

CZU: 546:54-386

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p50-52

COMPUȘI HETERO-BIMETALICI AI Ba(II) CE CONȚIN LIGAND *O,N,O*-DONOR ȘI ANION $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$

HETERO-BIMETALLIC COMPOUNDS OF Ba(II) CONTAINING *O,N,O*-DONOR LIGAND AND $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ ANION

Dumitru Ureche, doctorand, Institutul de Chimie al USM din Chișinău
Ion Bulhac, dr.hab., conf.cerc., Institutul de Chimie al USM din Chișinău
Pavlina Bouroș, dr., conf.cerc., Institutul de Fizică Aplicată al USM din Chișinău

Dumitru Ureche, PhD Student, Institute of Chemistry of MSU from Chisinau,
ORCID:0000-0001-6511-3426, dumitru.ureche@ichem.md
Ion Bulhac, Dr. Hab., Assoc. Prof., Institute of Chemistry of MSU from Chisinau
ORCID: 0000-0002-2437-2875
Pavlina Bourosh, Dr., Assoc. Prof., Institute of Applied Physics of MSU from Chisinau
ORCID: 0000-0002-3418-531X

Abstract. *The reaction between pyridine-2,6-dicarbonyl dichloride and barium(II) and cobalt(II) thiocyanates in the methanol/ethanol environment result in two hetero-bimetallic compounds were obtained, which differ fundamentally: the compound obtained in methanol is a molecular compound with the formula $[\text{BaCoL}^1_3(\mu\text{-NCS})_2(\text{NCS-}\kappa\text{N})_2]$ (1) (L^1 - dimethylpyridine-2,6-dicarboxylate ester), and the one obtained in ethanol is one of ionic nature with the formula $[\text{BaL}^2_4][\text{Co}(\text{NCS})_4]$ (2) (L^2 – diethylpyridine-2,6-dicarboxylate ester). The complexes were investigated by X-ray and IR spectroscopy methods.*

Keywords: *hetero-bimetallic compounds, Ba(II), Co(II), dialkylpyridine-2,6-dicarboxylate*

Introducere

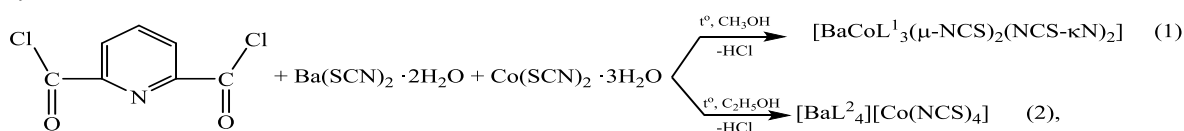
Compușii complecși metalici ce conțin ca liganzi dicarboxilatul sunt de o importanță vădită datorită aplicațiilor acestora în biologie și farmacologie [1]. Din punct de vedere al chimiei, acestor liganzi li se acordă o atenție considerabilă datorită modului de coordinare versatil în funcție atât de natura ionilor metalici, cât și de condițiile de sinteză. Această situație a condus la obținerea noilor arhitecturi coordinative [2].

Piridin-2,6-dicarboxilatul este un proligand frecvent utilizat în sinteza complecșilor, cu mod de coordinare în majoritatea cazurilor tridentat bideprotonat. Cu toate acestea sunt cazuri când acest ligand poate coordina suplimentar cu formarea compușilor inclusiv polinucleari, ori poate coordina atât în stare monodeprotonată, cât și neutră. Spre deosebire de această situație, esterii piridindicarboxilici, având același set de atomi donori de electroni, coordonează doar ca liganzi neutri. Sunt cunoscute cazuri când esterii piridin-2,6-dicarboxilici pot fi potențiali liganzi mono-, bi și tridentați, coordonând la ionii metalici atât printr-un singur atom de azot din ciclul piridinic [3], cât și antrenând la coordinare atomii de oxigen din grupările carboxilat [4, 5].

În această lucrare sunt prezentați doi compuși coordinativi heterometalici ce conțin Ba(II) și Co(II), utilizând ca liganzi alchilpiridin-2,6-dicarboxilații obținuți în mediu de metanol/etanol, pornind de la piridin-2,6-dicarbonil diclorură.

Rezultate și discuții

Compușii hetero-bimetalici ce conțin Ba(II) și Co(II) au fost sintetizați în urma reacției dintre piridin-2,6-dicarbonil diclorură cu tiocianații de bariu(II) și cobalt(II) în raport molar de 3:1:1 și respectiv 4:1:1 în mediu de metanol/etanol cu refluxare timp de 2 ore la o temperatură de 50-60°C. Reacția a decurs conform schemei:



în care: L¹ - esterul dimetilpiridin-2,6-dicarboxilat; L² - esterul dietilpiridin-2,6-dicarboxilat.

Compoziția chimică a compușilor prezentați a fost determinată din datele analizei elementale, iar structura acestora – din datele spectrale IR și metodei difracției razelor X pe monocristal.

În spectrele IR ale complexelor obținute sunt prezente mai multe benzi de absorbție (cm⁻¹): 2987 ν_{as}(CH₃), 2901 ν_s(CH₃), 2062 ν(NCS), 1722 ν(C=O), 1585 ν(C=C)_{arom.}, 1467 δ_{as}(CH₃), 1370 δ_s(CH₃), 1254 ν_{as}(C-O-C)_{ester}, 1020 ν_s(C-O-C)_{ester}, 751 și 697 δ_{nep.}(CH) în inelul aromatic 1,2,3-substituit (3 atomi de hidrogen alăturați), 480 δ(NCS) în cazul coordinării anionului NCS⁻ la metal prin intermediul atomului de azot (Co-NCS) [6].

Studiul cu raze X a stabilit că în funcție de mediul în care a fost realizată sinteza s-au obținut doi compuși ce diferă principial, deosebindu-se atât prin structura lor, cât și după numărul liganzilor organici coordinați la atomii de bariu (Figură). În compusul **1** la atomul central de bariu coordonează trei liganzi tridentăți L¹ cu setul de atomi donori ONO, iar numărul de coordinare 11 este completat de liganzii cu funcție punte NCS⁻ din anionul complex [Co(NCS)₄]²⁻ [7]. Ca urmare, acest complex este un compus molecular cu formula [BaCoL¹₃(μ-NCS)₂(NCS-κN)₂]. Compusul **2** este unul de natură ionică cu formula [BaL²₄][Co(NCS)₄]. Astfel, în cationul complex [BaL²₄]²⁺ la atomul central coordonează patru liganzi tridentăți L² cu același set de atomi donori de electroni ONO. Ca rezultat numărul de coordinare al acestui metal în **2** este 12, iar sarcina cationului este compensată de cea a anionului complex [Co(SCN)₄]²⁻. Aceste componente în cristal se unesc între ele prin legături fine de hidrogen C-H...S.

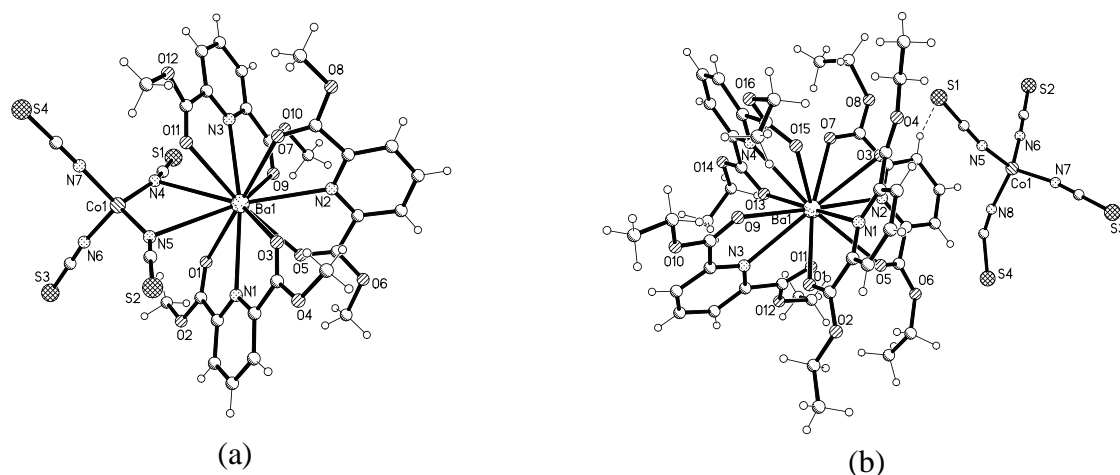


Fig. 1. a) Structura moleculară a compusului complex molecular, b) Structura moleculară a compusului ionic 2

Concluzii

Cationii metalici Ba²⁺ și Co²⁺ în prezența proliganzilor de piridin-2,6-dicarboxilat și izotiocianat formează compuși hetero-bimetalici Ba–Co;

Compoziția și structura compușilor coordinativi cristalini sunt funcție de condițiile de sinteză: în mediul metanolic se obține un compus molecular, în care la atomul de bariu coordinează concomitent 3 liganzi organici și anionul [Co(NCS)₄]²⁻, numărul de coordinare al atomului central fiind 11, iar în mediul etanolic se formează deja un compus ionic, în care cationul complex cu sarcina 2+ conține ionul Ba(II), având numărul de coordinare 12, la care coordinează 4 liganzi tridentati.

Cercetările au fost efectuate în cadrul Programelor de Stat 2020-2023, prin proiectele 20.80009.5007.28 și 20.80009.5007.15 cu finanțarea de către ANCD.

Bibliografie

1. ABDOLMALEKI, S.; GHADERMAZI, M.; FATTAHI, A.; SHOKRAII, S.; ALIMORADI, M.; SHAHBAZI, B.; AZAR, A.R.J. Synthesis, crystallographic and spectroscopic studies, evaluation as antimicrobial and cytotoxic agents of a novel mixed-ligand nickel(II) complex. *Journal of Coordination Chemistry*. 2017, 70(8), 1406-1423. DOI: <https://doi.org/10.1080/00958972.2017.1293821>
2. SHELDRICK, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica*. 2015, C71(1), 3-8. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
3. KUMAR, S.; HUNDAL, M.S.; HUNDAL, G.; KAUR, N.; SINGH, H. Synthetic ionophores 16. Synthesis and association behaviour of bis-pyridine tetramide macrocycles: Role of increased preorganisation on Ag⁺ selectivity. *Tetrahedron*. 1997, 53(31), 10841-10850. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(97\)00691-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(97)00691-1)
4. BUTSCH, K.; SANDLEBEN, A.; DOKOOHAKI, M.H.; ZOLGHARD, A.R.; KLEIN, A. Pyridine-2,6-dicarboxylic acid esters (pydicR₂) as O,N,O-pincered ligands in Cu^{II} complexes. *Inorganics*. 2019, 7(4), 53. DOI: <https://doi.org/10.3390/inorganics7040053>
5. HAKIMI, M.; MARDANI, Z.; MOEINI, K.; MOHR, F. Coordination behavior of dimethyl pyridine-2,6-dicarboxylate towards mercury(II), cadmium(II) and chromium(III) in the solid- and gaseous state supported by CSD studies. *Polyhedron*. 2015, 102, 569-577. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.10.038>
6. BELLAMY, L.J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Wiley: New York, 1954, 590 p.
7. BULHAC, I.; URECHE, D.; KRAVTSOV, V.; BOUROSH, P. Synthesis and structure of heterometallic compounds with 2,6-pyridinedimethylcarboxylate. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2023, 49(2). (în presă).