

SINTEZA ȘI STUDIUL STRUCTURII COMPUSULUI DINUCLEAR NOU

DE PIVALAT [Cu₂(piv)₄(dmf)₂]

Olga CAPBĂTUT

Institutul de Fizică Aplicată

Universitatea de Stat din Tiraspol

Rezumat. Un nou compus coordinativ dinuclear cu formula [Cu₂(piv)₄(dmf)₂] a fost preparat prin încălzirea hidrotermală a Cu(piv)₂ în dimetilformamidă. Clusterul a fost caracterizat prin spectroscopia IR și difracția cu raze X pe monocristal.

Cuvinte cheie: carboxilați, difracția cu raze X, spectroscopia IR.

Abstract. A new dinuclear [Cu₂(piv)₄(dmf)₂] coordination compound has been prepared by hydrothermal heating of Cu(piv)₂ in dimethylformamide. The cluster has been characterized by IR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction studies.

Keywords: carboxylates, X-ray diffraction, IR spectroscopy.

Introducere

Carboxilații de cupru(II) sunt studiați pe larg în ultimele câteva decenii datorită structurii geometrice și proprietăților fizico-chimice, aceștea având aplicații în biochimie și industrie. De la descoperirea primului carboxilat de cupru(II) interesul față de acest tip de compuși devine din ce în ce mai mare, explicații fiind și aplicațiile în diferite domenii, inclusiv ca materiale anticorozive ori precursori în sinteza rețelelor metalorganice.

Într-un șir de compuși coordinarea unor liganzi în pozițiile axiale ale dimerului cu palete previne formarea punților inter-dimeri, iar utilizarea perechilor de electroni neparticipanți ale atomilor de O din grupările carboxile la coordonare cu ionii Cu(II) din dimer duce la formarea unei geometrii piramidal-pătratică a metalului [1]. Studiul rezultatelor din BDSC [2] a identificat compuși în baza carboxilatului de Cu(II) care formează structuri cu diferiți liganzi ce conțin inclusiv setul de atomi donori N,S,O, cum ar fi: [Cu₂(2-Cl-PhCOO)₄(H₂O)₂] [3], [Cu(is)₂(Me-is)₂] [4], [Cu₂(CH₃CO₂)₄(3-pyca)₂] [5], [Cu₂L₄(dmsO)₂] [6], [Cu₂(is)₄(pyca)₂] și [Cu₂(is)₄(dmsO)₂] [7,8] (unde His = acidul isobutiric, Me-is = metilizonicotinat, 3-pyca = 3-piridincarboxaldehydă, L = 4-clorofenilacetat, pyca=4-piridincarboxaldehydă, dmsO = dimetilsulfoxidă). O importanță deosebită în sinteza compușilor binucleari în baza Cu(II) o manifestă solvenții de dimetilformamidă, manifestând suplimentar proprietăți biologice active stabilite pentru complexii [Cu₂(fen)₄(dmf)₂] [9], Cu₂[(L)₂(dmf)₂] [10] (unde fen = fenoprofenat, L = acid (7-hidroxi-4-metil-2-oxo-2H-8-cromenilmetilen)-hidrazid)benzoic). Un nou compus coordinativ dinuclear cu formula [Cu₂(piv)₄(dmf)₂] a fost preparat și caracterizat prin spectroscopia IR și difracția cu raze X pe monocristal.

Metode și materiale aplicate

Spectrul IR pentru compusul nou a fost realizat la spectrometrul FTIR în intervalul 4000-650 cm^{-1} . Structura cristalină a compusului s-a descifrat prin metode directe în baza experimentului cu raze X și a fost precizată prin metoda celor mai mici pătrate în cadrul complexului de programe SHELX-97 și SHELXL2014 [11,12]. Precizarea pentru atomii nehidrogenici s-a efectuat în aproximația anizotropică, iar a atomilor de hidrogen în aproximația izotropică. Toți atomii structurii, ca excepție fiind cei de hidrogen, au fost localizați din sintezele Fourier. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compusul dat sunt prezentate în Tabelul 1.

Sinteza $\text{Cu}(\text{piv})_2$. 10,0 g (50 mmol) de cupru(II) acetat, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a fost dizolvat în 30 ml de acid pivalic. Substanța de culoare verde-închis a fost pusă la agitare timp de 2 ore la temperatura de 200°C până la evaporare solventul. După aceasta substanța obținută s-a lăsat timp de 24 de ore la temperatura camerei pentru răcire, astfel s-a obținut o masă solidificată de culoare verde, care se mărunțește și se trece într-un flacon acoperit cu capac de plastic. Randamentul – 80%

Sinteza $[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{dmf})_2]$. Pentru asamblarea complexului a fost dizolvat în 10 ml de dimetilformamidă 0,054g $\text{Cu}(\text{piv})_2$ (0,2mmol). Soluția de culoare verde a fost expus în cuptorul hidrotermal, apoi soluția obținută a fost filtrată într-un flacon și acoperită cu capac de plastic pentru evaporare lentă, culoarea amestecului devenind mai intensă. Cristalele verzi formate peste 4 luni au fost filtrate și spălate cu 10 ml de hexan și uscate la aer. Randamentul – 18%.

Rezultate obținute

Sinteza compusul coordinativ a pivalatului de cuprului dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{dmf})_2]$ a fost efectuată în 2 etape. Prima etapă constă în obținerea materiei prime de pivalat de cupru, care s-a obținut din amestecul de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cu acidul pivalic, iar a doua etapă constă în folosirea materiei prime de $\text{Cu}(\text{piv})_2$ la încălzirea hidrotermală în dimetilformamidă.

Studiul structural în baza experimentului cu raze X pe monocristal a arătat că a fost obținut un compus complex binuclear centrosimetric $[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{dmf})_2]$ (Figura 1). În unitatea asimetrică a celulei elementare este poziționat un ion $\text{Cu}(\text{II})$, doi anioni piv^- și o molecula dmf , toți ocupând poziții generale. La ionii $\text{Cu}(\text{II})$ sunt conectați patru atomi de O, câte unul de la fiecare ligand de pivalat, distanțele interatomice $\text{Cu}-\text{O}$ fiind în intervalul 1,954(2) – 1,967(2) Å, și un atom de O de la dimetilformamidă, $\text{Cu}-\text{O}$ este 2,184(2) Å (Tabelul 2). Distanța $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ în dimer este 2,614(6) Å. Ca urmare, poliedrul de coordinare al fiecărui atom de metal este format din setul de atomi donori O_5 , astfel primind forma unei piramide tetragonale la bază fiind situați atomii de O ai liganzilor de pivalat, iar în vârf – atomul de O din dmf . Ca urmare fiecare ligand de piv coordonează bidentat punte la doi ioni

de metal în calitate de monoanion. În cristal, complexii complecși moleculari sunt legați prin legături de hidrogen fine de tipul C–H···O cu distanțele donor···acceptor 3.588 Å.

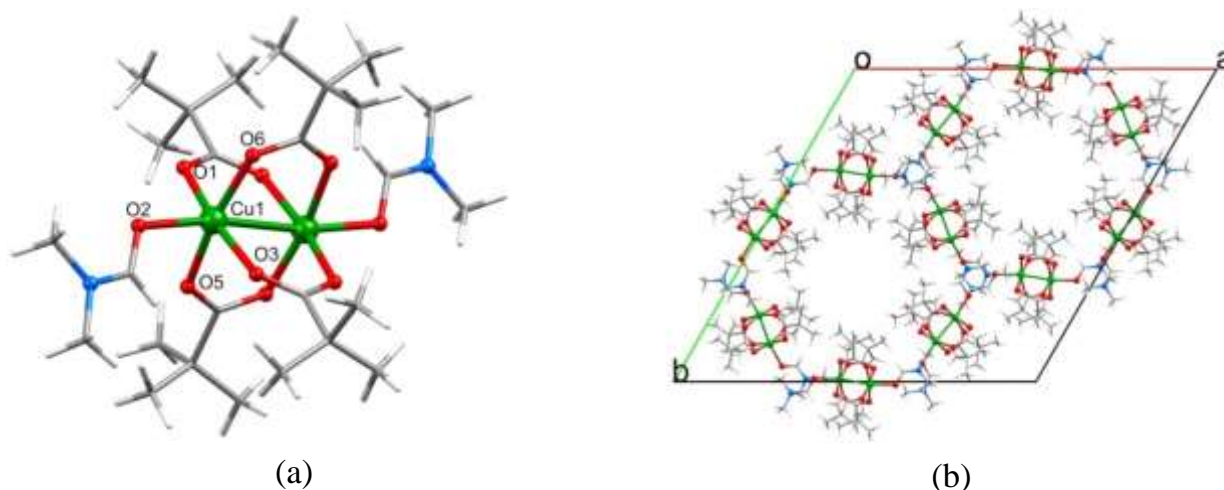


Figura 1. (a) Structura moleculară a compusului complex dinuclear
(b) fragment al structurii extinse de-a lungul axei *c*

Tabelul 1. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compusul complex

Formula chimică	$C_{26}H_{50}Cu_2N_2O_{10}$
M_r	650
Singonia	Trigonală
Grupul spațial	$R\bar{3}$
<i>Z</i>	18
<i>a</i> (Å)	30.0924(12)
<i>b</i> (Å)	30.0924(12)
<i>c</i> (Å)	11.3406(7)
α (grad)	90.
β (grad)	90.
γ (grad)	120.
<i>V</i> (Å ³)	8893.7(7)
D_c (g/cm ⁻³)	1.128
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0689, 0.1796
R_1, wR_2 (pt toate)	0.1156, 0.2110

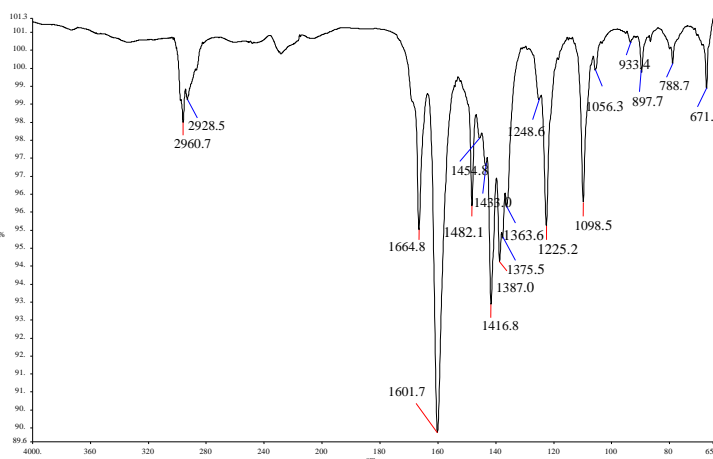
Tabelul 2. Distanțele interatomice (Å) și unghiurile de valență selectate (grad)

Nr	Atomi	(grad)	Atomi	(grad)
1	Cu(1)-O(1)	1.957(4)	Cu(1)-O(5)	1.966(4)
2	Cu(1)-O(2)	2.184(4)	Cu(1)-O(3)#1	1.967(4)
3	Cu(1)-Cu(1)#1	2.618(1)	Cu(1)-O(6)#1	1.954(4)
4	O(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	86.6(1)	O(1)-Cu(1)-O(5)	90.8(2)
5	O(2)-Cu(1)-Cu(1)#1	171.6(1)	O(3)#1-Cu(1)-O(2)	91.5(2)
6	O(3)#1-Cu(1)-Cu(1)#1	82.0(1)	O(5)-Cu(1)-O(2)	91.5(2)
7	O(5)-Cu(1)-Cu(1)#1	83.0(1)	O(5)-Cu(1)-O(3)#1	87.6(2)
8	O(6)#1-Cu(1)-Cu(1)#1	85.9(1)	O(6)#1-Cu(1)-O(2)	99.5(2)
9	O(1)-Cu(1)-O(2)	99.9(2)	O(6)#1-Cu(1)-O(3)#1	90.6(2)
10	O(1)-Cu(1)-O(3)#1	168.6(2)	O(6)#1-Cu(1)-O(5)	168.8(2)

#1 -x+1, -y+1, -z

Examinarea benzilor de absorbție din spectrul IR a permis obținerea informației despre structura și caracterul legăturilor în compusul $[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{dmf})_2]$ (Figura 2).

Spectrul IR a compusului dat prezintă benzi foarte puternice și largi în regiunea de 1602cm^{-1} și 1416cm^{-1} , corespunzătoare vibrațiilor de întindere asimetrice și simetrice ale grupării carboxilice ceea ce caracterizează prezența acidului pivalic. Vibrațiile de



întindere asimetrice și simetrice C–H pentru grupările metil sunt observate în

intervalul $2961 - 2929\text{cm}^{-1}$. Banda de la 1482cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de îndoire asimetrice C–H pentru grupările metil, în timp ce vibrațiile lor simetrice de îndoire apar la 1387cm^{-1} . Prezența grupării C=O a dimetilformamidei este determinată de o bandă cu intensitate medie de la 1665cm^{-1} , iar prezența grupei C–N – în regiunea 1225cm^{-1} .

Figura 2. Spectrul IR pentru $[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{dmf})_2]$

Concluzii

Utilizarea unui șir de metode de sinteză a adus în final la formarea unui nou compus complex dinuclear cu formula $[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{dmf})_2]$. A fost elucidată importanța utilizării metodei hidrotermale la obținerea noului compus în baza pivalatului de Cu(II). Ambele metode de cercetare utilizate – spectroscopia IR și difracția cu raze X pe monocristal au stabilit formarea compusului complex. Structura dinucleară a complexului este determinată de modul de coordonare bidentat punte.

Mulțumire proiectului ANCD 20.80009.5007.15 de tip Program de Stat.

Bibliografie

1. Nordin N., Samad W. Z., Yusop M. R., Othman M. R. Synthesis and characterization of copper(II) carboxylate with palm-based oleic acid by electrochemical technique. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, Vol. 58, Nr. 13, 2015. p. 236 - 243.
2. Allen F.H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Crystallographica*, 2002. p. 380.
3. Kowata T., Ohba S., Tokii T., Muto Y., Kato M. Structures of Aqua and Pyridine Adducts of Dimeric Copper(II) 2-Chlorobenzoate. *Acta Crystallographica*, Vol. 48, Nr. 9, 1992. p. 1590-1594.

4. Zhu S., Hu H., Hu J., Li J., Hu F., Wang Y. Insights into the extraction mechanism from the coordination chemistry of copper(II) with a synergistic mixture which mimics Versatic10 and 2-ethylhexyl 4-pyridinecarboxylate ester. *Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 70, 2017. p. 3325-3337.
5. Cruz-Enriquez A., Baez-Castro A., Hopfl H., Parra-Hakec M., Jose J. Campos-Gaxiola Tetrakis(μ -acetato- κ 2O:O')-bis[(3-pyridinecarboxaldehyde- κ N')]*dicopper(II)(Cu—Cu)*. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, Vol.68, Nr.11, 2012 p. 1339-1340.
6. Mushtaqa A., Azizb S., Alia S., Haidera A., Tahirc M. N., Iqbal M. Ternary paddlewheel copper(II) complexes: synthesis, structural elucidation, DNA-binding, anti-oxidant and conductance studies. *Supramolecular Chemistry*, Vol. 31, 2019. p. 1.
7. Michitiuc O., Kravtsov V. Ch., Baca S. G. Dinuclear Cu(II) isobutyrate with 4-pyridinecarboxaldehyde and dimethylsulfoxide. 9th International conference on materials science and condensed matter physics. Chişinău, 2018. p.140.
8. Michitiuc O. IR spectroscopy of new dinuclear Cu(II) isobutyrate. În: *Culegerea de teze Conferința Științifică a Studenților și Masteranzilor (cu participare internațională) "Viitorul ne aparține"*. Ediția a IX-a, Chişinău, 15 aprilie 2019, p. 81.
9. Agotegaray M. A., Boeris M. A., Quinzani O. V. Significant anti-inflammatory properties of a copper(II) fenoprofenate complex compared with its parent drug. Physical and chemical characterization of the complex. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Vol. 21, Nr.12, 2010. p. 2294-2301.
10. Das K., Panda U., Datta A., Roy S., Mondal S., Massera C., Askun T., Celikboyun P., Garribba E., Sinha C., Anand K., Akitsug T., Kobayashi K. An enolato-bridged dinuclear Cu(II) complex with a coumarin-assisted precursor: a spectral, magnetic and biological study. *New Journal of Chemistry*, Vol. 39, Nr. 9, 2015. p. 7309-7321.
11. Sheldrick G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, Vol. 64, Nr. 1, 2007. p. 112-122.
12. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C*, Vol.71, Nr.1, 2015. p. 3-8.