

SINTEZA ȘI STUDIUL COMPUȘILOR COORDINATIVI AI OXOMOLIBDENULUI(VI) CU LIGANZI POLIDENTAȚI ÎN BAZA HIDRAZIDEI ACIDULUI IZONICOTINIC

Autori: Liudmila GUSINA^{a,b}, Diana DRAGANCEA^a, Ion BULHAC^a, Ana VEREJAN^b
Conducător științific: dr. hab. Ion BULHAC

^aInstitutul de Chimie al AȘM
^bUniversitatea Tehnică a Moldovei

Abstract

La interacțiunea $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ cu izonicotinoilhidrazona-2-hidroxi-3-metoxi-benzaldeidei (H_2L^1) ori izonicotinoilhidrazona-2-hidroxi-1-naftaldehidei (H_2L^2) au fost sintetizați complecșii noi ai dioxomolibdenului(VI) $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{MeOH})]$ (**1**) și $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)(\text{DMSO})]$ (**2**). Liganzii izonicotinoilhidrazonici coordonează la ionii metalului cu setul de atomi donori ONO. Geometria octaedrică a fiecărui atom de molibden este completată cu molecule de solvent: metanol (în **1**) și DMSO (în **2**). Complecșii au fost studiați cu ajutorul analizei elementale, spectroscopiei în IR și RMN.

Cuvinte cheie: Baze Schiff, dioxomolibden, compuși coordinativi, spectroscopie IR, spectroscopie RMN

Introducere

Complecșii metalelor de tranziție cu liganzi hidrazonici (R-NH-N=C<) și aroilhidrazonici (Ph-C(=O)-NH-N=C<) reprezintă un interes deosebit datorită faptului, că aceștea pot servi drept blocuri de asamblare a structurilor supramoleculare, cu arhitectură moleculară și proprietăți dirijate. Astfel, a fost stabilit că hidrazonile substituie corespunzător pot coordina la ionii unor metale formând complecși multimetalici de tip "square grid", a căror proprietăți (de ex. optice, magnetice, etc.) pot fi modelate prin intermediul gradului de deprotonare al liganzilor [1-3].

Chimia coordinativă a aroilhidrazonelor este foarte interesantă deoarece ele prezintă o combinație de donori de electroni cum sunt atomul de oxigen amidic protonat/deprotonat, un atom de azot iminic al fragmentului hidrazonic și un atom adăugător (de obicei N ori O) pus la dispoziție de aldehida sau cetona care formează baza Schiff. Datorită modului de coordonare variabil și activității biologice, izonicotinoilhidrazonile au fost pe larg studiate [4-6].

Acești liganzi, de asemenea, conțin un al patrulea atom donator de azot în segmentul izonicotinoilhidrazonic, care ar putea lega ionii metalelor în structuri de o dimensionalitate mai înaltă. Compușii coordinativi ai Mo(VI) cu liganzi selectați ce conțin ONO în calitate de atomi donori de electroni, pot servi drept modele ale unor enzime ce conțin molibden, prezentând astfel un interes sporit pentru chimia bioanorganică. În această lucrare se prezintă sinteza și studiul unor liganzi hidrazonici (baze Schiff) în baza hidrazidei acidului izonicotinic și unii complecși ai acestora cu oxomolibdenul. Liganzii și compușii coordinativi au fost caracterizați cu ajutorul unor metode spectroscopice (IR, RMN, UV-Vis), iar studiul cu raze X este în derulare.

Partea experimentală

Metode de sinteză și analiză

În lucrare au fost folosiți reagenți comerciali, care, de regulă, au fost utilizați fără purificare preventivă. Precursorul metalic $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ a fost sintetizat conform procedurii descris în literatură [7]. Analizele conținutului elementelor C, H, N în compușii studiați au fost efectuate la analizorul de elemente Vario EL III. Spectrele în IR au fost înregistrate la spectrofotometrul Perkin-Elmer Spectrum One FT în domeniul $4000\text{-}600\text{cm}^{-1}$, iar cele electronice – la spectrofotometrul Perkin-Elmer Lambda-35 în DMF. Spectrele ^1H RMN au fost înregistrate la aparatul Bruker 400 MHz în soluții de DMSO deuterat.

Prepararea liganzilor

Bazele Schiff pornind de la hidrazida acidului izonicotinic au fost sintetizate conform unor procedee descrise în literatura de specialitate [8-9], schemele cărora sunt prezentate mai jos (Figurile 1 și 2):

Izonicotinoil hidrazona 2-hidroxi-3-metoksi-benzaldehidei (H_2L^1)

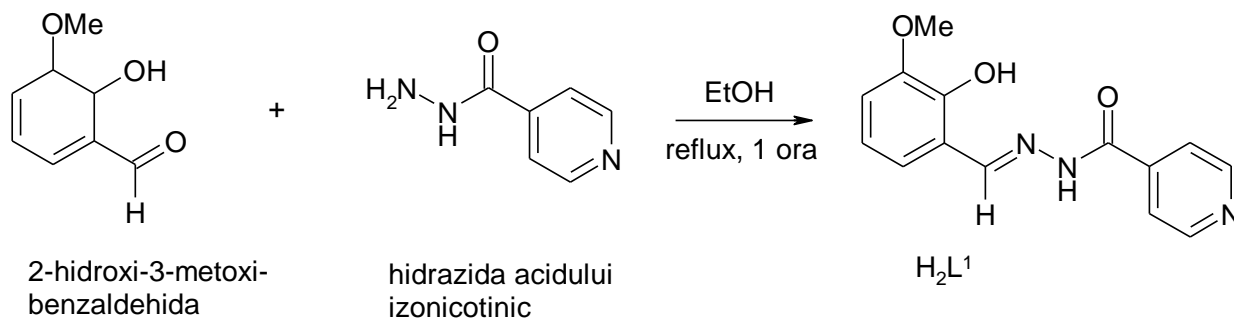


Figura 1

Izonicotinoil hidrazona 2-hidroxi-1-naftaldehidei (H_2L^2)

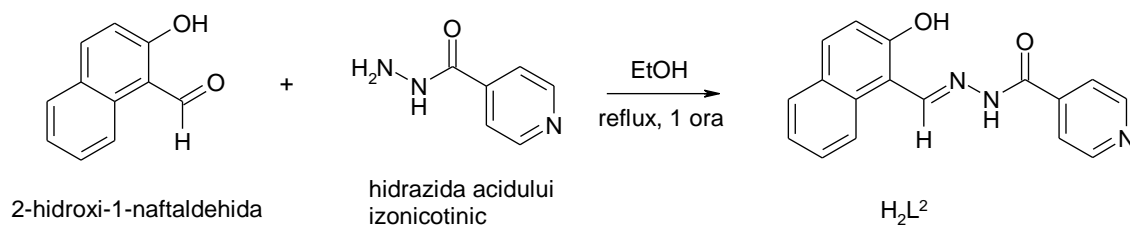


Figura 2

Prepararea complexilor

Complexul 1, $[MoO_2(L^1)(MeOH)]$:

Amestecul format din 0,081 g izonicotinoilhidrazonă a 2-hidroxi-3-metoksi-benzaldehidei (0.3 mmol) și 0,1 g $MoO_2(acac)_2$ (0.3 mmol) în 15 ml de metanol a fost încălzit la 50 °C cu agitare permanentă timp de 10 min. Soluția transparentă obținută a fost lăsată la temperatura camerei pentru o zi, iar precipitatul cristalin ce conținea cristale acceptabile pentru analiza cu raze X a fost separat, spălat cu metanol și uscat în aer (Schema din figura 3).

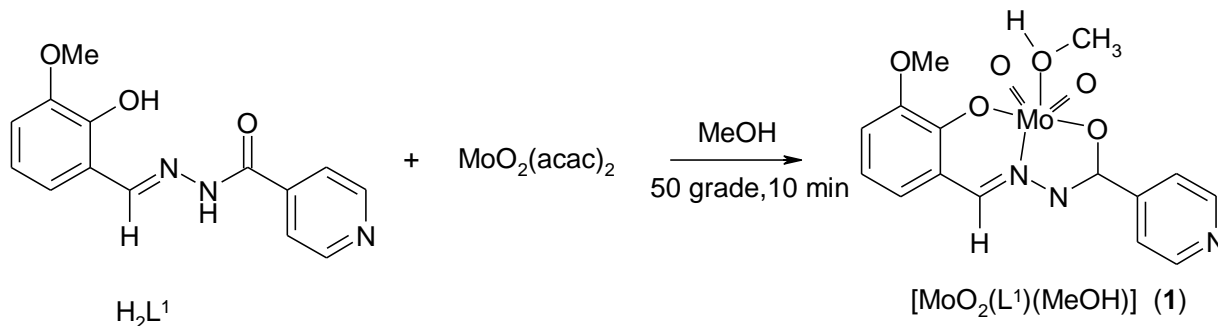


Figura 3

Randament 70%. Anal. Calc. pentru: $C_{15}H_{15}MoN_3O_6$; C, 41.97; H, 3.52; N, 9.79%; Găsit: C, 42.29; H, 3.98; N, 9.87%. Benzile semnificative în IR (cm^{-1}): 895 ($\nu_{Mo=O}$, asim), 923 ($\nu_{Mo=O}$, sim), 1593 ($\nu_{C=N}$). 1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$): δ (ppm) = 3.82 (s, 3 H, OCH_3), 7.06 (t, 1H din ciclul benzenic al aldehidei), 7.28 (d, 1H din ciclul benzenic al aldehidei), 7.34 (d, 1H din ciclul benzenic benzenic al aldehidei), 7.87 (d, 2H, *meta* py), 8.76 (d, 2H, *orto* py), 9.01 (s, 1H, $CH=N$).

Complexul 2, $[MoO_2(L^2)(DMSO)]$:

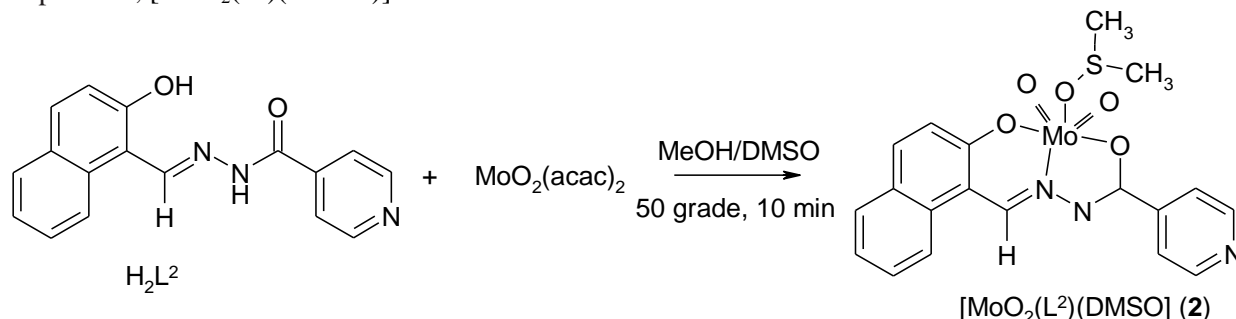


Figura 4

Complexul 2 a fost obținut conform aceluiași procedeu ca și pentru complexul 1, cu excepția folosirii amestecului de solvenți MeOH:DMSO (raport de volum 3:1) în calitate de mediu al reacției (Schema din figura 4).

Randament 85%. Anal. Calc. pentru: $C_{19}H_{17}MoN_3O_3S$; C, 49.25; H, 3.70; N, 9.07%. Găsit: C, 49.83; H, 3.45; N, 9.39%. Benzile semnificative în IR (cm^{-1}): 903 ($\nu_{Mo=O}$, asim), 919 ($\nu_{Mo=O}$, sim), 1599 ($\nu_{C=N}$). 1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$): δ (ppm) = 7.23 (d, 1H din ciclurile naftaldehidice), 7.52 (t, 1H din ciclurile naftaldehidice), 7.63 (t, 1H din ciclurile naftaldehidice), 7.89 (d, 2H, *meta* py), 7.91 (d, 1H din ciclurile naftaldehidice), 8.16 (d, 1H din ciclurile naftaldehidice), 8.53 (d, 1H din ciclurile naftaldehidice), 8.79 (d, 2H, *orto* py), 9.82 (s, 1H, $CH=N$).

Rezultate și discuții

Pentru liganzii hidrazonici în baza hidrazidelor este caracteristic fenomenul de tautomerie ceto-enolică (Figura 5) și pot fi supuși deprotonării la atomii de oxigen amidic și al grupei hidroxil. La interacțiunea acestora cu acetilacetonatul de molibden Mo(VI) se obțin complecși mononucleari neutri ai Mo(VI) de culoare roșie-oranj, nehidroscofici și stabili în aer. Ambii sunt solubili în metanol, etanol, DMF, DMSO.

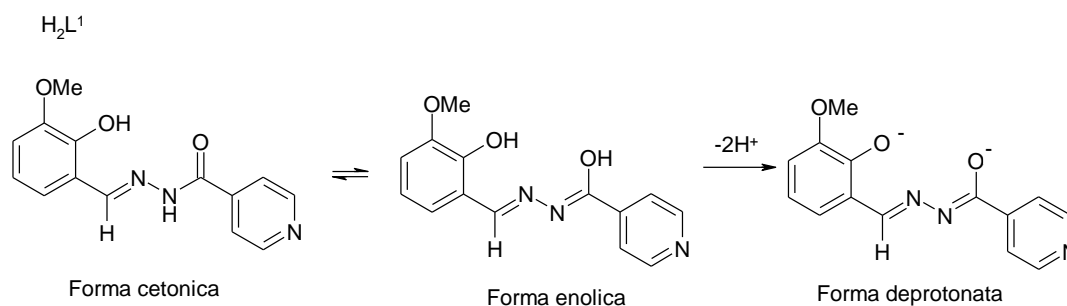


Figura 5

Studiul spectroscopic

În spectrele în IR ale liganzilor au fost evidențiate două benzi la apr. 3100-3200 și 1680-1690 cm^{-1} , care au fost atribuite respectiv vibrațiilor N-H și C=O. Lipsa acestora în spectrele complexelor este justificată de fenomenul de enolizare și coordinarea prin intermediul atomului de oxigen enolic deprotonat. Acest fapt este sprijinit adăugător și de apariția unei benzi noi în regiunea 1330-1350 cm^{-1} atribuite

vibrațiilor C–O(enolic). Frecvențele de la 1602, 1575 cm^{-1} (H_2L^1) și 1603, 1565 cm^{-1} (H_2L^2) sunt condiționate respectiv de $\nu\text{C}=\text{N}$ (iminic) și $\nu\text{C}-\text{O}$ (fenolic) și deplasate spre apr. 1600 cm^{-1} și 1580 cm^{-1} în spectrele ambilor complecși [10]. Spectrele în IR ale complecșilor prezintă de asemenea, două benzi în regiunea 930–900 cm^{-1} și 920–890 cm^{-1} , ce se datorează respectiv vibrațiilor $\nu_{\text{asim}}\text{MoO}_2$ și $\nu_{\text{sim}}\text{MoO}_2$, fapt ce confirmă formarea complecșilor mononucleari ai molibdenului(VI).

Spectrele ^1H NMR ale complecșilor **1** și **2** confirmă structura și compoziția propusă, adică coordinarea liganzilor în formă bideprotonată, deoarece semnalele protonilor OH și NH prezente în cazul liganzilor, lipsesc în cazul complecșilor. Protonul azometinic ($-\text{CH}=\text{N}$) este deplasat în direcția câmpului mai puternic cu apr. 0,4 ppm, comparativ cu liganzii respectivi liberi. Protonii inelelor aromatice sunt prezenți în regiunea așteptată, cu o deplasare nesemnificativă.

În spectrele electronice de absorbție ale complecșilor **1** și **2** (în DMF) poate fi observat un maximum în regiunea 320–420 nm și două maximumuri pronunțate localizate în domeniul 265–270 nm, care pot fi atribuite respectiv tranzițiilor $\text{L}-\text{Mo}(\text{d}\pi)$ și în interiorul liganzilor [11].

Concluzii

Au fost sintetizați și studiați cu ajutorul analizei elementale, spectroscopiei în IR și RMN doi compuși coordinativi noi ai dioxomolibdenului(VI) cu liganzi ce conțin set de atomi donori de electroni ONO, izonicotinoilhidrazona 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehidei și izonicotinoilhidrazona 2-hidroxi-1-naftaldehidei. Structura ambilor complecși constă dintr-un fragment de dioxomolibden(VI), un ligand bază Schiff bideprotonat, coordonat tridentat prin intermediul setului donator de electroni ONO și câte o moleculă de solvent ce ocupă poziția a șasea al nodului coordinativ al metalului. Geometria poliedrului atomului de molibden este octaedrică distorsionată. Spectrele RMN în soluții de DMSO deuterat ale complecșilor **1-2** prezintă diferențe distinctivă în comparație cu liganzii corespunzători.

Bibliografie

1. M. Ruben, J. –M. Lehn and G. Vaughan, *Chem. Commun.*, 2003, 1338.
2. L. H. Uppadine, J. –P. Gisselbrecht, J. –M. Lehn, *Chem. Commun.*, 2004, 718.
3. L. H. Uppadine, J. –M. Lehn, *Angew Chem. Int. Ed.* 2004, **43**, 240.
4. M.R. Maurya, S. Khurana, C. Schulzke, D. Rehder, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 779.
5. C.-H. Ge, A.-L. Cui, Z.-H. Ni et al. *Inorg. Chem.*, 2006, 4883.
6. Yu Q., Li Ch.-Y., Biang H.-D., *Chinese J. Struct. Chem.*, 2007, V26, N1, 37.
7. G. J. J. Chen, J. W. McDonald and W. E. Newton, *Inorg. Chem.*, 1976, 15, 2612.
8. D.-S. Yang, *J. Chem. Cryst.*, 2007, 37, 343-348.
9. D. R. Richardson and P. V. Bernhardt, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 1999, 4, 266-273.
10. V. Vrdoljak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, R. Dreos, P. Siega and C. Tavagnaco, *Cryst. Growth Des.*, **2010**, 10, 1373.
11. S. Purohit, A. P. Koley, L. S. Prasad, P.T. Manoharan and S. Ghosh, *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 3735.
12. S. Gupta, A.-K. Barik, S. Pal, A. Hazra, S. Roy et. al. *Polyhedron*, 2007, V26, 133.