

**SINTEZA ȘI STUDIUL LIGANZILOR ȘI COMPUSULUI COORDINATIV AL  
OXOVANADIULUI(IV) ÎN BAZA HIDRAZIDEI  
ACIDULUI IZONICOTINIC ȘI S-METILTIOSEMICARBAZIDEI**

**Mihaela ROTARU<sup>1</sup>**, masterand

**Maria COCU<sup>2</sup>**, conf. cercetător, dr.

<sup>1</sup>Universitatea de Stat din Tiraspol (cu sediul la Chișinău)

<sup>2</sup>Institutul de Chimie al AȘM

**Rezumat.** Au fost sintetizați doi liganzi: izonicotinoilhidrazona 1-fenil-1,3-butandionei (L<sup>1</sup>) și S-metiltiosemicarbazona *o*-vanilinei (L<sup>2</sup>) și un compus coordinativ al oxovanadiului IV [VOL<sup>1</sup>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] și investigați cu spectroscopia RMN <sup>1</sup>H și <sup>13</sup>C RMN, spectrometria de masă EI și difracția cu raze X.

**Cuvinte-cheie:** Baze Schiff, compuși coordinativi ai vanadilului, S-metiltiosemicarbazida, hidrazida acidului izonicotinic.

**SYNTHESIS AND STUDY OF LIGANDS AND OXOVANADIUM(IV)  
COORDINATION COMPOUND BASED ON ISONICOTINIC ACID  
HYDRAZIDE AND S-METHYLTHIOSEMICARBAZIDE**

**Abstract.** Two ligands: 1-phenyl-1,3-butanedione isonicotinoyl hydrazone (L<sup>1</sup>) and *o*-vanilline S-methylthiosemicarbazone (L<sup>2</sup>) and one coordination complex of oxovanadium(IV) [VOL<sup>1</sup>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] were synthesized and characterized by IR, <sup>1</sup>H NMR, and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy, EI mass spectrometry and X-ray diffraction.

**Key words:** Schiff bases, vanadyl coordination compounds, S-methylthiosemicarbazide, isonicotinic acid hydrazide.

## **Introducere**

Chimia coordinativă este o ramură comparativ nouă și se caracterizează la etapa contemporană prin tendința de a elabora metode originale de sinteză a compușilor coordinativi ai metalelor cu liganzi organici polifuncționali polidentati, ce posedă proprietăți netradiționale de valoare și de a folosi pe larg metode fizico-chimice de studiu, ce permit elucidarea structurii geometrice și electronice a compușilor respectivi și a parametrilor mai valoroși ai lor.

În ultimii ani s-au înregistrat realizări importante în domeniul sintezei și studiului liganzilor polidentati și al compușilor coordinativi ai metalelor 3*d* în baza acestora. Interesul față de acești compuși este sporit, grație proprietăților ce le posedă: stabilitate chimică înaltă, solubilitate în solvenți organici, termostabilitate sporită, coloranți ș.a.

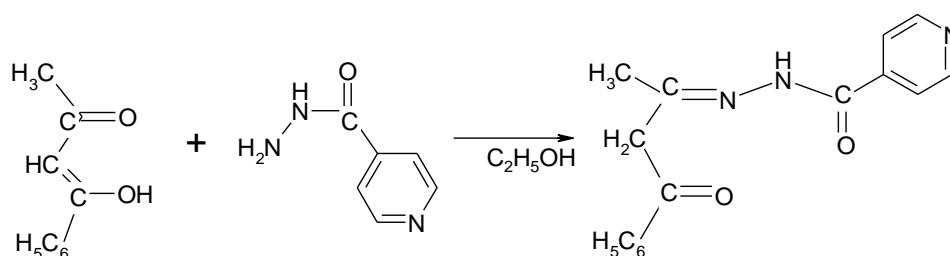
Sunt cunoscuți un șir de complecși ai metalelor 3*d* cu liganzi tetradentați chelatanți și macrociclici, asamblați prin condensarea S-alchilizoțiosemicarbazidelor sau hidrazidelor acizilor (izo)nicotinici cu aldehida salicilică, acetilacetona, derivații lor și ai altor compuși carbonilici bifuncționali înrudiți cu aceștia [1]. Complecșii respectivi posedă diverse proprietăți netriviiale, precum ar fi stabilitatea termică înaltă, solubilitatea în solvenți organici inerti, sublimarea în vid, proprietățile originale catalitice, biologice și optice. Aceste proprietăți se reflectă firesc și în aspect practic pot servi ca modele de studiu, în scopul stabilirii structurii și al rolului centrelor active ale unor metalproteine în

procesele biologice: modele pentru metalproteine [2], pentru transportori naturali de oxigen, coloranți ai maselor plastice [3], în biotehnologie [4] etc.

În contextul celor expuse mai sus este evidentă necesitatea continuării cercetărilor în acest domeniu, apelând la asamblarea sistemelor noi în baza S-alchilizotiosemicarbazidelor și hidrazidei acidului izonicotinic cu compușii carbonilici bifuncționali, studierii proprietăților complexilor respectivi, precum și elucidării noilor legități, ce pot fi stabilite în urma studierii acestor procese.

## Rezultate și discuții

La interacțiunea hidrazidei acidului izonicotinic cu 1-fenil-1,3-butandiona (benzoilacetona) în mediul de alcool etilic se formează la încălzire izonicotinoilhidrazona benzoilacetonei (L<sup>1</sup>) – un compus cu următoarea compoziție (Schema 1):



Schema 1. Schema de obținere a ligandului L<sup>1</sup>

Produsul sintetizat a fost studiat detaliat, fiind folosite mai multe metode fizico-chimice de cercetare: analiza elementală (C, H, N), spectroscopia IR, <sup>1</sup>H și <sup>13</sup>C RMN și analiza cu raze X.

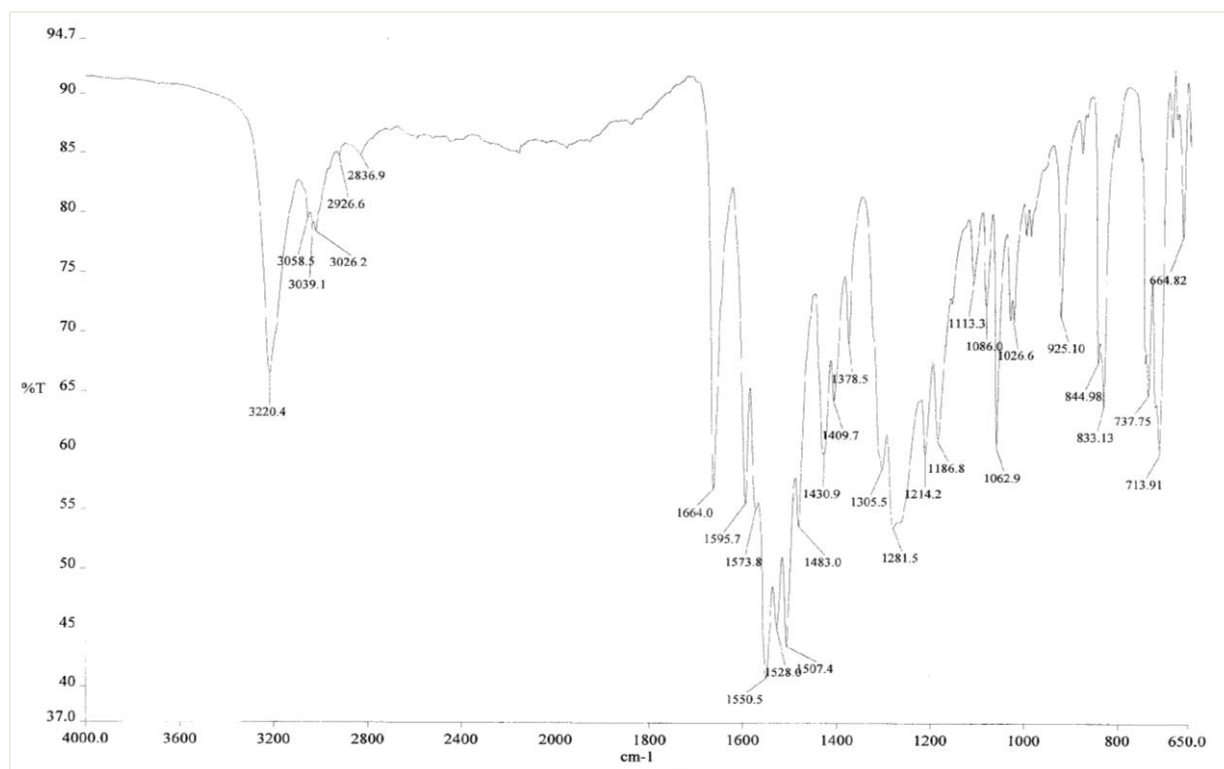


Figura 1. Spectrul IR al L<sup>1</sup>

În spectrul IR al ligandului L<sup>1</sup> lipsesc benzile de absorbție în regiunea 3150-3400 cm<sup>-1</sup>, care indică lipsa grupei NH<sub>2</sub> hidrazidice, fapt ce demonstrează că a avut loc condensarea acestei grupe cu grupa carbonil a fragmentului benzoilacetonei cu formarea bazei Schiff (Figura 1).

În spectrul <sup>1</sup>H RMN au fost înregistrate opt grupe de linii, care au fost atribuite protonilor unei grupe CH<sub>3</sub> δ = 2,10 (s) ppm); o grupă CH<sub>2</sub> (δ = 3,01–3,37 (d) ppm), o grupă NH (δ = 5,32 (s) ppm); patru semnale ale atomilor de hidrogen, care aparțin ciclului piridinic (δ = 7,58–8,76 ppm) și cinci semnale ale atomilor de hidrogen ai grupei fenil (δ = 7,58–7,49 ppm). Datele spectrelor <sup>13</sup>C RMN indică prezența a 16 atomi de carbon (Figura 2).



Figura 2. Spectrul <sup>1</sup>H RMN al L<sup>1</sup>

Structura compusului L<sup>1</sup> a fost stabilită prin metoda difracției cu raze X, prin intermediul căreia s-a demonstrat că condensarea benzoilacetonei cu hidrazida acidului izonicotinic (în raport molar 1:1) are loc tradițional cu formarea ligandului L<sup>1</sup>. Distanța dintre atomii ligandului este: C(9A) – N(1A) = 1,3685 (5); N(1A) – N(2A) = 1,402 (6); C(7A) – O(01A) = 1,268 (5) și N(2A) – C(11A) = 1,348 (5), (A<sup>0</sup>) (figura 3) [5].

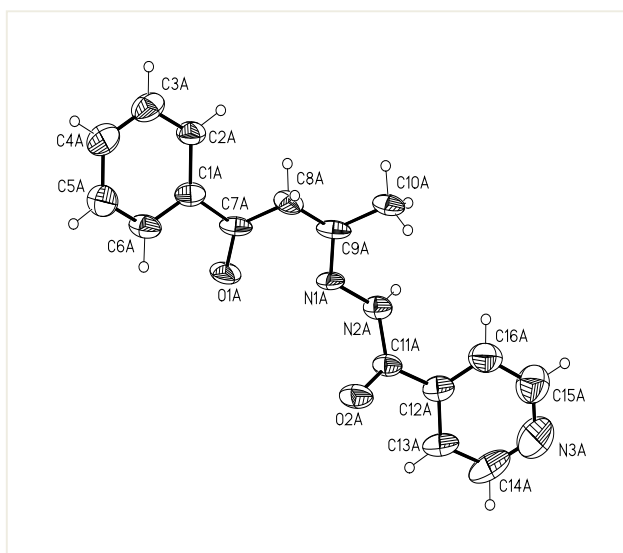
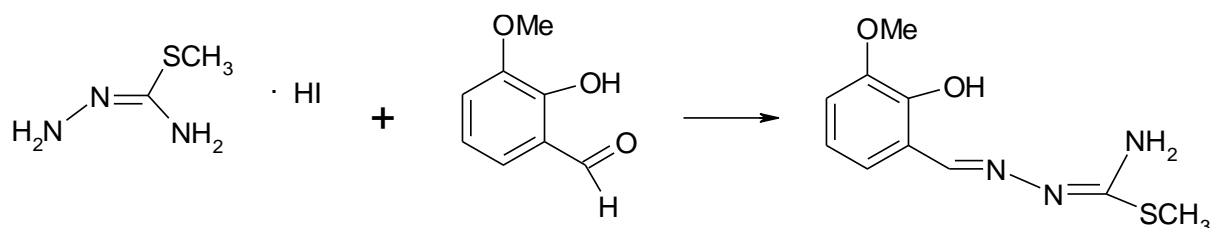


Figura 3. Structura L<sup>1</sup>

Cu scopul lărgirii gamei liganzilor organici a fost elaborată o metodă de sinteză a S-metilzoltiosemicarbazonei *o*-vanilinei (L<sup>2</sup>) obținută prin condensarea S-metilzoltiosemicarbazidei cu *o*-vanilina (raport molar 1:1) în metanol. Compusul este solubil în cloroform, dimetilformamidă, puțin solubil în etanol și metanol, insolubil în apă. Compusul a fost investigat utilizând spectroscopia IR și difracția cu raze X (Schema 2).



Schema 2. Schema de obținere a ligandului L<sup>2</sup>

În spectrul IR al agentului de coordinare prezentat se observă intensificarea benzii de la 1648 cm<sup>-1</sup> atribuită  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , fapt cauzat probabil de condensarea *o*-vanilinei și tiosemicarbazidei metilate cu formarea bazei Schiff respective. Benzile caracteristice pentru componentele carbonilică și aminică se manifestă și în produsul condensării. Astfel, benzile la 3398 și 3311 cm<sup>-1</sup> corespund  $\nu_{\text{as}}$  și respectiv  $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ , iar banda 1602 cm<sup>-1</sup> –  $\delta(\text{NH}_2)$ . Banda lată de intensitate medie la 3113 cm<sup>-1</sup> se atribuie oscilațiilor  $\nu(\text{OH})$  a grupei asociate. Grupele CH<sub>3</sub> se caracterizează prin benzile de absorbție din regiunea 3000-2800 cm<sup>-1</sup>  $\nu(\text{CH}_3)$  și 1460 și 1380 cm<sup>-1</sup> –  $\delta_{\text{as}}$  și respectiv  $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ . Dovada pentru componenta carbonilică (*o*-vanilina) sunt benzile de la 1239 cm<sup>-1</sup>, cea mai intensivă din spectru, atribuită  $\nu(\text{C}=\text{O}-\text{CH}_3)$ , precum și banda de intensitate medie de la 776 cm<sup>-1</sup>, atribuită prezenței a trei atomi de hidrogen alăturați în inelul benzenic, care demonstrează tipul substituției (1,2,3-) în acesta (Figura 4).

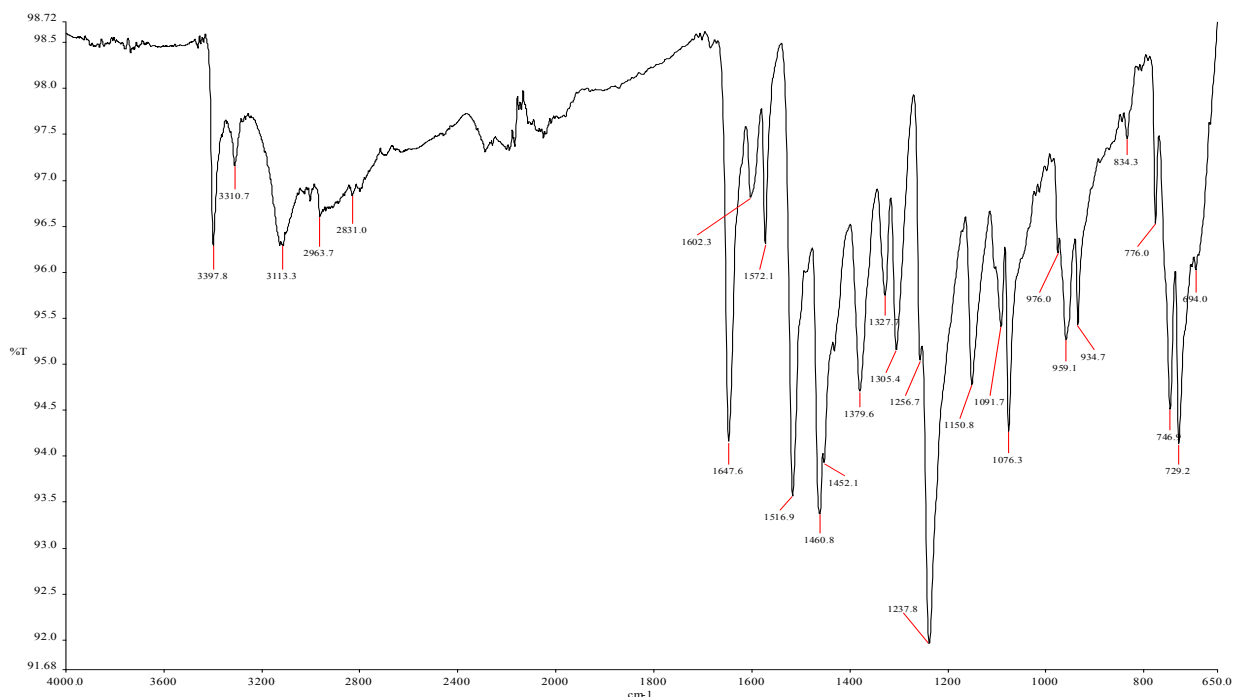


Figura 4. Spectrul IR al  $L^2$

Studiul cu metoda difracției cu raze X ne-a permis să conchidem că compusul cristalizează în grupul spațial monoclinic  $P2_1/n$ . T. Conformația planară a moleculei este stabilizată prin bifurcarea legăturii intramoleculare de hidrogen  $O1-H\cdots N1/S1$ , iar fragmentul tiosemicarbazidic adoptă configurația *cis*- (izomer *Z*). Lungimea legăturilor în fragmentul tiosemicarbazidic ( $N2-C8$  1,303(3) Å,  $N3-C8$  1,339(3) Å) indică localizarea legăturilor duble și simple. Cele două legături intermoleculare de hidrogen  $N-H\cdots N$  contribuie la formarea sintonului  $R^2_2(8)$  și aranjarea moleculelor într-un dimer centrosimetric. Fiecare dimer este legat în cristal prin intermediul legăturilor de hidrogen intermoleculare  $N-H\cdots O$  (Figura 5) [6].

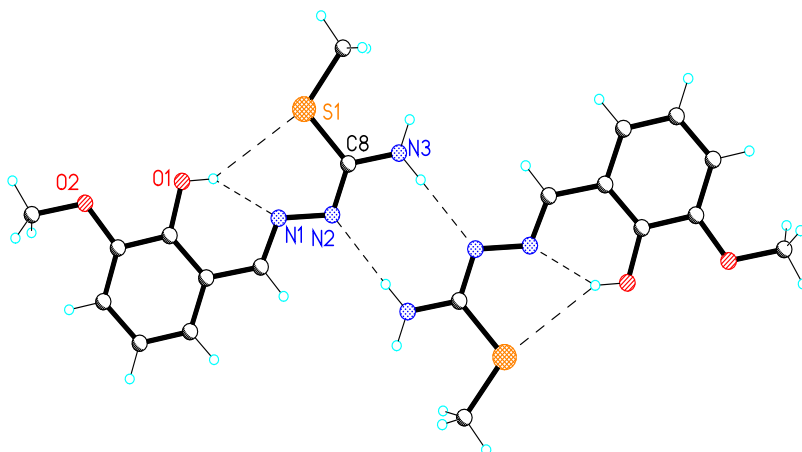
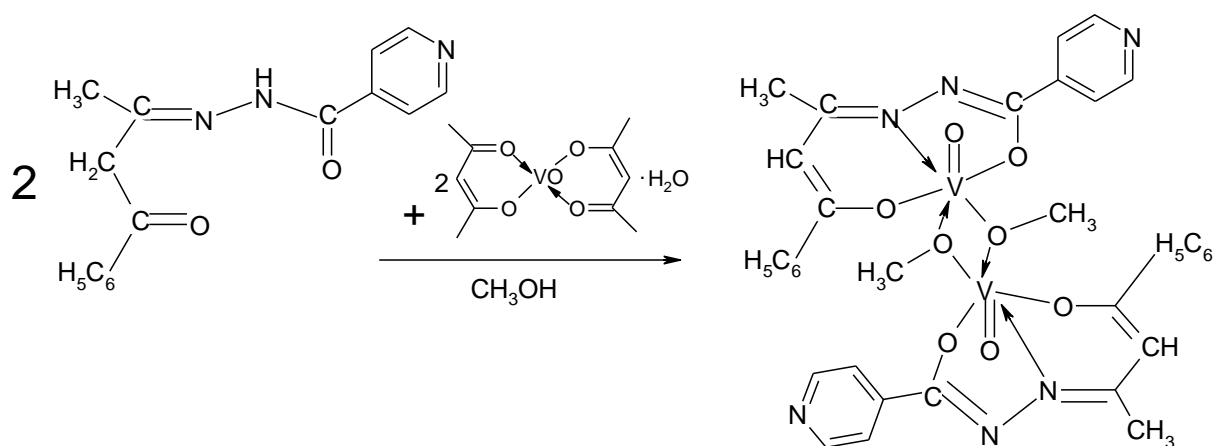


Figura 5. Formula de structură a  $L^2$

Ligandul  $L^1$  a fost utilizat pentru a obține compuși coordinativi ai metalelor de tip  $3d$ . După un șir de încercări a fost elaborată o metoda de sinteză a compusului oxovanadiului(IV) cu compoziția  $[VOL^1(OCH_3)]_2$ , obținut prin interacțiunea

izonicotinoilhidrazonei 1-fenil-1,3-butandionei cu acetilacetonatul de vanadil în raport molar 1:1 în mediu de metanol (Schema 3).



Schema 3. Schema de obținere a complexului  $[\text{VOL}^1(\text{OCH}_3)_2]$

Compusul coordinativ este solubil în cloroform, dimetilformamidă, puțin solubil în etanol și metanol și insolubil în apă. Structura compusului a fost stabilită în urma analiza elementale, investigării cu spectrometria de masă EI și difracția cu raze X.

În spectrele de masă a soluției cloroform/metanolice a  $[\text{VOL}^1(\text{OCH}_3)_2]$  se observă un pic intensiv la  $m/z$  378,15, care corespunde ionului dublu protonat  $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$  și două picuri cu intensitate mică la  $m/z$  400,13 și 777,22, care pot fi atribuite ionilor dublu protonat  $[\text{M}+2\text{Na}]^{2+}$  și monoprotonat  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (unde M este masa moleculară a compusului  $[\text{VOL}^1(\text{OCH}_3)_2]$ ) (Figura 6).

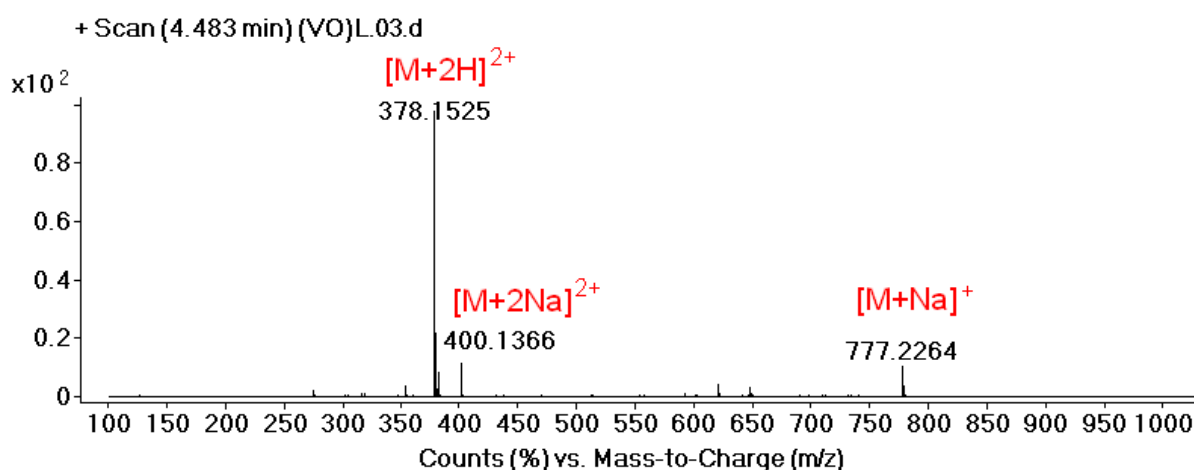


Figura 6. Spectrul de masă EI a compusului  $[\text{VOL}^1(\text{OCH}_3)_2]$  în soluție cloroform-metanol (9:1 (v/v))  $m/z$ , intervalul de masă 100-1000)

Rezultatele investigării cu metoda difracției cu raze X relevă cristalizarea compusului în grupul spațial triclinic  $P-1$ . Complexul  $[\text{VOL}^1(\text{OCH}_3)_2]$  este binuclear dimeric și include două centre cristalografic independente de simetrie.

Datele structurale confirmă coordonarea ligandului organic monodeprotonat la metal prin intermediul setului donator de atomi ONO, formând un penta- VNNCO și hexametaloiciclu VOCCCN. Unitățile monomerice VOL<sup>1</sup> sunt legate în dimer prin intermediul a doi anioni-punte metoxi, fiecare coordonând în pozițiile ecuatoriale și axiale ale celor doi atomi de vanadiu din dimer. Poliedrul de coordonare poate fi privit ca o bipiramidă patrată 4+1+1. Lungimea legăturilor V=O din planul ecuatorial alcătuiesc 1,590 și 1,600 Å, iar legătura V–O (methoxid) din poziție axială are valorile 1,814; 1,816 Å și 2,387; 2,402 Å. Distanța dintre cei doi atomi de vanadiu din dimer V···V este de 3,432 și 3,402 Å (Figura 7) [7].

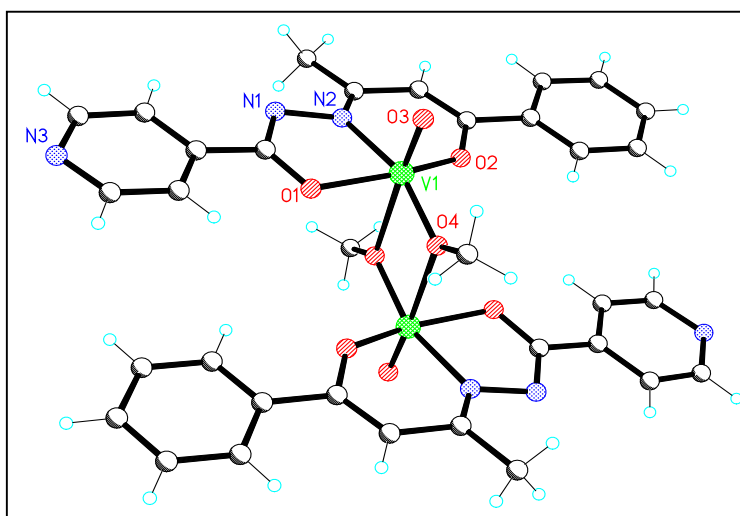


Figura 7. Formula de structură a compusului [VOL<sup>1</sup>(OCH<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>

## Partea experimentală

### *Metoda de sinteză a izonicitinoil hidrazoniei benzoilacetonei (C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) (L<sup>1</sup>)*

Într-un balon chimic se dizolvă 1,4 g de hidrazidă a acidului izonicotinic în 7 ml etanol. La soluția caldă ce s-a obținut se adaugă 1,6 g de benzoilacetone, dizolvată în 5 ml etanol. Amestecul obținut (culoare galbenă) se încălzește aproximativ 20 minute până aceasta capătă culoare brună. A doua zi s-au depus cristale galbene, cu formă rombică, care au fost separate prin filtrare și spălate cu C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH și eter. Se obțin 1,45 g de compus. Randamentul constituie 57%.

Ligandul sintetizat reprezintă cristale de culoare galbenă, cu temperatura de topire 145-147°C și este solubil în C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>OH și parțial în apă.

Rezultatele analizei elementale pentru compusul C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> cu M=281 g/mol: calculat, %: C =68,50; H=5,35; N=15,00%; determinat, %: C=67,83; H=4,99; N=14,94.

### *Metoda de sinteză a S-metiltiosemicarbazonei o-vanilinei (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S) (L<sup>2</sup>)*

Într-un balon chimic se dizolvă 0,15 g de o-vanilina în 5 ml metanol. La soluția obținută se adaugă soluția formată din 0,23 g de S-metiltiosemicarbazida și 5 ml metanol

(pentru dizolvarea cristalelor soluțiile se agită la temperatură). La soluția obținută se adaugă soluția formată din 0,084 g de NaHCO<sub>3</sub> dizolvat în 2 ml apă. Amestecul obținut (de culoare galbenă) se refluxează timp de o oră. Peste două zile cad cristale aciforme de culoare galbenă, care se filtrează și se spală cu metanol, apoi se usucă cu eter dietilic. Se obțin 0,14 g de compus. Randamentul constituie 59%. Compusul este solubil în C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH și CH<sub>3</sub>OH, insolubil în apă.

Rezultatele analizei elementale pentru compusul C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S cu M=238 g/mol: calculat, %: C=50,42; H=5,34; N=17,64; determinat, %: C=49,83; H=5,32; N=17,24.

#### ***Metoda de sinteză a compusului complex [VOL<sup>1</sup>(OCH<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>***

Într-un balon chimic se dizolvă 0,07 g izonicotinoilhidrazonă a benzoilacetonei în 10 ml metanol la încălzire. La soluția rece obținută se adaugă soluția formată din 0,06 g de acetilacetonat de vanadil, dizolvat în 10 ml metanol, cu formarea soluției de culoare brună întunecată. După câteva zile cad cristale de culoare neagră, care au fost filtrate și spălate cu metanol și uscate cu eter dietilic.

Compusul obținut este solubil în cloroform, dimetilformamidă, puțin solubil în C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH și CH<sub>3</sub>OH, insolubil în apă. Se obțin 0,07 g de compus. Randamentul constituie 55%.

Rezultatele analizei elementale pentru compusul [VOL(OCH<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>: calculat, %: C=61,63; H=4,98%; N=13,08; determinat, %: C=60,60; H=4,80; N=12,90.

#### **Concluzii**

Rezultatele principale ale acestei lucrări constau în elaborarea metodelor de sinteză a doi liganzi și a unui compus coordinativ al oxovanadiului(IV).

La condensarea S-metiltiosemicarbazidei cu *o*-vanilina a fost obținută o bază Schiff, iar folosind hidrazida acidului izonicotinic și 1-fenil-1,3-butandiona a fost elaborată o metodă de obținere a unui ligand polidentat și unui compus complex al vanadilului(II) în baza acestuia.

Compoziția și structura tuturor compuşilor obţinuţi a fost determinată utilizând diferite metode fizico-chimice de analiză: analiza elementală, spectroscopia IR, spectroscopia de masă, RMN <sup>1</sup>H și <sup>13</sup>C și analiza cu raze X.

#### **Bibliografie**

1. Gerbeleu N., Arion V., Burges J. Template synthesis of macrocyclic compound. Wiley-VCH: Weinheim, 1999. 565 p.
2. Sigel A., Sigel H. Metal ions in biological systems. Iron transport and storage in microorganisms, plants and animals. New York: Marcel Dekker, Inc., V. 35, 1998. 775 p.



3. Manole Ș., Cocu M. Coordination compounds of nickel(II), copper(II) and cobalt(II) based on s-methylisothiosemicarbazide as dyes for thermoplastic polymers. *Chemistry Journal of Moldova*, 2011, 6(2), p. 70-72.
4. Cocu M., Rudic V., Bulhac I., Rudi L., Gutium V., Cepoi L., Miscu V., Chiriac T., Djur S. Compusul coordinativ bis[1-fenil-3-metil-6-(piridinium-4-il)-4,5-diazahexa-1,3-dien-1,6-diolato(-2)-O<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,O<sup>6</sup>]fier(III) nitrat și utilizarea lui în calitate de stimulator al biosintezei componentelor fenolice de către microalga *Porphyridium cruentum*. Brevet de invenție MD 4365 C1 din 2016.03.31.
5. Cocu M., Shova S., Gutium V., Bulhac I. Synthesis and structure of new ligands based on isonicotinic hydrazide. The 5th Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics and at the Symposium in Memoriam of Acad. Boris Lazarenko (1910-1979) „Electrical Methods of Materials Treatment”. September 13 - 17, 2010, Chișinău, Republic of Moldova, MSP 11P, p. 80.
6. Rotaru M., Cocu M., Dragancea D., Bulhac I., Bourosh P. Synthesis and Crystal Structure of New Organic Ligand Based on S-methylisothiosemicarbazide. The 6<sup>th</sup> International Conference „Ecological & Environmental Chemistry-2017”, 2-3 marie 2017, Chișinău, Moldova, p. 11.
7. Rotaru M., Cocu M., Silion M., Bulhac I., Kravtsov V., Bourosh P. The vanadium(IV) binuclear coordination compound based on 1-phenyl-1,3-butanedione isonicotinoylhydrazone. A XXXIV-a Conferință națională de chimie, 04-07 octombrie 2016, Călimănești-Căciulata, județul Vâlcea, România P.S.II, p. 1.