

Invenția se referă la chimia coordinativă și anume la un polimer coordinativ al cobaltului(II) cu baza Schiff - 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazonă), care manifestă proprietăți adsorbitive.

Polimerii coordinativi (PC) constituie o clasă aparte din domeniul chimiei coordinative, în special datorită topologiei structurale, precum și posibilităților de aplicare în diferite domenii cum ar fi luminescența, adsorbția gazelor, optica neliniară, magnetism, cataliză, schimb de ioni ș.a. [1, 2]. Un rol important, în special în domeniul adsorbției gazelor, îi revine polimerilor coordinativi cu structură poroasă, așa numite MOF-uri (Metal-organic frameworks, din engleză - rețele metal-organice), care pot fi utilizate în depozitarea gazelor, cât și în separarea acestora prin adsorbția selectivă a lor în funcție de dimensiunile moleculelor gazelor și mărimea porilor materialului poros. Rezultatele studiului adsorbției substanțelor cu masă moleculară mai mare, de tipul coloranților, pe polimeri coordinativi ai cobaltului(II) sunt prezentate în cea mai apropiată soluție [3]. Sunt dezvoltate polimerii coordinativi:  $\{[\text{Co}(\text{oba}(\text{bpe}))(\text{H}_2\text{O})_{0,25}]_n$  și  $[\text{Co}(\text{oba}(\text{dpa}))]_n$ , unde  $\text{H}_2\text{oba}$  = acidul 4,4'-oxi(bis)benzoic,  $\text{bpe}$  = 1,2-bis(4-piridil)etenă și  $\text{dpa}$  = 1,2-di(4-piridil)etan.

Dezavantajul polimerilor coordinativi ai cobaltului(II) cunoscuți constă în faptul că pentru sinteza acestora sunt utilizați liganzi greu accesibili, care necesită sinteza lor prealabilă.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în extinderea gamei de polimeri coordinativi ai cobaltului(II) de tip MOF cu proprietăți adsorbitive, reieșind din liganzi simpli și comercial accesibili.

Problema se rezolvă prin aceea că se revendică un polimer coordinativ 2,6-diacetilpiridinbis(izonicotinoilhidrazonato)(2-)-cobalt(II)-apă(1/5,75) cu formula  $\{[\text{Co}(\text{L})] \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}\}_n$ . Polimerul posedă o rețea cristalină poroasă cu o suprafață specifică de 841 m<sup>2</sup>/g calculată după ecuația BET și manifestă proprietăți adsorbitive.

În rezultatul cercetării interacțiunii cobaltului(II) cu liganzi de tipul bazelor Schiff s-a constatat că în condiții solvotermale se obține un produs cristalin, care reprezintă un nou tip de polimer coordinativ bidimensional de tip MOF al cobaltului(II) cu 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazona) ( $\text{H}_2\text{L}$ ), având compoziția  $\{[\text{Co}(\text{L})] \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}\}_n$ , în care L este baza Schiff bis deprotonată, iar moleculele de apă sunt molecule de solvatare. Ligandul L<sup>2-</sup> coordonează dublu deprotonat cu rol de ligand-punte.

Invenția se explică prin desenele din figurile 1-5, care reprezintă:

fig. 1 – unitatea structurală a polimerului coordinativ  $\{[\text{Co}(\text{L})] \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}\}_n$ ;

fig. 2 - fragment al polimerului coordinativ  $\{[\text{Co}(\text{L})] \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}\}_n$  cu prezentarea clusterilor de apă;

fig. 3 - împachetarea în cristal cu includerea în rețeaua cristalină a moleculelor de apă în polimerul coordinativ  $\{[\text{Co}(\text{L})] \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}\}_n$ ;

fig. 4 - izoterma de adsorbție-desorbție a azotului la 77K pe polimerul  $\{[\text{Co}(\text{L})] \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}\}_n$ ;

fig. 5 - distribuția sumară și diferențială a volumului porilor ca funcție de rază calculată prin metoda DFT.

Avantajul invenției revendicate constă în faptul că  $\text{H}_2\text{L}$  se obține foarte simplu la sinteza bazei Schiff din compuși accesibili comercial și anume 2,6-diacetilpiridină și hidrazida acidului izonicotinic.

Noutatea compusului coordinativ  $\{[\text{Co}(\text{L})] \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}\}_n$ , structura polimerică poroasă și proprietatea acestuia de a adsorbi molecule mici cum sunt cele de azot se confirmă prin exemplele ce urmează.

*Exemplul 1.* Sinteza polimerului 2,6-diacetilpiridinbis(izonicotinoilhidrazonato)(2-)-cobalt(II)-apă(1/5,75) cu formula  $\{[\text{Co}(\text{L})] \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}\}_n$ .

Procedeu de obținere a acestui compus include dizolvarea amestecului format din  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  cu masa de 0,028 g (0,12 mmol) și agent de coordinație (ligand) ( $\text{H}_2\text{L}$ ) cu masa de 0,040 g (0,1 mmol) în amestec de solvenți constituit din 5 ml dimetilformamidă și 3 ml metanol, introducerea amestecului reactant într-o autoclavă din teflon (cu volumul de 10 cm<sup>3</sup>), care este închisă ermetic și plasată într-o sobă cu programare și încălzită până la 120°C timp de 48 de ore, menținându-se o temperatură constantă, apoi răcit până la temperatura camerei cu viteza de 0,06°C/min. După răcirea autoclavei până la temperatura camerei în ea se identifică cristale roșii-cărmizii, în formă de prisme. Cristalele se separă și se usucă în aer liber. S-au obținut 0,044 g, randamentul constituind 65%.

Rezultatele analizei elementale (%) pentru  $\text{C}_{21}\text{H}_{28,50}\text{CoN}_7\text{O}_{7,75}$

Calculat, %: Co 10,40; C 44,53; H 5,16; N 17,31.

Găsit, %: Co 10,75; C 45,03; H 4,67; N 18,08.

Substanța este insolubilă în apă, alcoolii, dimetilformamidă, eter dietilic.

Spectrul IR (v, cm<sup>-1</sup>): 3823 s\*, 3385 s, 3225 s, 2423 s, 2215 s, 1732 s, 1663 i\*, 1611 i, 1569 i, 1548 m\*, 1522 i, 1490 i, 1464 f. i\*, 1412 m, 1375 f. i, 1334 i, 1308 i, 1272 s, 1226 m, 1200 s, 1168 i, 1143 m, 1094 m, 1061 i, 1053 i, 1014 m, 993 m, 926 s, 910 m, 889 s, 855 m, 808 m, 766 i, 739 m, 722 i, 698 i, 679 i, 643 m, 629 s, 606 s, 562 s, 546 s, 498 s, 432 m.

(\*intensitatea benzii de absorbție: f. i - foarte intensivă, i - intensivă, m - medie, s - slabă).

Metoda de sinteză a bazei Schiff 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazona) constă în condensarea 2,6-diacetilpiridinei cu hidrazida acidului izonicotinic în raport molar de 1:2 descrisă în literatură (Mazza P., Orcesi M., Pelizzi C., Pelizzi G., Predieri G., and Zani F. Synthesis, structure, antimicrobial and genotoxic activities of organotin compounds with 2,6-diacetylpyridine nicotinoyl- and isonicotinoylhydrazones. In: Journal of Inorganic Biochemistry, 1992, vol. 48, p. 251-270).

*Exemplul 2.*

Studiul cu raze X pe monocristal a constatat că geometria poliedrului ionului de cobalt(II) este o bipiramidă pentagonală, nodul coordinativ fiind  $\text{CoN}_3\text{N}'_2\text{O}_2$ . Monomerul are componența  $[\text{Co}(\text{L})]$  (fig. 1), iar numărul de coordinare al metalului se completează până la 7 (bipiramidă pentagonală) prin coordinarea reciprocă în vârfurile bipiramidei a atomilor de azot heterociclici de origine hidrazidică ai complecșilor vecini (fig. 2). Modul de împachetare a polimerului coordinativ se stabilizează prin clusterii de apă din cristal (fig. 3), celelalte molecule de apă au coeficientul de ocupare  $\leq 0,5$ . Împachetarea moleculelor polimerului în cristal conduce la formarea canalelor și golurilor (fig. 3), în care are loc adsorbția moleculelor mici cum sunt cele de azot.

Polimerul cristalizează în sistemul trigonal, grupul spațial R-3, cu următorii parametri ai celulei elementare:  $a = 36,2742(12) \text{ \AA}$ ,  $b = 36,2742(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,1628(4) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . Volumul =  $12720,4(7) \text{ \AA}^3$ .  $Z = 18$ . Lungimile legăturilor chimice în poliedrul cobaltului sunt următoarele,  $\text{ \AA}$  (fig. 1):  $\text{Co1-N3} = 2,176(3)$ ,  $\text{Co1-N4} = 2,182(3)$ ,  $\text{Co1-N5} = 2,198(3)$ ,  $\text{Co1-O1} = 2,163(2)$ ,  $\text{Co1-O2} = 2,229(2)$ ,  $\text{Co1A-N1} = 2,181(3)$ ,  $\text{Co1B-N7} = 2,210(3)$ .

*Exemplul 3.*

Rezultatele studiului adsorbției azotului pe polimerul coordinativ  $\{[\text{Co}(\text{L})] \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}\}_n$  indică o structură microporoasă a complexului cu o repartizare îngustă a volumului porilor. Suprafața specifică calculată din ecuația BET (Brunauer–Emmett–Teller) constituie  $841 \text{ m}^2/\text{g}$ , valoarea fiind apropiată de cea calculată din ecuația Langmuir,  $878 \text{ m}^2/\text{g}$ . Izoterma, conform clasificăției IUPAC, este de tipul I, caracteristic substanțelor microporoase, totodată se observă o buclă de histerezis în domeniul de jos al presiunii relative, cauzată de prezența porilor cu o formă specifică (fig. 4). Cu excepția acestei regiuni, procesul de adsorbție-desorbție este complet reversibil. În domeniul presiunii relative joase o parte din azotul adsorbit rămâne în pori și procesul de desorbție este parțial ireversibil, fapt care poate fi explicat prin contractarea porilor și formarea capcanelor pentru moleculele de azot în interiorul compusului.

Distribuția sumară și diferențială a volumului porilor ca funcție de rază calculată prin metoda DFT (teoria densității functionale) (fig. 5) permite să facem o caracterizare detaliată a morfologiei compusului studiat. Astfel, compusul analizat prezintă o structură microporoasă uniformă, raza efectivă a porilor fiind de  $7,1 \text{ \AA}$ , totodată este prezentă o cantitate neînsemnată de mezopori cu raza de  $35 \text{ \AA}$ .

Prezența porilor într-un interval îngust permite utilizarea compusului pentru adsorbția selectivă a moleculelor și în calitate de sită moleculară pentru separarea moleculelor cu dimensiuni apropiate de diametrul porilor. Un domeniu cu potențial de aplicare a polimerilor poroși este cataliza proceselor chimice în mediu gazos sau lichid.

Volumul sumar al porilor pentru compusul  $\{[\text{Co}(\text{L})] \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}\}_n$  este de  $0,435 \text{ cm}^3/\text{g}$ , dintre care  $0,320 \text{ cm}^3/\text{g}$  constituie volumul microporilor și  $0,115 \text{ cm}^3/\text{g}$  – volumul mezoporilor (tabel).

Tabel

Parametrii de adsorbție și de structură a polimerului coordinativ  $\{[\text{Co}(\text{L})] \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}\}_n$ .

$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$C_{\text{BET}}$	$S_{\text{mi}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$S_{\text{me}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{S}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{me}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{mi}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	Raza, $\text{ \AA}$
841	1583	784	57	0,435	0,115	0,320	7,1

$S_{\text{BET}}$  – suprafața specifică calculată după ecuația BET;  $C_{\text{BET}}$  - constanta BET;  $S_{\text{mi}}$  – suprafața microporilor;  $S_{\text{me}}$  – suprafața mezoporilor;  $V_{\text{S}}$  – volumul sumar al porilor;  $V_{\text{me}}$  – volumul mezoporilor;  $V_{\text{mi}}$  – volumul microporilor.