

CZU:539.261:537.874.6

INVESTIGAȚIA STRUCTURALĂ ȘI ANALIZA SUPRAFEȚEI HIRSHFELD A COMPUSULUI MULTI-COMPONENT AL $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ CU LIGANDUL 3-PIRIDINSULFONIC

BELEAEV Ecaterina

Institutul de Fizică Aplicată, str. Academiei 5, Chișinău, Moldova

Universitatea de Stat din Tiraspol, str. Drumul Viilor 26A, Chișinău, Moldova

Rezumat. *A fost sintetizat un nou solid multi-component care conține cation hexaamincobalt(III) și anion 3-piridin sulfonat, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{pys})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (**1**) (unde Hpys = acidul 3-piridinsulfonic). Studiul difracției cu raze X pe monocristal arată că cationii $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ în **1** sunt implicați în rețele extinse de legături de hidrogen asistate de sarcină și alte interacțiuni precum C–H...N și N–H...Cl. Este de asemenea prezentată relația dintre interacțiunile necovalente derivate din analiza suprafeței Hirshfeld și diagramele bidimensionale ale ampretei digitale.*

Cuvinte cheie: *difracția cu raze X, compus coordinativ multi-component, analiza suprafeței Hirshfeld.*

STRUCTURAL INVESTIGATION AND ANALYSIS OF THE HIRSHFELD SURFACE OF THE MULTI-COMPONENT COMPOUND OF $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ WITH 3-PYRIDINSULFONIC LIGAND

Abstract. *A new multi-component solid containing hexaaminecobalt(III) cation and 3-pyridinesulfonate anions, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{pys})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (**1**) (where Hpys = 3-pyridinesulfonic acid), has been synthesized. A single crystal X-ray diffraction study shows that the $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ cations in **1** are involved in extended charge-assisted hydrogen bonds networks and other interactions such as C–H...N and N–H...Cl. The relationship between the noncovalent interactions derived from Hirshfeld surface analysis and two-dimensional fingerprint plots is also presented.*

Keywords: *X-ray diffraction analysis, multi-component coordination compound, Hirshfeld surface analysis.*

Introducere

Recent, s-a constatat că compușii pe bază de tricolorura de hexaamină cobalt(III) și 1,10-fenantrolina poate fi aplicată în diferite procese chimice și biotehnologice ca un inhibitor al dezvoltării cancerului bacterian la plante [1]. Complecșii cu gradul de oxidare +3 joacă un rol semnificativ în dezvoltarea microbienilor, caracteristic fiind pentru complecșii ce denotă în special prezența cationului complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. În ultimele decenii compușii complecși în baza metalelor din seria *d* care implică liganzi cu atomi donori N, S, O reprezintă o clasă de interes în chimia compușilor coordinativi și pot servi drept modele potențiale în sistemele biologice [2]. În sistemele biologice sunt evidențiați diverși complecși pe bază de Co(III), spre exemplu la determinarea structurii tridimensionale a metioninei aminopeptidaza din *Escherichia coli*, complexe $[\text{Co}(\text{L}^1)_3]$, (unde HL^1 – 2-(N-(2-pyridyl)carbamoil)pyridine) și

$\text{Na}[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$, (unde H_2L^2 – 2,6-bis(N-(2-pyridyl)carbamoil)pyridine), au prezentat o activitate puternică împotriva tulpinilor rezistente de *Pseudomonas*, *E. coli* și tulpinilor standard de *Shigella*, *Klebsiella* [3]. Acest studiu investighează rolul acidului 3-piridin sulfonic în formarea structurii noului nou complex de Co(III) - compus multi-component cu potențială activitate biologică.

Rezultate și discuții

Noul compus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{pys})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (**1**) a fost obținut în urma interacțiunii dintre $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ cu acidul 3-piridin sulfonic (Hpys) în prezența trietanolaminei (H_3tea) în amestecul de solvenți: MeOH/MeCN (1:1) (Figura 1). Compusul sintetizat este solubil în H_2O și EtOH.

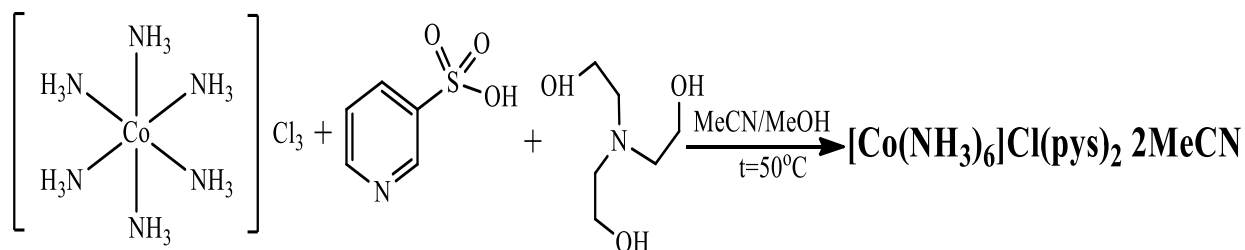


Fig. 1. Reprezentarea schematică a sintezei complexului obținut

Compusul **1** cristalizează în grupul spațial triclinic centrosimetric $P-1$, parametrii celulei elementare fiind $a = 7.4363(6)$, $b = 8.2733(6)$, $c = 11.5594(14)$ Å, $\alpha = 110.849(9)$, $\beta = 94.918(11)$, $\gamma = 90.864(6)^\circ$, $V = 660.76(11)$ Å³ (Tabelul 1). S-a format un compus ionic ce conține un cation complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, sarcina cărui este compensată de cea a doi anioni organici pys^- și a unui anion Cl^- , acesta la fel mai conținând două molecule de cristalizare de MeCN.

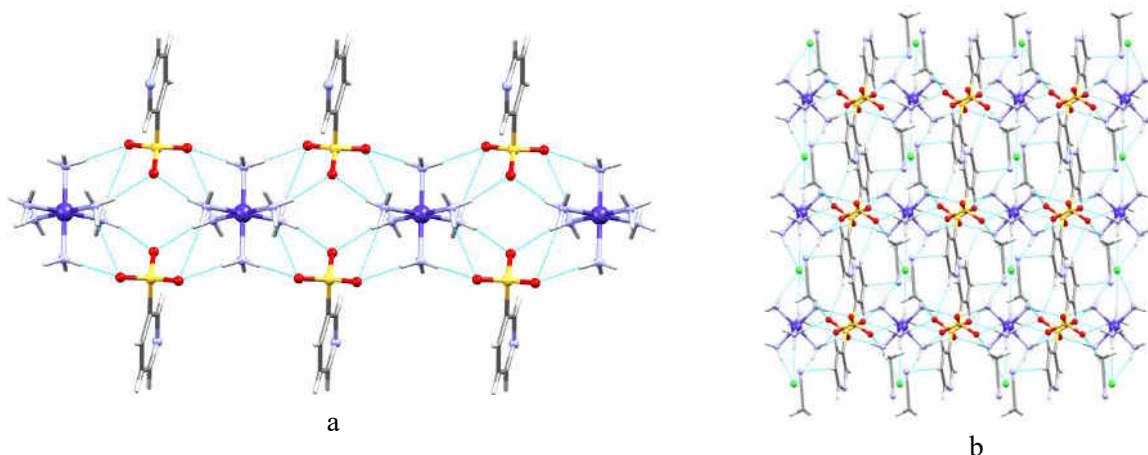


Fig. 2. Lanțuri supramoleculare în **1** (a), rețea supramoleculară formată prin intermediul clorului și a acetonitrilului de-a lungul axei c (b)

Cele trei distanțele interatomice Co–N din poliedrul de coordinare al Co(III) sunt în intervalul 1,962(2) – 1,966(2) Å. Analiza de difracție cu raze X pe monocristal indică faptul că compusul este unul ionic și componentele sale din cristal sunt asociate prin legături extinse de hidrogen asistate de sarcină între cationii $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ și anionii pys^- (N–H...O cu distanțele 2,993 – 3,214 Å) în lanțuri supramoleculare (Figura 1a, Tabelul 2). Moleculele de acetonitril (N–H...N cu distanțele 3,194 și 3,156 Å) și anionii de Cl^- (N–H...Cl fiind de 3,366 și 3,411 Å) conectează aceste lanțuri în rețele supramoleculare 3D (Figura 1b).

Tabelul 1. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compusul 1

Formula	$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{Cl}_1\text{Co}_1\text{N}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$
M_r	594,99
Singonia	Triclinică
Grupul spațial	P-1 (2)
a (Å)	7,4363(6)
b (Å)	8,2733(6)
c (Å)	11,5594(9)
α (grad)	110,849(9)
β (grad)	94,899(8)
γ (grad)	90,864(6)
V (Å ³)	660,76(11)
Z	1
ρ (calc.)(Mg/m ³)	1,495
Nr. de reflecții colectate	4446
Reflecții [$I > 2\sigma(I)$]	1957
Parametrii fițați	161
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] (%)	3,50
R_1 (nr. total) (%)	4,45

Utilizarea analizei suprafeței Hirshfeld (Figura 3) în combinație cu graficele de amprentă (Figura 4) demonstrează că aceste interacțiuni sunt importante atât pentru împachetarea locală, cât și pentru împachetarea cristalelor: contactele apropiate sunt asociate prin legături H...H (35,6%), H...O/O...H relativ slabe (30,8%), C...H/H...C (7,7%) și prin interacțiuni Cl...H/H...Cl (12,1%). Suprafața totală a d_{norm} (cuprinzând de la -0,4791 (roșu) la 1,3073 (albastru) Å) este prezentată în Figura 3a, în care punctele roșii (punctele de depresiune sferică) corespund interacțiunilor N–H...Cl, N–H...O și

N–H...N în cristal. A a fost făcută o analiză a suprafeței Hirshfeld mapată asupra proprietăților indicelui de formă reprezentată în Figura 3b.

Tabelul 2. Parametrii legaturilor de hidrogen pentru compusul 1

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)...Cl(2)	0.89	2.499	3.366	164.85	x, y-1, z
N(1)-H(1B)...O(2)	0.89	2.134	3.023	176.38	x, y-1, z
N(1)-H(1C)...O(3)	0.89	2.106	2.993	174.50	x+1, y-1, z
N(2)-H(2A)...O(2)	0.89	2.410	3.214	150.43	-x+1, -y+1, -z+1
N(2)-H(2A)...N(10)	0.89	2.694	3.194	116.70	-x+1, -y, -z+1
N(2)-H(2B)...Cl(2)	0.89	2.510	3.359	159.75	x, y-1, z
N(2)-H(2C)...O(1)	0.89	2.135	3.013	168.97	x+1, y-1, z
N(3)-H(3A)...O(1)	0.89	2.151	3.027	167.97	-x+1, -y+1, -z+1
N(3)-H(3B)...O(3)	0.89	2.527	3.314	147.78	x+1, y-1, z
N(3)-H(3B)...N(10)	0.89	2.626	3.156	119.11	
N(3)-H(3C)...Cl(2)	0.89	2.561	3.411	160.06	
C(3)-H(3)...O(2)	0.93	2.616	3.467	152.42	x, y-1, z
C(9)-H(9B)...O(2)	0.96	2.466	3.408	166.74	-x+1, -y+2, -z+2

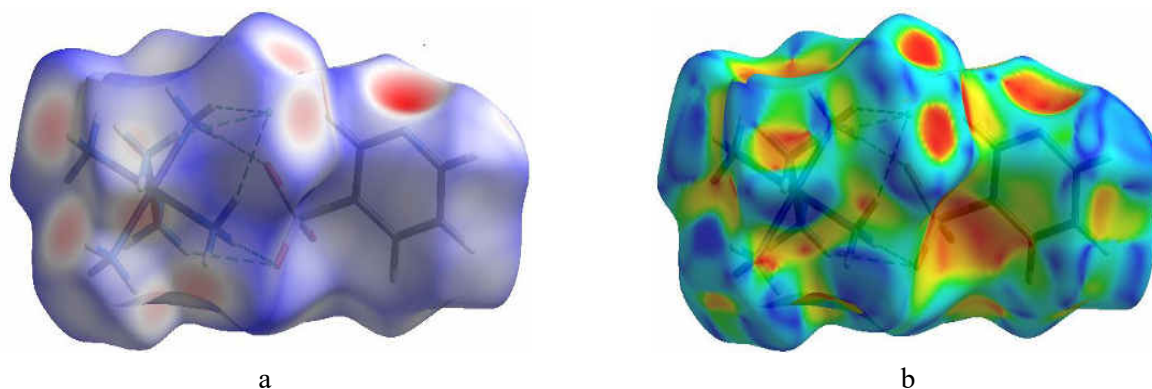


Fig. 3. Suprafața Hirshfeld pentru 1 reprezentată pe d_{norm} (a) și indicele de formă (b)

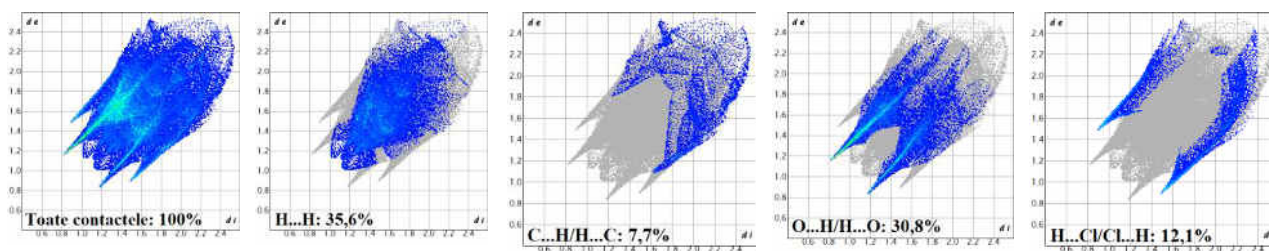


Fig. 4. Diagrame de amprentă 2D calculate din analiza Hirshfeld

Concluzii

Compusul cu structura $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}(\text{pys})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ a fost sintetizat prin metodă blândă, agitare la temperatură joasă, utilizând ca materie primă clorura de hexaaminacobalt(III), Hpys și H₃tea. Caracteristicile structurale pentru compusul sintetizat au fost primite, utilizând difracția razelor X pe monocristal. În structura compusului obținut se evidențiază interacțiuni necovalente de tipul N–H...Cl, N–H...O ori N–H...N. Suprafața Hirshfeld și diagramele de amprentă 2D au fost folosite pentru a arăta aceste interacțiuni și prioritatea lor.

Lucrarea au fost executată în cadrul Proiectului Programe de Stat: ANCD 20.80009.5007.15.

Bibliografie

1. BACA, S.; SULTANOVA, O.; DARII, M.; BOUROȘ, P. Patent MD 4725 C1 2021.06.30.
2. CHANG, E. L., SIMMERS, C., & KNIGHT, D. A. (2010). Cobalt Complexes as Antiviral and Antibacterial Agents. *Pharmaceuticals*, 3(6), 1711–1728. doi:10.3390/ph3061711.
3. MISHRA, A., KAUSHIK, N. K., VERMA, A. K., & GUPTA, R. (2008). Synthesis, characterization and antibacterial activity of cobalt(III) complexes with pyridine–amide ligands. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43(10), 2189–2196. doi:10.1016/j.ejmech.2007.08.015.