SINTEZA DE NOI COMPLECȘI DE ZINC ȘI CUPRU DERIVAȚI DIN LIGANZI BISTRIAZOLICI

SYNTHESIS OF NEW ZINC AND COPPER COMPLEXES DERIVED FROM BISTRIAZOLIC LIGANDS

CZU: 544.142.3:546.47:546.56 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.70**

Cristina-Maria AL MATARNEH,
ORCID: 0000-0001-9299-1347
e-mail: almatarneh.cristina@icmpp.ro
Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”, Academia Română, Iași, România
Sergiu SHOVA,
ORCID: 0000-0002-1222-4373
e-mail: shova@icmpp.ro
Institutul de Chimie Macromoleculara „Petru Poni”, Academia Română, Iași, România
Alina NICOLESCU,
ORCID: 0000-0001-7022-8893
e-mail: alina@icmpp.ro
Institutul de Chimie Macromoleculara „Petru Poni”, Academia Română, Iași, România
Ramona DANAC,
ORCID: 0000-0003-4370-5353
e-mail: rdanac@uaic.ro
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza”, Iași, România

Rezumat. *Obiectivul studiului a constat în sinteza de liganzi conținând un nucleu bifenilic grefat cu diverse unități 1,2,3-triazolice, precum și polimeri de coordinare ai acestora. Astfel, este prezentata sinteza și caracterizarea de noi liganzi pe baza de 1,1’-(3,3’-dimetoxi-[1,1’-bifenil]-4,4’-dil)-bis(4-butil-1H-1,2,3-triazol) (L1) și 1,1’-(3,3’-dimetoxi-[1,1’-bifenil]-4,4’-dil)-bis(4-fenil-1H-1,2,3-triazol) (L2), precum și polimerii acestora de coordinare cu Cu(II) și Zn(II). De asemenea, un polimer de coordinare neașteptat cu Cu(I) a fost obținut în cazul ligandului L2, pornind de la Cu(II). Liganzii și complecșii metalici au fost supuși unei caracterizări amănunțite, inclusiv difracție de raze X, spectroscopie NMR, FTIR, spectrometrie de masă (MS), EPR, XPS și analize TG-DTG. În timp ce ligandul L2 a generat un polimer liniar cu Cu(I), ligandul L1 a format un polimer în zigzag atât cu cupru, cât și cu zinc.*

Cuvinte-cheie: *1,2,3-triazol, complecși metalici, chimie „click”, polimeri de coordinare, bifenil.*

Summary. *The objective of the study consisted in the synthesis of ligands containing a biphenyl nucleus grafted with various 1,2,3-triazole units, as well as their coordination polymers. Thus, the synthesis and characterization of new ligands based on 1,1'-(3,3'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-4,4'-dil)-bis(4-butyl-1H -1,2,3-triazole) (L1) and 1,1'-(3,3'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-4,4'-dil)-bis(4-phenyl-1H -1,2,3-triazole) (L2), as well as their coordination polymers with Cu(II) and Zn(II). Also, an unexpected coordination polymer with Cu(I) was obtained in the case of ligand L2, starting from Cu(II). The ligands and metal complexes were subjected to thorough characterization, including X-ray diffraction, NMR spectroscopy, FTIR, mass spectrometry (MS), EPR, XPS, and TG-DTG analyses. While ligand L2 generated a linear polymer with Cu(I), ligand L1 formed a zigzag polymer with both copper and zinc.*

Keywords: *1,2,3-triazole, metal complexes, ,,click'' chemistry, coordination polymers, biphenyl*

INTRODUCERE

Polimerii de coordinare cu structuri de tip lanț (unidimensionale) sau rețea (2D sau 3D) au atras multă atenție în ultimii ani, în special pentru dezvoltarea rețelelor metal-organice (MOFs). Cunoscute ca fiind compuși hibrizi organici-anorganici formați prin legături coordinative și forțe intermoleculare slabe, cu topologii structurale interesante, aceste materiale coordinative și-au demonstrat utilitatea în diverse domenii precum: adsorbția gazelor, separările chimice, cataliză, magnetism, microelectronică, luminescență, etc. [1].

Deoarece există numeroși polimeri coordinativi raportați în literatură, se acceptă acum pe scară largă că procesul de auto-asamblare depinde de mai mulți de parametri experimentali, inclusiv tipul de liganzi organici, geometria ionilor metalici, dar și condițiile de reacție, cum ar fi: solventul, temperatura, stoechiometria sau pH-ul [2]. N-Heterociclurile conținând mai mulți atomi de azot, reprezintă o familie promițătoare de liganzi pentru sinteza acestor compuși. Deoarece liganzii heterociclici poliazotați au situsuri de coordinare multiple, este posibilă crearea cristalelor cu o varietate de pori și canale, care pot genera caracteristici fizico-chimice și/sau biologice interesante [3]. În acest context, derivații substituiți de 1,2,3-triazol reprezintă o clasă semnificativă de donori de azot utilizată frecvent în construcția polimerilor de coordinare, în principal datorită capacității coordinative excepționale și versatilității lor ridicate. Acești derivați heterociclici cu cinci membri, din care trei sunt atomi de azot, sunt în mod uzual sintetizați prin reacții de cicloadiție 3+2 dipolare ale azidelor la alchine terminale, reacții catalizate de cupru (I) (CuAAC), cunoscute în mod obișnuit sub numele de „reacții click”. Datorită condițiilor blânde de reacție, randamentului mare și regioselectivității, „reacțiile click” au fost exploatate pe scară largă pentru a dezvolta o multitudine de noi liganzi N-heterociclici pentru polimerii de coordinare [4].

Ca o continuare a cercetărilor noastre în domeniul N-heterociclurilor, în acest studiu este prezentată sinteza și caracterizarea a doi noi liganzi grefați cu unități 1,2,3-triazolice, precum și prepararea polimerilor lor de coordinare cu Cu(II) și Zn(II).

MATERIALE ȘI METODE

Toate substanțele chimice și solvenții au fost achiziționați din surse comerciale și utilizați fără purificare suplimentară. Punctele de topire au fost determinate cu ajutorul unui instrument electrotermic A. KrüssOptronic și sunt necorectate. Cromatografia în strat subțire a fost realizata utilizând plăci comerciale de silicagel 60 F254 (Merck Darmstadt, Germania), iar lumina UV (254 or 365 nm) a fost utilizată pentru vizualizarea acestora. Spectrele RMN au fost înregistrate cu ajutorul unor spectrometre Bruker Avance NEO 400 and 600 MHz. Un spectrofotometru Bruker Vertex 70 FT-IR a fost utilizat pentru a înregistra spectrele IR. Spectrele de masa au fost înregistrate pe un spectrometru de masă Bruker RapifleX MALDI-TOF/TOF echipat cu un laser Smartbeam 3D în modul de ionizare pozitiv. Măsurătorile de difracție de raze X pe monocristal au fost realizate pe un difractometru Rigaku Oxford-Diffraction XCALIBUR E CCD cu radiație MoKα. CCDC – 2265351- 2265355 conțin datele suplimentare de cristalografie pentru această contribuție. Aceste date pot fi obținute gratuit prin intermediul www.ccdc.cam.ac.uk

Procedură generală pentru sinteza liganzilor L1 si L2

Azida **2** (1 echiv., 0,2 g) a fost suspendată într-un amestec de terț-butanol/H_2O (1:1, v/v, 10 mL). Apoi, 1-hexina sau fenilacetilena (2,2 echiv., 0,12/0,15 g) și catalizatorul Cu(I) (5 %) ($[Cu(phen)(PPh_3)_2]NO_3$) au fost adăugate. Amestecul rezultat a fost agitat la 90 °C timp de 24 de ore. O soluție de amoniac 25 % în apă (10 mL) a fost adăugată și solidul format a fost apoi filtrat, uscat și purificat prin cristalizare din cloroform:etanol (1:1, v/v).

Procedură generală pentru sinteza complecșilor metalici ai ligandului L1

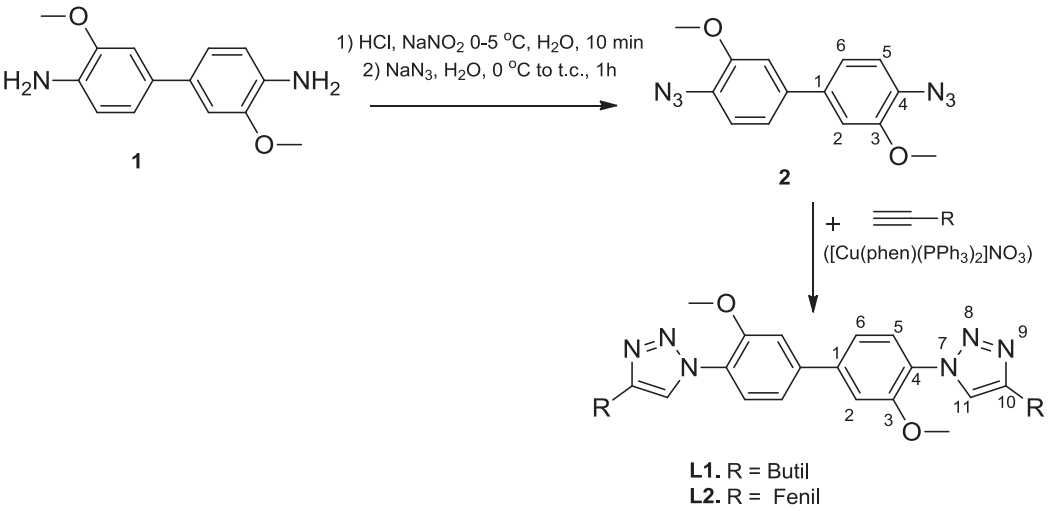
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ sau $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (4 echiv., 23,8/19,5 mg) și **L1** (1 echiv., 10 mg) au fost dizolvate în acetonitril (1 mL) la temperatura camerei. Soluția limpede a fost apoi lăsată în condiții statice timp de 1 zi la 80 °C. După răcire, produsul cristalin galben a fost colectat prin filtrare și spălat cu acetonitril. În final, cristalele au fost uscate la temperatura camerei.

Procedură generală pentru sinteza complecșilor metalici ai ligandului L2

$Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (4 echiv., 19,3 mg) și **L2** (1 echiv., 10 mg) au fost dizolvate în 1-butanol (1 mL) la temperatura camerei. Soluția limpede a fost apoi lăsată în condiții statice timp de 2 zile la 100 °C. După răcire, produsul cristalin galben a fost colectat prin filtrare și spălat cu 1-butanol. În final, cristalele au fost uscate la temperatura camerei.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Sinteza 1,1'-(3,3'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-4,4'-dil)-bis(4-butil-1H-1,2,3-triazol)-ului **L1**, și 1,1'-(3,3'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-4,4'-dil)-bis(4-fenil-1H-1,2,3-triazol)-ului denumit **L2**, a fost realizată printr-o sinteză în două etape, conform Schemei 1. Structura acestora a fost dedusa pe baza anlizei spectrelor IR, RMN si de masa (MS).



Schema 1. Schema de reacție pentru obținerea liganzilor **L1** si **L2**.

Potențialul celor doi noi derivați de 1,2,3-triazol de a acționa ca liganzi pentru obținerea de polimeri de coordinare a fost evaluat folosind nitrat de Cu(II) și Zn(II). S-a constatat că utilizarea unui raport ligand : metal de 1 : 4, acetonitril (pentru **L1**) și 1-butanol (în cazul **L2**) ca solvent, la o temperatură de 80-100 °C, a condus la formarea de compuși cristalini $[CuL1(NO_3)_2]_n$ și $[ZnL1(NO_3)_2]_n$, precum și [CuL2NO3]n. În toate cele trei cazuri, cristalele au fost adecvate pentru difracția de raze X pe monocristal. În cazul L2 și Zn(II), nu s-a reușit obținerea unui complex în aceste condiții.

Compoziția chimică și structura în stare solidă pentru ambii liganzi, precum și pentru cei trei complecși metalici sintetizați au fost demonstrate prin difracție de raze X pe monocristal. Rezultatele studiului de difracție cu raze X pentru liganzii **L1** și **L2** sunt prezentate în Figura 1.

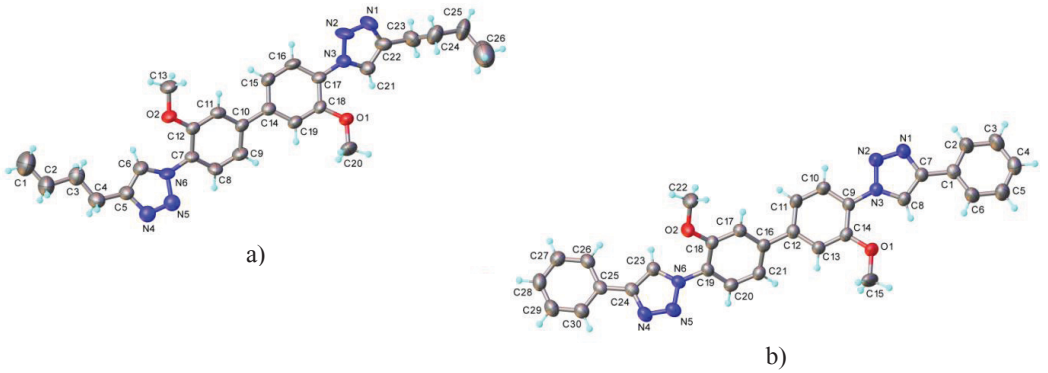
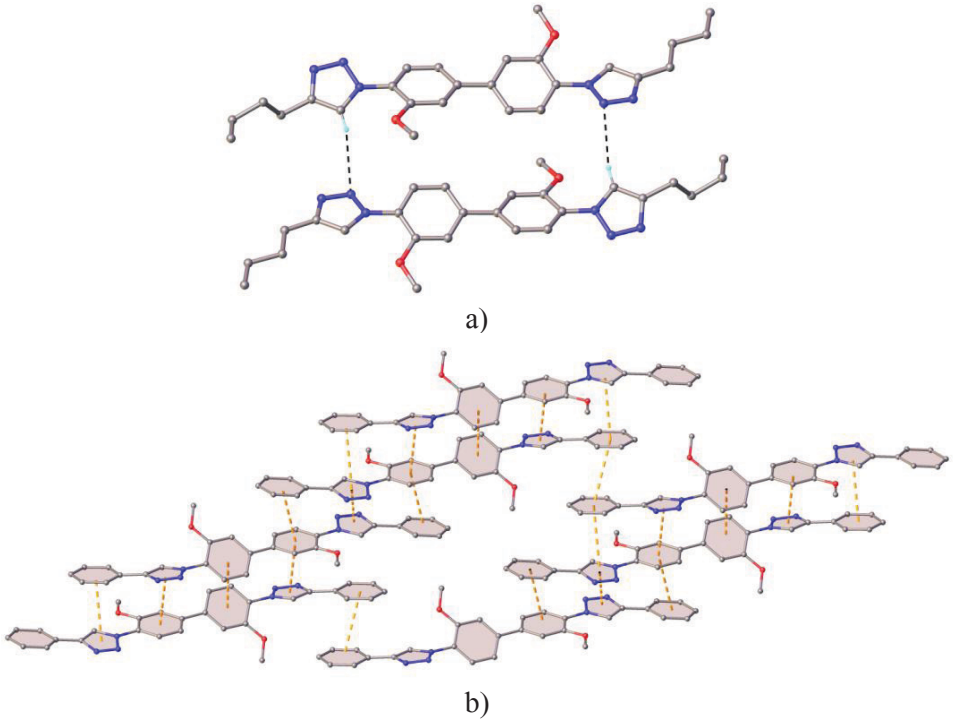


Figura 1. Structura de raze X a liganzilor **L1** (a) și **L2** (b). Elipsoizii de deplasare sunt desenați cu un nivel de probabilitate de 50 %.

În cristal, moleculele neutre ale ligandului **L1** interacționează prin legături de hidrogen intermoleculare CH---N pentru a forma asocieri centro-simetrice discrete, după cum este arătat în Figura 2a. Analiza ulterioară a structurii cristaline a ligandului **L2** a relevat prezența unor straturi supramoleculare bidimensionale paralele planurilor 101. Fiecare strat este format datorită interacțiunilor π-π care implică inelele aromatice de fenil și triazol ale moleculelor adiacente. O vedere a stratului supramolecular bidimensional în structura cristalină a ligandului **L2** este prezentată în Figura 2b.

Analiza suplimentară a structurii cristaline a relevat prezența unui polimer de coordinare în zigzag, format prin auto-asamblarea unităților asimetrice peste centrul de inversiune, care coincide cu poziția atomului de metal.



a)

b)

Figura 2. Arhitecturi supramoleculare în structura cristalină a liganzilor **L1** și **L2**. a) Legături de hidrogen între două molecule **L1** legate centro-simetric. Parametrii legăturii de hidrogen: C21-H···N5 [C21-H 0,93 Å, H···N5 2,43 Å, C21···N5(2 - x, 1 - y, -z) 3,26(1) Å, ∠C21HN5 148,0°]. b) Vedere parțială a stratului supramolecular bidimensional în structura cristalină a ligandului **L2**. Distanțele centroid - centroid variază în intervalul 3,930 - 4,032 Å. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

O imagine a polimerului de coordinare unidimensional este prezentată în Figura 3. În cristal, se observă interacțiuni prin legături de hidrogen slabe C-H···O, unde atomii de oxigen nitrat acționează ca acceptori de protoni, conducând la formarea unei arhitecturi supramoleculare complexe și destul de dense în 3D.

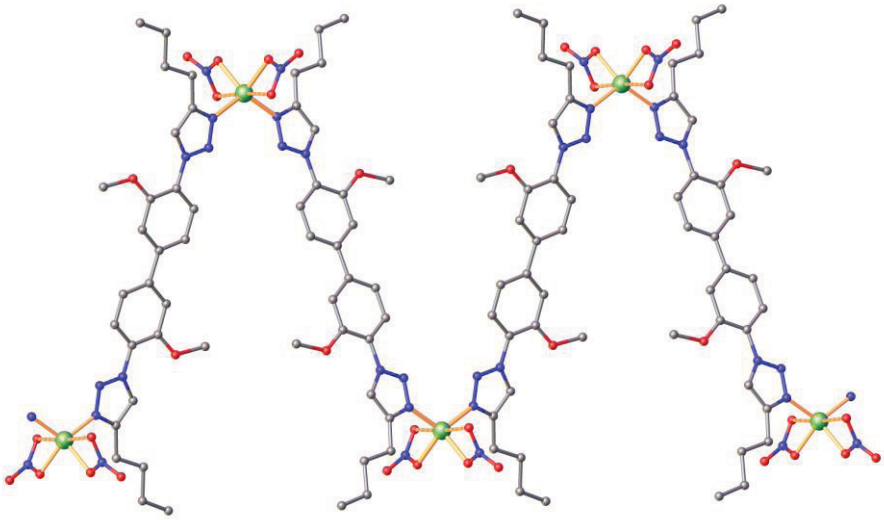


Figura 3. Vederea parțială a polimerului de coordinare 1D $[CuL1(NO_3)_2]_n$. Atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate.

Rezultatele studiului de difracție de raze X pentru $[CuL2NO_3]_n$ sunt prezentate în Figura 4. Partea asimetrică constă dintr-un singur atom de cupru, două jumătăți independente ale ligandului L2 și un anion NO^{3-}. Compoziția, precum și echilibrul de sarcină, sunt în mod clar consistente cu raportul 1/1 Cu/NO^{3-}, indicând starea de oxidare Cu^{+}. Cuprul adoptă o coordinare trigonală planară distorsionată tipică pentru Cu(I), asigurată de doi atomi de azot din inelele triazolice și un atom de oxigen din anionul nitrat, cu distanțele de legătură Cu1-N1 1.906(4) Å, Cu1-N4 1.931(3) Å și Cu1-O3 2.140(5) Å. Atomul de cupru este deplasat cu 0.081(2) Å față de planul N1N4O3, indicând o coplanaritate puternică cu atomii donatori. Analiza ulterioară a structurii indică faptul că acest compus reprezintă de asemenea un polimer de coordinare liniar $[CuL2NO_3]_n$, format prin autoasamblarea unităților asimetrice peste centrele de inversiune situate la mijlocul legăturilor C4-C4' (1 – x, 2 – y, - z) și C19-C19' (1 – x, 1 – y, 3 – z), așa cum este arătat în Figura 5.

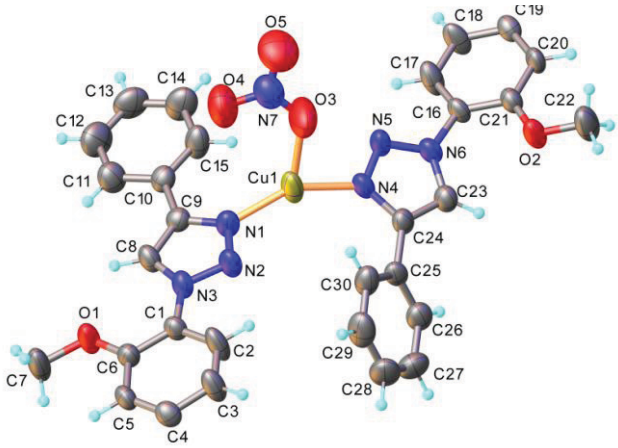


Figura 4. Partea asimetrică în structura cristalină a complexului $[CuL2NO_3]_n$, Elipsoizii de deplasare sunt desenați cu un nivel de probabilitate de 50 %.

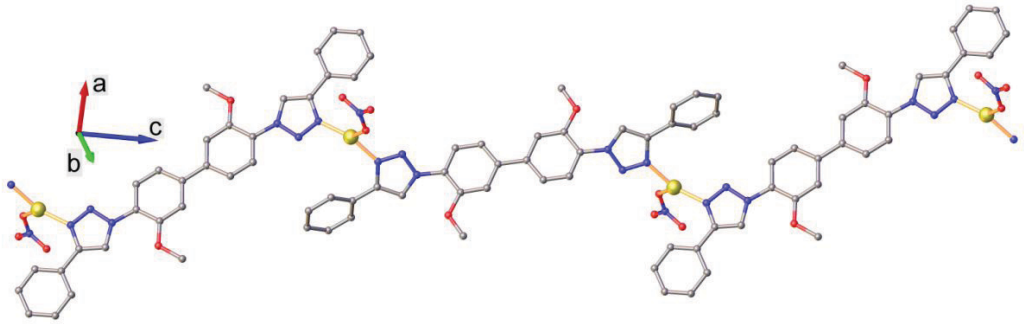


Figura 5. Structura polimerului de coordinare 1D $[CuL2NO_3]_n$. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

Motivul cristalin este caracterizat de ambalarea paralelă a straturilor supramoleculare bidimensionale consolidate prin interacțiuni π-π care implică inelele de fenil și triazol ale lanțurilor de coordinare adiacente, evidențiate prin distanțe centroid-centroid de 3,7857(5) Å și 3,8005(4) Å. O vedere parțială a arhitecturii supramoleculare bidimensionale este prezentată în Figura 6.

Indiferent de natura centrului metalic și compoziția ligandului, arhitectura cristalina a $[CuL2NO_3]_n$ seamănă foarte bine cu cea observată pentru compușii $[CuL1(NO_3)_2]_n$ și $[ZnL1(NO_3)_2]_n$.

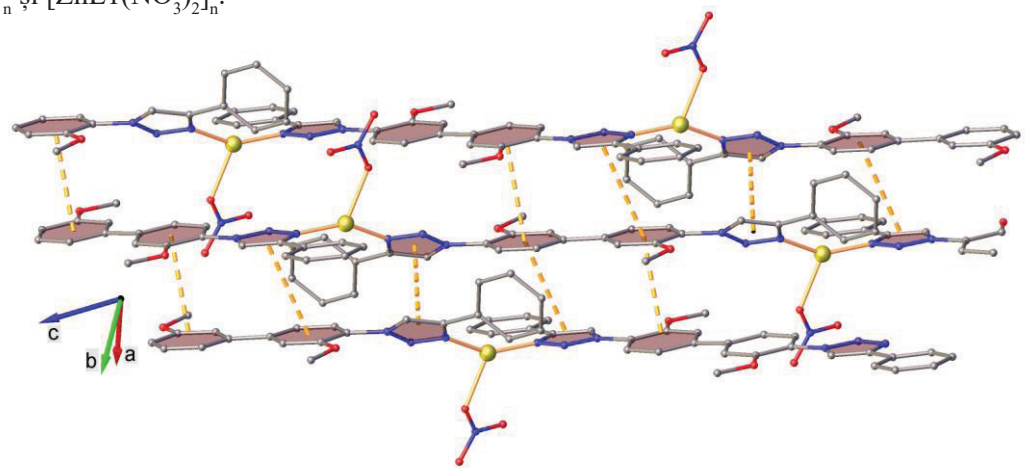


Figura 6. Structura stratului supramolecular bidimensional în structura cristalină a complexului $[CuL2NO_3]_n$. Atomii de hidrogen sunt omiși pentru claritate.

Motivul principal al structurii cristaline este, de asemenea, caracterizat ca o rețea supramoleculară tridimensională, rezultată în mod fundamental dintr-o ambalare paralelă densă a straturilor bidimensionale ghidate de legături de hidrogen C-H···O slabe, în care atomii de oxigen nitrat acționează ca acceptori.

CONCLUZII

În acest studiu, au fost sintetizați și caracterizați liganzii bis-1,2,3-triazolici **L1** și **L2**, precum și polimerii de coordinare ai acestora cu Cu(II) și Zn(II). În cazul ligandului **L2**, a fost obținut neașteptat un polimer de coordinare cu Cu(I) pornind de la Cu(II). Structura cristalină a acestui complex a indicat un atom de cupru, două jumătăți independente ale ligandului **L2** și un anion NO^{3-}. Compoziția, precum și echilibrul de sarcină au fost consistente cu raportul 1/1 Cu/NO^{3-}, indicând starea de oxidare Cu^{+}. Liganzii și complecșii metalici au fost caracterizați prin difracție de raze X, spectroscopie RMN, FTIR și spectrometrie de masă. Ligandul **L1** duce la formarea unui polimer în zig-zag atât cu cuprul, cât și cu zincul, în timp ce ligandul **L2** conduce la formarea unui polimer liniar de Cu(I).

REFERINȚE

1. WU, C. et al. Un sistem metaloorganic poros homochiral pentru cataliză asimetrică heterogenă enantioselectivă. În *J. Am. Chem. Soc.* 2005. nr. 127, p. 8940–8941. doi:10.1021/ja052431t.
2. YANG, Y. et al. O serie de polimeri de coordinare construiți cu ajutorul ligandului bifuncțional semi-rigid acid 5-((1*H*-1,2,4-triazol-1-il)metoxi)izoftalic: sinteza, structura și rolul solventului. În *CrystEngComm*. 2014. nr. 16, p. 1136–1148. doi:10.1039/c3ce42048e.
3. DYUKOVA, I.I. et al. Compuși de coordinare ai halogenurilor de cobalt(II), nichel(II) și cupru(II) cu 2-metil-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]benzimidazol. În *Russ. J. Coord. Chem. Khimiya.* 2018. nr. 44, p. 755–764. doi:10.1134/S107032841812014X.
4. AROMI, G. et al. Triazoli si tetrazoli: Liganzi principali pentru generarea de materiale de coordinare remarcabile. În *Coord. Chem. Rev.* 2011. nr. 255, p. 485–546. doi:10.1016/j.ccr.2010.10.038.