

SINTEZA ȘI STRUCTURA COMPUȘILOR DE VANADIU CU BAZE SCHIFF PENTADENTATE

Alexandra MÎRZAC, Polina BOUROȘ,
Ion BULHAC**, Valentina NICORICI
*Institutul de Fizică Aplicată al AȘM
**Institutul de Chimie al AȘM*

Prin refluxarea soluției ce conține VOSO_4 , 2,6-diacetilpiridină și hidrazida acidului nicotinic în raport molar 1:1:2, respectiv au fost sintetizați doi compuși noi ai vanadiului cu liganzi polidentatiți baze Schiff. Studiul cu raze X a stabilit că acești compuși diferă atât prin valența ionului de vanadiu, cât și prin nuclearitatea lor, având formulele generale $[\text{V}^{\text{IV}}(=\text{O})(\text{H}_2\text{L})(\text{SO}_4)] \cdot 4.75\text{H}_2\text{O}$ (I) și $[\text{V}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})_2](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), unde H_2L este 2,6-diacetilpiridină-bis(izonicotinoilhidrazonă).

Compusul mononuclear **I** cristalizează în grupa spațială monoclinică $P2_1/n$, a 10.7647(4), b 9.9740(5), c 25.4131(9) Å, β 91.485(3)°, V 2727.6(2) Å³, Z 4, $D(\text{calc})$ 1.583 g/cm³, $\text{C}_{21}\text{H}_{28.50}\text{N}_7\text{O}_{11.75}\text{S}_1\text{V}_1$, R 0.0708, iar compusul binuclear **II** cristalizează în grupa spațială monoclinică $C2/c$, a 17.1607(16), b 28.3964(13), c 14.1062(13) Å, β 127.368(15)°, V 5463.1(8) Å³, Z 4, $\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{N}_{18}\text{O}_{17}\text{V}_2$, R 0.0791. Structura compusului **I** este moleculară, având poliedrul de coordinare al V(IV) în formă de bipiramidă pentagonală distorsionată. La fiecare ion metalic coordinează un ligand neutru H_2L prin 3 atomi de azot și 2 atomi de oxigen, situat în planul ecuatorial al poliedrului de coordinare al metalului și 2 atomi de O, situați în pozițiile axiale, aparținând grupării =O și anionului SO_4^{2-} (Fig.1). Distanțele interatomice din poliedrul de coordinare sunt : V–N(3) 2.125(4), V–N(4) 2.129(4), V–N(5) 2.122(4), V–O(1) 1.971(3) și V–O(2) 2.295(2) Å, V–O(3) 2.094(3) și V–O(7) 2.594(3) Å. Astfel, în urma coordinării, ligandului organic la V(IV) în compusul **I** se formează 4 cicri metalice conjugate. Structura compusului **II** este de tip ionic și este formată din cationul complex $[\text{V}_2(\text{H}_2\text{L})_2]^{4+}$, anionii NO_3^- și molecula de cristalizare H_2O în raport 1:4:1. Structura cationului complex binuclear centrosimetric capătă forma unui helix dublu în care doi liganzi organici neutri H_2L coordinați la doi ioni de V(II) sunt poziționați de-a lungul axei V(1)–V(1)* (* $-x+1, y, -z+3/2$) (Fig.2). Poliedrul de coordinare al fiecărui ion de V(II) este în formă de piramidă tetragonală având în planul bazal setul de atomi donori N_3O (O(1), N(3), N(4) și N(5)*, iar vârful piramidei fiind ocupat de atomul O(2)*. Distanțele V(1)–O(1), V(1)–N(3), V(1)–N(4), V(1)–N(5)* și V(1)–O(2)* sunt egale cu 1.983(5), 1.920(6), 2.140(6), 1.982(7) și 2.143(5) Å, respectiv. Distanța $\text{V} \cdots \text{V}^*$ 3.261 Å din cationul binuclear este determinată de atomul N_{py} (N(4)) al ligandului organic H_2L , antrenat la coordinare. În așa mod, ligandul H_2L obținut prin

condensarea a 2,6-adiacetilpiridinei și hidrazidei acidului nicotinic în **II** coordinează tot ca ligand neutru pentadentat, însă, spre deosebire de **I**, coordinat în mod chelatic, prin setul de atomi donori N₂O la un atom de V(II) al cationului complex, formând două cicluri metalice, iar prin NO la celălalt atom de V(II), formând un ciclu metalic.

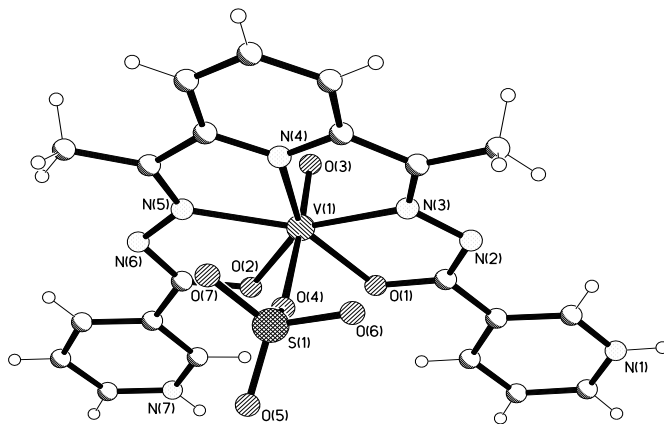


Fig.1. Structura moleculară a compusului I

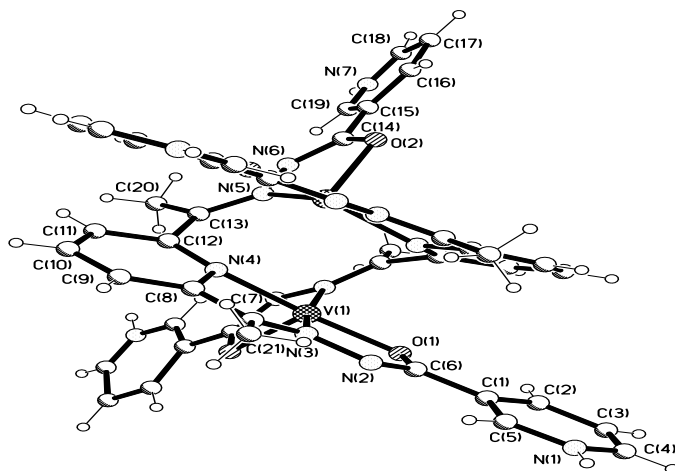


Fig.2. Structura cationului complex binuclear al compusului II