COMPLEX MACROCICLIC AL Co(II) ÎN BAZA 2,6-DIACETILPIRIDINEI ȘI A DIHIDRAZIDEI ACIDULUI OXALIC

MACROCYCLIC COMPLEX OF Co(II) BASED ON 2,6-DIACETYLPYRIDINE AND OXALIC ACID DIHYDRAZIDE

CZU: 546.73:547.461.2 **https://doi.org/10.59295/spd2025e.86**

Olga DANILESCU
ORCID: 0000-0001-9090-7164
E-mail: olgadanilescu@gmail.com
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova; Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, Republica Moldova

Polina BOUROȘ
ORCID: 0000-0002-3418-531X
E-mail: bourosh.xray@gmail.com
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova

Maria COCU
ORCID: 0000-0001-8572-0258
E-mail: maria.cocu@sti.usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova;

Ion BULHAC
ORCID: 0000-0001-9090-7164
E-mail: ionbulhac@yahoo.com
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova

Summary.*Using the template method, a new 20-dentate macrocyclic hydrazone ligand, obtained from 2,6-diacetylpyridine and oxalic dihydrazide, was synthesized. The deprotonation-protonation process of the polydentate macrocycle Schiff base ligand in the coordination compounds of Co(II) was studied as a method for synthesizing a new tetranuclear macrocyclic complex. The chemical composition and molecular structure of the macrocyclic complex were determined by IR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction.*

Keywords: *Cobalt(II), macrocyclic complex, tetranuclear, Schiff base, IR spectroscopy, X-ray diffraction.*

INTRODUCERE

În prezent, interesul științific pentru compușii coordinativi cu liganzi macrociclici

este într-o ascensiune evidentă. Liganzii macrociclici și complecșii acestora fiind foarte apropiați de unele sisteme biologice naturale, precum vitamina B_{12}, hemoglobina, clorofila. Ei imită specii biologice naturale, cum ar fi inelele porfirinice din hemoglobină și clorofilă, sau macrociclul corinic din componența vitaminei B_{12}, motiv pentru care sunt considerați bio-liganzi, iar complecșii corespunzători - biocomplecși. Aceasta similitudine structurală și funcțională între complecșii macrociclici naturali și cei sintetici conferă acestor sisteme o arie largă de aplicabilitate.

Ele se remarcă prin proprietăți farmaceutice și biomedicale importante, fiind implicați în realizarea biosenzorilor, cataliza scindării ARN-ului, detecția dopaminei, precum și prin activitate biologică diversificată: antibacteriană, antifungică, anticanceroasă, antitumorală, antioxidantă, antiinflamatoare și antifertilitate [1]. De asemenea, acești compuși prezintă un potențial considerabil în aplicații electrochimice [2].

Deși istoria compuşilor macrociclici sintetici începe în urmă cu aproape un secol, cercetările recente indică o renaștere a interesului științific în domeniul complecșilor cu liganzi macrociclici. Acest segment al chimiei coordinative continuă să se afle într-o etapă incipientă de explorare [3]. Proprietățile și aplicabilitatea diversă a complecșilor macrociclici atrag tot mai mult atenţia specialiștilor din diverse domenii ale științei şi tehnologiei. Această atenție se datorează particularităţilor structurale distincte şi proprietăţilor fizico-chimice specifice, care stau la baza utilizării acestor compuși în calitate de catalizatori, materiale magnetice, semiconductoare, dielectrice, reagenţi analitici, coloranţi, precum şi substanțe cu potențial aplicativ în biotehnologie.

Este cunoscut faptul că complecșii macrociclici sunt sisteme cu contur închis, formate din nouă sau mai mulţi atomi, iar sinteza acestui tip de compuși este funcţie de mai mulţi factori: natura reactanților și a ionilor metalici, condiţiile și mediul de reacție ș.a. În multe cazuri, reacțiile de ciclizare nu decurg simplu, deoarece în prezența agenților de coordinare polifuncţionali, pot avea loc reacţii de policondensare, soldate cu formarea de polimeri aciclici sau oligomeri. O altă dificultate constă în realizarea reacțiilor de ciclizare în același raport molar, dar în proporții diferite [1+1, 2+2, 3+3 ş.a.], precum și în posibilitatea autocondensării unei singure molecule de substanţă iniţială [4]. Asamblarea templată a agenților de coordinare pe matricea ionilor metalici rămâne una dintre metodele clasice și eficiente de obținere a complecșilor macrociclici.

Acest material include etapele de sinteză, precum și studiul spectral și structural al unui complex tetranuclear al Co(II) cu structută macrociclică, obținut în baza ligandului 20-dentat de tip bază Schiff. Analiza literaturii de specialitate și consultarea Bazei de Date Structurale Cambridge (BDSC) [5] relevă faptul că, până în prezent, nu au fost înregistrați complecși macrociclici ai Co(II) cu liganzi de tip baze Schiff, fiind descriși doar complecși tetranucleari ai Co(II), care conțin liganzi de origine dihidrazidică [6].

MATERIAL ȘI METODĂ

Spectrele IR au fost înregistrate utilizând spectrometrul FTIR Spectrum-100 Perkin-Elmer, în intervalul 400-4000 cm^{-1}, sub formă de suspensie în ulei de vaselină, pre-

cum și în intervalul 650-4000 cm^{-1} prin metoda ATR, în cadrul Institutului de Chimie al USM.

Analiza prin difracția razelor X pe monocristal pentru complexul studiat a fost realizată cu ajutorul difractometrului X Calibur E, echipat cu detector CCD și monocromator de grafit, utilizând radiație MoKα în Laboratorul Metode Fizice de Studiere a Solidului „T.I. Malinowski" al Institutului de Fizică Aplicată al USM.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Strategia de sinteză a compușilor coordinativi macrociclici ai Co(II) are la bază obținerea, *in situ*, a unui ligand de tip bază Schiff cu structură macrociclică, format prin reacția de condensare, în condiții de reflux, între 2,6-diacetilpiridină (*Dap*) și dihidrazida acidului oxalic (*DAO*), în mediu alcoolic. Reacția are loc în prezența ionilor Co^{2+}, într-un raport molar 4:4:4, ceea ce a condus la formarea complexului tetranuclear $[Co_4(H_8L)(NCS)_8]\cdot 8H_2O$ (**1**), caracterizat printr-o arhitectură macrociclică bine definită. Prin tratarea complexului **1** cu o soluție amoniacală (25%) - până la apariția mirosului persistent de amoniac – s-a obținut complexul $[Co_4(H_4L)(NCS)_4(H_2O)_8]\cdot 12H_2O$ (**2**), sub formă de sediment cristalin de culoare cărămizie, rezultat din transformarea complexului inițial, care prezintă o culoare verde intens. Ulterior, tratarea complexului **2** cu H_2SO_4 în mediu de metanol a condus la obținerea compusului coordinativ macrocilic tetranuclear $[Co_4(H_8L)(H_2O)_8](HSO_4)_8\cdot 12H_2O$ (**3**) (Figura 1).

Sinteza complexului **3,** cu o structură macrociclică de tip [4+4], a fost posibilă prin aplicarea unei strategii de auto-asamblare templată a substanțelor reactante, urmată de un proces de deprotonare-protonare a ligandului macrociclic. Această metodă de sinteză, simplificată și eficientă, a fost utilizată cu succes și în practica de laborator pentru obținerea unei serii noi de complecși mononucleari ai Co(II) cu liganzi de tip baze Schiff [7].

Pentru determinarea și confirmarea compoziției chimice, a structurii moleculare și cristaline a complecșilor **1-3,** a fost utilizată spectroscopia IR (Tabelul 1). În cazul compusului macrociclic **3,** obținut sub formă de monocristale, structura acestuia a fost elucidată prin difracția razelor X pe monocristal (Tabelul 2).

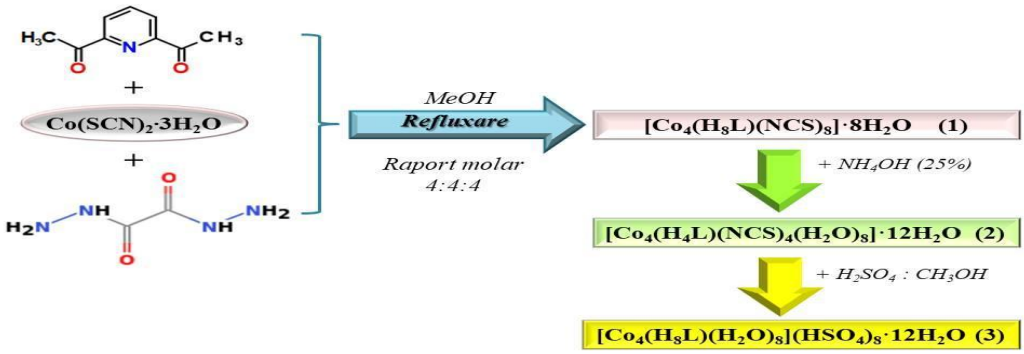


Figura 1. Schema de obținere a complexului macrociclic $[Co_4(H_8L)(H_2O)_8](HSO_4)_8\cdot 12H_2O$ (**3**)

În spectrul IR al compusului **1,** în regiunea 3600-2600 cm^{-1}, se evidențiază benzi intensive și late, atribuite vibrațiilor de valență asociate $\nu(OH)_{asociată}$ + $\nu(NH)$. O bandă foarte intensă, localizată la 2061 cm^{-1}, corespunde oscilațiilor de valență $\nu(C\equiv N)$, indicând prezența grupărilor tiocianat coordinate. Coordinarea ligandului în formă sa cetonică este confirmată de apariția banzii la 1630 cm^{-1}, atribuită vibrațiilor de valență $\nu(C=O)_{coordinată}$. De asemenea, benzile observate la 1525, 1517, 1506 cm^{-1} sunt caracteristice vibrațiilor $\nu(C=C)_{arom.}$ + $\delta(NH)$, confirmând structura propusă a complexului (1).

Tabelul 1. Benzile spectrelor IR caracteristice pentru compușii coordinativi **1-3**

Compusul coordinativ	Spectrul IR (ν, cm^{-1})
$[Co_4(H_8L)(NCS)_8]\cdot 8H_2O$ (**1**)	3392 m, 3183 m, 2729 s, 2061 f.i, 1630 m, 1567 m, 1525 i, 1433 m, 1376 m, 1333 s, 1271 m,1207 i, 1164 s, 1061 s, 1019 m, 998 s, 917 s, 858 m, 808 i, 739 m, 671 s, 597 s, 534 m, 480 s, 452 s.
$[Co_4(H_4L)(NCS)_4(H_2O)_8]\cdot 12H_2O$ (**2**)	3176 m, 2988 m, 2064 i, 1583 u, 1555 i, 1500 i, 1420 m, 1371 m, 1315 m, 1268 f.i, 1198 m, 1144 m, 1049 m, 1019 m, 997 m, 864 s, 804 m, 739 s, 722 s, 681 s, 645 s, 619 s, 572 s, 540 s, 455 s, 417 s.
$[Co_4(H_8L)(H_2O)_8](HSO_4)_8\cdot 12H_2O$ (**3**)	3214 m, 1637 i, 1571 s, 1522 i, 1464 s, 1439 m, 1378 s, 1321 s, 1271 m, 1206 f.i, 1167 f.i, 1093 f.i, 1075 f.i, 1049 f.i, 1019 i, 979 u, 919 s, 855 m, 815 m, 779 s, 744 s, 722 m, 673 s, 634 u, 609 m, 587 m, 532 s, 449 s.

Intensitatea relativă a benzii de absorbție: f. i – foarte intensivă, i – intensivă, m – medie, s – slabă, u – umăr.

În spectrul compusului **1,** frecvențele corespunzătoare oscilațiilor de deformare ale grupelor metilice se regăsesc la 1433 cm^{-1} pentru $\delta_{as}(CH_3)$ și la 1376 cm^{-1} pentru $\delta_s(CH_3)$. Vibrațiile de deformare planară δ(C-H), specifice grupărilor metilice cu trei atomi de hidrogen alăturați, se evidențiază la 1164 și 1158 cm^{-1}. În regiunea 807 cm^{-1} apar oscilațiile de deformare neplanară δ(C-H), caracteristice acelorași grupări. Benzile de intensitate medie localizate la 534 cm^{-1} și 452 cm^{-1} sunt atribuite oscilațiilor de valență ν(Co-N), respectiv ν(Co-O), indicând prezența interacțiunilor de coordinare metal–ligand. Conturul spectrelor IR ale complecșilor **1** și **2** este în mare parte similar, cu excepția benzii atribuite oscilațiilor de valență $\nu(C\equiv N)$, care în cazul complexului **2** prezintă o intensitate mai redusă. Această diferență spectrală susține ipoteza că, în complexul **2**, un anion NCS^- este coordinat apical la ionul de Co(II), contribuind astfel la modificarea caracteristicilor spectroscopice ale complexului.

În spectrul IR al complexului macrociclic **3**, în regiunea 3600-2800 cm^{-1} se obser-

vă o bandă intensivă și lată, atribuită suprapunerii vibrațiilor de valență ν(OH), ν(NH) și ν(CH). Banda intensivă și lată din jurul valorii de 1637 cm^{-1} indică coordinarea ligandului în formă cetonică, fiind asociată cu oscilațiile de valență $\nu(C=O)_{coordinată}$. De asemenea, banda lată situată la 1522 cm^{-1} poate fi atribuită sumei oscilațiilor $\nu(C=C)_{arom.}$ + δ(NH). Frecvențele oscilațiilor de deformare ale grupei metilice se găsesc la 1439 cm^{-1} pentru $\delta_{as}(CH_3)$ și la 1378 cm^{-1} pentru $\delta_s(CH_3)$, confirmând prezența acestor grupări în structura complexului. În regiunea 1170-1040 cm^{-1} se observă un grup de benzi intense, caracteristice vibrațiilor de valență $\nu(HSO_4^-)$, care confirmă prezența acestuia în sfera externă a complexului. De asemenea, în spectru sunt prezente benzi de intensitate medie-slabă la 532 și 449 cm^{-1}, atribuite oscilațiilor de valență ν(Co-N), respectiv, ν(Co-O), care susțin implicarea atomilor donori ai ligandului în coordinarea cu ionii de cobalt(II).

Compusul coordinativ macrociclic $[Co_4(H_8L)(H_2O)_8](HSO_4)_8 \cdot 12H_2O$ cristalizează în grupul spațial tetragonal *I*-4_2*m* și reprezintă o structură cristalină de tip ionic. Structura este alcătuită din cationi complecși $[Co_4(H_8L)(H_2O)_8]^{8+}$, anioni hidrogenosulfat (HSO_4^-) și molecule de apă de cristalizare în sfera externă a complexului, în raport molar 1:8:12. În cadrul cationului complex, atomul Co(1) cu o simetrie 4_2 adoptă o geometrie de tip bipiramidă pentagonală centrosimetrică. Planul ecuatorial este ocupat de cinci atomi donori ai ligadului organic pentadentat (NNNOO), cu simetrie *m*: atomul de azot al heterociclului piridinic central (N3), doi atomi de azot de tip azometinic (N2) și doi atomi de oxigen de natură amidică (O1). În pozițiile apicale sunt coordinate două molecule de apă (Figura 2*a*). Distanțele interatomice din poliedrul de coordinare al atomului Co(1) au următoarele valori: [Co(1)-O(1) = 2,204(4); Co(1)-N(3) = 2,165(12); Co(1)-N(2) = 2,193(8); Co(1)-O(1*w*) = 2,113(11) și Co(1)-O(2*w*) = 2,096(14) Å].

Prezența grupei =NH în structura legăturii amidice, caracteristică ligandului organic de tip bază Schiff, condiționează atât posibilitatea procesului reversibil deprotonare-protonare în molecula ligandului macrociclic, cât și tautomeria ceto-enolică [8]. Studiul structural efectuat a stabilit că, în complexul **3,** ligandul macrociclic este coordinat în formă cetonică, lungimea legăturilor C=O având valori caracteristice legăturilor duble, respectiv 1,206(10) Å.

Analiza geometriei ligandului macrociclic de tip bază Schiff din complexul **3** a demonstrat că, în urma coordinării la cei patru ioni Co(II), se formează 16 metalocicluri cu câte cinci atomi. Opt dintre acestea sunt constituite din setul de atomi OCNNCo, iar celelalte opt - din setul NCCNCo. Cele patru fragmente ale ligandului macrociclic, coordinate individual la centrele metalice prin setul de atomi donori de tip NNNOO, prezintă o geometrie planară. Totuși, între aceste fragmente plane se formează unghiuri de 42,6 și 61,9°, indicând o ușoară distorsiune a întregii structuri macrociclice.



a) *b)*

Figura 2. Structura compusului coordinativ tetranuclear macrociclic **3** (*a*); Modul de împachetare a cationilor complecși $[Co_4(H_8L)(H_2O)_8]^{8+}$ în cristal (*b*)

Analiza poliedrului coordinativ al atomului Co(1) din complexul macrociclic **3**, relevă o geometrie coordinativă similară cu cea observată anterior în complecșii mononucleari ai Co(II) cu structură ionică și moleculară, obținuți pe baza dihidrazonelor *Dap* [9].

În structura cristalină, pe lângă forțele electrostatice ce se stabilesc între cationii complecși $[Co_4(H_8L)(H_2O)_8]^{8+}$ și anionii HSO_4^-, aceste componente sunt legate printr-o rețea extinsă de legături de hidrogen intermoleculare de precum O(*w*)–H(*w*)···O(*S*) și N–H···O(S), cu distanțele donor···acceptor de 2,707(13) și 2,773(11) Å (Figura 2*a*). Deasemenea, se observă interacțiuni de tip C–H···O(S), cu distanțele donor···acceptor cuprinse între 3,33(2) – 3,41(4) Å.

Tabelul 2. Date cristalografice şi parametrii de structură pentru $[Co_4(H_8L)(H_2O)_8](HSO_4)_8 \cdot 12H_2O$

Numărul de depozitare în BDSC	**2463830**
Formula empirică	$C_{44}H_{71}Co_4N_{20}O_{60}S_8$
Singonia	Tetragonală
Grupul spaţial	$I\text{-}4_2m$
Z	2
a(Å)	23,1633(8)
b(Å)	23,1633(8)
c(Å)	16,1442(15)
V(Å^3)	8662,0(9)

În structura cristalină, moleculele de apă de cristalizare nu participă semnificativ la rețeaua de legături de hidrogen cu celelalte componente ale cristalului, fiind în mare parte localizate în cavitățile structurii. Evaluarea spațiului poros accesibil după îndepărtarea

moleculelor de solvent din structura cristalină a fost realizată cu ajutorul programului PLATON [10]. Rezultatele arată că, volumul disponibil pentru moleculele de solvent este de 5358,9 Å, ceea ce reprezintă 61,9%, din volumul total al celulei elementare (8662,0 Å), în urma evacuării moleculelor de apă de cristalizare.

CONCLUZII

Prin aplicarea strategiei de condensare templată a 2,6-diacetilpiridinei cu dihidrazida acidului oxalic pe matrice de Co(II), în raport molar 1:1, dar utilizând proporția de 4:4:4, combinată cu procesul de deprotonare-protonare a ligandului macrociclic de tip bază Schiff, a fost sintetizat și caracterizat complexul macrociclic tetranuclear $[Co_4(H_8L)(H_2O)_8](HSO_4)_8 \cdot 12H_2O$. Acest compus prezintă o structură ionică, în care ligandul macrociclic 20-dentat, este stabilizat în formă cetonică.

Absența acestor tipuri de compuși în BDSC, precum și în literatura de specialitate, evidențiază caracterul inovator și originalitatea complexului macrociclic obținut în cadrul acestui studiu. Rezultatele obținute contribuie semnificativ la aprofundarea și extinderea cunoștințelor privind chimia coordinativă a Co(II), în special în contextul proiectării de structuri supramoleculare macrociclice cu potențial aplicativ în domenii, precum cataliza și dezvoltarea materialelor funcționale avansate.

REFERINȚE:

1. MISHRA, P., SETHI, KUMAR, P.S., RATHI, P., UMAR, A., KUMAR, R., CHAUDHARY, S., ALKHANJAF, A.A.M., IBRAHIM, A.A., BASKOUTAS, S. Synthesis and biomedical applications of macrocyclic complexes. In: *Journal of Molecular Structure,* 2024, vol. 1317, p. 139098 https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.139098
2. SADR, M. H., PASHAZADEH, A. Simple introduced in/on preformed macrocyclic ligands with imidazole groups as new platform linkers in metal-organic frameworks material: Application in electrochemical sensing Losartan. In: Sensing and Bio-Sensing Research, 2025, vol. 47, p. 100770 https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2025.100770
3. GERBELEU, N.V., ARION, V.B., BURGESS, J.P. *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds.* John Wiley & Sons (2008).
4. GOLBEDAGHI, R.; TABANEZ, A. M.; ESMAEILI, S.; FAUSTO, R. Biological Applications of Macrocyclic Schiff Base Ligands and Their Metal Complexes: A Survey of the Literature (2005-2019). In: *Applied Organometallic Chemistry*, 2020, e5884. https://doi.org/10.1002/aoc.5884
5. ALLEN, F.H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. In: *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. 2002, vol. B58(3-1), pp. 380-388. https://doi.org/10.1107/S0108768102003890

6. ABEDIN, T.S.M.; THOMPSON, L.K.; MILLER, D.O. An octanuclear $[Co(II)_2–Co(III)_2]_2$ interlocked grid-example of an inorganic [2]catenane. In: *Chemical Communications*, 2005, 44, 5512–5514. https://doi.org/10.1039/b510755e
7. DANILESCU, O., BULHAC, I., COCU, M., BOUROSH, P., SHOVA, S. Coordination compounds of Co(II) assembled through deprotonation-protonation of the ligand. In: *International scientific and practical conference "EDUCATION THROUGH RESEARCH FOR A PROSPEROUS SOCIETY"*, the XIth edition, march 16-17 2024, Chisinau, vol. I, Contemporary achievements in natural sciences, pp.79-85. ISBN 978-9975-46-902-9 (PDF) http://dir.upsc.md:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/6439/Conf-UPSC-16-17-05-2024-V1-p79-85.pdf?sequence=1&isAllowed=y
8. BULHAC, I., DANILESCU, O., RIJA, A., SHOVA, S., KRAVTSOV, V.CH., BOUROSH, P.N. Cobalt(II) complexes with pentadentate Schiff bases 2,6-diacetylpyridine hydrazones: syntheses and structures. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2017, vol. 43(1), pp. 21-36. https://doi.org/10.1134/S1070328417010018
9. DANILESCU O., BULHAC I., BOUROSH P.N. , CROITOR L. Anion-assisted Fe(III)-coordination supramolecular systems based on 2,6-diacetylpyridine dihydrazone. In: *Polyhedron*. 2022, Vol. 215, pp. 115679. https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115679
10. SPEK, A.L. Single-crystal structure validation with the program *PLATON*. In: *Journal of Applied Crystallography*. 2003, vol. 36, pp. 7-13. http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889802022112

N.B. *Rezultatele incluse în acest studiu au fost realizate în cadrul a două subprograme de cercetare 010602 și 011202, finanțate de MEC.*