

**NOUL COMPUS AL CATIONULUI COMPLEX $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
CU ACIDUL 3-PIRIDINSULFONIC**

Ecaterina NIRCA

Institutul de Fizică Aplicată

Universitatea de Stat din Tiraspol

Rezumat. Noul compus coordinativ ce conține cationul hexaaminacolt(III) și suplimentar componente cu atomii donori N,S,O cu formula $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{pys})_3\cdot\text{Hpys}$ (unde Hpys = acidul 3-piridinsulfonic) a fost sintetizat și caracterizat prin spectroscopia IR și analiza difracției cu raze X pe monocristal.

Cuvinte-cheie: spectroscopia IR, analiza difracției cu raze X, compus coordinativ.

Abstract. A new coordination compound containing hexaaminacolt(III) cation and additional components with N,S,O-donor atoms, namely $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{pys})_3\cdot\text{Hpys}$ (where Hpys = 3-pyridinesulfonic acid), has been synthesized and characterized by IR spectroscopy and a single crystal X-ray diffraction analysis.

Keywords: IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis, coordination compound.

Introducere

Actual cobaltul și compușii lui au o varietate de aplicații industriale și farmaceutice, iar însăși clorura de hexaaminacolt(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ a arătat proprietăți antivirale și antibacteriene remarcabile și a devenit unul dintre cei mai proeminenți candidați pentru medicamentele împotriva bolilor HIV și/sau Ebola [1]. De exemplu, se cunoaște că complexul Co(III) în baza de ligand ce derivă din reacția de condensare a diacetilmonoximei cu benzidină s-a dovedit a fi eficient împotriva *Bacillus subtilis*, dar nu a arătat nici o activitate față de *Staphylococcus aureus* sau bacteriile Gram-negative *Escherichia coli* și *Enterobacter faecalis* [2]. Există un singur exemplu, complexul CoHex, având un grup funcțional mono-substituit (acid N-[ε-maleimidocaproic]hidrazidă) cu un efect terapeutic potențial împotriva virusului HIV și/sau Ebola dezvoltat de specialiștii de vârf din domeniu [1]. La fel utilizând clorura de hexaaminacolt(III) au fost obținuți un șir de compuși coordinativi, ce conțin anioni cu grupări funcționale sulfonice $\text{R}-\text{SO}_3^-$, disulfonice și trisulfonice, care relevă legătura dintre componente, și anume legătura de hidrogen ca mod de legătură important. Cu atât mai mult, se cunoaște că derivații acidului sulfonic sunt acizi puternici care formează cu ușurință sulfonați prin deprotonare [3]. Compuși coordinativi multicompenți care conțin cationul complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ și componente care conțin o singură grupare sulfonat au fost stabiliți doar 2 și anume obținuți la interacțiunea cu acidul metansulfonic și 4-hidroxibenzensulfonic cu formulele $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ [4] și $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{S})_8\text{Cl}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [5]. Ca componentă cu disulfonat este utilizat acidul 4,4'-bifenildisulfonic (H_2bpds) în compusul cu formula $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{bpds})_3\cdot n(\text{oaspete})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ [6], unde ca oaspete este acetona, piperidina, *p*-xilendisulfonatul, dimetilformamidă, dimetilsulfoxidă, tetrahidrofulanul și acetonitrilul. Din compușii cu componente trisulfonice

a fost stabilit doar compusul cu acidul 1,3,5-trisulfometilbenzoic (H_3L) având apă ca molecule de solvatare cu formula $[Co(NH_3)_6]_2(L)_2 \cdot 6H_2O$ [7]. La fel la interacțiunea $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ cu acid 3-piridinsulfonic a fost obținut compusul $[Co(NH_3)_6]Cl_2(pys) \cdot MeCN$ [8]. Noul compus coordinativ ce conține cationul hexaaminacobalt(III) și acidul 3-piridinsulfonic cu formula $[Co(NH_3)_6](pys)_3 \cdot Hpys$ (unde $Hpys$ = acidul 3-piridinsulfonic) a fost sintetizat și caracterizat prin spectroscopia IR și analiza difracției cu raze X pe monocristal.

Metode și materiale aplicate

Spectrul IR a fost înregistrat la spectrofotometrul FT IR Spectrum-100 Perkin Elmer în diapazonul $400-4000\text{ cm}^{-1}$. Difrakția cu raze X pe monocristal a fost realizată la difractometrul Xcalibur E înzestrat cu CCDC utilizând iradierea $MoK\alpha$, $\lambda=0,71073\text{ \AA}$. Descifrarea și precizarea structurilor cristaline a fost efectuată cu ajutorul programelor SHELXS97 și SHELXL2014 [9,10]. Datele experimentale sunt prezentate în Tabelul 1.

Sinteza compusului $[Co(NH_3)_6](pys)_3 \cdot Hpys$. 0,01 g (0,037 mmol) de $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, 0,011 g (0,06 mmol) de acid 3-piridinsulfonic și 0,01 g (0,067 mmol) de trietanolamină se dizolvă în 8 mL de apă. Amestecul primit din vas se pune la agitare timp de 30 minute la temperatura de $50^\circ C$. După finisarea procesului se observă colorarea soluției în oranj, atunci se filtrează soluția, se închide vasul și se pune în camera de cristalizare. Peste o perioadă de 8 luni se observă pe fundul vasului cristale oranj, mărunte, rotunde, care au fost spălate cu apă și uscate la temperatura camerei. Randamentul: 17%.

Rezultate obținute

Noul compus coordinativ $[Co(NH_3)_6](pys)_3 \cdot Hpys$ a fost sintetizat la interacțiunea $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ cu acidul 3-piridinsulfonic în prezența trietanolaminei în apă (Fig. 1). Sinteza a rezultat cu obținerea cristalelor (oranj, transparente) solubile în H_2O .

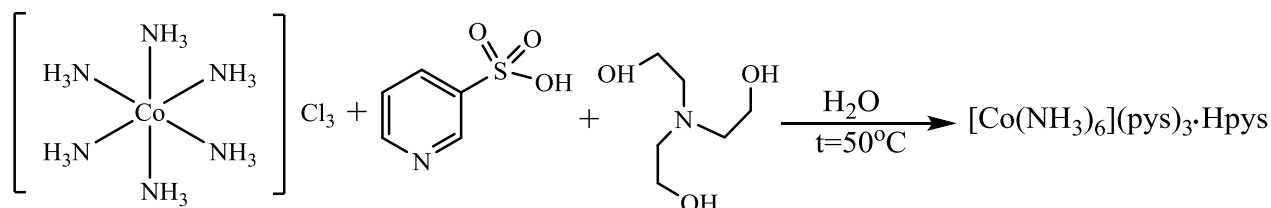


Figura 1. Reprezentarea schematică a sintezei complexului obținut

Spectrul IR al compusului $[Co(NH_3)_6](pys)_3 \cdot Hpys$ (Fig. 2) conține benzi caracteristice cationului complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ la 1561 cm^{-1} ce corespunde vibrațiilor de întindere ale grupului $\delta_{as}(HNH)$, oscilațiile de deformare simetrice $\delta_s(HNH)$ au fost înregistrate la 1326 cm^{-1} , iar cele de rotație $\rho_r(NH_3)$ sunt evidențiate la 825 cm^{-1} . Vibrațiile grupării hidroxil $\nu(O-H)$ din molecula de cristalizare $Hpys$, precum și vibrațiile $\nu(N-H)$ ale grupărilor NH_3 din cationul de hexaaminacobalt(III) sunt determinate de benzile largi din regiunea $3210 - 3160\text{ cm}^{-1}$. Vibrațiile de întindere (asimetrice/simetrice) ale grupărilor sulfonice $-SO_3$ sunt înregistrate la 1354 și 1189 cm^{-1} , respectiv, iar oscilațiile de valență $\nu(C=N)$ care se atribuie

anionului ciclic pys^- sunt suprapuse cu oscilațiile de deformare ale grupărilor amine de la cationul complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Compusul $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{pys})_3 \cdot \text{Hpys}$, cristalizează în singonia ortorombică, grupul spațial $Fddd$. Parametrii celulei elementare sunt: $a = 14.9159(12)$, $b = 18.4135(9)$, $c = 22.7514(13) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 6248.76 \text{ \AA}^3$ (Tabelul 1). Compusul este de natură ionică, format din cation complex mononuclear $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, având în sfera externă trei anioni pys^- și o moleculă de cristalizare Hpys (Figura 3a).

Atomul de metal este situat la intersecția a doua axe de ordinul 2, deci cationul complex este simetric. Poliedrul de coordinare al atomului de metal din cationul complex $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ este octaedric, format de șase atomi de N din liganzii NH_3 , doi din cei șase fiind cristalografic independenți. Distanțele interatomice Co-N din poliedrul de coordinare al $\text{Co}(\text{III})$ sunt egale cu $1,958(3)$ și $1,968(3) \text{ \AA}$ (Tabelul 2). Componentele în cristal sunt legate doar prin legături de hidrogen, deci cationii complecși cu anionii și moleculele de cristalizare se unesc prin legături $\text{N-H}\dots\text{O}$ cu distanța cuprinsă în intervalul $2,977(4) - 3,387(3) \text{ (\AA)}$ (Tabelul 3), ca donori de proton fiind antrenate grupările NH din liganzii NH_3 , iar ca acceptori atomii de O din grupările SO_3 , pe când moleculele de cristalizare Hpys cu anionii pys^- sunt uniți prin legăturile $\text{N-H}\dots\text{N}$ ($2,82(2) \text{ \AA}$), NH fiind din molecula de cristalizare (Figura 3b,c). Important e că în molecula de cristalizare a avut loc transferul protonului de la gruparea carboxilică la heteroatomul N din ciclul aromatic, caz des întâlnit la compușii ce au aceste grupări, ca rezultat s-a format așa numitul zwitter-ion, adică o moleculă ce conține în același timp o grupare funcțională cu sarcină pozitivă, iar alta – cu sarcină negativă, în sumă sarcina electrică a moleculei fiind egală cu zero. Acest lucru se explică prin faptul că atomul de H de la gruparea acidică OH din fragmentul sulfonic se transferă la grupare bazică, la atomul de N din fragmentul piridinic. Acest lucru este stabilit și pentru molecula separată, liberă de Hpys în stare solidă [11]. În cristal sunt evidențiate un șir de legături fine de tipul $\text{C-H}\dots\text{O}$, în care donori de proton sunt grupările CH din ciclurile aromatice, iar acceptori – atomii de O din grupările SO_3 ale pys^- și Hpys și $\text{C-H}\dots\text{N}$, unde N aparține anionilor pys^- . H_3tea nu a fost antrenată în componența complexului obținut, ci a lucrat ca catalizator.

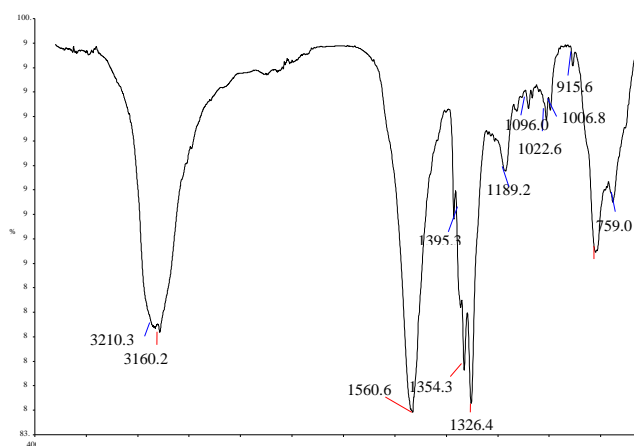


Figura 2. Spectrul IR pentru compusul $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{pys})_3 \cdot \text{Hpys}$

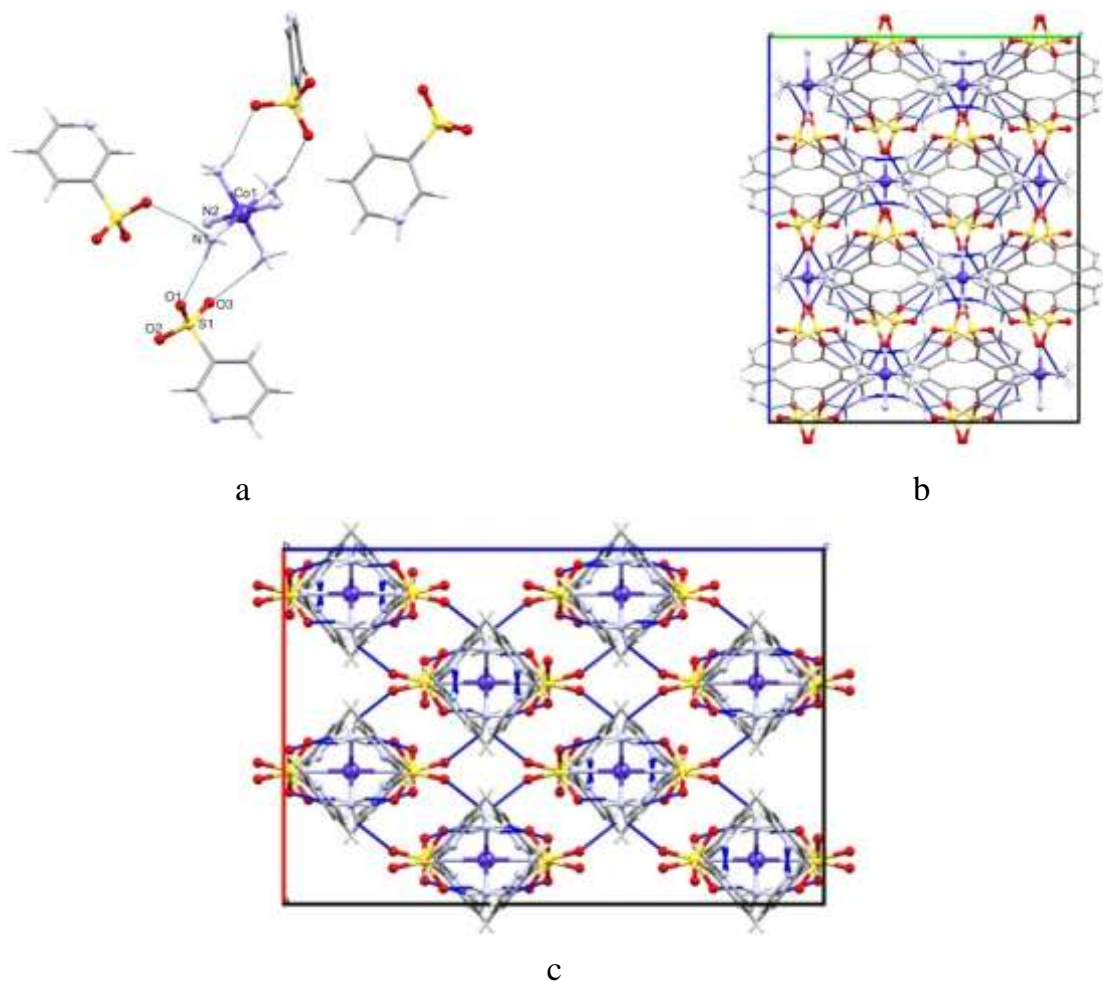


Figura 3. Structura compusului (a),
împachetarea compusului în cristal de-a lungul axei a (b) și de-a lungul axei b (c).

**Tabelul 1. Datele cristalografice și parametrii de structură
pentru compusul $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{pys})_3 \cdot \text{Hpys}$**

Formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{Co}_1\text{N}_{10}\text{O}_{12}\text{S}_4$
M_r	792,73
Singonia	Ortorombică
Grupul spațial	$Fddd$
a (Å)	14,9159(12)
b (Å)	18,4135(9)
c (Å)	22,7514(13)
$\alpha = \beta = \gamma$ (grad)	90
V (Å ³)	6248,76
ρ (calc.)(Mg/m ³)	1,685
Nr. de reflexe colectate	3701
Reflexe cu $[I > 2\sigma(I)]$	1156
Parametrii fițați	168
GOF on F^2	1,005
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$ (%)	4,49
R_1 (nr. total) (%)	5,59

Tabelul 2. Distanțele interatomice (Å) și unghiurile de valență selectate (grad)

Co(1)-N(1)	1.958(3)	S(1)-O(2)	1.442(3)
Co(1)-N(2)	1.968(4)	S(1)-O(3)	1.449(3)
S(1)-O(1)	1.439(3)	S(1)-C(5)	1.679(16)
N(1)-Co(1)-N(1)#1	179.73(17)	N(2)-Co(1)-N(2)#3	180.0
N(1)-Co(1)-N(1)#2	89.77(16)	O(1)-S(1)-O(2)	113.1(2)
N(1)-Co(1)-N(1)#3	90.23(16)	O(1)-S(1)-O(3)	111.8(2)
N(1)#1-Co(1)-N(1)#2	90.24(16)	O(1)-S(1)-C(5)	112.4(5)
N(1)-Co(1)-N(2)	90.14(8)	O(2)-S(1)-O(3)	112.6(2)
N(1)-Co(1)-N(2)#3	89.86(8)	O(2)-S(1)-C(5)	109.9(6)
N(1)#2-Co(1)-N(2)#3	90.14(8)	O(3)-S(1)-C(5)	95.9(4)
Transformările de simetrie folosite pentru a genera atomi echivalenți: #1 -x+1/4,-y+5/4,z #2 -x+1/4,y,-z+5/4 #3 x,-y+5/4,-z+5/4			

Tabelul 3. Parametrii legăturilor de hidrogen

D-H...A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	<(DHA) (grad)	Transformările de simetrie pentru A
N(1)-H(1A)...O(1)	0.89	2.12	2.977(4)	162.6	x-1/2,y+1/2,z
N(1)-H(1B)...O(2)	0.89	2.15	2.951(4)	149.5	-x+1,-y+1,-z+1
N(1)-H(1B)...O(2)	0.89	2.62	3.058(4)	111.7	-x+1,y+1/4,z+1/4
N(1)-H(1C)...O(3)	0.89	2.22	3.056(4)	157.4	-x+3/4,y+1/2,-z+5/4
N(2)-H(2A)...O(3)	0.89	2.35	3.120(4)	145.2	-x+3/4,y+1/2,-z+5/4
N(2)-H(2B)...O(1)	0.89	2.42	3.269(4)	157.6	-x+1,y+1/4,z+1/4
N(2)-H(2B)...O(2)	0.89	2.66	3.387(3)	140.1	-x+1,y+1/4,z+1/4
N(2)-H(2C)...O(3)	0.89	2.44	3.120(4)	133.6	x-1/2,-y+3/4,-z+5/4
N(9)-H(6A)...N(9)	0.81(11)	2.02(12)	2.82(2)	167(11)	-x+5/4,-y+5/4,z

Concluzii

Compusul cu structura $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{pys})_3 \cdot \text{Hpys}$ a fost sintetizat prin metodă blândă, agitare la temperatură joasă, utilizând ca materie primă clorura de hexaaminacobalt(III), Hpys și H_3tea . Caracteristicile spectroscopice și structurale pentru compusul sintetizat au fost primite, utilizând spectroscopia în IR și difracția razelor X pe monocristal. În cristal toate componentele sunt legate între ele prin legături de hidrogen clasice puternice și fine cu antrenarea grupării CH. Structura cristalină a compusului obținut a evidențiat ca donori de proton în legăturile de hidrogen puternice grupările NH din liganzii NH_3 din cationii complecși, iar ca acceptori atomii de O din grupările SO_3 . Astfel, în compus cationul complex și anionul din sfera externă sunt uniți în cristal prin legături de hidrogen N-H...O, iar ultimii cu moleculele de cristalizare prin N-H...N, toate componentele fiind implicate activ la formarea sistemului de legături de hidrogen.

Bibliografie

1. Chang E. L., Hensley L., Thach D. C., Knight A., Olinger G. Cobalt Hexamine as a Potential Therapeutic Against HIV and/or Ebola Virus. Patent US 20110027388. Publ. Feb. 3, 2011.
2. Kaya M., Yenikaya C., Colak A. T., Colak F. Synthesis, Spectral, Thermal And Biological Studies Of Co(III) And Binuclear Ni(II) Complexes With A Novel Amine-Imine-Oxime Ligand. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2008. 78, p. 1808-1815.
3. Kucsman A., Kaporits I., Bernardi F., Csizmadia I.G., Mangini A. *Organic Sulfur Chemistry*. Elsevier, Amsterdam, 1985, P. 191.
4. Sharma R. P., Bala R., Sharma R., Venugopalan P. Second-Sphere Coordination Complex Via Hydrogen Bonding: Synthesis, Characterization And X-Ray Crystal Structure Of Hexaamminecobalt(III)Chloride Dimethanesulphonate, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$. *J. Mol. Struct.* 2004. 694, p. 229-234.
5. Sharma R. P., Bala R., Sharma R., Bond A. D. Hexaamminecobalt(III)-4-Hydroxy-Benzene-Sulfonate-Chloride-Water (3/8/1/13). *Acta Crystallogr.* 2006. E62, M2113-M2115.
6. Wang X.-Y., Justice R., Sevov S.C.: Hydrogen-Bonded Metal-Complex Sulfonate (MCS) Inclusion Compounds: Effect of the Guest Molecule on the Host Framework. *Inorg. Chem.* 2007. 46, p. 4626-4631.
7. Dalrymple S. A., Parvez M., Shimizu G. K. H.: Intra- And Intermolecular Second-Sphere Coordination Chemistry: Formation Of Capsules, Half-Capsules, and Extended Structures With Hexaaquo- And Hexaamminemetal Ions. *Inorg. Chem.* 2002. 41, p. 6986-6996.
8. Nirca E. Co-crystal of hexamine cobalt(III) chloride with 3-pyridinesulfonate anion. În: Culegerea de teze Conferința Științifică a Studenților și Masteranzilor (cu participare internațională) "Viitorul ne aparține". Ediția a IX-a, Chișinău, 15 aprilie 2019, p.83.
9. Sheldrick G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. A.* 2008. V. 64. No 1. p. 112.
10. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* C71, 2015. p. 3-8.
11. Akiri K., Cherukuvada S., Rana S., Nangia A.: Crystal Structures of Pyridine Sulfonamides and Sulfonic Acids. *Cryst. Growth Des.* 2012, 12, 9, p. 4567-4573.