

CZU: 54-386

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p47-49

## SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A CLUSTERULUI HETEROMETALIC {Co<sub>3</sub>Yb<sub>3</sub>} IZOBUTIRAT ÎN BAZA N-BUTILDIETANOLAMINEI

## SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF A HETEROMETALLIC {Co<sub>3</sub>Yb<sub>3</sub>} IZOBUTYRATE CLUSTER BASED ON N-BUTYLDIETHANOLAMINE

*Dumitru Stati, cercetător științific, Institutul de Fizica Aplicată, USM, Chișinău*

*Dumitru Stati, scientific Researcher, Institute of Applied Physics, MSU from Chisinau,  
ORCID: 0000-0002-6449-5300, dumitru.stati@ifa.md*

**Abstract.** *The Co(III) coordination compounds have a special interest due to their practical applications in various fields such as homogeneous and heterogeneous catalytic processes, generators of oxide systems used in electronics, electrotechnics, for enriching the assortment of ceramic pigments, obtaining the physical support for storage and information processing. A new heterometallic [Co<sup>III</sup><sub>3</sub>Yb<sup>III</sup><sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>(ib)<sub>6</sub>(bdea)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3MeCN·1.5H<sub>2</sub>O cluster has been synthesized and structurally characterized.*

**Keywords:** *Coordination compounds, synthesis, X-ray, carboxylic acid, aminopolyalcohol ligand*

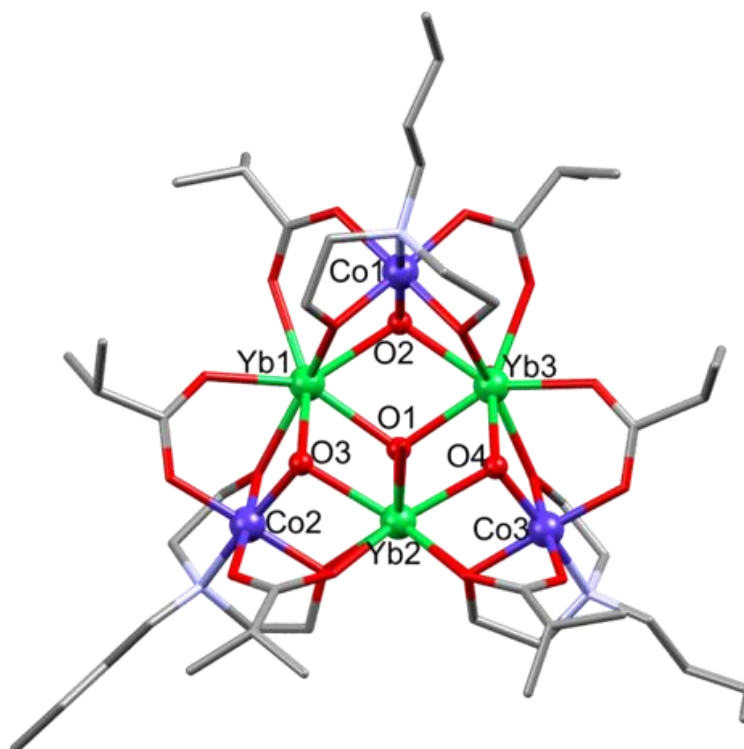
### Introducere

Obținerea și investigarea clusterilor heterometalici Co-Ln prezintă un mare interes deoarece ei reprezintă materiale magnetice de perspectivă pentru diverse domenii [1-6]. În plus, astfel de clusteri au caracteristici structurale fascinante, inclusiv compuși cu nuclearitate ridicată și topologii metalice fără precedent [5-9]. Printre acestea, clusterul cu 52 atomi de metal {Co<sub>10</sub>Gd<sub>42</sub>} cu liganzi de acetat care demonstrează cel mai mare efect magnetocaloric dintre toți compușii coordinați 3d-4f cunoscuți [6]. Recent, compusul coordinați heterometalic [Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(ib)<sub>8</sub>(bdea)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2MeCN obținut în reacția izobutirului (ib) de cobalt(II) cu Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O și N-butildietanolamină (H<sub>2</sub>bdea) în MeCN a fost raportat [10]. Clusterul formează un zig-zag plat {Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>4</sub>} prezentat de două triunghiuri {CoDy<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)} conectate între ele fără întreruperea consecutivității atomilor de Dy. O astfel de aranjare a acestor șase atomi de metal reduce tunelarea cuantică a magnetizării și, prin urmare, duce la un efect semnificativ asupra proprietăților magnetice depistat la 14K. Un cluster nou heterometalic [Co<sup>III</sup><sub>3</sub>Yb<sup>III</sup><sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>(ib)<sub>6</sub>(bdea)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3MeCN·1.5H<sub>2</sub>O a fost sintetizat și caracterizat structural.

### Rezultate și discuții

Sinteza clusterului heterometalic [Co<sub>3</sub>Yb<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>(ib)<sub>6</sub>(bdea)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3MeCN·1.5H<sub>2</sub>O (**1**) a avut loc în urma dizolvării Co(ib)<sub>2</sub> (Hiz = acid izobutyric) în MeCN cu N-butildietanolamină (H<sub>2</sub>bdea) și Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Compusul **1** se cristalizează în grupa spațială P2<sub>1</sub>/c a sistemului monoclinic. Unitatea asimetrică a compusului conține clusterul cationic [Co<sub>3</sub>Yb<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>(ib)<sub>6</sub>(bdea)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, doi anioni NO<sub>3</sub><sup>-</sup> și cristalizarea a trei molecule MeCN și o moleculă și jumătate de H<sub>2</sub>O (Figura 1). Considerarea încărcăturii și distanțele atomice (calcululele BVS, 3,00-3,04 [11]) indică faptul că toți ionii de Co sunt în starea de oxidare +3. Nucleul clusterului

al este compus din trei atomi de  $\text{Co}^{\text{III}}$  și trei  $\text{Yb}^{\text{III}}$  uniți de patru grupări  $\mu_3$ -hidroxi și șase fragmente izobutirat și legați suplimentar de trei liganzi bdea<sup>2-</sup> complet deprotonați. Astfel, aranjarea atomilor de metal în compus **1** poate fi privită ca două triunghiuri: o intersecție a unui triunghi echilateral mai mic definit de trei locuri Yb cu o distanță  $\text{Yb}\cdots\text{Yb}$  de 3,8 Å și un triunghi mai mare format din situsuri Co [ $\text{Co}\cdots\text{Co}$ , 6,1-6,2 Å]. Toți atomii de  $\text{Co}^{\text{III}}$  din această structură sunt șase-coordonate și adoptă o geometrie octaedrică de  $\text{NO}_5$  distorsionată care rezultă dintr-un atom de O din grupa  $\mu_3$ -OH, doi atomi de O din doi izobutirați, doi atomi de O și un atom de N al ligandului bdea<sup>2-</sup>.



**Fig. 1. Structura clusterului cationic  $[\text{Co}_3\text{Yb}_3(\text{OH})_4(\text{ib})_6(\text{bdea})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  în **1****

Distanțele legăturilor Co–O și Co–N sunt în intervalul 1,868(6)-1,929(7) și respectiv 1,964(9)-1,975(8) Å. Sfera coordinativă atomilor  $\text{Yb}^{\text{III}}$  este completată de trei grupe OH, doi atomi de O din diferite fragmente  $\text{ib}^-$  și doi atomi de O din doi liganzi bdea<sup>2-</sup>. O moleculă de  $\text{H}_2\text{O}$  a completat sfera de coordonare a atomilor  $\text{Yb}^{\text{III}}$ . Geometria coordinativă are în jurul atomilor Yb1 și Yb2 este cel mai bine descrisă ca pătrat-antiprismatic distorsionat, în timp ce atomul Yb3 adoptă un dodecaedru triunghiular. Distanțele legăturii Yb–O variază de la 2,255(6) la 2,380(7) Å. Moleculele de apă coordonate și grupările hidroxil (O1, O2, O3, O4) sunt implicate în legăturile H intermoleculare cu ionii  $\text{NO}_3^-$  și moleculele de solvent pentru a forma o rețea extinsă de legături de hidrogen.

### Concluzie

În rezumat, reacția  $\text{Co}(\text{ib})_2$  și  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  cu N-butildietanolamină în mediul MeCN are ca rezultat un cluster heterometalic  $\{\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Yb}^{\text{III}}_3\}$ , izolat ca  $[\text{Co}_3\text{Yb}_3(\text{OH})_4(\text{ib})_6(\text{bdea})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{MeCN} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ . Cu ajutorul analizei cu raze X s-a determinat structura compusului care poate fi reprezentativă ca „triunghi-în-triunghi”.

## Mulțumiri

Programului de Stat al R. Moldova (proiect ANCD20.80009.5007.15).

## Bibliografie

1. KOSTAKIS, G. E.; PERLEPES, S. P.; BLATOV, V. A.; PROSERPIO, D. M.; POWELL, A. K. High-nuclearity cobalt coordination clusters: Synthetic, topological and magnetic aspects. *Coord. Chem. Rev.* 2012, 256, 1246–1278. DOI:10.1016/j.ccr.2012.02.002.
2. MURRIE, M. Cobalt(II) single-molecule magnets. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 1986–1995. DOI:10.1039/b913279c.
3. YANG, E. C.; HENDRICKSON, D. N.; WERNSDORFER, W.; NAKANO, M.; ZAKHAROV, L. N.; SOMMER, R. D.; RHEINGOLD, A. L.; LEDEZMA-GAIRAUD, M.; CHRISTOU, G. Cobalt single-molecule magnet. *J. Appl. Phys.* 2002, 91, 7382–7384. DOI:10.1063/1.1450813.
4. LIU, K.; SHI, W.; CHENG, P. Toward heterometallic single-molecule magnets: Synthetic strategy, structures and properties of 3d-4 discrete complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2015, 289-290, 74-122. DOI:10.1016/j.ccr.2014.10.004.
5. ZHENG, Y.-Z.; EVANGELISTI, M.; TUNA, F.; WINPENNY, R. E. P. Co-Ln Mixed-Metal Phosphonate Rids and Cages as Molecular Magnetic Refrigerants. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 1057-1065. DOI: 10.1021/ja208367k.
6. PENG, J.-B.; ZHANG, Q.-C.; KONG, X.-L.; ZENG, Y.-Z.; REN, Y.-P.; LONG, L.-S.; HUANG, R.; B.; ZHENG, L.-S. ZHENG, Z. High-Nuclearity 3d-4f Clusters as Enhanced Magnetic Coolers and Molecular Magnets. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 3314-3317. DOI:10.1021/ja209752z.
7. PAPATRIANTAYLOPOULOU, C.; MOUSHI, E. E.; CHRISTOU, G.; TASIPOULOS, A. J. Filling the gap between the quantum and classical worlds of nanoscale magnetism: giant molecular aggregates based on paramagnetic 3d metal ions. *Chem. Soc. Rev.* 2016, 45, 1597-1628. DOI: 10.1039/C5CS00590F.
8. BERKOFF, B.; GRIFFITHS, K.; ABDUL-SADA, A.; TIZZARD, G. J.; COLES, S. J.; ESCUER, A.; KOSTAKIS, G. E. A new family of high nuclearity Co<sup>II</sup>/Dy<sup>III</sup> coordination clusters possessing robust and unseen topologies. *Dalton Trans.* 2015, 44, 12788-12795. DOI: 10.1039/C5DT01813G.
9. LOUKOPOULOS, E.; BERKOFF, B.; ABDUL-SADA, A.; TIZZARD, G. J.; COLES, S. J.; ESCUER, A.; KOSTAKIS, G. E. A Disk-Like Co<sup>II</sup><sub>3</sub>Dy<sup>III</sup><sub>4</sub> Coordination Cluster Exhibiting Single Molecule Magnet Behavior. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015, 2646-2649. DOI: 10.1002/ejic.201500241.
10. STATI, D.; van LEUSEN, J.; AHMED, N.; KRAVTOV, V. Ch.; KOGERLER, P.; BACA, S. G. A {Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>4</sub>} Single-Molecule Magnet with an Expanded Core Structure. *Cryst. Growth Des.* 2023, 23, 395-402. DOI: 10.1021/acs.cgd.2c01085.
11. WOOD, R. M.; PALENIK, H. J. Bond Valence Sums in Coordination Chemistry. A Simple Method for Calculating the Oxidation State of Cobalt in Complexes Containing Only Co–O Bonds. *Inorg. Chem.* 1998, 16, 4149. DOI : 10.1021/ic980176q.