

COMPUȘI COORDINATIVI AI UNOR METALE TRANZIȚIONALE 3d CU BAZE SCHIFF HETEROCICLICE. SINTEZĂ, STRUCTURĂ, PROPRIETĂȚI

Ion BULHAC, dr. hab.

Olga DANILESCU, cercetător științific

Institutul de Chimie

Evoluția și progresele științifice importante, înregistrate în domeniul chimiei anorganice la începutul sec. XIX, au generat un nou domeniu în chimie - Chimia coordinativă, care are tendințe accentuate în elaborarea metodelor moderne de sinteză a compușilor coordinativi neordinari, precum și în utilizarea metodelor fizico-chimice contemporane de cercetare pentru stabilirea compoziției chimice, structurii moleculare și cristaline, proprietăților fizico-chimice și aplicative ale acestora. Chimia coordinativă oferă posibilități de a obține performanțe noi datorită varietății agenților de coordonare organici, care este practic inepuizabilă.

Sunt cunoscute numeroase metode de sinteză ale compușilor coordinativi precum: metodele solvothermală, electrochimică și hidrotermală, evaporarea lentă, ultrasonarea etc.

Proprietățile optice, magnetice, electrice, catalitice, luminescente, adsorbante, de reagenți analitici și a. ale acestor complecși demonstrează aplicabilitatea largă a lor în mai multe domenii ale științei și tehnicii.

Au fost stabilite condițiile optime de sinteză, obținuți și cercetați compuși coordinativi noi ai unor metale tranziționale 3d cu variați liganzi heterociclici polifuncționali. Cercetările au demonstrat că ionii metalici generează complecși atât moleculari, cât și ionici. Studiul structural integral și analiza proprietăților complecșilor sintetizați au fost efectuate cu ajutorul unui set de metode moderne de cercetare (analiza elementală, difracția razelor X pe monocristal, spectroscopia IR, absorbția atomică, analiza termică combinată, analiza luminescentă, analiza magnetochimică, adsorbția gazelor, testări microbiologice).

Bazele Schiff sau azometinele sunt compuși organici în structura cărora se conține grupa azometinică ($-RC=N-$), fiind utilizate pe larg în medicină, deoarece manifestă activitate antitumorală [1], antibacteriană [2], antifungică [3], antivirală [4], antiproliferativă [5], inhibitoare [6], anticancerigenă [7], citotoxică [8], precum și în farmacologie [9].

Liganzii de tip baze Schiff aromatice afirmate prin versatilitate, flexibilitate, capacitate și modalitate variată de coordonare, în prezența ionilor metalici tranziționali generează compuși coordinativi cu geometrie și arhitectură deosebite.

În funcție de natura ionului metalic și a bazei Schiff, au fost asamblați compuși coordinativi mono-, di-, tri-, tetranucleari și polimerici cu geometrie și arhitectură originale, inclusiv și compuși cu structură macrociclică, care conțin liganzi-*coroană*.

Hidrazonile constituie o grupă de compuși din clasa bazelor Schiff. În calitate de precursori în obținerea hidrazonelor aromatice este dicetona aromatică 2,6-diacetilpiridina (*dap*) prin condensare directă cu hidrazidele acizilor izonicotinic (H_2L^1) și nicotinic (H_2L^2) în raport molar de 1:2, utilizate în calitate de agenți de coordonare pentru obținerea

compuşilor coordinativi noi ai unor metale tranzitionale de tip 3d, păstrând raportul molar metal-ligand de 1:1.

Analiza Bazei de Date Structurale Cambridge (BDSC) [10] a scos în evidență faptul că combinații complexe ale metalelor de tranziție cu liganzii H_2L^1/H_2L^2 există în număr redus.

În spectrele IR ale bazelor Schiff aromatice cercetate (H_2L^1/H_2L^2) pot fi ușor identificate benzile de absorbție $\nu(NH)$ la 3186/3187 cm^{-1} și $\nu(C=O, \text{amid I})$ la 1672/1668 cm^{-1} . Benzile caracteristice inelului piridinic sunt identificate la 1620/1619, 1495/1486 și 786/793 cm^{-1} , iar cele de intensitate medie la 1601/1591 cm^{-1} pot fi atribuite oscilațiilor de valență ale grupelor azometinice $\nu(C=N)$ și $\nu(C=C)$ aromatice. Prezența benzilor de intensitate mare la 1569/1568 cm^{-1} corespund oscilațiilor amid II ($\delta(NH)+\nu(CN)$), iar cele de intensitate medie la 1258/1258 cm^{-1} – oscilațiilor amid III [11].

Utilizând metoda solvotermală și de refluxare, la interacțiunea dintre sulfatul de vanadil(IV) cu 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazona) au fost sintetizați doi compuși coordinativi mononucleari noi $[V^{II}(L^2)(H_2O)_2] \cdot 3.25H_2O$ (**1**) și $[V^{IV}(=O)(H_2L^2)(SO_4)] \cdot 5H_2O$ (**2**) [12] caracterizați prin determinarea compoziției și structurii lor moleculare. În spectrele IR ale combinațiilor complexe **1** și **2** este dificil de observat banda atribuită legăturii azometinice ($\nu(C=N_{\text{azomet.}})$), deoarece în aceeași regiune (1639 / 1633 cm^{-1}) se manifestă banda specifică oscilațiilor $\nu(C=O)$ a grupei coordonate și $\nu(C=C)$ aromatică. Spectrul complexului **2** indică prezența grupei $V=O$ prin banda de absorbție de o intensitate foarte înaltă la 939 cm^{-1} , iar benzile la 1107, 1045, 999, 982, 642 și 599 cm^{-1} se datorează absorbției specifice anionului anorganic SO_4^{2-} monocoordinat. În complexii **1** și **2**, poliedrele de coordonare ale ionilor metalici reprezintă bipiramide pentagonale $[VN_3O_4]$, planul ecuatorial al bipiramidei îl formează ligandul organic *bis*-deprotonat, pentadentat în **1** și respectiv, ligandul neutru, pentadentat în **2**. În poziție apicală coordonează două molecule de apă monodentate în **1** și doi atomi de oxigen, dintre care unul este oxoligandul (O^{2-}) și celălalt un atom de oxigen al anionului sulfat (SO_4^{2-}) coordonat monodentat în compusul coordinativ **2**.

Similar complexilor mononucleari ai V(II) și V(IV), poliedrul coordinativ al ionului Fe(III) în combinațiile complexe mononucleare obținute constituie o bipiramidă pentagonală, în care bazele Schiff coordonează la ionul de metal ca liganzi neutri (H_2L) în complexii $[Fe(H_2L^1)(H_2O)_2](NO_3)_3 \cdot 1.5H_2O$ (**3**) și $[Fe(H_2L^2)(H_2O)_2](NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (**4**) [13], *mono*-deprotonați ((HL^-)) în $[Fe(HL^1)(NCS)_2] \cdot 0.25H_2O$ (**5**) și $[Fe(HL^2)(NCS)_2] \cdot 2.33H_2O$ (**6**), precum și *bis*-deprotonați ((L^{2-})) în $[Fe(L^1)(H_2O)(N_3)] \cdot H_2O$ (**7**) și $[Fe(L^2)(OH)(H_2O)] \cdot 5H_2O$ (**8**), utilizând setul de atomi donori N_3O_2 . În compușii coordinativi ai ionului Fe(III), în poziție apicală coordonează monodentat molecule de H_2O , CH_3OH , anioni NCS^- , OH^- și N_3^- , în combinații variate. Analiza geometriei liganzilor (H_2L^1/H_2L^2) din complexii **3-8** demonstrează că aceștea sunt planari și că în urma coordinării la metal formează patru cicluri metalice din câte cinci atomi, două dintre acestea fiind constituite din setul de atomi $OCNNFe$, iar celelalte două - din $NCCNFe$. Datele structurale

referitor la poziționarea atomilor de hidrogen din H_2L^1/H_2L^2 au evidențiat transferul de protoni de la grupele NH la atomii de azot heterociclici terminali. Acest fapt este confirmat de unghiurile CNC din inelele piridinice de origine hidrazidică ($\angle CNC > 120^\circ$). În spectrele IR ale complexelor **3-6**, ca rezultat al protonării azotului heterociclic al componentei hidrazidice, benzile late în regiunea $2700-2400\text{ cm}^{-1}$ pot fi atribuite oscilațiilor $\nu(\text{PyH}^+)$, iar oscilațiile $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{azomet.}}$ se manifestă în intervalul $1636-1629\text{ cm}^{-1}$.

În scopul completării și extinderii informației referitor la structurile cristaline ale complexelor Co(II) cu liganzi de tip baze Schiff aromatice a fost obținut un șir de compuși coordinativi noi mononucleari, precum $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{NCS})_2] \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ (**9**), $[\text{Co}(\text{H}_4\text{L}^1)(\text{NCS})_2][\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ (**10**), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**11**) și $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{OH})]_2[\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**12**) [14]. Numărul de coordinare al ionului metalic este șapte. Bazele Schiff aranjate aproximativ planar coordonează la ionul metalic, de regulă, ca liganzi pentadentați cu setul de atomi donori N_3O_2 : atomul de azot al heterociclului piridinic central, doi atomi de azot azometinici și doi atomi de oxigen amidici. Poliedrele de coordinare ale ionului Co(II) reprezintă bipiramide pentagonale, partea ecuatorială a acestora o constituie ligandul coordinat în formă moleculară (H_2L) în complexii **9** și **11** și *bis*-protonată (H_4L)²⁺ în compușii **10** și **12**. În pozițiile apicale ale bipiramidei sunt situate molecule neutre de solvenți, precum H_2O și CH_3OH , dar și anioni anorganici (NCS^-), coordinați monodentat și în combinații diferite, pe când, sfera externă o constituie anioni anorganici și complecși ($[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$).

Compusul coordinativ **12** are o structură ionică, constituită din cationi complecși $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{OH})]^+$, anioni complecși $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ și molecule de solvatare de metanol în raport molar de 2:1:2, care se asociază într-o structură supramoleculară susținută prin legături de hidrogen cu participarea anionului complex și a moleculelor solvate de metanol (Figura 1).

Complexarea unor metale de tip 3d cu hidrazone în baza 2,6-diacetilpiridinei cu variate hidrazide ale acizilor piridincarboxilici generează complecși cu nuclearitate înaltă. Vanadiul(II) cu 2,6-diacetilpiridină bis((izo)nicotinoilhidrazone)-le formează complecși cu structură cristalină ionică dinucleară, $[\text{V}^{\text{II}}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**13**) [12] și $[\text{V}^{\text{II}}_2(\text{HL}^1)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3.25\text{H}_2\text{O}$ (**14**). Cationii complecși dinucleari $[\text{V}^{\text{II}}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2]^{4+}$ și $[\text{V}^{\text{II}}_2(\text{HL}^1)_2]^{2+}$ au structură dublă elicoidală, în care două molecule de liganzi coordonează pentadentat la ambii ioni V(II), tridentat la un ion V(II) utilizând setul de atomi donori N_2O și bidentat - la celălalt ion V(II) cu setul de atomi NO. Poliedrele de coordinare ale ionilor de vanadiu(II) în **13** și **14** constituie piramide tetragonale cu nod coordinativ $[\text{VN}_3\text{O}_2]$.

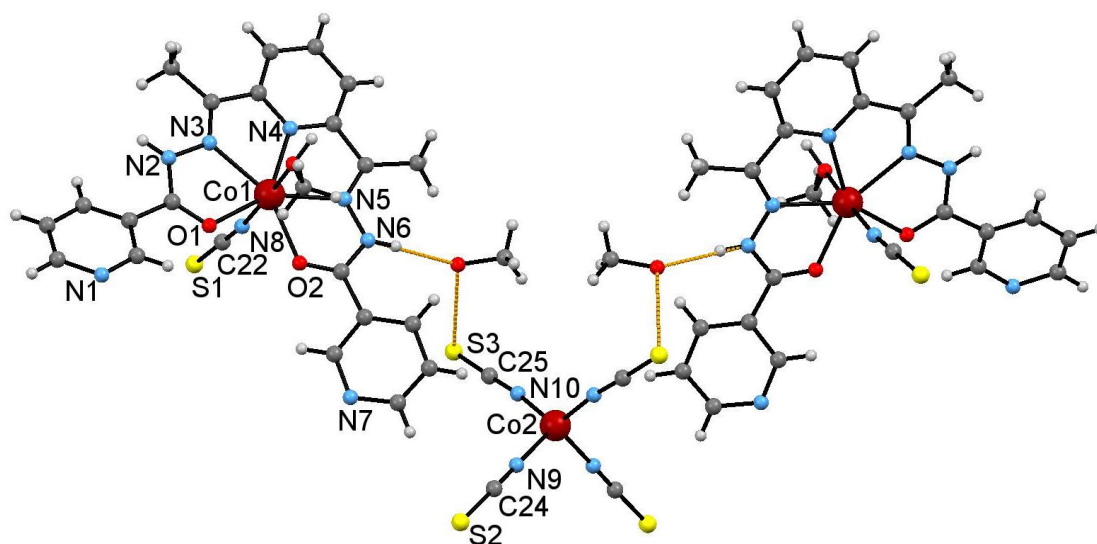


Figura 1. Fragment din structura cristalină a complexului $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{OH})]_2[\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ cu numerotarea parțială a atomilor

Cuprul(II), în funcție de natura bazei Schiff și metoda de obținere, generează compuși coordinativi cu structură dinucleară $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^1)]_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**15**) sau tetranucleară $[\text{Cu}_4(\text{HL}^2)_4(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 5.872\text{H}_2\text{O}$ (**16**). Caracteristic compusului coordinativ dinuclear al Cu(II) (**15**) este conformația specifică a ligandului (H_2L^1) în funcție de ligand-punte hexadentat. În complexul tetranuclear **16** în fiecare cation complex patru ioni de cupru coordonează la patru molecule de ligand monodeprotonat și două grupe OH^- , în calitate de liganzi-punte. Ionul Cu(II) are o geometrie de piramidă tetragonală deformată, constituită din setul de atomi donori N_3O_2 . La un ion Cu(II) coordonează o moleculă de ligand cu setul de atomi donori N_2O , o altă moleculă de ligand coordonează prin intermediul atomului de azot piridinic al heterociclului terminal și un atom de oxigen al grupei hidroxil cu rol de ligand-punte.

Utilizând metoda de sinteză solvotermală s-a constatat că Co(II) și Zn(II) generează compuși coordinativi cu structură polinucleară și polimerică de tip 3D - $\{[\text{Co}(\text{L}^1)] \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**17**), $\{[\text{Zn}(\text{L}^1)] \cdot 0.2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**18**) și 2D - $\{[\text{Co}(\text{L}^2)] \cdot 0.7\text{dmf} \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**19**), $\{[\text{Zn}(\text{L}^2)] \cdot 0.5\text{dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**20**). În polimerii coordinativi **17-20** ionul metallic este heptacoordinat, geometria poliedrului de coordinare constituie o bipiramidă pentagonală, nodul coordinativ fiind $[\text{CoN}_3\text{N}_2^*\text{O}_2]$ și $[\text{ZnN}_3\text{N}_2^*\text{O}_2]$, implicând la coordinare inclusiv și atomii de azot piridinici ai heterociclorilor terminali, manifestându-se ca liganzi *bis*-deprotonați, heptadentați (N_5O_2).

Conform studiului structural, polimerii coordinativi **17-20** conțin în rețeaua cristalină molecule de solvenți și se caracterizează printr-o structură poroasă, dintre care unii manifestă proprietăți adsorbante a moleculelor de azot, proprietate datorită căreia aceștia ar putea fi implementați în depozitarea gazelor cu mase moleculare mici.

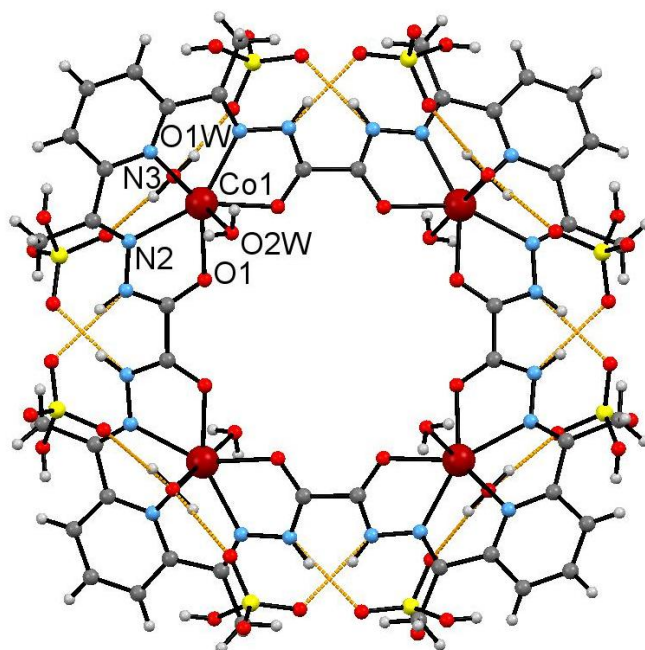


Figura 2. Structura complexului macrociclic
 $[\text{Co}_4(\text{DapDO})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{HSO}_4)_8$

Utilizând dihidrazidele unor acizi dicarboxilici (oxalic/malonic) s-a reușit sinteza complecșilor macrociclici în baza liganzilor de tip coroană, în cazul dihidrazidei acidului oxalic - $[\text{Co}_4(\text{DapDO})_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{HSO}_4)_8$ (**21**) (Figura 2), care are o structură ionică, constituită din cationi complecși $[\text{Co}_4(\text{DapDO})_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{8+}$ și opt anioni hidrogenosulfat în sfera externă a complexului. Ionul Co(II) are o geometrie de bipiramidă pentagonală, cu un plan ecuatorial format de atomii donori ai ligadului organic (N_3O_2) și doi liganzi aqua în pozițiile apicale.

Bazele Schiff H_2L^1 și H_2L^2 sunt utilizate pe scară largă în sinteza compușilor coordinativi. Atât acestea, cât și complecșii obținuți în baza lor s-au evidențiat prin activitate biologică [11]. Evaluarea efectului biologic al compușilor coordinativi $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**3**) și $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**4**) s-a realizat utilizând complecșii în calitate de componente ale mediului nutritiv pentru cultivarea submersă a tulpinii de funghi *Fusarium gibbosum* CNMN FD 12, folosirea căroră intensifică biosinteza proteazelor neutre - componenta principală a complexului proteolitic sintetizat de tulpină, cu sporirea activității lor cu 325,6% (**3**) și 285,4% (**4**) față de martor și în posibilitatea reducerii duratei de cultivare a producătorului cu 24 de ore cu obținerea, în acest caz, a unui spor al activității enzimatică de 74,1% (**3**) și respectiv 181,5% (**4**) față de martor în ziua de biosinteză maximă. Evaluarea efectului biologic al complecșilor **3** și **4** s-a realizat utilizând acești complecși în calitate de componente ale mediului nutritiv în cultivarea tulpinii cianobacteriei *Nostoc linckia*. Rezultatele testărilor au demonstrat o corelare semnificativă în creșterea conținutului de ficobiliproteine și a modificării activității antioxidante de inhibiție $\text{ABTS}^{+\cdot}$. Utilizând compusul coordinativ **3**, cele mai mari valori au

fost obținute la concentrația de 15 mg/L, ce a determinat o creștere a conținutului ficobiliproteinelor în biomasa algei cu 132% față de proba – martor. La aceeași concentrație a compusului **3** activitatea antioxidantă de inhibiție ABTS^{•+} crește cu 80%. În prezența complexului **4**, odată cu creșterea concentrației (1-15 mg/L) crește proporțional și conținutul ficobiliproteinelor (40-70%), iar la concentrația de 20 mg/L a dovedit o creștere a conținutului de ficobiliproteine de 2,7 ori mai mare decât proba-martor iar activitatea antioxidantă de inhibiție ABTS^{•+} a crescut cu 92%.

Prin urmare, unele dintre motivele ce explică interesul major față de sinteza și studiul combinațiilor complexe sintetizate în baza hidrazonelor și ionilor metalici de tranziție sunt importanța proprietăților biologice și diversitatea aplicațiilor practice ale acestor complecși.

Bibliografie

1. Shahabadi N., Ghasemian Z., Hadidi S. *Bioinorganic Chemistry and Applications*. 2012, 9 p.
2. Cacic M. et al. *Molecules*. 2006, vol. 11, p. 134-147.
3. Recio Despaigne A. et al. *Polyhedron*. 2012, vol. 38, p. 285-290.
4. Panja A. et al. *Inorganica Chimica Acta*. 2009, vol. 362, p. 1348-1354.
5. Zhang N. et al. *Inorganic Chemistry Communications*. 2012, vol. 22, p. 68-72.
6. Rodriguez-Argüelles M.C. et al. In: *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1995. vol. 58, p. 157-175.
7. El-Gammal O.A. *Inorganica Chimica Acta*. 2015, vol. 435, p. 73-81.
8. Avaji, P.G. et al. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2009, vol. 44, p. 3552-3559. DOI: 10.1016/j.ejmech.2009.03.032.
9. Siddiqui S.M., Salahuddin A., Azam A. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2012, vol. 49, p. 411-416.
10. Allen F.H. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 2002. vol. B58 (3-1), p. 380-388.
11. Mazza P. et al. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1992. vol. 48, p. 251-270.
12. Bourosh P. et al. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2016, vol. 42(3), p. 157-164.
13. Bulhac I. et al. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2016, vol. 11(1), p. 39-49.
14. Bulhac I. et al. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2017. vol. 43(1), p. 21-36.