, iar molecula  $\text{H}_2\text{L}$  formează un ligand negativ cu sarcina (-1). Analiza elementală confirmă compoziția acestuia  $[\text{VO}_2(\text{HL})]\cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ , cei doi atomi de oxigen fiind aranjați în poziție *cis* unul față de altul. Numărul de coordinare (5) al vanadiului este satisfăcut de coordonarea tridentată al ligandului organic prin setul de atomi donori ONO: atomul de oxigen fenolic deprotonat, atomul de azot iminic și atomul de oxigen carbonilic al fragmentului izonicotinic (figura 4). Studiul cristalografic arată și cristalizarea moleculelor de apă. Este observat și faptul că atomul de azot piridinic este protonat, fapt mai întîlnit în literatură pentru complecșii cu liganzi asemănători.[5,6].

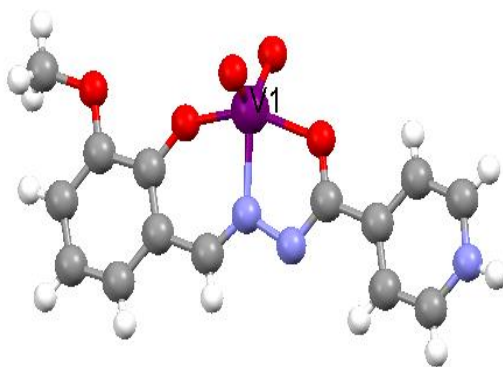


Fig. 4. Structura compusului (1). Moleculele de apă sunt omise pentru claritate.

Compușii (2) și (3) au fost obținuți în urma încercării de a folosi pe deplin capacitatea atomilor donori, care rămîneau neparticipanți în procesul de coordinare (atomii de azot piridinic și hidrazinic). Astfel de strategii de sinteză au mai fost descrise în literatura de specialitate [7]. Trebuie de menționat că rezultatul a fost diferit: pentru compusul (2) s-a reușit coordonarea atomului de azot piridinic, iar pentru compusul (3) s-a observat o rearanjare a componentilor inițiali ai reacției.

În cazul compusului (2) analiza roentgen-structurală arată că ligandul organic coordonează în aceeași modalitate ca și la compusul complex (1) doar că ligandul este în formă dianionică coordinat către ionul *cis*- $\text{MoO}_2^{2+}$ . Al șaselea loc de coordinare rămas este ocupat de atomul de azot piridinic al unui fragment izonicotinhidrazidic al unui complex vecin. Un astfel de mod de coordinare asigură ionului central o configurație spațială octaedrică, iar patru fragmente  $[\text{MoO}_2(\text{L})]$  formează un ansamblu tetranuclear cu o structură ciclică (Figura 5) [8]. Compusul de tip cation-anion  $[\text{VO}(\text{HL})(\text{MeO})(\text{MeOH})]^+ [\text{Co}^{\text{III}}(\text{DH})_2\text{Cl}_2]^-$  este format din doi ioni complecși: cationul de metanolmetoxo-o-vanilinizonicotinoilhidrazonoxovanadiu și anionul de dicloridimetilglioximcobaltat(III). Atomul de cobalt(III) are o configurație spațială octaedrică distorsionată. În planul ecuatorial se plasează patru atomi de azot, cîte doi de la două molecule de dimetilglioximă monodeprotonate, iar cele două poziții axiale sunt ocupate de doi anioni de clor. La ionul complex cationic se observă o deosebire față de compusul complex (1): un oxo ligand este înlocuit cu un ligand metoxo, iar atomul central aici manifestă numărul de coordinare (6), la el mai fiind coordonată o moleculă de metanol. Datorită acestui fapt dar și că atomul de azot piridinic este protonat această porțiune de compus are sarcina (+), astfel conturîndu-se un complex interesant de tipul cation-anion.

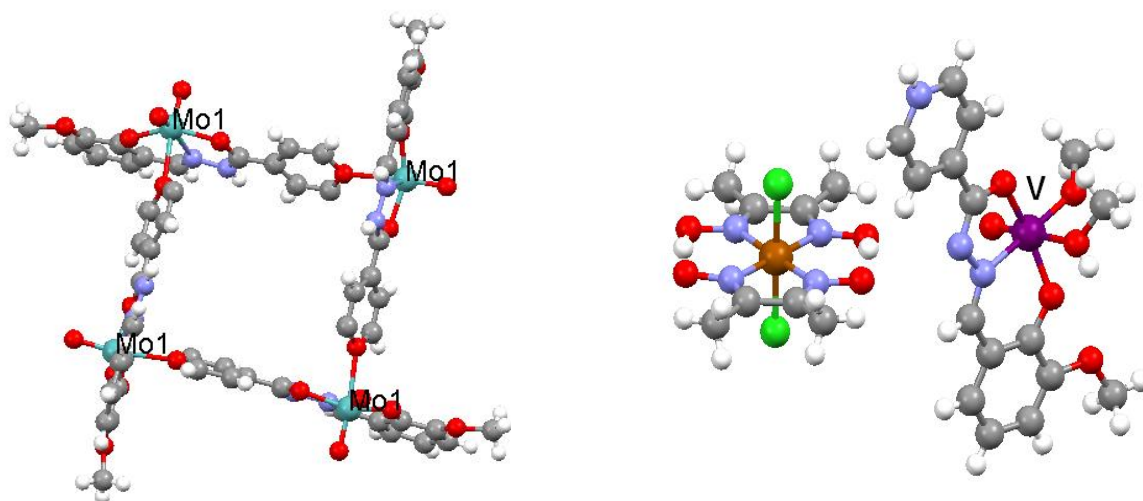


Fig. 5. Structura compușilor (2)-stînga, (3)-dreapta

### Concluzii

Au fost sintetizați și studiați cu ajutorul analizei elementale, spectroscopiei în IR și studiului cu raze X trei compuși coordinativi noi ai V și Mo cu *o*-vanilinizonicotinoilhidrazona, avînd în calitate de liganzi axiali cîte doi atomi de oxigen în cazul compușilor mononucleari. Structura ambilor complecși mononucleari (1) și (2) constă dintr-un fragment de agent de coordinare de natură organică. În structura celui de al doilea compus apare un alt tip de coordinare, prin intermediul atomului de azot piridinic, deci aici se adevăresc așteptările de la liganzii din clasa bazelor Schiff, de a forma niște sisteme macromoleculare cu rețele extinse, anume prin intermediul atomului de azot piridinic. Complexul (3) este un compus heterometalic unul deosebit și neașteptat prin însăși natura sa.

Aducem sincere mulțumiri Dr. Sergiu Șova pentru efectuarea experimentelor cu ajutorul difracției cu raze X a monocristalelor.

### Bibliografie

1. P.-H. Lin, T.J. Burchell, R. Clerac et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 8848–8851
2. P.-H. Lin, S. Gorelsky, D. Savard et al. *Dalton Trans.*, 2010, 39, p. 7650–7658.
3. D.-S. Yang. *J. Chem. Crystallogr.* 2007, 37, 343–348.
4. L. Gusina, I. Bulhac, D. Dragancea et al. *Revue Romaine de Chimie*, 2011, V56, N10-11, 981-985.
5. D. R. Richardson and P. V. Bernhardt, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 1999, 4, 266-273.
6. Yu Q., Li Ch.-Y., Biang H.-D., *Chinese J. Struct. Chem.*, 2007, V26, N1, 37.
7. H. H. Monfared. *Polzhedron*, 2011, V.30. p. 1842-1848.
8. V. Vrdoljak, B. Prugovecki, D. Matkovic-Calogovi et al. *Cryst. Growth Des.*, 2010, 10(3), p. 1373–1382.