

CZU:54-386:546.72

ARHITECTURA COMPUȘILOR COORDINATIVI IONICI AI Fe(III) CU HIDRAZONE ÎN BAZA 2,6-DIACETILPIRIDINEI

DANILESCU Olga^{1,2}, CROITOR Lilia³, BULHAC Ion¹,
BOUROȘ Pavlina³, COCU Maria¹

¹Institutul de Chimie

²Universitatea Agrară de Stat din Moldova

³Institutul de Fizică Aplicată

Rezumat. Acest material constituie un studiu generalizat a patru compuși coordinativi mononucleari ai Fe(III) în baza 2,6-diacetilpiridinei și hidrazilor acizilor izonicotinic/nicotinic: $[Fe(H_2L^1)(H_2O)_2](NO_3)_3 \cdot 1,5H_2O$ (1), $[Fe(H_2L^2)(H_2O)_2](NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (2) [1], $[Fe(H_2L^1)(H_2O)_{1,5}(CH_3OH)_{0,5}](ClO_4)_3 \cdot 1,75H_2O$ (3) și $[Fe(H_2L^2)(H_2O)_2](ClO_4)_3 \cdot H_2O$ (4) [2], ($H_2L^1 = 2,6$ -diacetilpiridină bis(isonicotinoilhidrazona) și $H_2L^2 = 2,6$ -diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazona)). Complecșii au fost investigați cu spectroscopia IR și metoda difracției razelor X pe monocristal. S-a stabilit că metalul adoptă configurație de bipiramidă pentagonală. Compușii 1-4 reprezintă structuri ionice, formate din cationi complecși, anioni NO_3^-/ClO_4^- și molecule de apă de cristalizare. Liganzii organici pentadentați (N_3O_2) adoptă o formă tautomeră de dublu zwitterion și coordonează ca liganzi neutri. Împachetările cristaline ale compușilor 1-4 prezintă unele tipuri de interacțiuni necovalente intermoleculare ce duc la formarea diverselor arhitecturi structurale.

Cuvinte cheie: Compus coordinativ, bază Schiff, Fe(III), anion, zwitterion, arhitectură supramoleculară.

THE ARCHITECTURE OF FE(III) IONIC COORDINATION COMPOUNDS BASED ON 2,6-DIACETYLPIRIDINE HYDRAZONES

Abstract. This paper represents a generalize investigation about four mononuclear coordination compounds of Fe(III) based on 2,6-diacetylpyridine and isonicotinic/nicotinic hydrazides were prepared and investigated, using different synthetic methods and conditions: $[Fe(H_2L^1)(H_2O)_2](NO_3)_3 \cdot 1,5H_2O$ (1), $[Fe(H_2L^2)(H_2O)_2](NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (2) [1], $[Fe(H_2L^1)(H_2O)_{1,5}(CH_3OH)_{0,5}](ClO_4)_3 \cdot 1,75H_2O$ (3) and $[Fe(H_2L^2)(H_2O)_2](ClO_4)_3 \cdot H_2O$ (4) [2], (where $H_2L^1 = 2,6$ -diacetylpyridine bis(isonicotinoylhydrazone) and $H_2L^2 = 2,6$ -diacetylpyridine bis(nicotinoylhydrazone)). The complexes were investigated using IR spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction. It was established that metal adopts a pentagonal bipyramid configuration. Compounds 1-4 constitute ionic crystalline structures, formed by complex cations, NO_3^-/ClO_4^- anions and solvated water molecules. The pentadentated organic ligands (N_3O_2), adopt a double zwitterion tautomeric form and coordinate as neutral ligands. The crystal packings of compounds 1-4 show some types of non-covalent intermolecular interactions that lead to the formation of different structural architectures.

Keywords: Coordination compound, Schiff base, Fe(III), anion, zwitterion, supramolecular architecture.

Introducere

În obținerea compușilor coordinativi un factor important constituie atât metoda de sinteză utilizată, condițiile de reacție, cât și natura solventului și substanțelor reactante. În studiile noastre recente am demonstrat rolul solventului în sinteza compușilor coordinativi cu nuclearitate variată. Astfel, în condiții solvotermale

prezența *dmf* (N,N'-dimetilformamidă) generează compuși coordinativi cu structură polimerică, în care liganzii dihidrazonici coordonează dublu deprotonați în formă cetonică [3-5]. Este cunoscut faptul că natura liganzilor utilizați în procesul de complexare este un factor decisiv în sinteza complexelor cu structuri autentice. Bazele Schiff aromatice afirmate prin flexibilitate, versatilitate, capacitate precum și modalitate înaltă și variată de coordinare la ionii metalici, generează complecși cu arhitectură și geometrie moleculară deosebite.

Un rol semnificativ în construcția diversilor compuși coordinativi îl joacă anionul [6]. Uneori anionii sunt aleși exclusiv datorită capacității sale de coordinare inocentă, negând influența lor asupra produsului final. În timp ce unii anioni cu capacitate de coordinare puternică pot coordina la ionii metalici, generând unități polinucleare sau compuși de dimensiuni mari, alți anioni cu capacitate de coordinare slabă acționează ca contraioni și/sau șabloane (engl. "template") în prepararea structurilor supramoleculare [7]. Astfel, anionii, indiferent de capacitatea lor de coordinare, pot juca un rol important în construcția moleculelor, deoarece sunt „saturați” electronic, au o gamă largă de forme și geometrii de coordinare, energii mari de solvatare și depind adesea de valoarea pH-ului.

La refluxarea reactanților a fost sintetizată o serie de compuși coordinativi, utilizând ca precursori compuși carbonilici aromatici și hidrazide ale acizilor piridincarboxilici și săruri ale Fe(III). Aplicarea metodelor de cercetare contemporane a permis stabilirea compoziției chimice, structurii moleculare și cristaline ale complexelor noi sintetizați.

Rezultate și discuții

Refluxarea soluțiilor alcoolice a nitratului și/sau percloratului de fier(III) și liganzilor 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazona) (H_2L^1) și/sau 2,6-diacetilpiridină bis(nicotinoilhidrazona) (H_2L^2) la temperatura de 50°C, a avut drept rezultat obținerea probelor cristaline a patru compuși coordinativi mononucleari cu structură ionică (Figura 1). Toți compușii obținuți reprezintă cristale cromofore colorați în brun-negru. Pentru determinarea și confirmarea compoziției chimice, structurii moleculare și cristaline au fost utilizate spectroscopia în IR și metoda difracției razelor X pe monocristal.

În spectrele IR ale agenților de coordinare de tip baze Schiff (H_2L^1/H_2L^2) pot fi ușor identificate benzile de absorbție la 3186/3187 cm^{-1} , care sunt caracteristice oscilațiilor de valență ale grupelor NH, iar benzile de absorbție la 1672/1668 cm^{-1}

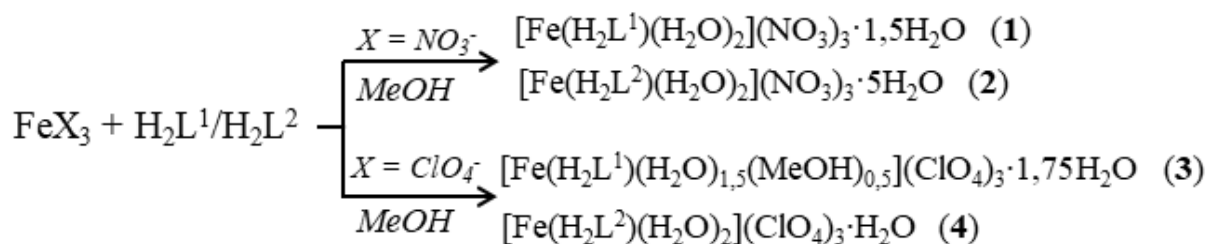


Fig. 1. Schema sintezei complecșilor Fe(III) 1-4

sunt atribuite oscilațiilor de valență ale grupelor carbonilice ($\nu(\text{C}=\text{O})$, amid I). Caracteristic acestor compuși organici este și prezența benzilor de intensitate mare, la $1569/1568 \text{ cm}^{-1}$, care corespund oscilațiilor amid II ($\delta(\text{NH})+\nu(\text{CN})$), iar cele de o intensitate medie la 1258 cm^{-1} – oscilațiilor amid III (Figura 2) [8].

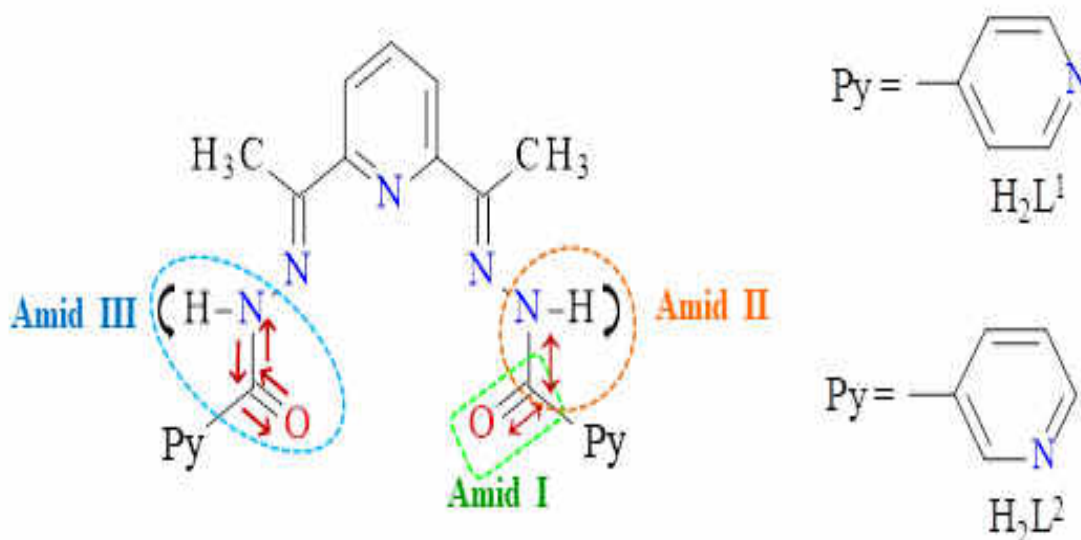


Fig. 2. Prezentarea schematică a oscilațiilor amid I, amid II și amid III

În spectrele compușilor fierului(III) 1-4 se manifestă vizibil benzile de absorbție $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{C}-\text{O})+\delta(\text{OH})$, $\nu(\text{NO}_3^-)$, $\nu(\text{ClO}_4^-)$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{azometin}}$ (Tabelul 1), dar și dispariția benzilor de absorbție $\nu(\text{NH})$ și $\nu(\text{C}=\text{O})$, ca rezultat al coordinării $\text{H}_2\text{L}^1/\text{H}_2\text{L}^2$ la ionii metalici cu migrarea ulterioară a protonilor la atomii de azot ai heterociclicilor piridinice terminale, fiind confirmată de prezența benzilor caracteristice $\nu(\text{C}-\text{O})+\delta(\text{OH})$, dar și al formării metalociclicurilor de către liganzii respectivi.

În spectrele complecșilor examinați poate fi observat intervalul destul de larg al $\nu(\text{NO}_3^-)$ și $\nu(\text{ClO}_4^-)$ cauzat de multifuncționalitatea acestor anioni, care se manifestă prin participarea lor la formarea unei rețele variate de legături de hidrogen.

Tabelul 1. Unele frecvențe de oscilație în spectrele IR ale complexelor **1-4**

Compusul	1	2	3	4
$\nu(\text{OH})$	3534 ^a , 3250 ^b	3380 ^a , 3182 ^b	3508 ^a , 3248 ^c	3559 ^a , 3259 ^b
$\nu(\text{NO}_3^-)$	1292	1296	–	–
$\nu(\text{ClO}_4^-)$	–	–	1041	1053
$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{azometin}}$	1614	1639	1617	1634
$\nu(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{OH})$	1365	1387	1364	1385
$\nu(\text{PyH}^+)$	2400	2435, 2127	2812	2936, 2827
$\nu(\text{Fe}-\text{N})$	534	532	532	553
$\nu(\text{Fe}-\text{O})$	486	487	486	485

^a H₂O de cristalizare, ^b H₂O coordnată, ^c MeOH coordnat

Studiul cristalografic confirmă că în cationii complexelor analizați liganzii coordinează pentadentat cu setul de atomi donori N₃O₂, formând baza bipiramidei pentagonale, iar în pozițiile apicale coordinează monodentat două molecule de solvent, apă în **1**, **2** și **4**, pe când în compusul **3** aceste poziții sunt împărțite de moleculele de apă și metanol (1,5:0,5 părți). Deoarece cationii complecși sunt asemănători, mai jos prezentăm doar cationii compușilor **1** și **2** (Figura 3).

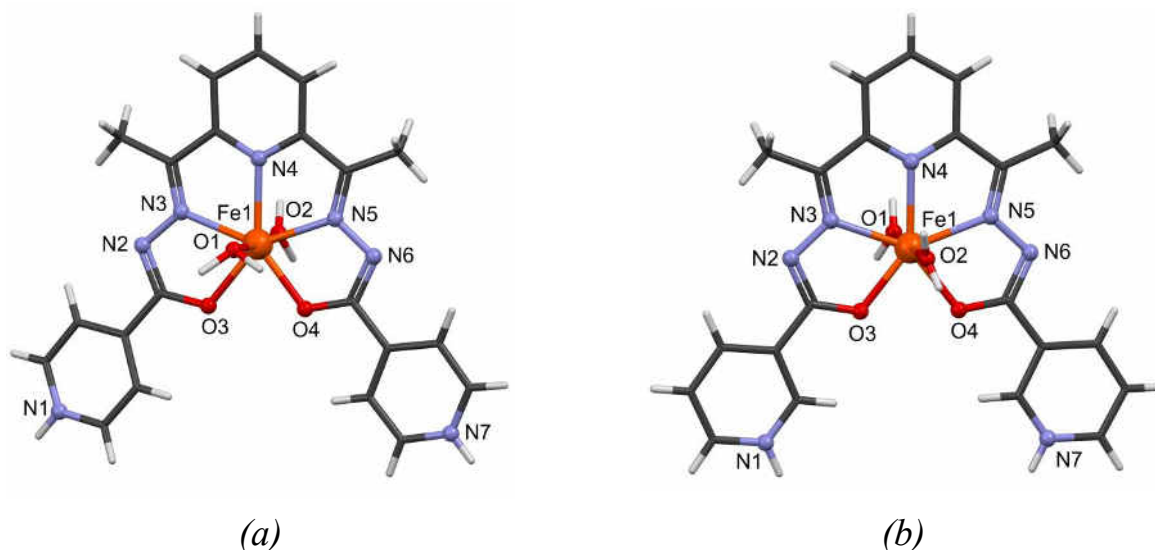


Fig. 3. Poliedrele de coordinare ale Fe(III) în compușii **1** (a) și **2** (b)

Analiza geometriei liganzilor de tip bază Schiff din complecșii **1-4** demonstrează că H₂L¹ și H₂L² sunt planari și în rezultatul coordinării la ionii metalici formează patru cicluri metalice conjugate planare 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, demonstrând formarea zwitterionilor. Acest fapt este confirmat de unghiurile CNC din inelele piridinice de origine hidrazidică. Valoarea unghiului CNC constituie: $121,97$ și $123,03^\circ$ în **1**, $122,38$ în **2**, $123,11$ și $122,80^\circ$ în **3**, precum și $123,40$ și $123,25^\circ$ în **4**.

Cationii complecși în **1**, **3** și **4** sunt uniți în dimeri centrosimetrice prin intermediul legăturilor de hidrogen cu formarea sintonului $R^2_2(8)$ (Figura 4a), iar cationii complecși din **2** sunt uniți prin legături de hidrogen în fragmente nesimetrice cu generarea sintonilor $R^3_2(16)$, $R^6_5(22)$ și $R^7_6(24)$ (Figura 4b). Dacă la organizarea sintonului $R^2_2(8)$ participă doar cationii complecși, atunci în **2** la formarea fragmentelor nesimetrice iau parte atât cationii complecși, cât și anionii NO_3^- și moleculele de apă solvatate.

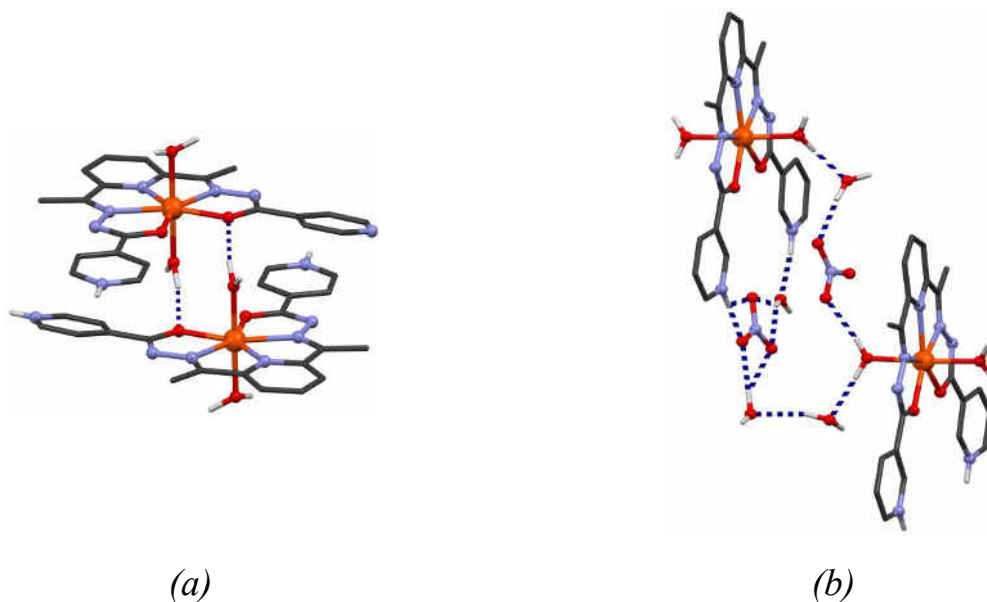


Fig. 4. Reprezentarea fragmentelor simetrice în **1** (a) și nesimetrice în **2** (b) formate în baza legăturilor de hidrogen

Componentele compusului **1** sunt legate într-un strat supramolecular 2D via legăturilor de hidrogen, stabilizat prin interacțiuni puternice $\pi \cdots \pi$ și $\text{anion} \cdots \pi$, în timp ce **2** formează o rețea supramoleculară 3D datorită legăturilor puternice de hidrogen și interacțiunilor $\text{anion} \cdots \pi$. În **3** dimerii centrosimetrice sunt uniți în lanțuri polimerice supramoleculare. În plus, sunt de asemenea observate interacțiunile $\text{anion} \cdots \pi$ formate între un anion perclorat și un inel piridinic al complexului cationic, generând un lanț supramolecular 1D (Figura 5a). În cristalul compusului **4**, cationii complecși și anionii

perclorat sunt legați prin legături multiple de hidrogen în care doi cationi mononucleari și doi anioni perclorat legați prin simetrie inversă. Analog cu ceilalți compuși, au fost găsite și în 4 interacțiuni de tip anion $\cdots\pi$, combinând astfel doi cationi și doi anioni într-un fragment simetric (Figura 5b).

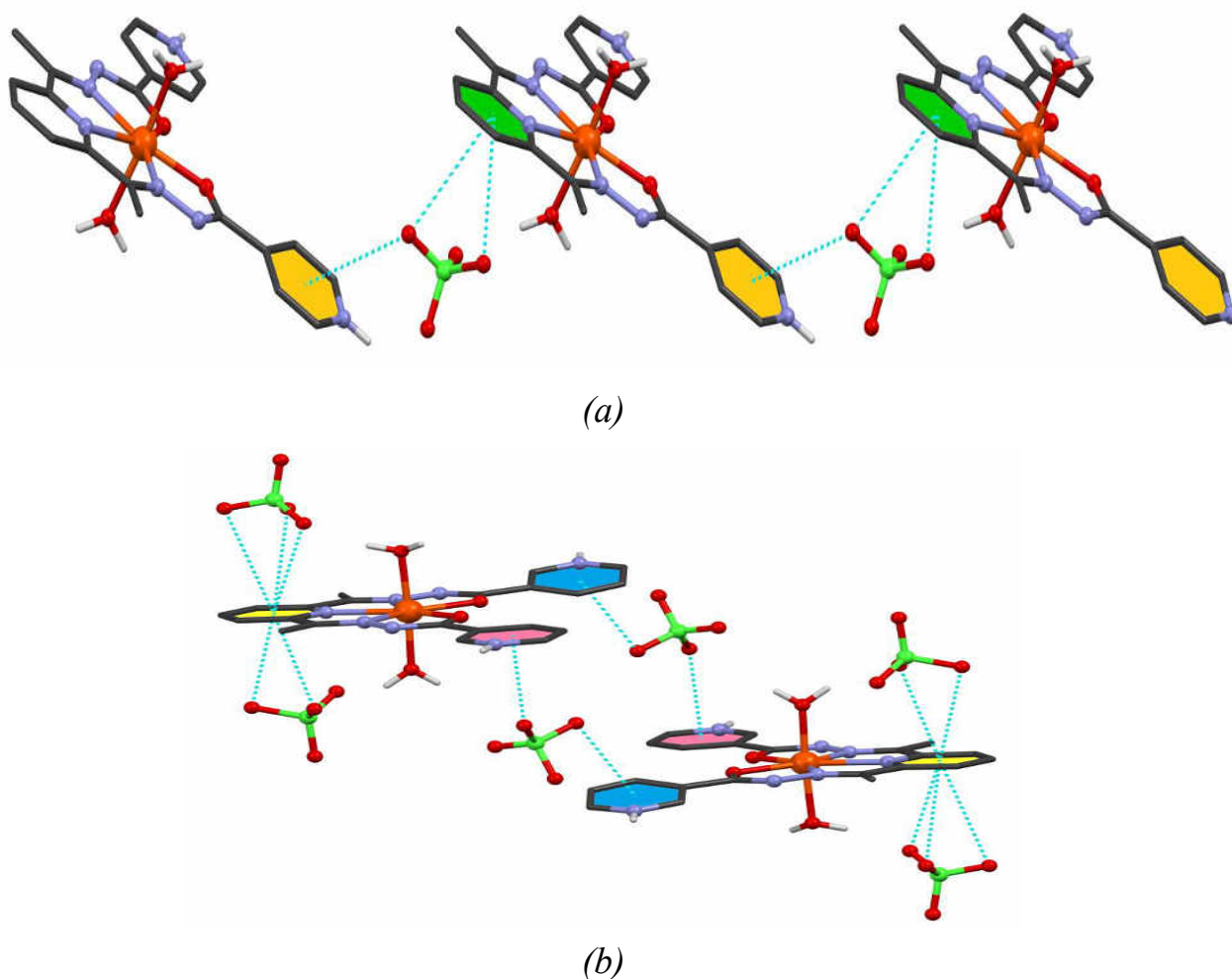


Fig. 5. Lanțul supramolecular 1D în **3** (a) și fragmentul simetric în **4** formate în baza interacțiunilor de tip anion $\cdots\pi$ (b)

Concluzii

1. În rezultatul asamblării nitraților și/sau percloraților de Fe(III) cu două hidrazone ale 2,6-diacetilpiridinei este favorizată formarea compuşilor coordinativi mononucleari ai Fe(III) 1-4, cu structură ionică și configurație bipiramidal-pentagonală;
2. În compușii coordinativi descriși, liganzii de tip bază Schiff (H_2L^1 și H_2L^2) coordonează pentadentat (N_3O_2), în formă neutră cu transferul protonilor de la

grupele NH la atomii de azot heterociclici terminali, demonstrând formarea zwitterionilor.

3. Anionii azotat și perclorat se comportă ca ioni slabi de coordinare, dând naștere unor structuri ionice, în care cationii complecși mononucleari sunt legați de anioni electrostatic, prin legături de hidrogen clasice, precum și prin interacțiuni anion $\cdots\pi$ cu generarea diferitor arhitecturi supramoleculare.

Rezultatele incluse în materialul științific au fost realizate în cadrul a două proiecte din "Programul de stat (2020-2023)", finanțate de ANCD: 20.80009.5007.28 cu titlul: Elaborarea noilor materiale multifuncționale și tehnologii eficiente pentru agricultură, medicină, tehnică și sistemul educațional în baza complecșilor metalelor „s” și „d” cu liganzi polidentati” și 20.80009.5007.15 cu titlul "Implementarea principiilor ingineriei cristalelor și cristalografiei cu raze X pentru designul și crearea materialelor hibride organice/anorganice cu proprietăți avansate fizice și biologic active funcționale”.

Bibliografie

1. BULHAC I., DESEATNIC-CILOCI A., BOUROSH P., TIURINA J., BOLOGA O., BIVOL C., CLAPCO S., VEREJAN A., LABLIUC S., DANILESCU O. Structure and some biological properties of Fe(III) complexes with nitrogen-containing ligands. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2016, vol. 11(1), pp. 39-49.
2. DANILESCU O., BULHAC I., BOUROSH P.N. , CROITOR L. Anion-assisted Fe(III)-coordination supramolecular systems based on 2,6-diacetylpyridine dihydrazone. *Polyhedron*. 2022, vol. 215, p. 115679.
3. DANILESCU O., BULHAC I., SHOVA S., NOVITCHI G., BOUROSH P. Coordination compound of copper(II) with Schiff bases based on aromatic carbonyl compounds and hydrazides of carboxylic acids: Synthesis, structures, and properties. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2020, 46(12), pp. 838-849.
4. DANILESCU O., BOUROSH P.N., PETUHOV O., KULIKOVA O.V., BULHAC I., CHUMAKOV YU.M., CROITOR L. Crystal Engineering of Schiff Base Zn(II) and Cd(II) Homo- and Zn(II)M(II) (M = Mn or Cd) Heterometallic Coordination Polymers and Their Ability to Accommodate Solvent Guest Molecules. *Molecules*. 2021, vol. 26(8), pp. 23171-231715.
5. CROITOR L., COCU M., BULHAC I., BOUROSH P.N., KRAVTSOV V.CR., PETUHOV O., DANILESCU O. Evolution from discrete mononuclear complexes to trinuclear linear cluster and 2D coordination polymers of Mn(II) with dihydrazone Schiff bases: preparation, structure and thermal behavior. *Polyhedron*. 2021, 206, 115329.
6. ALVAREZ S. Coordinating Ability of Anions, Solvents, Amino Acids, and Gases towards Alkaline and Alkaline-Earth Elements, Transition Metals, and Lanthanides. *Chem. Eur. J.* 2020, vol. 26(19), pp. 4350-4377.

7. DIAZ-TORRES R., ALVAREZ S. Coordinating ability of anions and solvents towards transition metals and lanthanides. *Dalton Trans.* 2011, vol. 40, pp. 10742-10750.
8. MAZZA P., ZANI F., ORCESI M., PELIZZI C., PELIZZI G., PREDIERI G. Synthesis, structure, antimicrobial, and genotoxic activities of oganotin compounds with 2,6-diacetylpyridine nicotinoyl- and isonicotinoylhydrazones. *Journal of Inorganic Biochemistry.* 1992, vol. 48(4), pp. 251-270.