

CZU: 546:546.561

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p306-308

STRUCTURA CRISTALINĂ ȘI STUDIUL SPECTROSCOPIC IR AL COMPLECȘILOR MACROCICLICI [Cu(HL)Cl] ȘI [Cu(HL)Br]

CRYSTAL STRUCTURE AND IR SPECTROSCOPIC STUDY OF THE MACROCYCLIC COMPLEXES [Cu(HL)Cl] AND [Cu(HL)Br]

*Vasile Lozovan, dr., Institutul de Chimie al USM din Chișinău
UPS „Ion Creangă” din Chișinău*

*Ion Bulhac, dr.hab., conf.cerc., Institutul de Chimie al USM din Chișinău
Paulina Bouroș, dr., conf.cerc., Institutul de Fizică Aplicată al USM din Chișinău
Victor Kravtsov, dr., conf.cerc., Institutul de Fizică Aplicată al USM din Chișinău*

*Vasile Lozovan, dr., Institute of Chemistry of MSU from Chisinau,
UPS “Ion Creanga” from Chisinau,*

ORCID:0000-0003-0455-1101, lozovanvasile90@gmail.com

Ion Bulhac, Dr. Hab., Assoc. Prof., Institute of Chemistry of MSU from Chisinau

ORCID: 0000-0002-2437-2875

Paulina Bourosh, Dr., Assoc. Prof., Institute of Applied Physics of MSU from Chisinau

ORCID: 0000-0002-3418-531X

Victor Kravtsov, Dr., Assoc. Prof., Institute of Applied Physics of MSU

ORCID: 0000-0002-1955-8480

Rezumat. La interacțiunea sărurilor de Cu(II) cu 2,6-piridindicarbohidrazida și 2,6-diacetilpiridina se obțin compuși complecși macrociclici, ca rezultat al condensării pe matricea metalului a componentelor organice. Macrociclul din 14 atomi coordinează la atomul de metal prin setul de atomi donori N₄, rezultând formarea a patru metalocicluri din 5 și 6 atomi ce alternează după aranjament. Poliedrele de coordinare ale metalului în acești doi compuși primesc forma unei piramide tetragonale, construită prin coordinarea anionilor de halogenură.

Cuvinte cheie: Cu(II), reacții pe matrice de metal, macrocicluri.

Introducere

Complecșii macrociclici au atras o atenție deosebită datorită prezenței lor în multe sisteme biologice importante cum ar fi clorofila, hemoglobina, vitamina B₁₂ și a. Cercetările în acest domeniu au o importanță semnificativă pentru medicină, chimia bioanorganică, chimia analitică, chimia organică sintetică și alte domenii științifice [1]. Compușii complecși care conțin atomi de azot în inelul macrociclic sunt unele dintre cele mai reprezentative grupuri de sisteme macrociclice. Astfel de compuși coordinativi sunt foarte des sintetizați prin reacții template în prezența cationilor metalici [2].

Rezultate și discuții

În urma reacției de condensare dintre 2,6-piridindicarbohidrazidă și 2,6-diacetilpiridină, folosind în calitate de templat cationul Cu²⁺, au fost sintetizați doi compuși complecși macrociclici ce cristalizează în grupuri spațiale diferite: dacă compusul [Cu(HL)Cl]·1.35H₂O (**1**) cristalizează în grupul spațial monoclinic C2/c, atunci [Cu(HL)Br]·CH₃OH (**2**) – în grupul spațial ortorombic Pbcu. Cu toate acestea compușii respectivi sunt solvatomorfi. Structura compușilor complecși **1** și **2** a fost determinată prin difracția razelor X pe monocristal.

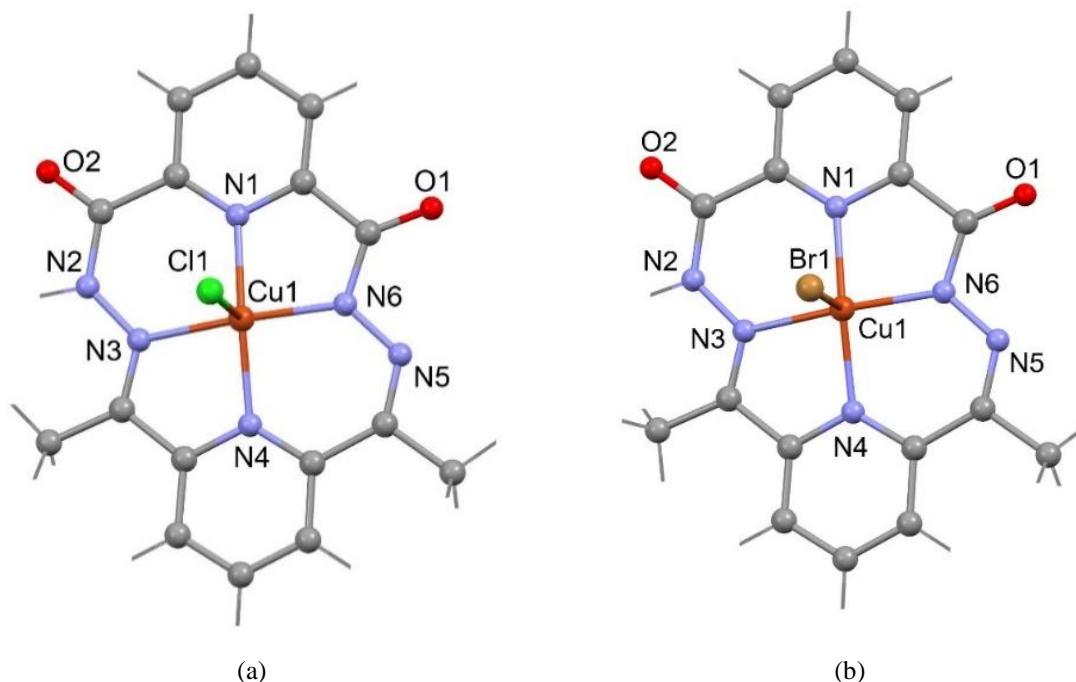


Fig. 1. Structura compușilor complecși macrociclici 1 (a) și 2 (b).

Spectrele IR ale compușilor complecși sunt practic identice în intervalul spectral 4000-400 cm^{-1} . În ambele spectre în intervalul 3600-3300 cm^{-1} se observă două benzi de intensitate înaltă cu maximele la 3494 (1) și 3502 (2) cm^{-1} , care sunt atribuite oscilațiilor $\nu(\text{OH})$ ale moleculelor de apă și $\nu(\text{NH})$ ale ligandului. Banda de absorbție la 1677 cm^{-1} este atribuită oscilațiilor $\nu(\text{C}=\text{N})$. Cele mai intense benzi din spectru 1642 (1) și 1650 (2) cm^{-1} se atribuie oscilațiilor $\nu(\text{C}=\text{O})$. Benzile de absorbție la 1651, 1599, 1585 și 1450 (1) și 1637, 1596, 1585 și 1445 (2) cm^{-1} se atribuie oscilațiilor în plan ale legăturilor (C=C) din inelele aromatice. Oscilațiile $\delta_{\text{nepl.}}(\text{CH})$ în inelele aromatice se manifestă prin benzi de absorbție foarte intense la 816 cm^{-1} ceea ce corespunde prezenței a 3 atomi de hidrogen nesubstituiți alăturați în inelul benzenic [3].

Studiul cu raze X a stabilit că ambii compuși complecși ai Cu(II) sunt similari – moleculari, în care la atomii centrali de metal coordinează ligandul macrociclic tetradentat în formă monodeprotonată HL^- . Sarcina pozitivă a fragmentelor $[\text{Cu}(\text{HL})]^+$ este compensată de cea a anionilor de halogenură. Setul de atomi donori al macrociclului format din 14 atomi antrenat în coordinare este N_4 . În rezultatul coordinerii se formează patru metalocicluri formate din 5 și 6 atomi, ce alternează în aranjamentul lor. Poliedrele de coordinare ale metalelor din **1** și **2** au forma unei piramide tetragonale, la baza căreia sunt cei patru atomi donori de azot ai ligandului HL^- , iar în vârful piramidei sunt poziționați ionii Cl^- în **1** și Br^- în **2**. Distanțele interatomice Cu-N în **1** și **2** sunt cuprinse în intervalul 1.885(3) – 1.960(4) Å, iar Cu-Cl = 2.5362(10) Å și Cu-Br = 2.6223(7) Å. Devierile atomului central de metal din planul bazal al atomilor de azot în **1** și **2** sunt egale cu 0.2687 și 0.2835 Å, respectiv.

Concluzii:

1. La interacțiunea dintre cationul Cu^{2+} cu 2,6-piridindicarbohidrazida și 2,6-diacetilpiridina, se obțin compuși complecși macrociclici, ca rezultat al condensării pe matricea metalului a componentelor organice.
2. Macrociclul din 14 atomi coordinează la atomul de metal prin setul de atomi donori N_4 , formând planul bazal al piramidei tetragonale.

3. În rezultatul coordinării la atomul central al macrociclului se formează patru metalocicluri din 5 și 6 atomi ce alternează după aranjament.

Cercetările au fost realizate în cadrul Programelor de Stat 2020-2023, prin proiectele 20.80009.5007.28 (Institutul de Chimie) și 20.80009.5007.15 (Institutul de Fizică Aplicată) cu finanțarea de către ANCD.

Bibliografie

1. MEWIS, R.E.; ARCHIBALD, S.J. Biomedical Applications of Macrocyclic Ligand Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 2010, 254, 1686–1712, ISSN 0010-8545. doi:10.1016/j.ccr.2010.02.025.
2. GERBELEU, N.V.; ARION, V.B.; BURGESS, J. Template synthesis of macrocyclic compound. *Wiley-VCH: Weinheim*, 1999. 565 p. ISBN 3-527-29559-3.
3. BELLAMY, L.J. The Infrared Spectra of Complex Molecules. *Springer Dordrecht*, 2012, XII, 300 p. ISBN 978-94-011-6522-8.