

CZU: 548.7

DOI: 10.46727/c.v1.16-17-05-2024.p146-151

SINTEZA ȘI STRUCTURA COMPUSULUI IONIC $((\text{CH}_3)_2\text{OH})_2[\text{Cu}(\text{IDA})_2][\text{Cu}(\text{IDAH})_2]$

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF THE IONIC COMPOUND

$((\text{CH}_3)_2\text{OH})_2[\text{Cu}(\text{IDA})_2][\text{Cu}(\text{IDAH})_2]$

Ureche Dumitru, dr., Institutul de Chimie al USM din Chișinău

Bulhac Ion, dr.hab., conf.cerc., Institutul de Chimie al USM din Chișinău

Bouroș Pavlina, dr., conf.cerc., Institutul de Fizică Aplicată al USM din Chișinău

Ureche Dumitru, PhD, Institute of Chemistry of MSU from Chisinau,

ORCID: 0000-0001-6511-3426, dumitru.ureche@ichem.md

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

ORCID: 0000-0002-2437-2875

Bourosh Pavlina, PhD, Assoc. Prof., Institute of Applied Physics of MSU from Chisinau

ORCID: 0000-0002-3418-531X

Rezumat. În rezultatul reacției dintre acetatul de cupru(II), dianilinglioxima și acidul iminodiacetic a fost obținut un compus ionic multicomponent de Cu(II) cu formula $((\text{CH}_3)_2\text{OH})_2[\text{Cu}(\text{IDA})_2][\text{Cu}(\text{IDAH})_2]$. Acest compus include doi complecși mononucleari ai Cu(II), unul fiind complex molecular neutru, iar celălalt în formă de dianion complex, fapt ce e cauzat de modul diferit de deprotonare a liganzilor IDAH₂. În cristal sarcina anionilor complecși este compensată de cea a eterului dimetilic protonat $((\text{CH}_3)_2\text{OH})^+$ antrenat în calitate de cation organic.

Cuvinte-cheie: compus multicomponent ionic, Cu(II), acid iminodiacetic, studiu cu raze X.

Abstract. As a result of the reaction between copper(II) acetate, dianylglyoxime and iminodiacetic acid, a multicomponent Cu(II) ionic compound with the formula $((\text{CH}_3)_2\text{OH})_2[\text{Cu}(\text{IDA})_2][\text{Cu}(\text{IDAH})_2]$ was obtained. This compound includes two mononuclear complexes of Cu(II), one being a neutral molecular complex, and the other in the form of a complex dianion, which is caused by the different mode of deprotonation of the IDAH₂ ligands. In the crystal, the charge of the complex anions is compensated by that of the protonated dimethyl ether $((\text{CH}_3)_2\text{OH})^+$ entrained as an organic cation.

Keywords: multicomponent ionic compound, Cu(II), iminodiacetic acid, X-ray study.

Introducere

Chimia coordinativă a acidului iminodiacetic (H₂IDA) a făcut obiectul unor investigații continue datorită comportamentului său de chelare tridentat față de ionii metalici, rezultând complecși care prezintă diversități structurale [1, 2]. În intervalul de pH biologic apos (pH = 6-7), acidul carboxilic H₂IDA disociază pentru a da atât mono-, cât și dianioni iminodiacetato (IDA²⁻), care sunt destul de reactivi la interacțiunea cu ionii metalelor de tranziție formând compuși complecși [3].

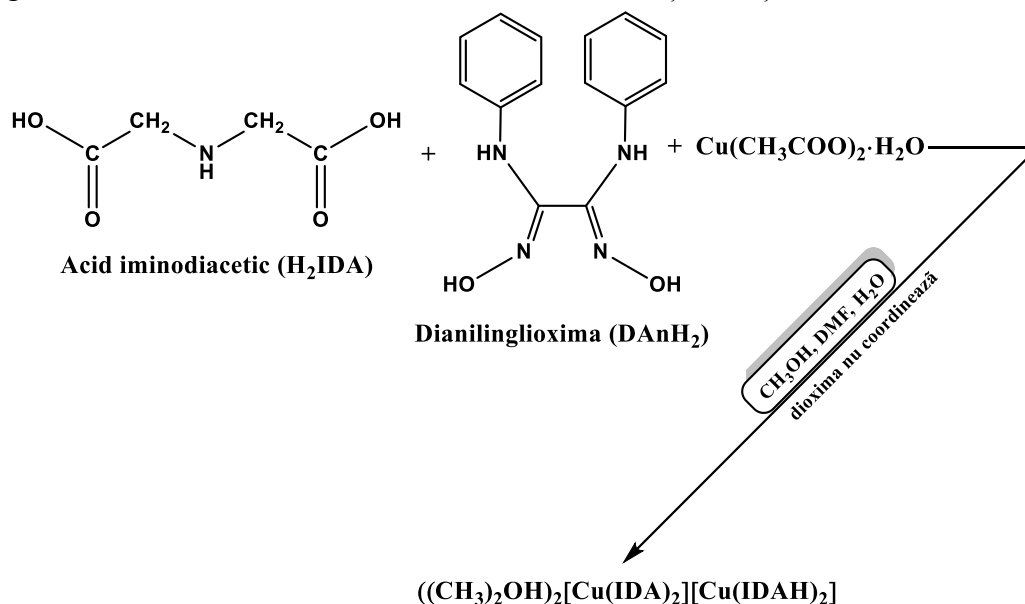
Datorită atomilor O, N, O-donori, acidul iminodiacetic poate fi considerat un potențial ligand în formarea polimerilor coordinativi cu dimensionalitate sporită. Dar sunt cunoscuți compuși ai Co(II), Ni(II), Cu(II) și Cr(III) în care acesta în combinație cu alți liganzi de tipul N, N-donori, cum ar fi 1,10-fenantrolina sau 2, 2'-bipiridina, formează complecși mononucleari [4]. În literatură mai sunt descriși și complecși ai metalelor pământurilor-rare, inclusiv ytriu(III), cu acest ligand însă complecșii respectivi sunt puțin studiați [5]. De asemenea sunt raportați în literatură un șir de

complecși ai metalelor Ca(II), Fe(III), Cu(II), Zn(II) și Cr(III) cu derivați ai acidului iminodiacetic (acizi alchil-N-iminodiacetici), obținuți prin substituirea hidrogenului de la grupa imino (-NH-) cu diferiți radicali alchil, aceștia posedând o activitate la fel de sporită ca cea a IDAH₂ [6, 7], unii din ei având chiar proprietăți absorbitive. Pe lângă antrenarea la asamblarea compușilor complecși, acidul iminodiacetic mai este utilizat în sinteza materialelor sorbante nanostructurate, utilizate pentru captarea nu numai a cationilor metalelor de tranziție, ci și a anionilor acestora, cum ar fi PdCl₄²⁻ [8].

În această lucrare se descrie sinteza și structura compusului ionic multicomponent al Cu(II) cu acidul iminodiacetic cu formula ((CH₃)₂OH)₂[Cu(IDA)₂][Cu(IDAH)₂].

Rezultate și discuții

Prin reacția dintre dianilinglioximă, acidul iminodiacetic și acetatul de cupru(II) hidrat în raport molar de 2:2:1 a fost obținut un complex mononuclear de Cu(II), în care la atomul de metal coordonează doar acidul iminodiacetic atât în formă monodeprotonată, cât și în formă bideprotonată, pe când ligandul oximic nu a coordonat la ionul metallic. Ecuația reacției a decurs conform schemei:



Sinteza complexului ((CH₃)₂OH)₂[Cu(IDA)₂][Cu(IDAH)₂]. DAnH₂ (0,054 g, 0,2 mmoli) și Cu(CH₃COO)₂·H₂O (0,02 g, 0,01 mmoli) au fost dizolvați într-un amestec DMF:MeOH (12 mL) în raport de 1:1 (vol/vol). Soluția de acid iminodiacetic (0,026 g, 0,2 mmoli în 3 mL H₂O) a fost adăugată la soluția gălbuie de amestec inițial obținut prin agitare permanentă la temperatura camerei. În rezultat se formează o soluție albastruie care este filtrată după agitare și lăsată pentru cristalizare la temperatura camerei. Peste 23 zile s-au format cristale de o formă rombică albastre-deschis. Din lipsa unei cantități mai mari de cristale nu a fost posibilă efectuarea analizei elementale și a spectroscopiei IR.

Determinarea structurii cristaline a fost efectuată în baza experimentului la difractometrul Xcalibur E cu raze X echipat cu detector CCD și monocromator de grafit cu sursă de radiație MoK α cu $\lambda = 0,71073$ Å în Laboratorul Metode Fizice de Studiere a Solidului „T.I. Malinowski” al Institutului de Fizică Aplicată, USM. Determinarea parametrilor celulei elementare și analiza datelor experimentale au fost efectuate folosind complexul CrysAlis Oxford Diffraction Ltd [9]. Determinarea și precizarea coordonatelor atomilor din structura cristalină și stabilirea parametrilor

geometrici au fost efectuate în cadrul complexelor de program SHELXS97 și SHELXL2014 [10, 11]. Atomii nehidrogenici au fost precizați în aproximație anisotropică, iar cei de hidrogen – în aproximație isotropică. Atomii de H uniți cu C au fost localizați în pozițiile calculate cu ajutorul unui model rigid cu $U_{iso}(H)=1,2U_{eq}(C)$ și $U_{iso}(H)=1,5U_{eq}(C)$ în funcție de grupări, în timp ce atomii de H din grupele aminice au fost găsiți din sintezele Fourier în etapele intermediare de precizare, folosind restricțiuni geometrice. Datele cristalografice obținute pentru compusul în fază cristalină sunt prezentate în tabelul

Tabelul 1. Date cristalografice și caracteristicile experimentului cu raze X ale complexului

| Parametrii | Compus |
|--|------------------------------------|
| Formula | $C_{10}H_{18}CuN_2O_9$ |
| M_r | 373.8 |
| Singonia | monoclinică |
| Grupul spațial | $P2_1/n$ |
| $a/\text{Å}$ | 16.694(6) |
| $b/\text{Å}$ | 5.5830(4) |
| $c/\text{Å}$ | 17.819(4) |
| $\beta/^\circ$ | 118.43(4) |
| $V/\text{Å}^3$ | 1460.5(7) |
| Z | 4 |
| $\rho_{calc.}/\text{g/cm}^3$ | 1.700 |
| μ/mm^{-1} | 1.544 |
| $F(000)$ | 772 |
| Reflexe colectate / Reflexe independente | 2293/1552 |
| Parametrii precizați | 204 |
| $GOOF$ | 1.002 |
| R_1, wR_2 final | $R_1 = 0.0424,$ $wR_2 = 0.0899$ |
| Indice R (toate date) | $R_1 = 0.0824,$ $wR_2 = 0.1091$ |

Studiul cu raze X a stabilit că în rezultatul reacției s-a format un compus ionic multicomponent, care include doi complecși mononucleari ai Cu(II), unul fiind complex molecular neutru, iar celălalt anion complex, în care eterul dimetilic protonat $((CH_3)_2OH)^+$, în calitate de cation organic,

compensează sarcina anionului complex. Astfel, compusul format are formula $((\text{CH}_3)_2\text{OH})_2[\text{Cu}(\text{IDA})_2][\text{Cu}(\text{IDAH})_2]$.

Compusul de Cu(II) cristalizează în grupul spațial monoclinic $P2_1/n$ (Tabelul 1). În partea asimetrică se găsesc în poziții particulare doi atomi Cu(1) și Cu(2), la care coordinează câte un ligand organic și o particulă $(\text{CH}_3)_2\text{OH}$. Ca urmare a modului diferit de deprotonare a ligandului IDAH₂ în cristal există atât anioni complecși, cât și complecși moleculari (Figura 1). Ambii complecși sunt centrosimetrice. Poliedrul de coordinare al fiecărui ion Cu^{2+} din acest compus este format de același set de atomi donori: patru atomi de oxigen și doi atomi de azot ce aparțin celor doi liganzi monodeprotonați de HIDA⁻ și, respectiv, doi liganzi bideprotonați de IDA²⁻, formând astfel nodul coordinativ N_2O_4 . Ca urmare, ambii ioni Cu^{2+} sunt hexacoordinați. Modul tridentat de coordinare a ligandului organic prin setul donor NO_2 duce la formarea a două cicluri metalice conjugate din cinci atomi. Distanțele interatomice Cu–N în ambii complecși sunt egale cu 1.995(6) și 2.011(7) Å, iar distanțele Cu–O sunt în intervalul 1.930(5)–2.613(3) Å.

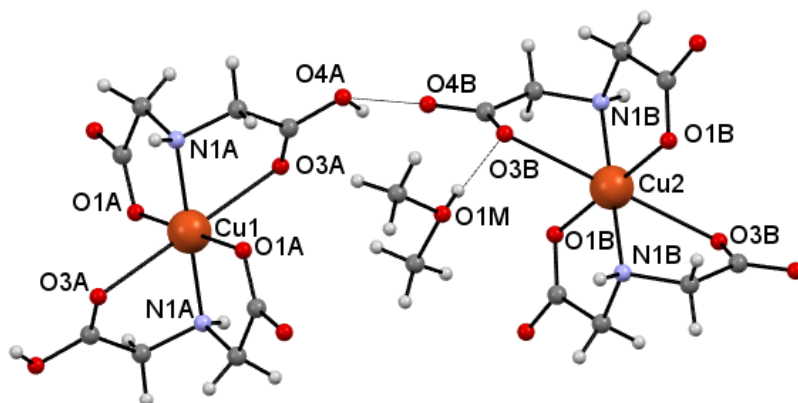


Fig. 1. Structura compusului ionic multicomponent de Cu(II)

În cristal se evidențiază rețele planare de-a lungul direcției a formate de componentele unite prin legături de hidrogen (Figura 2). Aici se pot evidenția legături $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, care unesc în parte complecșii de același tip, implicând ca donori grupările $=\text{N}-\text{H}$, iar ca acceptor – atomii de oxigen din grupările carboxilice ale liganzilor, iar complecșii moleculari se unesc cu anionii complecși prin legături de hidrogen intermoleculare de tipul $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, antrenând ca donor de proton gruparea carboxilică nedeprotonată. La formarea sistemului de legături de hidrogen intermoleculare sunt antrenate și cationii organici $((\text{CH}_3)_2\text{OH})^+$ ce se unesc cu anionii complecși prin $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, ca acceptori fiind atomii de oxigen ai ligandului bideprotonat IDA²⁻. Distanțele donor-acceptor din legăturile de hidrogen intermoleculare sunt $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ și $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ sunt egale cu 2.487(5), 2.713(8) și 2.922(6), 3.096(6) Å.

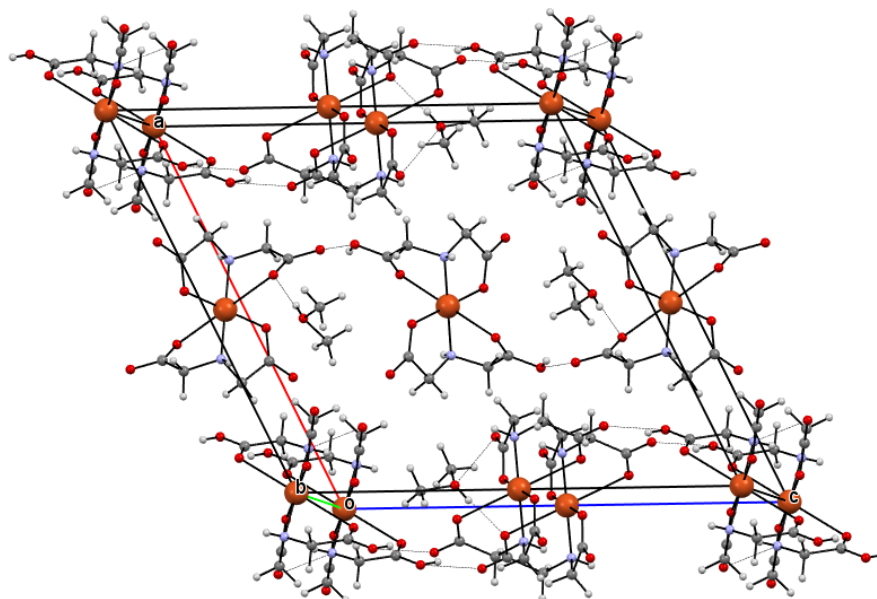


Fig. 2. Modul de împachetare a componentelor în cristal cu antrenarea cationului organic de $((\text{CH}_3)_2\text{OH})^+$

Structura cristalină a compusului este stabilizată și de un șir de legături de hidrogen intermoleculare fine de tipul $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$.

Concluzii

Studiul structural a stabilit că în rezultatul reacției dintre acetatul de cupru(II), dianilinglioxima și acidul iminodiacetic, a fost obținut un compus ionic multicomponent de Cu(II), în care doar acidul iminodiacetic a fost antrenat la formarea lui, ligandul oximic nefiind regăsit. Acest compus include doi complecși mononucleari ai Cu(II), unul fiind complex molecular neutru, iar celălalt, în formă de dianion complex, fapt ce e cauzat de modul diferit de deprotonarea a ligandului IDAH₂. În cristal sarcina anionilor complecși este compensată de cea a eterului dimetilic protonat $((\text{CH}_3)_2\text{OH})^+$ antrenat în calitate de cation organic, astfel, formula compusului este $((\text{CH}_3)_2\text{OH})_2[\text{Cu}(\text{IDA})_2][\text{Cu}(\text{IDAH})_2]$.

Rezultatele incluse în acest studiu au fost realizate în cadrul a două subprograme de cercetare cu titlul: „Sinteza și studiul materialelor noi în baza combinațiilor complexe cu liganzi polifuncționali și cu proprietăți utile în medicină, biologie și tehnică” (cod: 010602) și „Proiectarea și fabricarea de materiale inteligente cu proprietăți avansate magnetice, de adsorbție, luminescente și biologic active” (Cod 011202).

Bibliografie:

1. CHENG, M.-Q.; MA, L.-F.; WANG, L.-Y. Crystal structure of (phenanthroline – N,N')-N-carbamoylmethyl-imino-diacetato-copper(II) duhydrate, $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Zeitschrift fur Kristallographie – New Crystal Structure*. 2006, 221(1-4), pp. 369-371. ISSN 2197-4578. doi: 10.1524/ncrs.2006.221.14.369 (FI: 0.3).
2. BRAND-BLANCO, M.P.; GONZALEZ-PEREZ, J.M.; CHOQUESILLO-LAZARTE, D.; CARBALLO, R.; CASTINEIRAS, A.; NICLOS-GUTIERREZ, J. Two intra-molecular inter-molecular C(aromatic)–H \cdots O(carboxyl) interaction reinforce the formation of a single Cu(II)-N₄(pza) bond in the molecular recognition between pyrazine-2-carboxamide (pza) and the (iminodiacetato)copper(II) chelate. *Synthesis*, 150

- molecular and crystal structure and properties of [Cu(IDA)(pza)(H₂O)]·H₂O. *Inorganic Chemistry Communications*. 2003, 6(3), pp. 270-273. ISSN 1879-0259. doi: 10.1016/S1387-7003(02)00744-X (FI: 3.8).
3. ROMAN-ALPISTE, M.J.; MARTIN-RAMOS, J.D.; CASTINEIRAS-CAMPOS, A.; BUGELLA-ALTAMIRANO, E.; SICILIA-ZAFRA, A.G.; GONZALES-PEREZ, J.M.; NICLOS-CUTIERREZ, J. Synthesis, XRD structures and properties of diaqua(iminodiacetato)copper(II), [Cu(IDA)(H₂O)₂], and aqua(benzimidazole) (iminodiacetato)copper(II), [Cu(IDA)(HbzIm)(H₂O)]. *Polyhedron*. 1999, 18(25), pp. 3341-3351. ISSN 1873-3719. doi: 10.1016/S0277-5387(99)00272-7 (FI: 2.6).
 4. SIDDIQI, Z.A.; SHAHID, M.; KHALID, M.; KUMAR, S. Antimicrobial and SOD activities of novel transition metal ternary complexes of iminodiacetic acid containing α -diimine as auxiliary ligand. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2009, 44(6), pp. 2517-2522. ISSN 1768-3254. doi: 10.1016/j.ejmech.2009.01.025 (FI: 6.7).
 5. THOMPSON, L.C. Complexes of the rare earths. I. Iminodiacetic acid. *Inorganic Chemistry*. 1962, 1(3), pp. 490-493. ISSN 1520-510X. doi: 10.1021/ic50003a009 (FI: 4.6).
 6. LINDBLAD, C.; CASSEL, A.; PERSSON, I. Complex formation of alkyl-N-iminodiacetic acids and hard metal ions in aqueous solution and solid state. *Journal of Solution Chemistry*. 2020, 49(9-10), pp. 1250-1266. ISSN 1572-8927. doi: 10.1007/s10953-020-01025-8 (FI: 1.6).
 7. GAO, J.; XING, F.; BAI, Y.; ZHU, SH. Synthesis, spectroscopy, and binding constants of ketocatechol-containing iminodiacetic acid and its Fe(III), Cu(II), and Zn(II) complexes and reaction of Cu(II) complex with H₂O in aqueous solution. *Dalton Transactions*. 2014, 43(21), pp. 7964-7978. ISSN 1477-9234. doi: 10.1039/c4dt00118d (FI: 4.0).
 8. BUSCHE, B.; WIACEK, R.; DAVIDSON, J.; KOONSIRIPAIBOON, V.; YANTASEE, W.; ADDLEMAN, R.SH.; FRYXELL, G.E. Synthesis of nanoporous iminodiacetic acid sorbents for binding transition metals. *Inorganic Chemistry Communications*. 2009, 12(4), pp. 312-315. ISSN 1879-0259. doi: 10.1016/j.inoche.2009.02.003 (FI: 3.8).
 9. CrysAlis RED, O.D.L. Version 1.171.34.76.2003.
 10. SHELDRIK, G.M. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica*, 2008, A64 (1), pp. 112-122. ISSN 1600-5724. doi: 10.1107/S0108767307043930 (IF: 2.331).
 11. SHELDRIK, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica*, 2015, C71 (1), pp. 3-8. ISSN 0108-2701. doi: 10.1107/S2053229614024218 (IF: 1.184).