

CZU: 543.632.514.3:546.42+546.73

## SINTEZA ȘI STRUCTURA COMPLEXULUI BIMETALIC [Sr(L)<sub>3</sub>][Co<sup>II</sup>(NCS)<sub>4</sub>]

URECHE Dumitru<sup>1</sup>, BULHAC Ion<sup>1</sup>, BOUROȘ Pavlina<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institutul de Chimie, str. Academiei 3, Chișinău, R. Moldova

<sup>2</sup>Institutul de Fizică Aplicată, str. Academiei 5, Chișinău, R. Moldova

**Rezumat.** A fost obținut un compus nou heterometalic de tip ionic, format din cationul complex [SrL<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> și anionul complex [Co(NCS)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, care a fost studiat cu ajutorul spectroscopiei IR și difracției razelor X pe monocristal. La ionul Sr(II) coordinează tridentat prin setul de atomi donori ONO trei molecule de ligand neutru L, deci numărul de coordinare (NC) al metalului este 9, poliedrul de coordinare având o geometrie de tip prismă trigonală tricapată. În cristal componentele ionice sunt asociate atât prin interacțiuni electrostatice, cât și prin legături de hidrogen fine C–H...S.

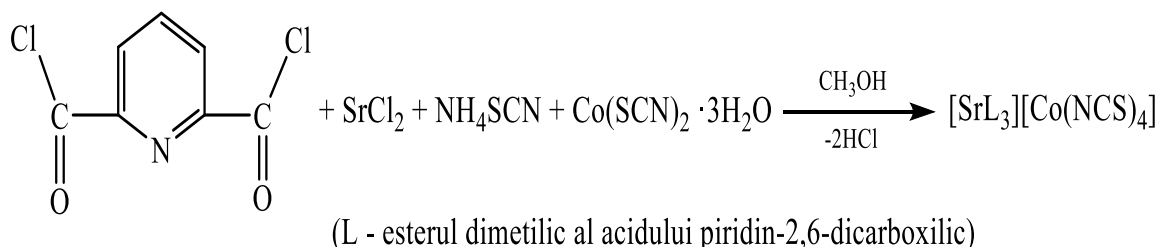
**Cuvinte cheie:** Esteri dicarboxilici, Sr(II), Co(II), complex heterometalic.

## SYNTHESIS AND STRUCTURE OF THE BIMETALLIC COMPLEX [Sr(L)<sub>3</sub>][Co<sup>II</sup>(NCS)<sub>4</sub>]

**Summary.** A new ionic heterometallic compound consisting of the complex cation [SrL<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> and the complex anion [Co(NCS)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> was obtained, which was studied using IR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction. At the Sr(II) ion, the tridentate coordinates through the set of ONO donor atoms three neutral molecules of ligand L, so the CN of the metal is 9, the coordination polyhedron having a three-layer trigonal prism geometry. In the crystal, ionic components are associated both by electrostatic interactions and by fine hydrogen bonds C – H... S.

**Keywords:** Dicarboxylic esters, Sr(II), Co(II), heterometallic complex.

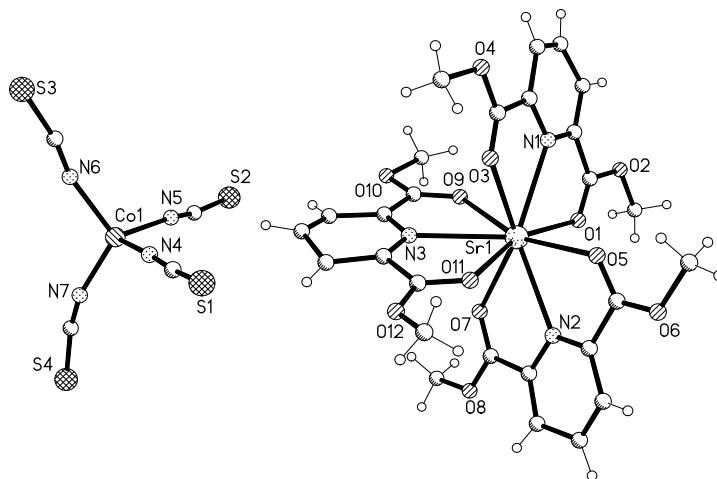
Complecșii metalici în baza liganzilor heterociclici ce conțin ca atomi donori N și O [1] sunt importanți datorită aplicațiilor lor în biologie și farmacologie [2, 3]. Din punct de vedere chimic, astfel de liganzi atrag o atenție semnificativă datorită caracteristicilor lor structurale ce formează cu ionii metalici o gamă largă de complecși cu diferită arhitectură de coordinare [4]. La liganzii cu asemenea set de atomi donori și astfel de proprietăți pot fi atribuiți și esterii piridin-2,6-dicarboxilici, care de obicei sunt sintetizați prin intermediul acidului dipicolinic [5]. În baza unui astfel de ligand a fost sintetizat un complex heterometalic, folosind sărurile de Sr(II) și Co(II), într-un raport molar ligand:Sr(II):Co(II) de 3:1:1. Ecuația reacției a decurs conform schemei:



Din schema reacției se observă că în calitate de precursor a fost folosit piridin-2,6-dicarbonil diclorura, care în rezultatul reacției de condensare cu metanolul a condus la formarea esterului L. Compusul obținut a fost studiat cu ajutorul spectroscopiei IR și difracției razelor X pe monocristal.

Spectrul IR al complexului  $[\text{Sr}(\text{L})_3][\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]$  este unul foarte informativ prin manifestarea unei serii de benzi de absorbție caracteristice și foarte intensive cum sunt:  $\nu(\text{N}\equiv\text{C})_{\text{NCS}^-}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{ester}}$  (numita în literatura de specialitate „banda 1250  $\text{cm}^{-1}$ ”,  $\delta_{\text{nepl.}}\text{CH}_{\text{arom.}}$ ,  $\delta(\text{NCS})$  și a.

Spectrul IR se caracterizează prin prezența benzilor oscilațiilor: 2990  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{arom.}}$ , 2958 și 2902,  $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{CH}_3}$ ;  $\nu(\text{N}\equiv\text{C})_{\text{NCS}^-}$ , 2056  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , 1709  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{ester}}$ , 1268  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{ester}}$ , 993  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ , 1460/ respectiv 1490  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{pl.}}/\delta_{\text{nepl.}}\text{CH}_{\text{arom.}}$  (3 atomi de hidrogen alăturați, 1,2,3-sibstituiți), 1083 și 951/  $\text{cm}^{-1}$ ; 756 și 693  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta(\text{NCS})$  în compuși cu legături Co-NCS, 478  $\text{cm}^{-1}$  [6-8]. Datele spectrale sunt în concordanță deplină cu datele studiului difracției razelor X pe monocristal.



**Fig. 1.** Structura moleculară a compusului  $[\text{SrL}_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$

Compusul  $[\text{SrL}_3][\text{Co}(\text{NCS})_4]$  cristalizează în singonia monoclinică, grupul spațial asimetric Cc, având în partea asimetrică a celulei elementare un cation complex  $[\text{SrL}_3]^{2+}$ , sarcina cărui este compensată de anionul complex  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  (Figura 1).

Ca urmare compusul obținut este unul ionic. Cationul complex  $[\text{SrL}_3]^{2+}$  este de tip tris, deci la ionul de metal Sr(II) coordonează similar tridentat prin setul de atomi donori ONO trei molecule de ligand L. Numărul de coordinare al Sr(II) este 9, poliedrul de coordinare având o geometrie de tip prismă trigonală tricapată. Distanțele interatomice Sr–N și Sr–O din poliedrul de coordinare sunt cuprinse în intervalele 2,710(10) – 2,726(9) Å și respectiv 2,61(2) – 2,68(1) Å. În anionul complex

[Co(NCS)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> distanțele interatomice Co–N din poliedrul de coordinare tetraedric sunt cuprinse în intervalul 1,91(2) – 1,98(2) Å. Aceste componente ionice în cristal sunt asociate atât prin interacțiuni electrostatice, cât și prin legături de hidrogen fine C–H...S, donori de proton fiind grupările CH atât din ciclurile piridinice ale ligandului L din cationul complex, cât și din substituenții metilici, distanțele donor...acceptor fiind în intervalul 3,54(2) – 3,85(3) Å.

*Cercetările au fost efectuate în cadrul Programei de Stat 2020-2023 a R. Moldova prin proiectele 20.80009.5007.28 "Elaborarea noilor materiale multifuncționale și tehnologii eficiente pentru agricultură, medicină, tehnică și sistemul educațional în baza complexilor metalelor „s” și „d” cu liganzi polidentati” și 20.80009.5007.15 "Implementarea principiilor ingineriei cristalinelor și cristalografiei cu raze X pentru designul și crearea materialelor hibride organice/anorganice cu proprietăți avansate fizice și biologic active funcționale” cu finanțarea de către ANCD.*

## **Bibliografie**

1. SASTRI, C.V.; ESWARAMOORTHY, D.; GIRIBABU, L.; BHASKAR, G.M. DNA interactions of new mixed-ligand complexes of cobalt(III) and nickel(II) that incorporate modified phenanthroline ligands. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2003, 94(1-2), 138-145. (IF: 4.155).
2. ABDOLMALEKI, S.; GHADERMAZI, M.; FATTAHI, A.; SHESHMANI, S. Synthesis, characterization, spectral studies and cytotoxic effects of mixed-ligand mono and binuclear copper(II) complexes and their amide ligands. *Inorganica Chimica Acta*. 2016, 443, 284-298. (IF: 2.545).
3. ABDOLMALEKI, S.; GHADERMAZI, M.; FATTAHI, A.; SHOKRAI, 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. (IF: 1.435).
4. ABDOLMALEKI, S.; GHADERMAZI, M.; ASHENGROPH, M.; SAFFARI, A.; SABZKOHI, S.M. Cobalt(II), zirconium(IV), calcium(II) complexes with dipicolinic acid and imidazole derivatives: X-ray studies, thermal analysis, evaluation as in vitro antibacterial and cytotoxic agents. *Inorganica Chimica Acta*. 2018, 480, 70-82. (IF: 2.545).
5. BUTSCH, K.; SANDLEBEN, A.; DOKOONAKI, M.M.; ZOLGHADR, A.R.; KLEIN, A. Pyridine-2,6-dicarboxylic acid esters (pydicR<sub>2</sub>) as O, N, O – pincer ligands in C<sup>II</sup> complexes. *Inorganics*. 2019, 7(4), 53-71. (IF: 2.66).
6. БЕЛЛАМИ, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во ИЛ, 1963. 590 с.
7. НАКАНИСИ, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Изд-во "Мир", 1965. 216 с.
8. НАКАМОТО, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Изд-во "Мир", 1991. 536 с.