

SINTEZA ȘI STUDIUL CU RAZE X A UNUI NOU COMPUS AL Cu(II) CU 1,3-BIS(4-PIRIDIL)PROPAN

Aliona Vitu, cercetător științific

Institutul de Fizică Aplicată, Chișinău, R. Moldova

Institutul de Chimie, Chișinău, R. Moldova

Rezumat. Polimerii coordinativi (PC) sunt atractivi prin structuri diverse și modul de aplicare, determinat în special de caracteristicile unităților de construcție anorganice și organice. Pentru a explica influența liganzilor asupra geometriei moleculare a PC este necesar de a acumula date structurale despre serii de compuși, realizând o analiză comparativă. Liganzii cu grupe $-(CH_2)_n-$ ($n=1, 2, \dots$) contribuie la formarea polimerilor coordinativi, oferind o flexibilitate adițională modului de conectare dintre metal și ligand. În prezent, un număr mare de liganzi flexibili cu grupe $-(CH_2)_n-$ din clasa biperidinelor au fost aplicați pentru a asambla diverse rețele supramoleculare. Utilizând 1,3-bis(4-piridil)propanul (bpp) a fost sintetizat polimerul coordinativ $[Cu(bpp)_2(H_2O)]_n(BF_4)_{2n} \cdot ndmf \cdot 0.75nH_2O$, pentru care studiul cu raze X pe monocristal a stabilit compoziția și structura cristalină. O analiză a structurii a depistat că 24.7% din volumul cristalului polimerului studiat constituie cavități, fapt care indică la probabilitatea manifestării proprietăților adsorbante ale compusului cristalin.

Abstract. Coordination polymers (CPs) are attractive through diverse structures and application patterns, mainly determined by the characteristics of inorganic and organic building units. However, in order to understand the influence of ligands on the molecular geometry of the CPs, it is necessary to accumulate structural data on the series of compounds by performing a comparative analysis. The ligands with $-(CH_2)_n-$ ($n = 1, 2, \dots$) contribute to the formation of coordination polymers, providing additional flexibility for the connection between metal and ligand. So far, a number of flexible ligands bearing $-(CH_2)_n-$ moieties have been applied for the construction of CPs to give diverse supramolecular networks. The coordination polymer $[Cu(bpp)_2(H_2O)]_n(BF_4)_{2n} \cdot ndmf \cdot 0.75nH_2O$ where bpp – 1,3-bis(4pyridyl)propane was synthesized, and X-ray study of the composition and crystal structure was undertaken. Analysis found that 24.7% of the crystal volume of the studied polymer constituted cavities, indicating the probability of adsorption properties.

Interesul pentru compușii discreți ai Cu(II), ce încorporează liganzi cu diferite seturi de atomi donori, este în creștere deoarece ei rămân atrăgători pentru cercetare datorită proprietăților sale utile și relevante, cum ar fi activitate biologică, studii teoretice, proprietăți magnetice, cataliză etc. [1]. Cu atât mai mult, este bine cunoscut faptul că ligandul flexibil de 1,3-bis(4-piridil)propan (bpp) este utilizat în construcția de polimeri de coordonare, care pot prezenta o gamă largă de topologii interesante ca lanțurile, scări, rețele. Utilizarea liganzilor piridinici de tip punte conduce la obținerea rețelelor bine conectate, care oferă posibilitatea de a spori atât stabilitatea rețelei, cât și creșterea porozității acesteia [2], oferind o flexibilitate adițională în modul de conectare dintre metal și ligand. Grupa piridil poate reduce șansa moleculelor adiționale de solvent de a coordina la centrele metalice, iar dimensiunile mari pot crea rețele de diferită dimensionalitate cu cavități care pot conferi proprietăți poroase. Natura și flexibilitatea ligandului poate influența radical geometria moleculară a complexului.

Rezultatele recente au arătat că derivații bpp, la care inelele piridinice N-donor sunt separate prin diferiți distanțieri, contribuie la formarea compușilor noi cu diferite arhitecturi și cu proprietăți fizice utile [3]. Cu atât mai mult, flexibilitatea ligandului bpp poate fi realizată

în conformații *gauche* sau *anti* prin rotații libere pentru a completa poliedrul de coordinare a ionilor de metal în procesul de asamblare, iar ligandul bpp coordinează în mod mono- sau bidentat la ionul de metal M(II), formând diferite unghiuri N-M-N. Ca rezultat a fost sintetizat un compus nou al Cu(II) cu 1,3-bis(4-piridil)propanul (bpp) și studiat prin difracția razelor X în fază monocristalină, având în vedere că lungimea ligandului bpp este factorul care oferă flexibilitate structurii.

Compusul $[\text{Cu}(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{BF}_4)_{2n} \cdot n\text{dmf} \cdot 0.75n\text{H}_2\text{O}$ (**1**) a fost obținut în rezultatul interacțiunii $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ cu ligandul piridinic bpp în mediul $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{dmf}$. Compusul este stabil la aer, bine solubil în apă, metanol, etanol, dimetilformamidă, dimetilsulfoxidă și insolubil în acetonă și acetonitril.

Structura moleculară și cristalină a fost determinată aplicând metoda difracției razelor X pe monocristal la temperatura camerei. Compusul **1** cristalizează în grupul spațial centrosimetric $P2_1$ a singoniei monoclice, având parametrii celulei elementare $a=10.4031(5)$, $b=16.1225(8)$, $c=11.4748(5)\text{Å}$, $\beta=109.513(5)^\circ$, $V=1814.07(15)\text{Å}^3$, pentru $Z=2$. În celula elementară au fost depistați un atom de metal în poziție generală, doi liganzi piridinici bpp (Fig. 1), o moleculă de apă, aceștea fiind coordinați la metal, doi anioni BF_4^- în sfera externă, și molecule de dmf și apă de cristalizare. Poliedrul de coordinare al metalului este pătrat-piramidal format de setul de atomi donori N_4O . Distanțele Cu–N sunt în intervalul $2.024(5)$ – $2.023(5)\text{Å}$, distanța Cu–O este egală cu $2.292(6)\text{Å}$, iar unghiurile O–Cu–N sunt în intervalul $94.4(3)$ – $91.4(2)^\circ$.

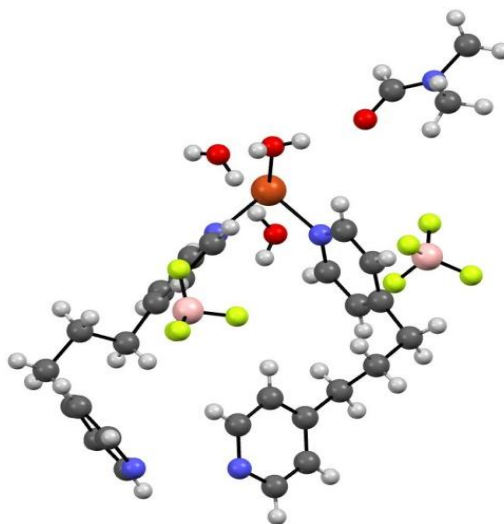


Fig. 1. Structura unității de bază a compusului polimerului coordinativ de Cu(II)
 $[\text{Cu}(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{BF}_4)_{2n} \cdot n\text{dmf} \cdot 0.75n\text{H}_2\text{O}$ (**1**).

O analiză a structurii cristaline a depistat că extinderea structurii are loc prin intermediul ligandului bpp, care acționează ca punte și unește atomii de Cu(II) într-un lanț liniar cationic infinit (Fig. 2). Distanța $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ de-a lungul axei b este de 11.473Å . Cu atât mai mult, doi atomi de metal sunt uniți în acest lanț prin doi liganzi bpp, între care sunt evidențiate interacțiuni slabe de tipul π - π *stacking* antrenând inelele aromatice ale ligandului bpp (cea mai mică distanță între inelele aromatice este 3.49Å). Deci, liganzii bpp unesc ionii de Cu(II)

printr-o punte dublu-catenară, astfel extinzând structura până la o panglică 1D compusă din macrocicluri metalice formate din 24 membri (Fig. 2).

Împachetarea în cristal a componentelor are loc prin intermediul atât legăturilor de hidrogen O–H···O, cât și O–H···F. În cavitățile dintre lanțuri sunt situați anionii BF_4^- și moleculele de apă de cristalizare. Moleculele de apă de cristalizare și dmf sunt acumulate în rețeaua cristalină și stabilizate prin legături de hidrogen O–H···O.

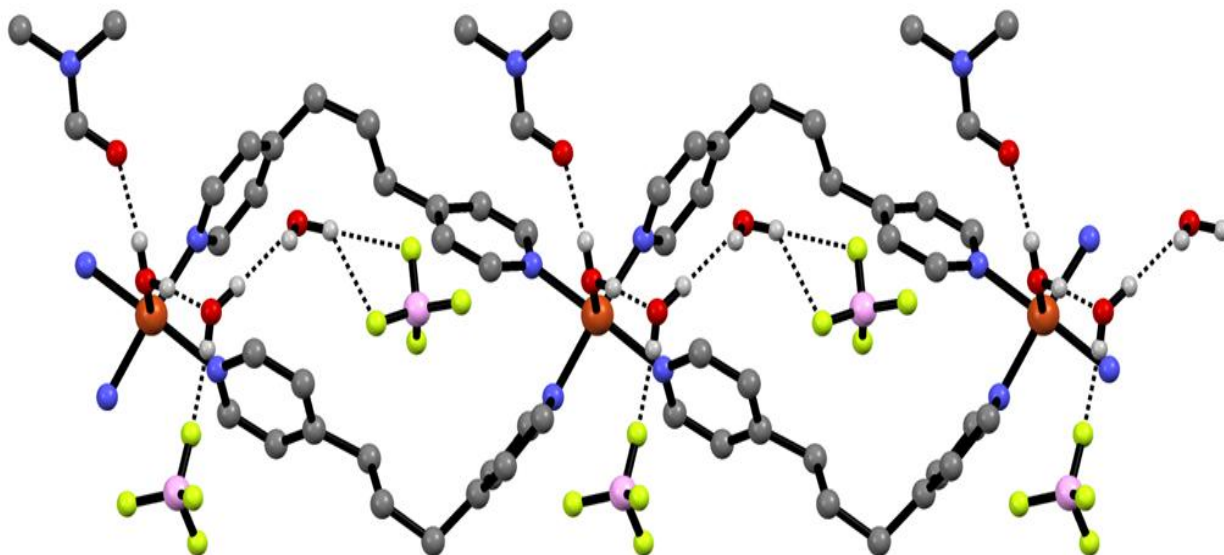


Fig. 2. Structura lanțului liniar cationic infinit al polimerului coordinativ 1D și modul de aranjare a componentelor din sfere externă.

O analiză a informației din Baza de Date Structurale Cambridge (BDSC) [4] referitor la compuşii de Cu(II) arată că sunt cunoscuți deja 2 polimeri asemănători și relevă că ligandul bpp poate prezenta o diversitate în modul său de coordinare la atomul de metal în rezultatul reacției de complexare. Poliedrul de coordinare poate fi octaedric distorsionat format de setul donor N_4O_2 [5] sau piramidă-pătrată formată din N_4O [6], fapt ce duce la crearea structurilor mononucleare și polinucleare, inclusiv polimerice.

Utilizarea ligandului bpp asigură cavități în rețeaua cristalină, care au fost calculate ca goluri accesibile pentru solvent ori molecule mici (SAV) în aceste structuri îndepărtând molecule de apă din volumul total al celulelor elementare. Din compuşii studiați (Tab. 1) doar compusul **1** demonstrează proprietăți adsorbante cu îndepărtarea moleculelor de solvent. Volumul cavităților din **1** calculat în programul PLATON este de 447.9 \AA^3 sau 24.7% din volumul total al celulei elementare, indicând astfel la o absorbție ridicată a solventului.

Tab. 1. Parametrii geometrici și de cristalizare selectați

Compusul	GS	Topologia	Volumul cavităților, SAV (%)	Referința, codul referinței în CSD
$[\text{Cu}(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{BF}_4)_{2n} \cdot n\text{dmf} \cdot 0.75n\text{H}_2\text{O}$, (1)	$P2_1$	1D	447.9 (24.7)*	1
$[\text{Cu}(\text{bpp})_2]_n \cdot n(\text{tdc}) \cdot 7.5n\text{H}_2\text{O}$	$P-1$	1D	380.6 (20.4)*	[5], QUJHUZ
$\{[\text{Cu}(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tp})7\text{H}_2\text{O}\}_n$	$P2_1/n$	1D	353.1 (18.6)*	[6], OTASOS

*SAV calculat prin eliminarea moleculelor (H_2O și dmf).

Spectrul IR al compusului **1** confirmă prezența ligandului organic utilizat în sinteză prin vibrațiile tipice ale inelului aromatic. Banda largă din regiunea $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ poate fi atribuită vibrației de întindere $\nu(\text{OH})$, indicând prezența moleculelor de apă din structură în conformitate cu rezultatele analizei termice. Benzile din intervalul $1657\text{-}1595\text{ cm}^{-1}$ pot fi atribuite modului de întindere a inelelor piridinice $\nu(\text{CC}/\text{CN})$ a ligandului bpp . Benzile anionice BF_4^- sunt observate în regiunea $1067\text{-}1027\text{ cm}^{-1}$, însă benzile din regiunile 441 și 569 cm^{-1} corespund vibrațiilor de alungire a legăturilor Cu-O și Cu-N , respectiv.

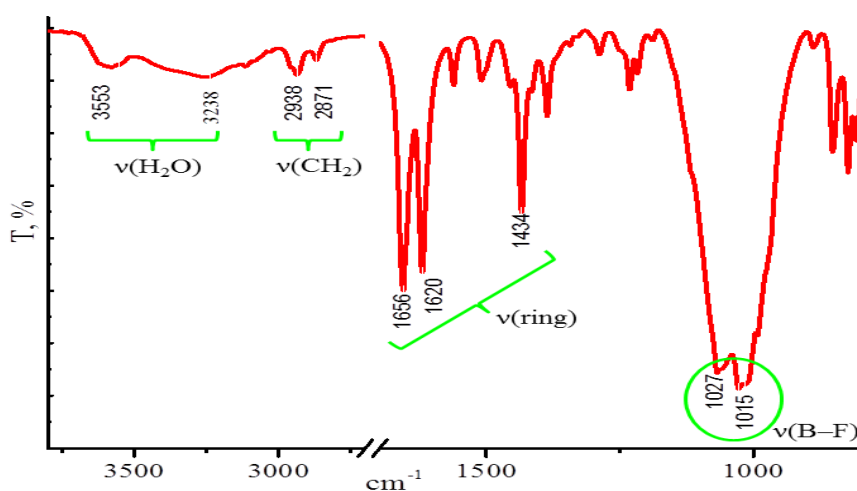


Fig. 3. Spectru IR al compusului de tip polimer
 $[\text{Cu}(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{BF}_4)_{2n} \cdot n\text{dmf} \cdot 0.75n\text{H}_2\text{O}$ (**1**).

Analiza termică a compusului $\{[\text{Cu}(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{dmf} \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}\}_n$ a depistat stabilitate până la 47°C . Începând cu această temperatură se observă prima etapă de degradare termică, care poate fi atribuită eliminării moleculelor de apă de cristalizare. Procesul decurge în intervalul de temperatură $47\text{-}89^\circ\text{C}$, fiind însoțit de un efect slab endoterm. Pierderea de masă la această etapă constituie 7.26% (7.08% calc.). Încălzirea ulterioară conduce la pierderea unei molecule de dmf din sfera externă, pierderea de masă constituind 8.37% (9.59% calc.). Începând cu 150°C se observă o nouă pierdere de masă de 22.86% (22.86%

calc.), care corespunde eliminării a doi ioni BF_4^- . În intervalul $347\text{--}680^\circ\text{C}$ are loc degradarea ligandului bpp, procesul fiind puternic exoterm cu un maximum la 522°C . Partea de masă a rezidului obținut corespunde oxidului de cupru CuO , constituind 10.91% (10.51% calc.).

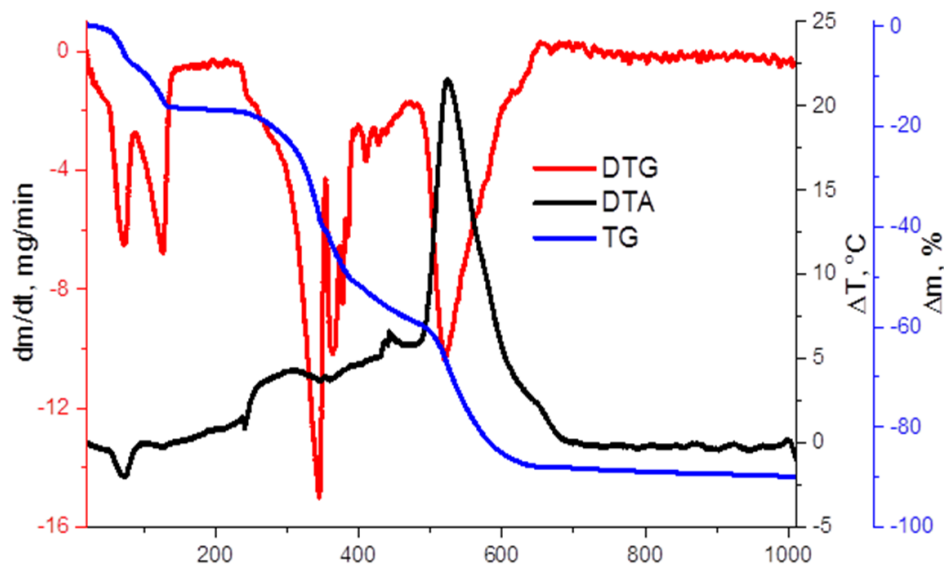


Fig. 4. Curbele termodinamice ale compusului 1

Bibliografie

1. Dey S. et al. Chattopadhyay P. 2-Benzoylpyridine and copper(II) ion in basic medium: Hydroxide nucleophilic addition stabilized by metal complexation, reactivity, crystal structure, DNA binding study and magnetic behavior. In: *Inorg. Chim. Acta*. 2011. V. 367. P. 1–8.
2. Ma B.Q., Mulfort K.L., Hupp J.T. Microporous pillared paddle-wheel frameworks based on mixed-ligand coordination of zinc ions. In: *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 4912–4914.
3. Wang P.-F. et al. Syntheses, Crystal Structures and Thermal Stabilities of Two New Mixed Ligated Coordination Polymers with Rigid Dicarboxylate and Flexile N-donor Ligands. In: *Chinese J. Struct. Chem.* 2011. V. 12. P. 1775–1781.
4. Allen F.H., et al. Applications of the Cambridge Structural Database in chemical education. In: *Journal of Applied Crystallography*. 2010. V. 43. P. 1208–1223.
5. Yu J.-H., et al. Synthesis, Crystal Structures and Thermal Stabilities of $[\text{Cu}(\text{bpp})_2(\text{bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}(\text{bpp})_2]_n \cdot n(\text{tdc}) \cdot 7.5n\text{H}_2\text{O}$. In: *Chinese Journal of Chemistry*. 2008. V. 26. P. 1826–1830.
6. Luo G.-G., Xiong H.-B., Dai J.-C. Syntheses, Structural Characterization and Properties of $\{[\text{Cu}(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tp})7\text{H}_2\text{O}\}$ and $\{[\text{Cu}(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ip})7\text{H}_2\text{O}\}$ Complexes. New Examples of the Organic Anionic Template Effect on Induced Assembly of Water Clusters (bpp = 1,3-Bis(4-pyridyl)propane, tp = Terephthalate, ip = Isophthalate). In: *Crystal Growth & Design*. 2011. V. 11. P. 507–515.