

CZU: 546

DOI: 10.46727/c.v1.16-17-05-2024.p92-95

**ANIONUL SULFAT – GENERATOR DE ARHITECTURI POLIMERICE
COORDINATIVE PENTRU IONII ZN(II)/CD(II) CU LIGANZI AZINICI**

**SULFATE ANION AS A COGENERATOR OF COORDINATION POLYMERIC
ARCHITECTURES FOR ZN(II)/CD(II) IONS IN PARTNERSHIP WITH AZINE LIGANDS**

Lozovan Vasile, dr., Institutul de Cercetari în Chimie „Raluca Ripan”, Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj Napoca, România

Lozovan Vasile, PhD, "Raluca Ripan" Institute for Research in Chemistry, Babes-Bolyai University, Cluj-Napoca, Romania, ORCID: 0000-0003-0455-1101, vasile.lozovan@ubbcluj.ro

Rezumat. Anionul sulfat, ce posedă o geometrie tetraedrică, este un ligand polidentat versatil în ingineria structurilor de rețea extinse. În urma reacției dintre sulfații de zinc și cadmiu cu liganzii azinici 3-bphz, 4-bphz, 3-bpmhz și 4-bpmhz au fost obținuți o serie de compuși complecși, șase dintre care au prezentat structură polimerică. Scopul cercetării urmărește identificarea condițiilor de sinteză și a precursorilor care duc la formarea rețelelor coordinative tridimensionale. Condițiile sintetice simple ne-au permis să urmărim evoluția rețelelor de coordinare.

Cuvinte-cheie: polimer coordinativ, sulfat, liganzi azinici, cristal.

Abstract. The sulfate anion, possessing a tetrahedral geometry, is a versatile polydentate ligand in the engineering of extended network structures. Following the reaction of zinc and cadmium sulfates with the azine ligands 3-bphz, 4-bphz, 3-bpmhz and 4-bpmhz, a series of complex compounds were obtained, six of which showed a polymeric structure. The aim of the research is to identify the synthesis conditions and the precursors used in the reaction that lead to the formation of three-dimensional coordination networks. The simple synthetic conditions allowed us to follow the evolution of coordination networks.

Keywords: coordination polymer, sulfate, azine ligands, crystal.

Introducere

Anionul sulfat este utilizat frecvent pentru a obține complecși cu aplicații practice în domenii precum medicină, chimie bioanorganică, cataliză ș.a. [1-3]. Din perspectiva ingineriei cristalelor, anionul sulfat participă cu ușurință în formarea legăturilor coordinative cu ionii metalici și oferă diversitate structurală. O căutare sistematică în Baza de date Crystallographic Cambridge arată că ligandul SO_4^{2-} poate adopta două moduri terminale (chelate monodentat și bidentat) și 16 moduri de coordinare în calitate de ligand punte (Figura 1). Poate să unească 2, 3, 4, 5, 6, 8 sau chiar 10 ioni metalici fiind un ligand foarte flexibil. Compușii metalo-sulfați caracterizați structural includ complecși mononucleari, dinucleari și polimerici [4]. La fel ca liganzii di- și policarboxilat, anionul sulfat este capabil să formeze legături directe cation-anion pentru construcția carcaselor neutre metal-organice.

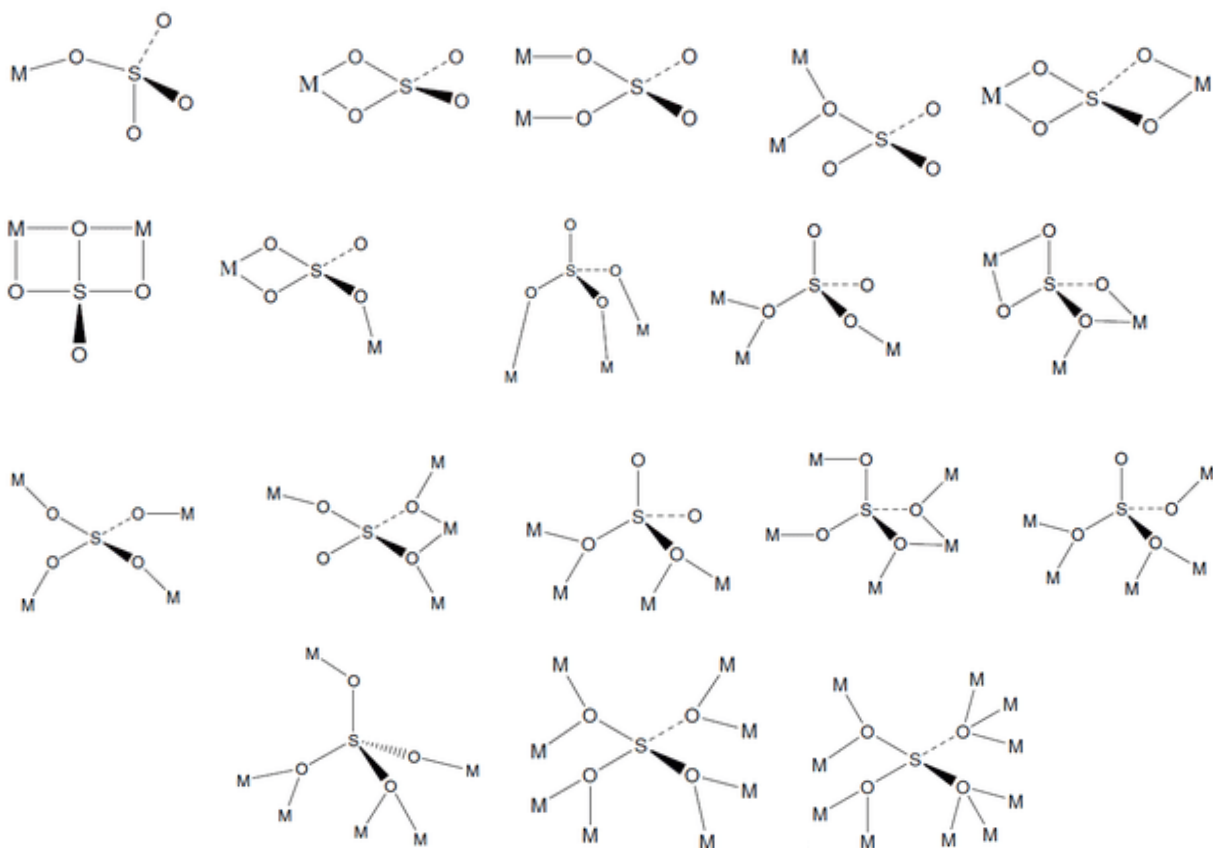


Fig. 1. Modurile de coordonare a ligandului sulfat (SO_4^{2-}) stabilite cristalografic

Rezultate și discuții

În urma reacției dintre sulfatați de zinc și cadmiu cu liganzii azinici *3-bphz*, *4-bphz*, *3-bpmhz* și *4-bpmhz* au fost obținuți o serie de compuși complecși, șase dintre care au prezentat structură polimerică [5]. În Figura 2 este reprezentată schema de sinteză a compușilor coordinativi studiați.

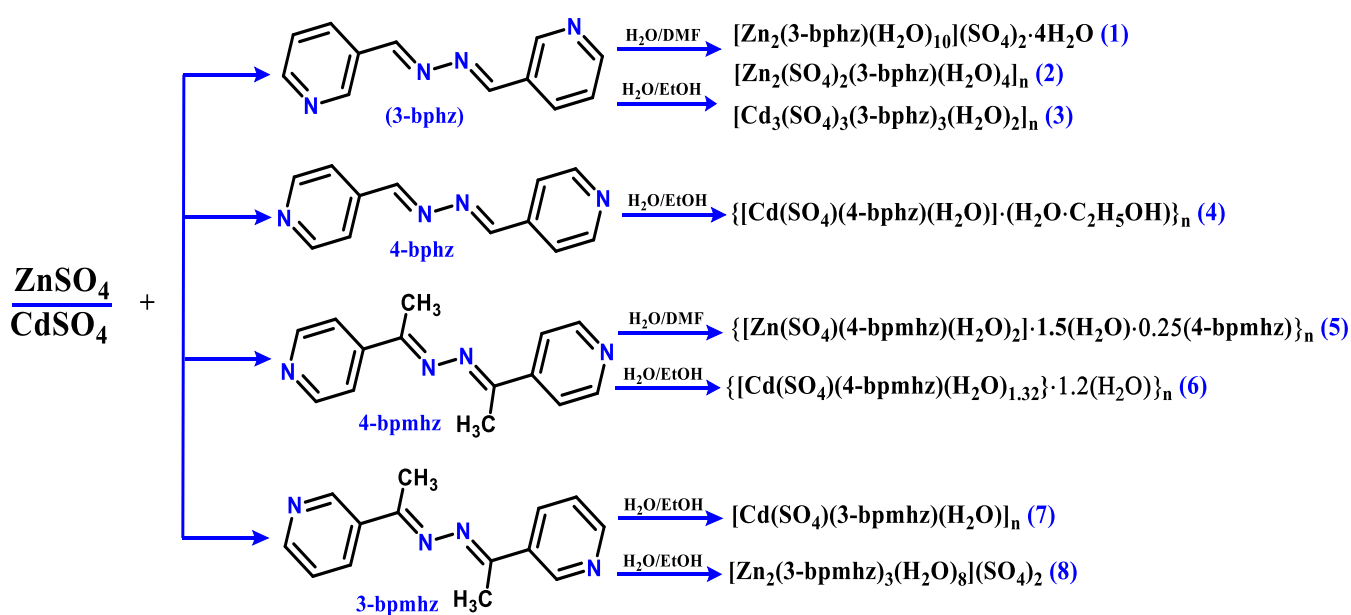


Fig. 2. Schema de sinteză a compușilor 1-8.

În compușii **1** și **8** ai Zn(II) anionii sulfat nu au coordonat la metal, complexii se prezintă în formă de cationi binucleari ai Zn(II) și anioni sulfat ce sunt interconectați prin legături puternice de hidrogen. Condițiile de sinteză blânde pot fi o cauză a necoordinării anionilor sulfat la metal, centrele de coordonare ale metalului fiind ocupate de moleculele de H₂O. În polimerul coordinativ 2D **2** al Zn(II), anionii sulfat coordonează direct la metal datorită substituției a trei molecule de apă din sarea inițială, iar o moleculă de apă a fost substituită de către ligandul *3-bphz*.

Cu ligandul *4-bpmhz*, au fost obținuți doi polimeri coordinativi 2D isostructurali **5** și **6**. Anionii sulfat coordonează la două metale formând un lanț anorganic elicoidal. Lanțurile se unesc între ele prin liganzii azinici formând o rețea 2D.

În compușii **3**, **4** și **7** anionul sulfat conectează trei metale conducând la formarea unei rețele anorganice metal-sulfat, care, fiind interconectate prin liganzii azinici, conduc la formarea rețelelor metal-organice 3D. În compusul **4** sau format cavități în care sunt localizate molecule de apă și etanol. Golurile în cristal cuprind ~ 21% din volumul celulei elementare. Modurile de coordonare a ligandului sulfat în compușii analizați sunt prezentate în Figura 3.

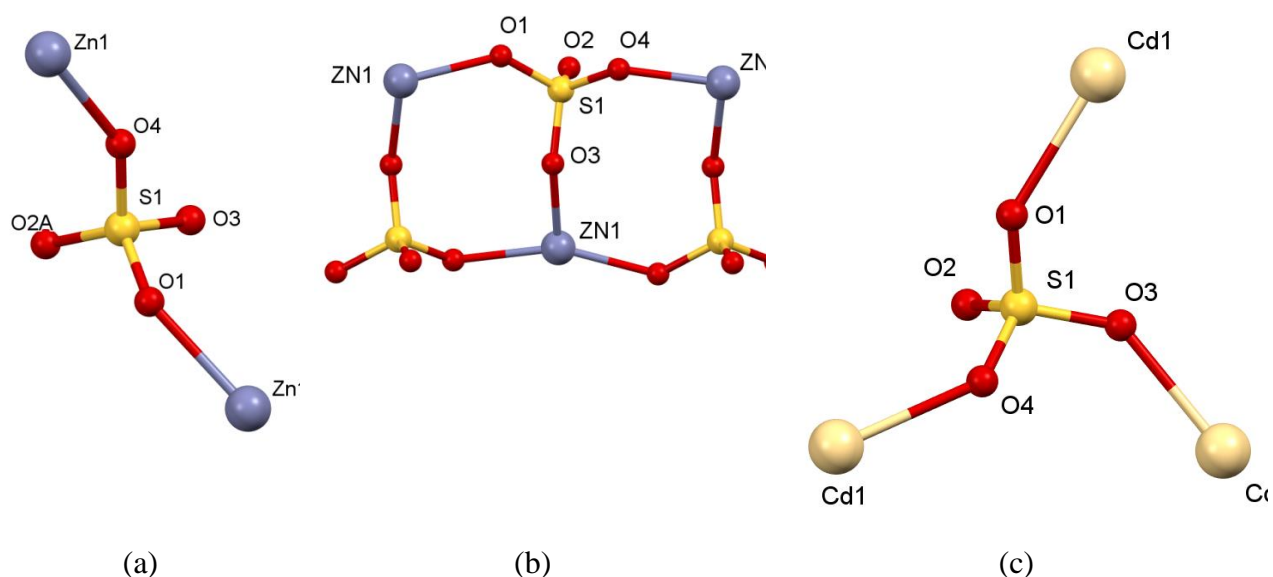


Fig. 3. Moduri de coordonare a ligandului SO₄²⁻ în compușii analizați: a) bidentat punte (formează lanțuri 1D metal-sulfat, compușii **5** și **6**); b) tridentat punte (formează lanțuri 1D metal-sulfat în formă de scară, compusul **2**); c) tridentat punte (formează rețele 2D metal-sulfat, compușii **3**, **4** și **7**).

Concluzii

Reacțiile sulfatilor de Zn(II) sau Cd(II) cu liganzii azinici semirigizi *3-bphz*, *4-bphz*, *3-bpmhz* și *4-bpmhz* au dus la obținerea a opt compuși coordinativi ce includ doi compuși discreți și șase polimeri coordinativi de diferită dimensionalitate. S-a constatat că dimensionalitatea polimerilor coordinativi formați este determinată de modul de coordonare a ionilor sulfat, de cationul metallic și de condițiile sintetice utilizate. Metodele de difuzie lentă în amestecul de solvenți H₂O/EtOH sunt preferențiale pentru obținerea rețelelor metal-organice 3D. Coordinarea tridentată în mod punte conduce la formarea rețelelor moleculare 3D cu cavități ce pot găzdui molecule de solvent.

Bibliografie

1. HE, C., GOMEZ, V., SPINGLER, B., LIPPARD, S.J. Monodentate-Bridged Phosphodiester and Sulfate Complexes: Structural Insights into the Biological Activation of Phosphodiesters, Sulfate, and Sulfate Esters. In: *Inorganic Chemistry*, 2000, vol. 39, nr. 19, pp. 4188-4189. ISSN 0020-1669.
2. MORIYAMA, J., NISHIGUCHI, H., ISHIHARA, T., TAKITA, Y. Metal Sulfate Catalyst for CCl_2F_2 Decomposition in the Presence of H_2O . In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, vol. 41, nr. 1, pp. 32-36. ISSN 0888-5885.
3. OGIWARA, N., INUKAI, M., ITAKURA, T., HORIKE, S., KITAGAWA, S. Fast Conduction of Organic Cations in Metal Sulfate Frameworks. In: *Chemistry of Materials*, 2016, vol. 28, nr. 11, pp. 3968-3975. ISSN 0897-4756.
4. PAPATRIANTAFYLLOPOULOU, C., MANESSI-ZOUPA, E., ESCUER, A., PERLEPES, S.P. The sulfate ligand as a promising "player" in 3d-metal cluster chemistry. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2009, vol. 362, nr. 3, pp. 634-650. ISSN 0020-1693.
5. LOZOVAN, V., KRAVTSOV, V.Ch., COROPCEANU, E.B., SIMINEL, Anatolii V., KULIKOVA, O.V., COSTRIUCOVA, N.V., FONARI, M.S. Water-sulfate anion interplay in the evolution of solid state architectures and emission properties of Zn and Cd coordination networks with four azine ligands. In: *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, vol. 286, pp. 121312. ISSN 0022-4596.