

CZU:547:547.7+542.913

4,4'-DIAMINODIFENILMETAN ȘI 4,4'-DIAMINODIFENILETAN ÎN COMPUȘII COORDINATIVI. SINTEZĂ, STRUCTURĂ ȘI PROPRIETĂȚI

CAIMAC Nicoleta^{1,2}, CHIȘCA Diana^{1,2}

¹Laboratorul de cercetări interdisciplinare CPPUBI, UST

²Institutul de Fizică Aplicată

Rezumat: *Descoperite un secol în urmă, cristalele sunt în continuare creștere, cunoscându-se diverse metode de obținere și importanța lor chimică cât și biologică. În acest articol este descrisă: sinteza, structura și proprietățile liganzilor 4,4'-diaminodifenilmetan și 4,4'-diaminodifeniletan cât și a compușilor obținuți în baza lor, informațiile fiind obținute analizând rezultatele din Baza de Date Structurale Cambridge (BDSC).*

Cuvinte cheie: *compuși coordinativi, diaminodifenilmetan, diaminodifeniletan, metode de sinteză, tipuri de polimeri coordinativi.*

4,4'-DIAMINODIPHENYLMETHANE AND 4,4'-DIAMINODYPHENYLETHANE IN COORDINATIVE COMPOUNDS. SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES

Abstract: *Recently discovered a century ago, crystals are still growing, following various methods of obtaining and their very chemical and biological importance. This article describes: the synthesis, structure and properties of the 4,4'-diaminodiphenylmethane and 4,4'-diaminodiphenylethane ligands as well as the compounds obtained from them, the information being obtained by analyzing the results from the Cambridge Structural Database (BDSC).*

Keywords: *coordinating compounds, diaminodiphenylmethane, diaminodiphenylethane, methods of synthesis, types of coordinating polymers.*

În ultima perioadă, domeniul de studiere al cristalelor a fost dezvoltat semnificativ, având la bază diverse studii fizico-chimice, s-a pus accent pe modul de coordinare a ligandului central. Gruparea benzofenonă carbonil pare să sporească probabilitatea ca un compus să cristalizeze cu unul care are celule unitare acentrice și mulți derivați de benzofenonă, cum ar fi liganzii: 4,4'-diaminodifenilmetan (*dadpm*) și 4,4'-diaminodifeniletan (*dadpe*) [1].

Compușii coordinativi, prezintă interes deosebit datorită aplicațiilor practice ale acestora, fiind răspândite în procese catalitice omogene și eterogene, adsorbția gazelor, în electronică și electrotehnică în calitate de generatori de oxizi complecși, pentru îmbogățirea sortimentului de pigmenți ceramici, obținerea de suporturi fizice pentru stocarea și prelucrarea informației, transportarea medicamentelor în interiorul organismelor etc. De regulă, utilizarea polimerilor coordinativi în astfel de domenii

necesită o puritate sporită, rețele cristaline stabile și prezența porilor de o anumită dimensiune [2].

Compușii care descriu natura legăturii chimice, structura complexilor ionici, moleculari și supramoleculari, polimerici, fac posibilă modelarea unor substanțe biologice active naturale importante, cum sunt vitamina B12, hemoglobina, metallo-proteinele etc. Caracterul aplicativ al compușilor coordinativi se manifestă prin utilizarea lor în diferite ramuri ale activității științifico-economice: în analiza chimică, în tehnică în calitate de catalizatori, în medicină în calitate de preparate antihipoxice și preparate cu proprietăți de antidot, în agricultură, în industria ușoară, alimentară etc. [3].

Liganzii *dadpm* și *dadpe* conțin legăturile aromatice cu grupări donore NH₂, având o legătură de o anumită instabilitate a liganzilor, adică capacitatea de coordonare a grupei amino față de centrele metalice fiind mai slabă, iar instabilitatea interacțiunilor metal-ligand permit autoasamblarea compusului [4].

Însăși ingineria cristalului poate fi considerată o abordare modernă a sintezei necovalente în vederea proiectării și sintezei noilor compuși și proprietăți fizico-chimice dorite [5]. Compușii ce conțin liganzi cu atomi de azot sunt cei mai studiați, deoarece atomul de azot (1s²2s²2p³) are la bază un cuplu de electroni neimplicat la formarea legăturilor covalente (2s²) și manifestă proprietăți de donator [6]. Interacțiunile dintre grupările N-H și grupa carbonil, sunt acele interacțiuni unde au fost detaliat studiate legăturile de hidrogen la heterociclurile aromatice. Distribuțiile de frecvență ale distanțelor clasice ale legăturilor de hidrogen dau naștere la structuri noi cu vârfuri ascuțite, ceea ce permite distincții mici și distincții mediane [7].

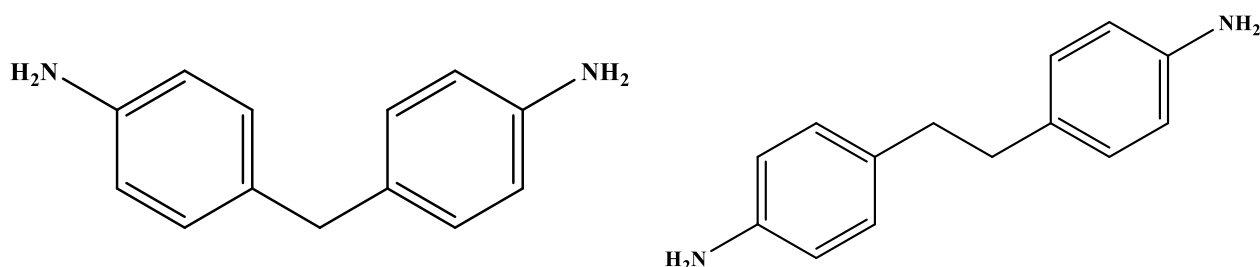


Fig. 1. Formulele de structură liganzilor: 4,4'-diaminodifenilmetan (*dadpm*) și 4,4'-diaminodifeniletan (*dadpe*)

Acești doi liganzi, 4,4'-diaminodifenilmetan (*dadpm*) și 4,4'-diaminodifeniletan (*dadpe*) mai sunt numiți și compuși macrociclici deoarece au inele aromatice și sunt recunoscute drept materiale importante deoarece au o cavitate intrinsecă pentru

recunoașterea oaspeților. În special, moleculele macrociclice au o formă cilindrică bazată pe pereții aromatici, prezentând structuri unice și caracteristici electronice. Majoritatea moleculelor aromatice cilindrice, conțin legătura simplă C-C, ceea ce permite deformarea pereților aromatici, în timp ce există forme persistente în formă de centură de compuși macrociclici [8].

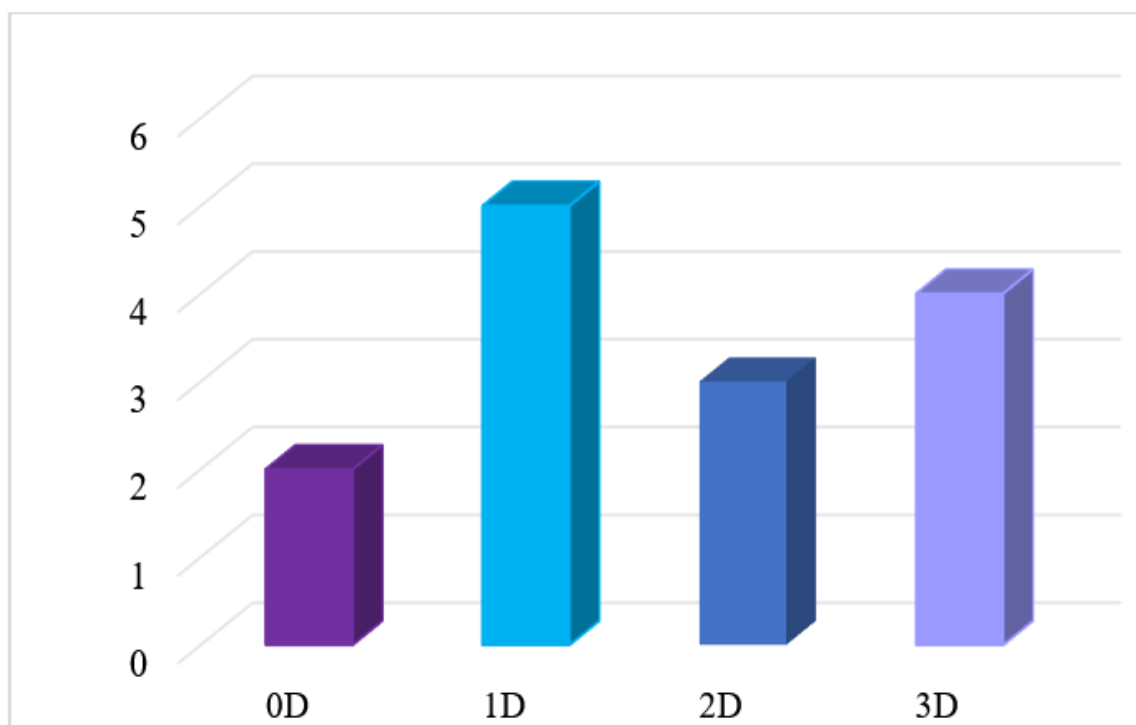


Fig. 2. Rezultatele căutării BDSC în baza ligandului *dadpm*

Analizând structurile din Baza de Date Structurale Cambridge (BDSC), observăm că compușii coordinativi în baza ligandului 4,4'-diaminodifenilmetan (*dadpm*) au fost obținuți și studiați în special, ultimele decenii, iar ligandul 4,4'-diaminodifeniletan (*dadpe*) nu are structuri coordintative metalice în baza de date, doar două structuri organice. Cercetările recente legate de liganzii dați s-au axat pe elucidarea structurii cristaline și a mecanismelor de legare a moleculelor, iar metoda de sinteză fundamentală fiind evaporare lentă. În Figura 2, sunt reprezentați compușii coordinativi în baza ligandului *dadpm*, evidențiind dimensionalitatea acestora. Pentru obținerea compușilor cu acest ligand, în mare parte s-au folosit solvenții: CH₃OH, C₂H₅OH, C₂H₃N, DMF, SCN etc.

Pentru a face o vizibilitate asupra structurilor precăutate, în Figura 3 am reprezentat tipurile de polimeri coordinativi care se pot obține, utilizând acești liganzi.

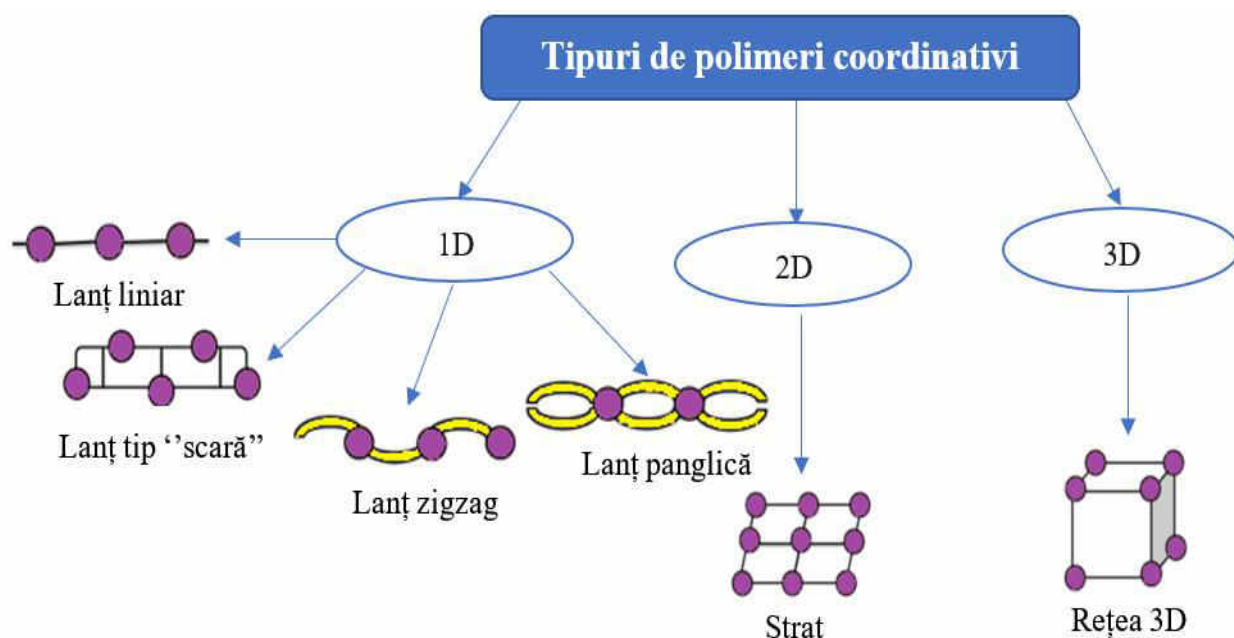


Fig. 3. Dimensionalitatea și geometria compușilor coordinativi formați în baza ligandului *dadpm*

Un exemplu de compus 0D ce formează prin intermediul legăturilor de hidrogen lanțuri de tip panglică este compusul $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)(\text{dadpm})_2]$ (Figura 4). Compusul dat este un complex octaedric mononuclear și are coordinat la atomul de metal: doi liganzi *dadpm trans* monodentați, două molecule de apă *trans* și două molecule *trans* NO_3^- . În acest compus grupările NH_2 necoordonate ale celor doi liganzi *dadpm* formează legături de hidrogen cu molecule de apă din complexi adiacenți [4].

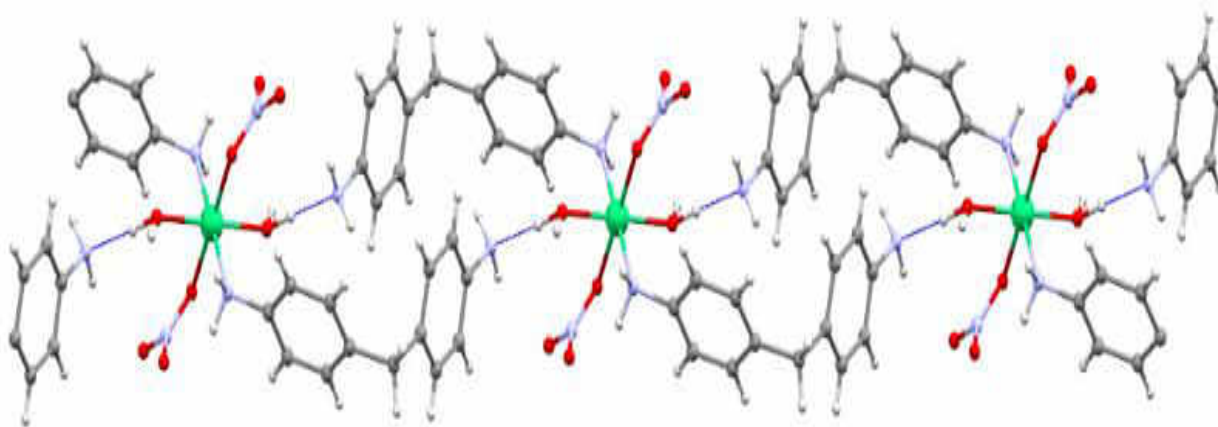


Fig. 4. Compus 0D, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)(\text{dadpm})_2]$ cu ligandul *dadpm* [DENVAU]

Compusul 1D, $[\text{CoCl}_2(\text{dadpm})]$ conține lanțuri paralele simple 1D, cu atomii de metal conectate prin liganzi *dadpm* unici. Acest compus prezintă o coordinare

tetraedrică ușor aplatizată. Legăturile de hidrogen implică atomii de Cl⁻ într-un lanț și grupările NH₂ ale unei catene adiacente [4] (Figura 5).

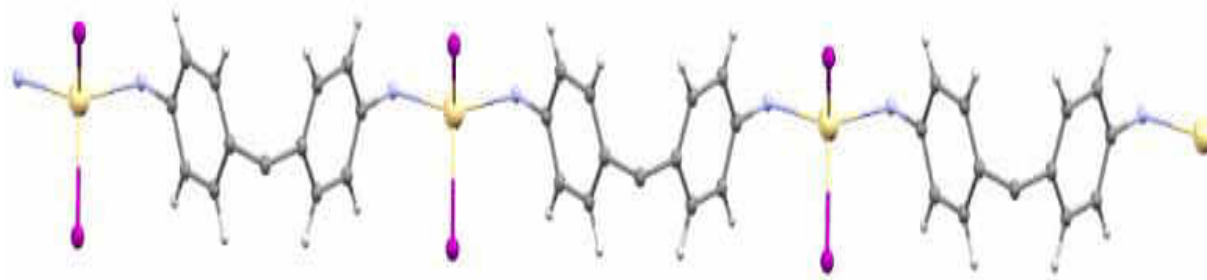


Fig. 5. Compus 1D, [CoCl₂(dadpm)] cu ligandul *dadpm* [DENTAS]

Un alt compus al ligandului *dadpm*, este compusul 2D, [$\{Cd(dadpm)_2(Cl)\}(dca)\}_n$ care are centrele metalice legate prin ligandul central și generează un lanț dublu catenar Cd...Cd care conține metacicluri [Cd₂(dadpm)₂], iar anioni de Cl⁻ leagă lanțurile adiacente în straturi 2D [9].

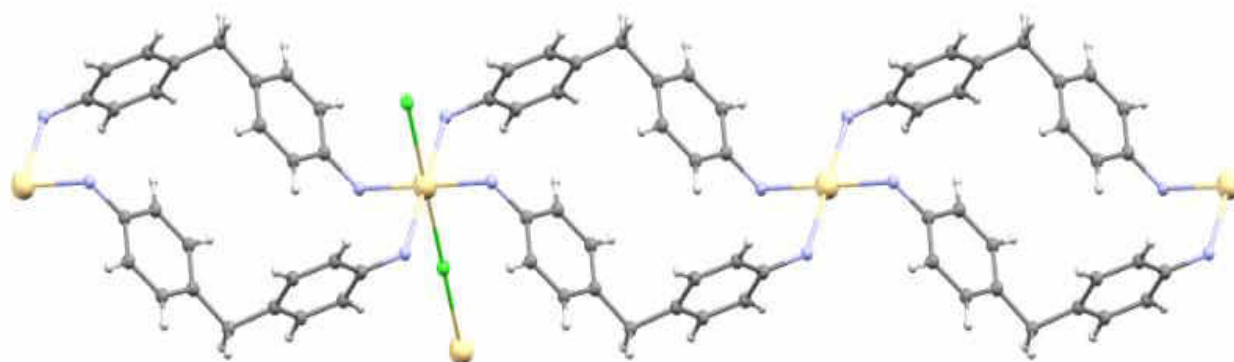


Fig.6. Compus 2D, [$\{Cd(dadpm)_2(Cl)\}(dca)\}_n$ cu ligandul *dadpm* [VALFEU]

În compusul [Cd(dadpm)(SCN)₂]_n, centrele metalice sunt legate de anionii tiocianat și formează lanțuri duble catenare care sunt legate prin dadpm, rezultând o structură 3D. Fiecare atom de cadmiu este situat în centru de inversie și este coordonat de doi atomi de azot ai anionului tiocianat și doi atomi de sulf tiocianat într-o geometrie trans ecuatorială, rezultând o structură de tip lanț care conține inele aromatice [9].

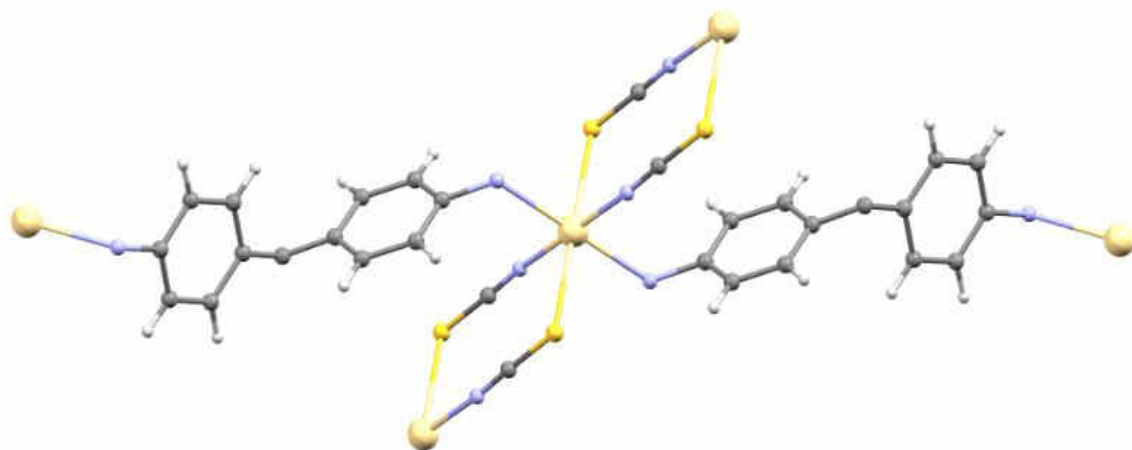


Fig. 7. Compus 3D, $[\text{Cd}(\text{dadpm})(\text{SCN})_2]_n$ cu ligandul *dadpm* [VALDUI]

În sinteza compușilor coordinativi, pe lângă liganzii centrali deseori sunt utilizați și o gamă largă de liganzi auxiliari, care au aproximativ aceeași structură, dar cu posibilitate de coordinare mai mare. În Figura 8 sunt reprezentați unii liganzi auxiliari, utilizați în sinteza compușilor coordinați împreună cu liganzii *dadpm* și *dadpe*.

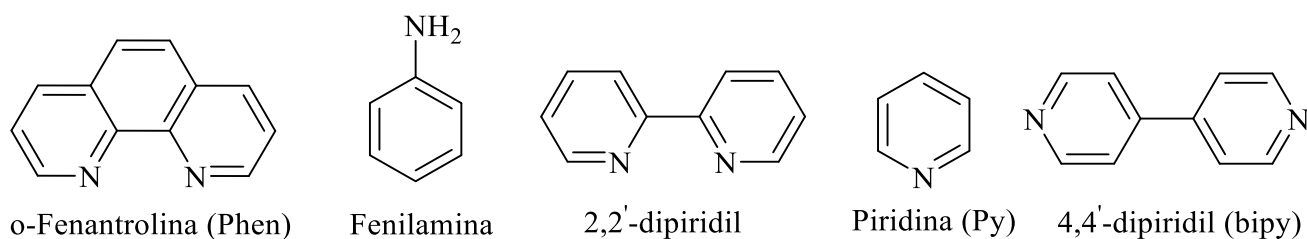


Fig. 8. Liganzii auxiliari utilizați pentru obținerea CC în baza *dadpm* și *dadpe*

Cercetările echipei noastre realizate până în prezent au soldat cu obținerea câtorva compuși coordinativi în baza liganzilor *dadpm* și *dadpe* având la bază și liganzi auxiliari. Polimerul 2D, $\{[\text{Cd}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2(\text{bipy})_{0.5}(\text{dadpm}) \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\}_n$, este unul dintre compușii obținuți de echipa noastră (Figura 9). În acest compus ligandul *dadpm* formează legături de hidrogen prin intermediul grupărilor amino terminale. Compusul obținut este rezultatul reacției $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *dadpm* și ligandul *bipy* în $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Structura cristalină a compusului a fost determinată prin difracția razelor X pe monocristal. Spectrul IR al compusului cât și a liganzilor utilizați sunt prezentate în Figura 10.

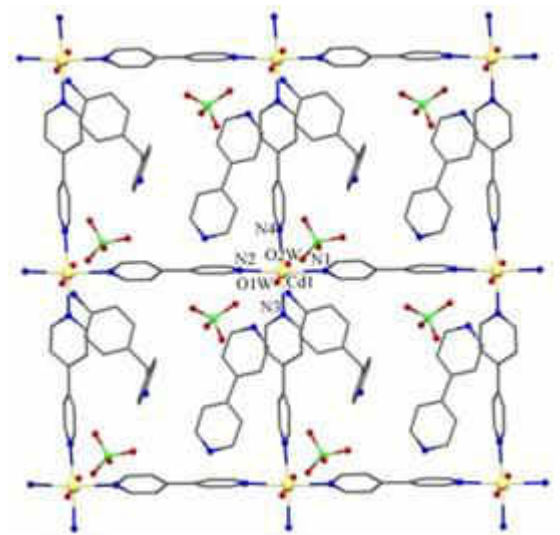


Fig. 9. Împachetarea în cristal a compusului $\{[\text{Cd}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2(\text{bipy})_{0.5}(\text{dadpm}) \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\}_n$, cu ligandul *dadpm*

Semnalele intense și medii din regiunile 3442 și 3414 cm^{-1} din spectrul IR al ligandului *dadpm*, precum și semnalele din spectrul compusului din regiunile 3450 și 3373 cm^{-1} , aparțin vibrațiilor de alungire ale grupelor NH_2 , ceea ce este în corespundere cu valorile înregistrate în literatura de specialitate pentru grupurile NH_2 coordonate și necoordonate.

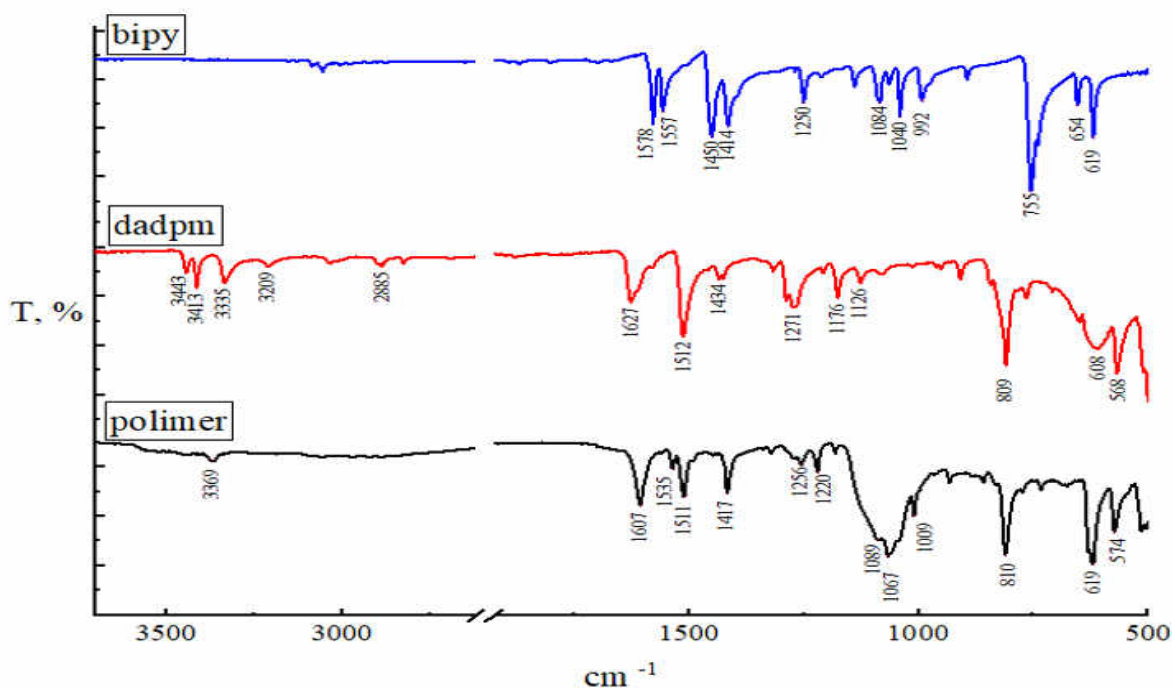


Fig. 10. Spectrul IR a polimerului $\{[\text{Cd}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2(\text{bipy})_{0.5}(\text{dadpm}) \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\}_n$

Pentru vibrațiile de îndoire $\delta(\text{NH})$ se observă un semnal puternic în regiunea 1625 cm^{-1} în spectrul ligandului și 1600 cm^{-1} în spectrul compusului obținut. Benzile de întindere din regiunea 2889 și 2825 cm^{-1} din spectrul ligandului și 2896 și 2849 cm^{-1} în spectrul compusului pot fi atribuite vibrațiilor $\nu_s(\text{CH}_2)$ și $\nu_{as}(\text{CH}_2)$. Oscilațiile de deformare ale grupărilor CH_2 alifatică și aromatică sunt prezente în regiunile $810 - 619 \text{ cm}^{-1}$.

După cum am menționat mai sus, compușii coordinați cu ligandul *dadpe* în BDSC, nu sunt, sunt doar două cocristale organice (Figura 11). Până în prezent echipa noastră a reușit obținerea a doi polimeri coordinați cu ligandul *dadpe*, structura cărora a fost determinată, însă urmează a fi studiate proprietățile acestor compuși, în special, proprietățile adsorbitive.

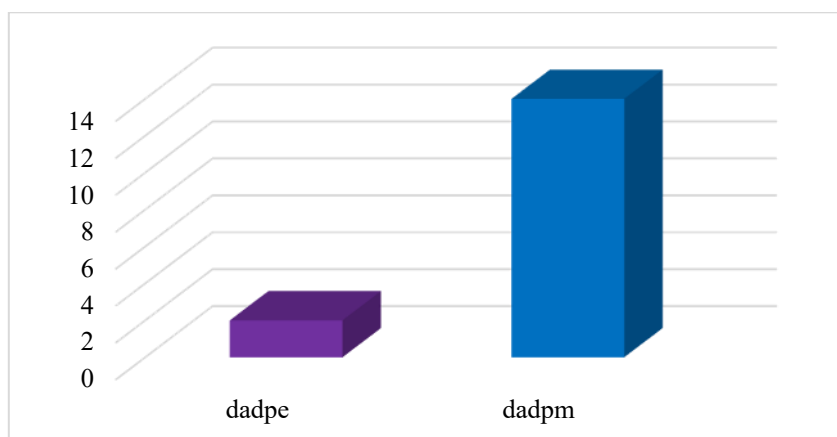


Fig. 11. Rezultatele căutării BDSC în baza liganzilor: 4,4'-diaminodifenilmetan (*dadpm*) și 4,4'-diaminodifeniletan (*dadpe*)

Compușii coordinați au o importanță deosebită în industria chimică și în viața cotidiană. Însă, pe lângă toate acestea este bine cunoscut rolul deosebit de important al combinațiilor complexe în dezvoltarea metodelor de analiză calitativă și cantitativă. Folosirea combinațiilor complexe în acest domeniu oferă posibilități multiple care favorizează lucrul în aceste direcții [13].

Concluzii

Totalizarea informației analizate în BDSC pentru liganzii: diaminodifenilmetan și diaminodifeniletan și sărurile folosite în obținerea compuşilor, se bazează pe cunoașterea și informarea pentru obținerea noilor monomeri și polimeri. Acest studiu deasemenea aduce și informații despre posibilitatea de combinare cu alți liganzi chelați, pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice a compuşilor noi obținuți.

Studiul a fost realizat cu suportul proiectelor: ANCD 20.80009.5007.28 și ANCD 20.80009.5007.15

Bibliografie

1. GENBO, S., SHOUWU, G., FENG, P., YOUPING, H., & ZHENG DONG, L. Investigation of the crystal structure and NLO properties of 4-aminobenzophenone derivatives. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1993, 26(8B), B236–B237.
2. OLIVERI V. et al. Glycosylated copper (II) ionophores as prodrugs for b-glucosidase activation in targeted cancer therapy. In: *Dalton Trans.* 2013, Vol. 42, p. 2023–34.
3. CHEETHAM A. K., FERE, G., LOISEAU T. Open-framework inorganic materials. In: *Angew. Chem.Int.Ed.* 1999, Vol. 38, p. 3268-3292.
4. CARLUCCI, L., CIANI, G., PROSERPIO, D. M., & PORTA, F. New metal–organic frameworks and supramolecular arrays assembled with the bent ditopic ligand 4,4-diaminodiphenylmethane. *CrystEngComm*, 2006 8(9), 696–706.
5. BHATTACHARYA, S., & SAHA, B. K. Guest-Induced Isomerization of Net and Polymorphism in Trimesic Acid–Arylamine Complexes. *Crystal Growth & Design*. 2011 11(6), 2194–2204.
6. MELENTIEV E., PARA T., *Unele aspecte ale chimiei compușilor complecși*. Chișinău, 2013. 144 p.
7. BISSANTZ, C., KUHN, B., & STAHL, M. A Medicinal Chemist's Guide to Molecular Interactions. *Journal of Medicinal Chemistry*. 2010, 53(14), 5061–5084.
8. SAKATA, Y., YAMAMOTO, R., SAITO, D., TAMURA, Y., MARUYAMA, K., OGOSHI, T., & AKINE, S. Metallonanobelt: A Kinetically Stable Shape-Persistent Molecular Belt Prepared by Reversible Self-Assembly Processes. *Inorganic Chemistry*. 2018.
9. LUO, J., HONG, M., WANG, R., CAO, R., SHI, Q., & WENG, J. Self-Assembly of Five Cadmium (II) Coordination Polymers from 4,4'-Diaminodiphenylmethane. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003(9), 1778–1784.
10. CHILDS, S. L., WOOD, P. A., RODRÍGUEZ-HORNEDO, N., REDDY, L. S., & HARDCASTLE, K. I. Analysis of 50 Crystal Structures Containing Carbamazepine Using the Materials Module of Mercury CSD. *Crystal Growth & Design*, 2009 9(4), 1869–1888.
11. C. J. CARMALT, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 4055.
12. D. CHISCA et al., *Polyhedron*, 2020, 192, 114844.
13. CHILDS, S. L., WOOD, P. A., RODRÍGUEZ-HORNEDO, N., REDDY, L. S., & HARDCASTLE, K. I. Analysis of 50 Crystal Structures Containing Carbamazepine Using theMaterialsModule ofMercury CSD. *Crystal Growth & Design*, 2009 9(4), 1869–1888