

DIOXIMAȚI AI COBALTULUI(III) CU LIGANZI ÎN BAZA HIDRAZIDEI ACIDULUI IZONICOTINIC

Autori: Liudmila GUSINA^{a,b}, Diana DRAGANCEA^a, Ion BULHAC^a, Ana VEREJAN^b
Conducător științific: dr. hab. Ion BULHAC

^aInstitutul de Chimie al AȘM

^bUniversitatea Tehnică a Moldovei

Abstract: La interacțiunea $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{DmgH})_2]\text{H}_2\text{O}$ cu izonicotinoilhidrazona-2-hidroxi-3-formilbenzaldehida (H_2L^1) sau izonicotinoilhidrazona-2-hidroxi-3-formilbenzaldehida (H_2L^2) au fost sintetizați complecși noi ai cobaltului(III) $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{DmgH})_2(\text{H}_2\text{L}^1)\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) și $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{DmgH})_2(\text{H}_2\text{L}^2)\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Liganzii izonicotinoilhidrazonici substituie molecula de apă a complexului inițial, coordinând la ionul de metal prin intermediul atomului de azot al inelului pirdinic. Numărul de coordinare 6 al atomului de Co(III) este satisfăcut de prezența a doi radicali bidentați de dimetilgloximă, o moleculă de ligand hidrazonic monodentat și un anion de Cl^- . Noii compuși au fost studiați cu ajutorul analizei elementale, spectroscopiei în IR și a difracției razelor X.

Cuvinte cheie: cobalt, compuși coordinativi, spectroscopie IR, raze X, dimetilgloximă.

1. Introducere

Designul și sinteza sistemelor moleculare în stare solidă bazate pe înțelegerea și explorarea interacțiunilor intermoleculare constituie esența unei strategii comparativ noi în chimia supramoleculară, numită „crystal engineering”. În ultimii ani, ansamblurile supramoleculare bazate pe complecși ai metalelor sunt tot mai răspândite datorită abilității lor de a se manifesta ca materiale funcționale cu proprietăți potențial utile. Dimetilgloxima (DmgH_2) este un reagent coordinativ, folosit pe larg, cu o capacitate de coordinare excelentă de a genera complecși mono-, bi- ori trinucleari, care adesea se utilizează în calitate de precursori la formarea sistemelor supramoleculare [1-3]. Hidrazonele acidului izonicotinic se pot manifesta ca liganzi bi-, tri- sau tetradentați în funcție de natura substituenților compusului carbonilic condensat [4-7]. Din datele literaturii se constată că compușii coordinativi, care ar conține concomitent acești doi liganzi sunt mai puțin studiați. Cu scopul de a studia comportamentul lor coordinativ, au fost sintetizate două hidrazone ale acidului izonicotinic în baza acidului 3-formilsalicilic (H_2L^1) și aldehidei salicilice (H_2L^2).

În această lucrare se prezintă sinteza și studiul a doi complecși ai Co^{III} , ce fac parte din clasa cobaloximelor, ce conțin în calitate de liganzi axiali H_2L^{1-2} . Liganzii și compușii coordinativi au fost caracterizați cu ajutorul spectroscopiei în IR și studiului cu raze X.

2. Partea experimentală

Metode de sinteză și analiză

La efectuarea sintezelor au fost folosiți reagenți comerciali, care au fost utilizați fără purificare preventivă. Precursorul $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{DmgH})_2]\text{H}_2\text{O}$ și acidul 3-formilsalicilic au fost sintetizați conform procedeele descrise în literatură [8, 9]. 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 $4000\text{-}600\text{cm}^{-1}$, iar la stabilirea structurii moleculare și cristaline s-a utilizat difractometrul Xcalibur „Oxford Diffraction” echipat cu sistemul de detectare CCD și monocromator din grafit utilizând radiația $\text{MoK}\alpha$.

Prepararea liganzilor

Liganzii organici în baza hidrazidei acidului izonicotinic și acidului 3-formilsalicilic (H_2L^1) sau a aldehidei salicilice (H_2L^2) au fost obținuți conform procedurii modificate din [10]. Sintezele au fost efectuate în etanol, la refluxare timp de o oră, conform schemei din figura 1:

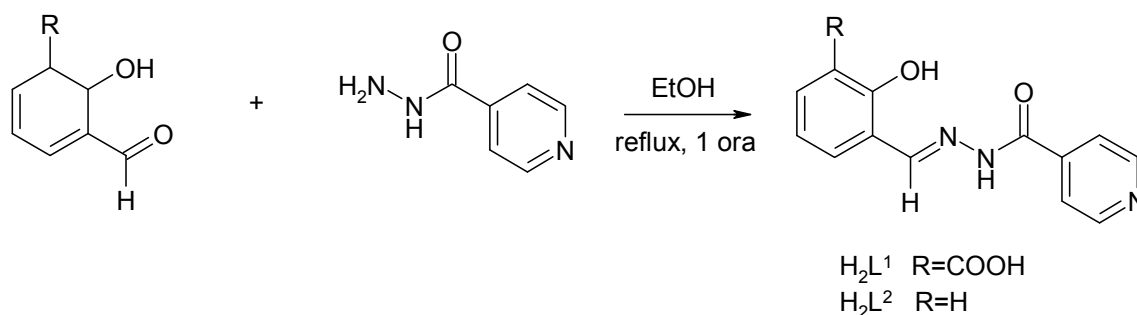


Fig. 1. Schema de obținere a reagenților coordinativi

Prepararea complexilor

Complexul 1, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{DmgH})_2(\text{H}_2\text{L}^1)\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: S-au dizolvat 0.87g (0.3 mmol) de izonicotinoilhidrazonă a 2-hidroxi-3-formilbenzalhidei în amestecul format din 10 ml de metanol și 5 ml de DMF. În alt vas s-a dizolvat 1.02g (0.3 mmol) de $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{DmgH})_2\text{H}_2\text{O}]$ în 10 ml de apă. Soluțiile obținute s-au amestecat la 50 °C cu agitare permanentă timp de 10 min. S-a obținut o soluție maro, transparentă 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, figura 2:

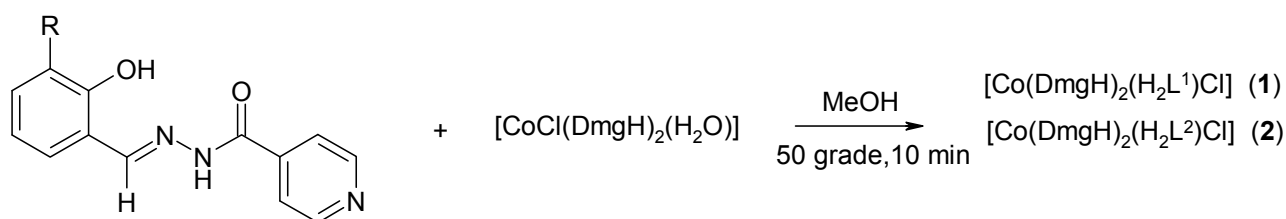


Fig. 2. Schema de sinteză a complexilor 1 și 2

Randamentul reacției este de 75%.

Analiza elementală pentru complexul (1). **Calculat pentru:** $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{CoN}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$; C- 38.69%; H- 5.02%; N- 14.36%; **Găsit:** C- 38.08%; H- 5.68%; N- 13.87%.

Complexul 2, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{DmgH})_2(\text{H}_2\text{L}^2)\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Complexul (2) a fost obținut conform aceluiași procedeu ca și pentru complexul 1, cu excepția faptului că ligandul organic s-a dizolvat în 10 ml metanol.

Randamentul reacției este de 82%.

Analiza elementală pentru complexul (2). **Calculat pentru:** $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{CoN}_7\text{O}_8\text{Cl}$; C- 41.76%; H- 5.17%; N- 16.24%. **Găsit:** C- 41.63%; H- 5.35%; N- 16.19%.

3. Rezultate și discuții

La interacțiunea complexului precursor $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{DmgH})_2\text{H}_2\text{O}]$ cu reagenții coordinativi organici obținuți în baza hidrazidei acidului izonicotinic H_2L^1 și H_2L^2 , în raport molar de 1:1, se obțin complecși moleculari mononucleari ai $\text{Co}(\text{III})$ de culoare maro, stabili în aer. Ambii sunt solubili în metanol, etanol, DMF, DMSO.

În cazul compusului 2 a fost posibilă izolarea monocristalelor, care au fost supuse analizei roentgen-structurale. Studiul cristalografic a arătat că complexul are structură moleculară $[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{DmgH})_2]$ și conține molecule de apă de cristalizare în raport de 1:2 (2). Atomul de Co^{III} are coordinați patru atomi de azot ce provin de la doi monoanioni bidentați de dimetilgloximă, situați într-un plan în poziția *trans*. Geometria octaedrică al atomului central este completată de un anion de clor și un atom de azot al inelului piridinic al ligandului izonicotinoilhidrazonic (Fig. 3). Este important de menționat că atomii de azot și oxigen ai grupeii acilhidrazonice nu sunt implicați în coordinare. Din sursele bibliografice cunoaștem doar un

exemplu în care acest ligand coordinează monodentat, doar prin intermediul atomului de azot piridinic [11]. Acest fapt este o dovadă a unei capacități de coordinare mai pronunțate a atomului de azot piridinic

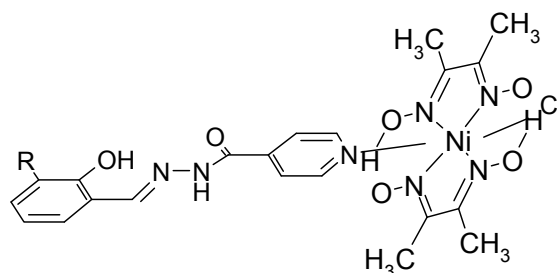


Fig. 3. Structura compusului (2)

în comparație cu atomii donori din gruparea acilhidrazonică în condițiile în care în sistemul reactant mai este prezent un al doilea ligand (dimetilglioxima). Toate componentele structurii, inclusiv moleculele de apă solvate, fac parte dintr-o rețea supramoleculară tridimensională, construită cu ajutorul unui sistem de legături de hidrogen O-H...O și N-H...O.

Rezultatele analizei elementale și spectrele în IR ne permit să afirmăm, că compusul **1** are o structură similară.

4. Concluzii

Au fost sintetizați și studiați cu ajutorul analizei elementale, spectroscopiei în IR și studiului cu raze X doi compuși coordinativi noi ai cobaltului(III) cu structură octaedrică, ce fac parte din clasa dioximaților cu izonicotinoilhidrazona acidului 3-formilsalicilic și izonicotinoilhidrazona 2-hidroxibenzaldehidei în calitate de liganzi axiali. Structura ambilor complecși constă dintr-un fragment de complex inițial [CoCl(DmgH)₂], un ligand izonicotinoil hidrazonic neutru, coordonat prin intermediul atomului de azot piridinic și molecule de apă ce se află în sfera externă de coordinare a complexului. Setul de atomi donori de electroni ONO ar putea favoriza formarea unor sisteme homo- sau heteronucleare, iar atomul de azot piridinic ar putea genera rețele coordinative extinse. În afara de aceasta, pentru liganzii de acest tip este caracteristic fenomenul de tautomerie ceto-enolică, care, de asemenea conduce la o chimie coordinativă variată cu metalele de tranziție. Studiul acestor sisteme este în proces de lucru de către autori în cadrul laboratorului Chimie coordinativă al Institutului de Chimie al AȘM.

Aducem sincere mulțumiri Dr. Sergiu Șova pentru efectuarea experimentului cu ajutorul difracției cu raze X a monocristalelor compusului **2**.

Bibliografie

1. P. Chaudhuri, M. Winter, B. P. C Della Vedova, P. Fleischhauer, W. Haase, U. Floerke, H. J. Haupt. *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 4777–4783.
2. M. Kubiak, T. Głowiak, M. Moszner, J.J. Ziołkowski, F. Asaro, G. Costa, G. Pellizer, C. Tavagnacco. *Inorg. Chim. Acta*, 1995, 236, 141–147.
3. B. Cervera, R. Ruiz, F. Lloret, M. Julve, J. Cano, J. Faus, C. Bois, J. Mrozinski. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1997, 395–402.
4. M.R. Maurya, S. Khurana, C. Schulzke, D. Rehder, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 779-788.
5. C.-H. Ge, A.-L. Cui, Z.-H. Ni et al. *Inorg. Chem.*, 2006, 4883-4885.
6. Yu Q., Li Ch.-Y., Biang H.-D., *Chinese J. Struct. Chem.*, 2007, V26, N1, 37-40.
7. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, R. Dreos, P. Siega, C. Tavagnacco. *Cryst. Growth Des.*, 2010, 10, 1373–1382.
8. N. Yamazaki, Y. Hohokabe. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1971, 44, 63–69.
9. J. C. Duff, E. J. Bills. *J. Chem. Soc.*, 1932, 1987.
10. D.-S. Yang. *J. Chem. Cryst.*, 2007, V37, 343-348.
11. Y. Wang, Z. Liu, B. Liu, *Acta Cryst.*, 2009, E65, m1594.