

Sinteza și studiul cu raze X a polimerului 1D al Fe(II) în fază cristalină ce conține 4,4'-dipiridină

Aliona Vitiu,^{1,2,*} Eduard Coropceanu,² Paulina Bouroș¹

¹Institutul de Fizică Aplicată, ASM, Chișinău, R. Moldova,

²Institutul de Chimie, ASM, Chișinău, R. Moldova

*vitiualiona@gmail.com

Proiectarea și obținerea materialelor în baza polimerilor coordinativi, a rețelelor metalorganice, constituie un domeniu de studiu interesant datorită posibilităților de a varia atât cu forma și simetria poliedrelor de coordonare a ionilor de metal, cu funcționalitatea și flexibilitatea liganzilor utilizați funcție de grupările donore ale acestora, cât și cu condițiile de sinteză. Crearea rețelelor metalorganice poroase rămâne în viziunea cercetătorilor un domeniu de perspectivă, fapt legat de posibilitățile de obținere a unei varietăți de structuri estetic interesante, aplicabile în domenii legate de materialele poroase [1].

Un rol important în construcția noilor rețele metalorganice (MOF) îl joacă liganzii organici, ce sunt antrenați pentru a uni mai multe centre metalice, iar acest lucru se realizează, de obicei, utilizând liganzi polidentificați. Ca urmare, a fost sintetizat un compus nou al Fe(II), obținut la interacțiunea cu 4,4'-dipiridina (dpi) - ligand cu funcție punte bidentat N-donor, și pentru care în fază monocristalină a fost efectuat studiul cu raze X. În rezultat, s-a stabilit, că compusul are formula $\{(H_2dpi)[Fe(dpi)(SO_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$, deci este un compus ionic, format din anioni polimerici $[Fe(dpi)(SO_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$, sarcina cărora este compensată de cationii organici $(H_2dpi)^{2+}$ și molecule de apă de cristalizare. Acest compus cristalizează în grupul spațial $C2/c$ a singoniei monoclinice având parametrii celulei elementare: $a = 22.4227(13)$, $b = 11.5446(6)$, $c = 18.9051(12)$ Å, $\beta = 98.165(6)^\circ$, $V = 4844.2(5)$ Å³, $Z=4$. În cristal au fost depistați doi atomi de metal cristalografic independenți, având înconjurare similară. Poliedrele de coordonare ale atomilor de metal în compus sunt de formă octaedrică, formate de seturile de atomi donori N_2O_4 , cei doi atomi de azot fiind generați de către doi liganzi neutri de dpi, iar patru atomi de oxigen aparținând celor doi anioni $(SO_4)^{2-}$ și celor două molecule de apă. Atât anionii anorganici, cât și moleculele de apă sunt coordonate monodentat. Distanțele interatomice din poliedrele de coordonare ale atomilor de metal sunt: $Fe-N(dpi) = 2.222(3)$ și $2.194(5)$ Å, $Fe-O(SO_4^{2-}) = 2.103(3)$ și $2.112(3)$ Å, iar $Fe-O(w) = 2.158(3)$ și $2.152(3)$ Å.

În cristal se evidențiază 2 lanțuri 1D cu simetria C_1 și C_2 , formate de fragmentele $[Fe(SO_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ având la bază atomii Fe1 și Fe2, unite prin ligandul piridil ce coordonează la atomii de metal exo-bidentat prin cei doi atomi donori N (Fig. a). Așa cum compusul conține în sfera externă atât molecule de apă de cristalizare, cât și cationii organici obținuți la protonarea moleculelor de dpi, acestea participă la formarea rețelei tridimensionale supramoleculare. Ultimii sunt legați cu componentele de bază atât prin legături de hidrogen $N-H \cdots O$, cât și prin interacțiuni de tip $\pi-\pi$, ce acționează între sistemele π -delocalizate piridinice (distanța centroid \cdots centroid 3.653 Å). Lanțurile formate de Fe1 în parte sunt legate în straturi prin intermediul legăturilor de hidrogen, la formarea cărora participă moleculele de apă de solvatare O4W și H_2dpi^{2+} , însă cele două lanțuri determinate de Fe1 și Fe2 sunt legate prin moleculele de cristalizare O3W (Fig. b). În rezultatul evaluării cavităților dintre rețelele cristalului, utilizând programul Mercury, s-a stabilit, că golurile accesibile după îndepărtarea moleculelor de apă din structura cristalină, au dimensiuni mici (3.8%).

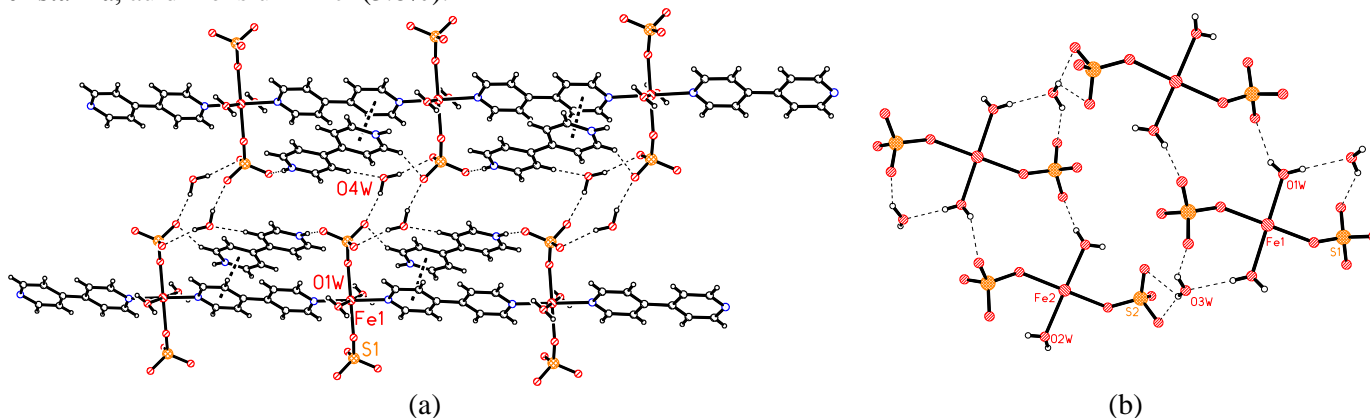


Fig. a) Evidențierea straturilor din cristal formate în baza lanțurilor ce conțin doar Fe1; b) Modul de organizare a anionilor $[Fe(SO_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ ce conțin Fe1 și Fe2.

[1] Cheetham A.K., Fere G., Loiseau T. Open-framework inorganic materials. In: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, Vol. 38, pp. 3268-3292.