SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA COMPUȘILOR COMPLECȘI AI Co(II) ȘI Mn(II) CU LIGAND N,N-HETEROCICLIC

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COORDINATION COMPOUNDS OF Co(II) AND Mn(II) WITH N,N-HETEROCYCLIC LIGAND

CZU: 544.142.3:547.29 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.77**

Lidia CUBA,
ORCID: 0009-0003-3540-2712
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
Ion BULHAC,
ORCID: 0000-0002-2437-2875
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
Polina BOUROȘ,
ORCID: 0000-0002-3418-531X
Institutul de Fizică Aplicată, Univesitarea de Stat din Moldova

Summary. *Some coordination compounds of cobalt(II) and manganese(II) and N,N-heterocyclic ligand phthalazine are described. Complexes were obtained by the interaction of o-phthalaldehyde (DF), isoniazid (INh) and $Co(NCS)_2 \cdot 3H_2O$ or $Mn(CCl_3COO)_2$ (1:2:1), are studied by elemental analysis and IR spectroscopy. The molecular structure of Mn(II) complex has been determined by single crystal X-ray diffracton analysis.*

Keywords: *o-phthalic acid dialdehyde, phthalazine, isoniazid, X-rays, IR spectra.*
Cuvinte-cheie*: dialdehida acidului o-ftalic, ftalazină, izoniazidă, raze X, spectre IR.*

INTRODUCERE

Din literatura de specialitate este cunoscut faptul că dialdehida acidului o-ftalic (**DF**) este folosită la determinarea aminelor primare, aminoacizilor, peptidelor în cantități picomolare, azotului în urină ș.a. [1]. În sinteza organică DF este folosită pentru obținerea diferitor substanțe heterociclice cu proprietăți farmacologice [2]. Ftalazina (**Phtz**) și alţi izomeri ai acesteia (chinoxalina, cinolina) se regăsește ca fragment structural în componența alcaloizilor naturali și a diferitor medicamente antimalarice și antitumorale [3]. În compușii coordinativi Phtz coordinează atât ca ligand monodentat N-donor, cât și exo-bidentat N,N-donor [4, 5], ce duce la crearea unor arhitecturi structurale variate.

MATERIALE ȘI METODE

Toți reagenții și solvenții au fost procurați din surse comerciale și au fost utilizați fără purificare suplimentară. Solvenții și reagenții au avut calificarea ,,pură”. Metoda de realizare a sintezei acestor compuși este refluxarea.

*Sinteza complexului [Co($C_8H_6N_2$)$_2$(NCS)$_2$]·H_2O (**1**)*

Compusul coordinativ **1** a fost obținut la interacțiunea Co(NCS)$_2$·3H_2O cu DF și INh în acetonitril în raport molar de 1:1:2. Precipitatul obținut a fost izolat, spălat cu acetonitril, eter dietilic și uscat la aer până la masă constantă. Rezultatele analizei elementale în %, [Co($C_8H_6N_2$)$_2$(NCS)$_2$]·H_2O calculat/găsit: Co - 12,99/14,80; H – 3,11/2,79; N – 18,54/16,93; S – 14,14/13,62.

*Sinteza complexului [Mn($C_8H_7N_2$)$_2$(NCS)$_4$]·3H_2O (**2**)*

Compusul coordinativ **2** a fost obținut la interacțiunea soluțiilor metanolice de Mn(CCl_3COO)$_2$ cu DF, INh și NH_4NCS în raport molar de 1:1:2:1. Din soluția de culoare galben după evaporarea lentă a solventului la temperatura camerei s-a format precipitat galben cristalin. Pentru monocristalele obținute a fost determinată structura moleculară şi cristalină cu metoda difracției razelor X.

Studiul cu raze X.

Experimentul pentru **2** a fost efectuat la difractometru Xcalibur E la temperatura camerei. Determinarea și precizarea coordonatelor atomilor din structură și stabilirea parametrilor geometrici pentru componentele cristalului au fost efectuate în cadrul complexelor de program SHELXS97 și SHELXL2014 [6, 7].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În lucrarea [8] a fost descris complexul [CoL(L-H)(NCS)$_2$]·5H_2O sintetizat la interacţiunea Co(NCS)$_2$·3H_2O și L ($C_{20}H_{16}N_6O_2$). Scopul investigației prezentate este sinteza și studiul compușilor obținuți prin metoda templată la interacţiunea directă a Co(NCS)$_2$·3H_2O/ Mn(CCl_3COO)$_2$ și NH_4NCS cu DF și INh și poate fi considerată un aport în dezvoltarea acestei teme. Ca rezultat au fost obținuți doi compuși coordinativi cu formulele [Co($C_8H_6N_2$)$_2$ (NCS)$_2$]·H_2O (**1**) și [Mn($C_8H_7N_2$)$_2$(NCS)$_4$]·3H_2O (**2**). Pentru substanțele **1** și **2** au fost înregistrate spectre IR (ATR 4000-650 cm^{-1} și în suspensie de ulei de vazelină 4000-400 cm^{-1}) [9]. În spectrul IR al compusului **1** sunt prezente benzile de absorbție ν(OH) ale moleculelor de apă la 3400 cm^{-1} (s), ν(C-H) aromatice 3062 cm^{-1} (m), ν(NCS) 2061 cm^{-1}(f.i.), ν(C_{ar}=C_{ar}) 1599 cm^{-1} (m) şi ν(N=N) 1464 cm^{-1} (m) (Fig. 1) (s-slabă, m-medie, f.i.-foarte intensivă).

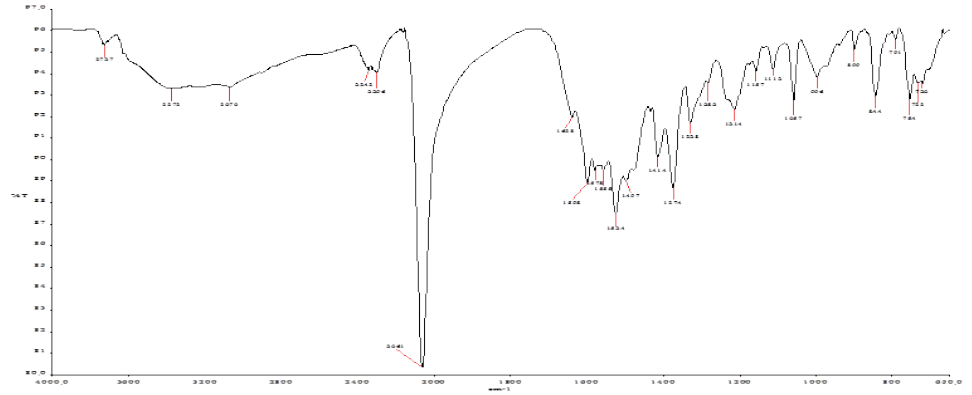


Fig. 1. Spectrul IR al compusului coordinativ **1** (ATR)

În spectrul IR al compusului **2** sunt prezente benzile de absorbție ν(OH) în moleculele de apă 3407 cm^{-1} (m), ν(C-H) aromatice 3049 cm^{-1} (m), ν(NCS) 2061 cm^{-1} (f.i.), ν(C_{ar}=C_{ar}) 1618 (m) și 1488 cm^{-1} (u) și ν(N=N) 1433 cm^{-1} (i) (u-umăr, i-intensivă) (Fig. 2).

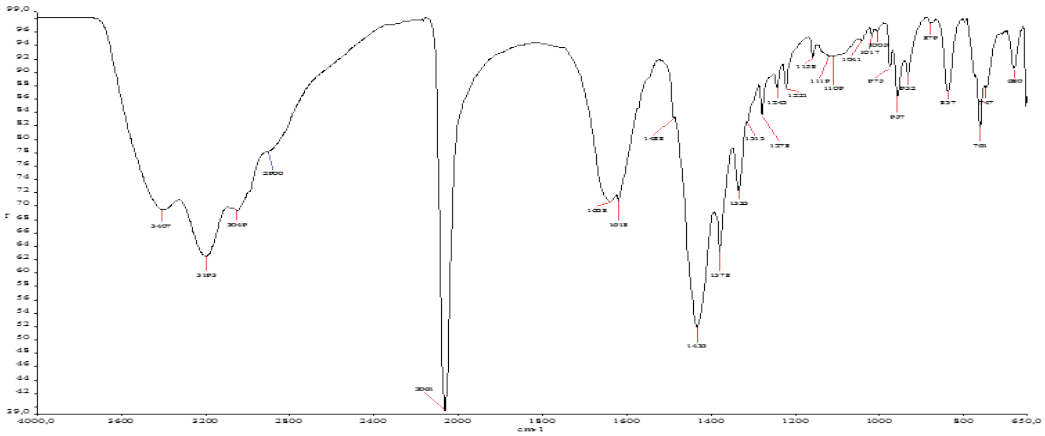


Fig. 2. Spectrul IR al compusului coordinativ **2** (ATR)

Studiul cu raze X a stabilit că compusul complex **2** cristalizează în grupul spațial *I2/c*, parametrii celulei elementare fiind: a = 13.7282 Å, b = 14.4851 Å, c = 15.5729 Å, β = 114.089°, V = 2827.05 $Å^3$, Z = 8. Structura moleculară a evidențiat formarea unui complex molecular mononuclear centrosimetric cu nodul coordinativ MnN_6. În acest compus ligandul organic este antrenat ca ligand protonat $Hphtz^+$, care coordinează N-monodentat. Completează poliedrul de coordinare al metalului anionii NCS^- coordinați cu atomul de azot. În cristal au fost depistate și molecule de apă de cristalizare, care unesc complecșii prin legături de hidrogen.

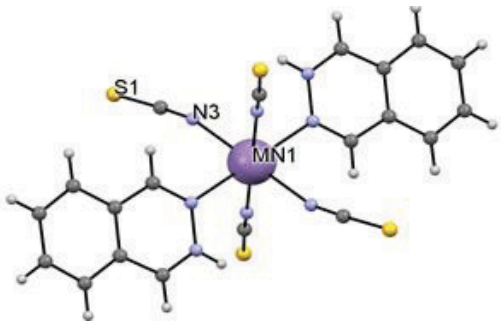


Fig. 3. Structura moleculară a compusului **2**

CONCLUZII

- Utilizând metoda templată pe matricea ionilor de metal Co(II)/Mn(II) au fost sintetizați doi compuși coordinativi noi ai acestora cu ftalazina, ultima fiind

obținută ca produs rezultat la condensarea dialdehidei acidului o-ftalic (DF) cu hidrazida acidului izonicotinic (INh).

- Structura poliedrelor Co/Mn în compușii coordinativi obținuți este octaedrică, în care anionii NCS^- coordinează la ionul de metal (Co(II)/Mn(II)) prin intermediul atomilor de azot.
- În structura compusului coordinativ **2** - $[Mn(C_8H_7N_2)_2(NCS)_4]\cdot 3H_2O$ patru ioni NCS^- coordinează în planul ecuatorial al octaedrului, iar două molecule de ligand organic coordinează monodentat prin intermediul unuia dintre cei doi atomi de azot, ceilalți doi atomi de azot fiind protonate, neutralizează două sarcini negative ale anionilor NCS^-.

REFERINȚE

1. BENSON J., HARE P. *o*-Phthalaldehyde: Fluorogenic Detection of Primary Amines in the Picomole Range. Comparison with Fluorescamine and Ninhydrin. În*: Proc. Nat. Acad. Sci.* USA. 1975. Vol.72, nr.2, p.619-622. DOI:10.1073/pnas.72.2.619.
2. OH J., SHIN H. Determination of ortho-phtalaldehyde in water by high performance liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry after hydrazine derivatization. În: *Journal of Chromatography A*. 2012. p.99-103. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.05.065.
3. SANGSHETTI J., PATHAN S., PATIL R., ANSARI S., CHHAJED S., AROTE C., SHINDE D. Synthesis and Biological Activity of Structurally Diverse Phthalazine derivatives: A Systematic Review. În: *Bioorganic and Medicinal Chemistry*. 2019. DOI: 10.1016/j.bmc.2019.07.050.
4. KOVALEV V., GORBUNOVA Yu., KOZYUKHIN S., KOKUNOV YU. Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Properties of a New Modification of the Zinc(II) Dichloride Complex with Phthalazine. În: *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2016. Vol. 61, nr. 5, p. 583-587. DOI: 10.1134/S0036023616050120.
5. GLISIC B., SENEROVIC L., COMBA P., WADEPOHL H. Silver(I) complexes with phthalazine and duinazoline as effective agents against pathogenic Pseudomonas aeruginosa strains. În: *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2015. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2015.11.026.
6. SHELDRICK, G.M. A short history of SHELX. În: *Acta Crystallographica*. 2008. A64 (1), p.112-122. ISSN 1600-5724. DOI: 10.1107/S0108767307043930.
7. SHELDRICK, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. În: *Acta Crystallographica*, 2015, C71 (1), p.3-8. ISSN 0108-2701. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
8. CUBA L. Sinteza și caracterizarea unui compus coordinativ al cobaltului(+3) cu ligand în baza izoniazidei. În: *Research-Innovation-Innovative Entreprene-*

urship: International Congress: materialele congr. șt. intern., 13-14 oct. 2023. Chișinău: CIAI, 2023, p.254-258. ISNB 978-9975-46-832-9. DOI: 10.46727/c.13-14-10-2023.

9. НАКАНИСИ К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Москва, 1965, 216 с.

NOTĂ. Rezultatele obținute au fost realizate în cadrul Subprogramului 010602 „*Sinteza și studiul materialelor noi în baza combinațiilor complexe cu liganzi polifuncționali și cu proprietăți utile în medicină, biologie și tehnică*” și **011202** „*Proiectarea și fabricarea de materiale inteligente cu proprietăți avansate magnetice, de adsorbție, luminiscente și biologic active*”, finansate de MEC al RM.