

CZU: 544.142.3

DOI: 10.46727/c.v1.16-17-05-2024.p62-67

## SINTEZA, STRUCTURA ȘI ANALIZA SUPRAFETEI HIRSHFELD A COMPUSULUI COORDINATIV DE PIVALAT DE Co(II) CU 1,10-FENANTROLINĂ

### SYNTHESIS, STRUCTURE AND HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF Co(II) PIVALATE WITH 1,10-PHENANTHROLINE

*Beleaev Ecaterina, cercetător științific, Institutul de Fizică Aplicată,  
Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova*

*Beleaev Ecaterina, Scientific Researcher, Institute of Applied Physics,  
Moldova State University, Chisinau, Republic of Moldova*  
ORCID: 0000-0003-0266-5316, ecatarina.beleaev@ifa.usm.md

**Rezumat.** *Compus coordinativ nou cu formula  $[Co(piv)_2(phen)(H_2O)]$  (I) a fost sintetizat din reacția  $Co(piv)_2$  (Hpivalic acid pivalic) cu 1,10-fenantrolină (phen) în amestecul isopropanol/dmsol (1:1) și caracterizat prin spectroscopia în IR și studiul difracției cu raze X pe monocristal. Analiza suprafețelor Hirshfeld a permis identificarea cantitativă și calitativă a principalelor contacte implicate la împachetarea complexilor moleculari în cristal.*

**Cuvinte cheie:** *compus coordinativ, cobalt, fenantrolină, pivalat, suprafață Hirshfeld, raze X.*

**Abstract.** *A new compound with the formula  $[Co(piv)_2(phen)(H_2O)]$  (I) has been synthesized from the reaction of  $Co(piv)_2$  (Hpivalic acid) with 1,10-phenanthroline (phen) in isopropanol/dmsol (1:1) mixture and characterized by IR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction studies. The analysis of the Hirshfeld surfaces allowed the quantitative and qualitative identification of the main contacts involved in the molecular packing of complexes in crystal.*

**Keywords:** *coordination compound, cobalt, phenanthroline, pivalate, Hirshfeld surface, X-ray.*

#### Introducere

Complecșii pe baza metalului de tranziție Co cu gradul de oxidare +2 atrag atenția cercetătorilor, în special, datorită activității lor catalitice. Însă aceștia, având capacitatea de a imita sisturile active multimetalice ale metalo-proteinelor, prevăd o potențială utilizare în nanoștiințe, etc., iar o gamă largă de aplicații este legată de zonele de sorbție și schimb de ioni [1], senzori [2], optică neliniară [3] și, desigur, cataliză [4]. Pe lângă interesul față de complecșii coordinativi, și compușii de altă natură pe bază de Co(II) își găsesc numeroase utilizări în industrie în calitate de pigmenți, magneti, catalizatori, superaliaje și baterii. O provocare interesantă în lucrările de cercetare ține de proiectarea, sinteza și caracterizarea a noi arhitecturi structurale ale compușilor coordinativi ce diferă după dimensionalități având suplimentar diverse aplicații.

Un rol însemnat în chimia compușilor complecși îi revine liganzilor utilizați ce conțin mai mulți atomi sau grupări donore de electroni pentru a se lega cu atomul metalic central, care pot fi atât homofuncționali cu setul de atomi donori N, N sau O, O și, respectiv, heterofuncționali, cu setul de atomi donori N, O sau N, O, S. Prin diferite strategii de modelare a speciei organice cu rol de ligand „punte/bridging” sau de tip „chelat”, poate fi influențată structura, aranjarea unităților moleculare în spațiu și proprietățile materialelor obținute. În ultimul deceniu, grupul fenantrolinei (phen) a fost de asemenea exploatat des în sistemele de auto-asamblare, acesta asigurând un mod de chelare a metalului pentru a controla formarea diferitelor sisteme topologice.

Acest ligand este reprezentantul unei clase importante de agenți de chelare, care, în construcția compușilor coordinativi, este determinant ca mod de coordonare „blocat,” sau „închis”, având o

structură rigidă impusă de inelul central, în care atomii de azot sunt învecinați, însă separați, care se utilizează inclusiv la dezvoltarea reactivilor în sondele bioorganice. Mai multe produse naturale care încorporează nucleul heterociclic metal-phen, fiind izolate, au evidențiat proprietăți anticancerigene interesante [5,6].

La interacțiunea dintre sarea de pivalat de cobalt(II) cu 1,10-fenantrolină (phen) în amestecul de solvenți *i*-propanol și dimetilsulfoxidă (1:1), la agitare, la temperatura de 50 °C a fost obținut compusul coordinativ cu formula  $[\text{Co}(\text{piv})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$  (**1**). Pentru a caracteriza compoziția, structura și proprietățile compusului obținut au fost utilizate spectroscopia în infraroșu și analiza difracției cu raze X pe monocristal. Suprafețele Hirshfeld ne vor permite investigarea diferitelor interacțiuni intermoleculare, care conduc la stabilizarea structurii cristaline în **1**.

### Metode și materiale aplicate

Spectrul IR a fost înregistrat la spectrofotometrul FT IR Spectrum-100 Perkin Elmer în diapazonul  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .

Experimentul cu raze X pe monocristal a fost executat la difractometrul Xcalibur E înzestrat cu CCD folosind iradierea  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda=0,71073\text{ \AA}$ . Poziția atomilor de metal a fost localizată prin metode directe. Atomii rămași au fost găsiți în alternanța seriilor de cicluri, având la bază metoda celor mai mici pătrate și hărțile Fourier diferențiale. Toți atomii nonhidrogenici au fost rafinați în aproximarea anizotropă cu matrice completă folosind pachetul software programelor SHELXS97 și SHELXL2014 [7,8]. Atomii de H legați de C au fost poziționați geometric și tratați ca atomi ficși, iar atomii de hidrogen legați de O au fost localizați din harta diferențială Fourier, pozițiile lor fiind restrânse în timpul rafinamentului. Datele experimentale sunt prezentate în Tabelul 1.

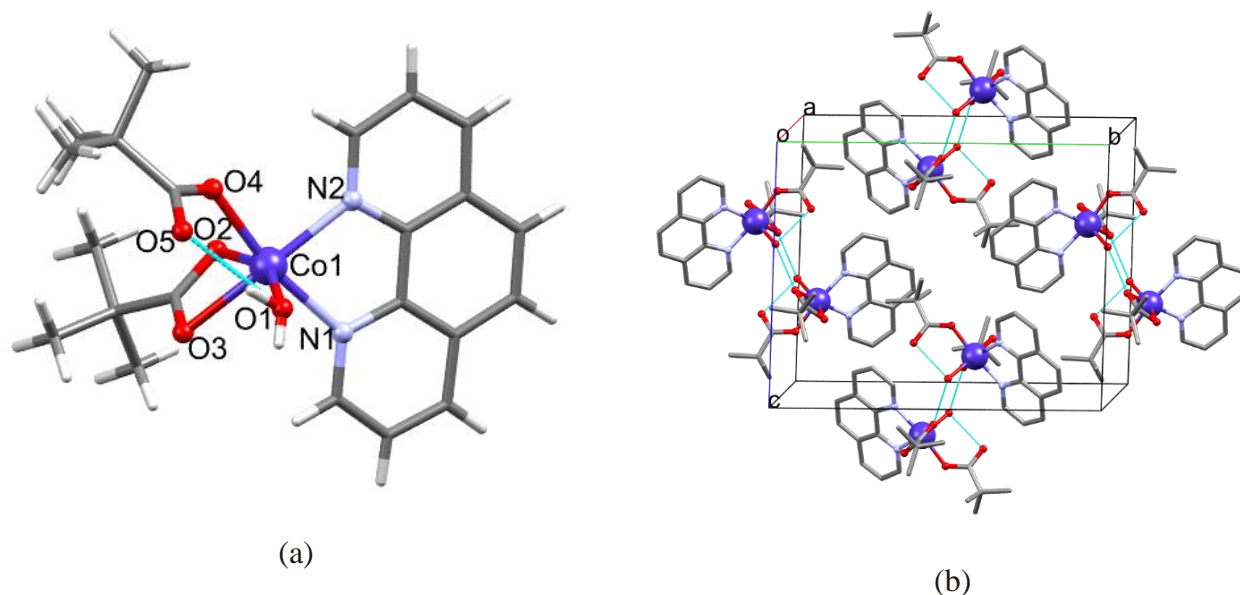
Pentru a cerceta natura, contribuția cantitativă a diferitelor interacțiuni intermoleculare și a identifica importanța acestora, ce duce la stabilizarea structurilor cristaline, s-a făcut un studiu intermolecular, utilizându-se analiza Suprafeței Hirshfeld (HS) [9] și diagramele bidimensionale (2D) de amprentă digitală [10] generate de *CrystalExplorer17.5* [11]. Distanța de contact normalizată  $d_{\text{norm}}$  și diagramele de amprentă 2D au fost utilizate pentru a cuantifica și descifra interacțiunile intermoleculare din împachetarea componentelor în cristalele compușilor din titlu. Culoarea roșie intensă este rezultatul unor contacte mai scurte decât suma razelor van der Waals, indicate prin valori negative ale  $d_{\text{norm}}$ . Culoarea albă este folosită pentru contactele din regiunea de separare van der Waals. Contactele cu valori  $d_{\text{norm}}$  pozitive mai lungi decât suma razelor van der Waals sunt colorate în albastru. Graficele de amprentă 2D au fost afișate folosind vizualizarea extinsă de 0,6-2,8 Å, cu scala pentru distanțele  $d_i$  (interior) și  $d_e$  (exterior) afișată pe axele graficului.

### Rezultate și discuții

Compusul **1** cristalizează în grupul spațial monoclinic  $P2_1/c$ , parametrii celulei elementare fiind  $a = 9,4469(5)$ ,  $b = 17,7495(6)$ ,  $c = 14,1941(5)$  Å,  $\beta = 106,950(5)^\circ$ ,  $V = 2276,65(17)$  Å<sup>3</sup> (Tabelul 1). Compusul **1** este un polimorf al altui asemenea cunoscut în Baza de Date Structurale Cambridge [12], cu codul DUBXEE ce cristalizează în grup spațial diferit. Ultimul cristalizează în grupul spațial triclinic  $P1$ , cu parametrii celulei elementare:  $a = 10,905(2)$ ,  $b = 11,345(2)$ ,  $c = 11,476(5)$  Å,  $\alpha = 68,100(6)$ ,  $\beta = 64,560(5)$ ,  $\gamma = 63,230(6)^\circ$ ,  $V = 1116,0(6)$  Å<sup>3</sup>.

Atomul central al compusului, Co1, este coordonat de trei atomi de O din grupările carboxilice ale celor doi acizi pivalici, un atom de O de la o moleculă de apă și doi atomi de N din phen (Fig. 1a), rezultând coordinarea octaedrică distorsionată  $[\text{CoN}_2\text{O}_4]$ . Distanțele interatomice din poliedrul de coordinare Co–O caracteristice grupării carboxilice coordonate bidentat chelat sunt 2,139(2) și 2,191(2) Å, monodentat 2,046(2) Å, iar până la molecula de apă coordonată constituie 2,067(3) Å. Distanțele interatomice Co–N<sub>phen</sub> sunt 2,115(2) și 2,135(3) Å (Tabelul 2). Se poate menționa că molecula de apă

coordinată donează cei doi atomi de H atomilor de O de la gruparea carboxil atât necoordinată, cât și coordinată, evidențiindu-se formarea legăturilor de hidrogen intra- și intermoleculare cu distanțele O–H...O 2,651 și 2,795 Å cu formarea dimerilor centrosimetrice (Fig. 1b).



**Fig. 1. Structura compusului 1 (a) și formarea dimerilor centrosimetrice prin intermediul legăturilor de hidrogen O–H...O (b)**

**Tabelul 1. Datele cristalografice și parametri de structură pentru compusul [Co(piv)<sub>2</sub>(phen)(H<sub>2</sub>O)]**

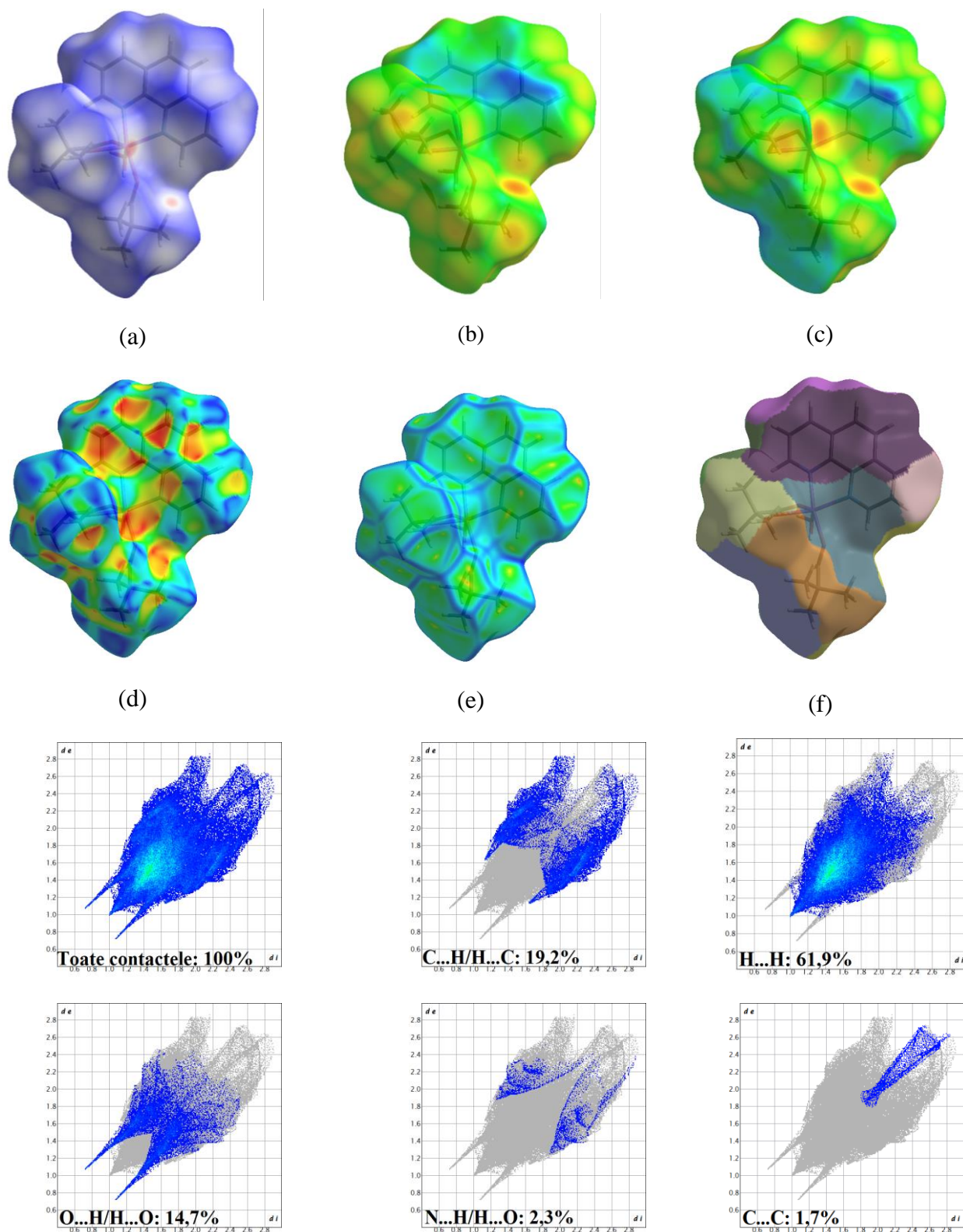
Formula	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> CoN <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
M <sub>r</sub>	459,39
Singonia	Monoclinică
Grupul spațial	P2 <sub>1</sub> /c
<i>a</i> (Å)	9,4469(5)
<i>b</i> (Å)	17,7495(6)
<i>c</i> (Å)	14,1941(5)
$\beta$	106,950(5)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2276,65(17)
<i>Z</i>	4
$\rho$ (calc.)(Mg/m <sup>3</sup> )	1,340
Nr. de reflecții colectate	8239
Reflecții [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	4457
Parametrii fițiți	285
GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	0,992
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] (%)	5,01
<i>R</i> <sub>1</sub> (nr. total) (%)	7,66

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

Co1-O4	2,046(2)	N2-Co1-N1	77,32(10)
Co1-O1	2,067(3)	O4-Co1-O2	89,68(10)
Co1-N2	2,115(2)	O1-Co1-O2	154,91(10)
Co1-N1	2,135(3)	N2-Co1-O2	98,08(9)
Co1-O2	2,139(2)	N1-Co1-O2	93,76(10)
Co1-O3	2,191(2)	O4-Co1-O3	97,39(9)
O4-Co1-O1	89,82(12)	O1-Co1-O3	94,95(9)
O4-Co1-N2	91,89(9)	N2-Co1-O3	156,19(9)
O1-Co1-N2	107,01(10)	N1-Co1-O3	93,36(10)
O4-Co1-N1	169,03(10)	O2-Co1-O3	60,27(8)
O1-Co1-N1	91,45(12)		

Spectrul IR al compusului  $[\text{Co}(\text{piv})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$  conține benzile puternice ale grupărilor carboxilice (COO) în regiunea  $1548$  și  $1422\text{-}1405\text{ cm}^{-1}$  caracteristice oscilațiilor de valență asimetrice și, respectiv simetrice. Vibrațiile de valență ale grupelor carboxilice care coordonează la ionul de cobalt prezintă deplasare spre dreapta în comparație cu grupele carboxilice necoordinate ale acidului pivalic. Spectrul IR afișează vibrațiile de întindere C–H asimetrice și simetrice ale grupurilor  $-\text{CH}_3$  și  $-\text{CH}$  din pivalați și phen în intervalul  $2964\text{-}2865\text{ cm}^{-1}$ . Regiunea caracteristică și pentru vibrațiile de valență ale grupei C=N de la liganzii N donori sunt evidențiate de benzi la  $1625\text{-}1582\text{ cm}^{-1}$ . Dependența stării de spin a modurilor de îndoire C–H în afara planului: banda singlet a acestor vibrații, observată la  $850\text{ cm}^{-1}$ , la  $869\text{ cm}^{-1}$  și banda la  $728\text{ cm}^{-1}$ , cele de rotație ale legăturilor  $\delta(\text{CH})$  alifatic și aromatice sunt prezente în regiunile ~ de la  $850\text{ cm}^{-1}$ . Existența nemijlocită a modificărilor în spectrul IR provocate de apa care se află în ionul complex, poziția benzilor de absorbție, care se caracterizează printr-o formă largă și o intensitate înaltă cuprinde intervalul de undă de la  $3206\text{ cm}^{-1}$ .

În scopul investigării și cuantificării contribuției diferitelor interacțiuni intermoleculare și estimării energiei acestora, s-a efectuat analiza suprafețelor Hirshfeld programul *CrystalExplorer 17.5*. Această analiză a fost posibilă utilizând rezultatele studiilor de difracție cu raze X pe monocristal, și anume, a fișierelor cu datele structurale în formatul *cif*. HS și graficele de amprentă bidimensională (2D) au confirmat prezența interacțiunilor intermoleculare prezente în structura compusului (Fig. 2). Pentru contactele evidențiate există porțiuni electropozitive (*albastre*) și electronegative (*roșii*) clar recunoscute, complementare electrostatic.



**Fig. 2.** Suprafața Hirshfeld în I a  $d_{norm}$  (a),  $d_i$  (b),  $d_e$  (c), curbarea (d) și indicele de formă (e), plasturile fragmente (f) și diagrame de amprentă 2D calculate din analiza HS

În rezultatul analizei HS, conform graficelor de amprentă 2D, se observă că predomină contactele de tipul H...H cu un procentaj de 61,9%, urmate de cele de tipul C...H și O...H care ocupă valorile de 19,2% și 14,7% din HS și apar pe graficele de amprentă. Rolul acestor interacțiuni contribuie în cea mai mare parte la asamblarea compusului descris.

## Concluzii

Compusul coordinativ cu formula [Co(piv)<sub>2</sub>(phen)(H<sub>2</sub>O)] a fost sintetizat prin metoda blândă, cu agitare la temperatura de 50 °C. Caracteristicile structurale au fost primite utilizând difracția cu raze X pe monocristal, iar cele spectrale – prin analiza în IR. Totodată, pentru a identifica interacțiunile intermoleculare necovalente pentru acest compus și a le corela cu cele primite în rezultatul studiului structural, a fost realizată analiza Suprafețelor Hirshfeld și au fost ilustrate diagramele de amprentă 2D, evidențiindu-se contactele puternice de tipul H...H, urmate de C...H și O...H.

## Bibliografie

1. CLEARFIELD, A. Inorganic Ion Exchangers: A Technology Ripe for Development. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, V. 34(8), p. 2865-2872.
2. YANG, J.; MA, J.-F.; WU, D.-M.; GUO, L.-P.; & LIU, J.-F. Syntheses, crystal structures and characterization of divalent transition metal sulfonate complexes with o-phenanthroline. In: *Journal of Molecular Structure*, V. 657(1-3), p. 333-341.
3. CAO, G.; HONG, H. G.; & MALLOUK, T. E. Layered metal phosphates and phosphonates: from crystals to monolayers. In: *Accounts of Chemical Research*, V. 25(9), p. 420-427.
4. THOMPSON, M. E. Use of Layered Metal Phosphonates for the Design and Construction of Molecular Materials. In: *Chemistry of Materials*, V. 6(8), p. 1168-1175.
5. SAMMES, P. G; & YAHIOGLU, G. 1,10-Phenanthroline: a versatile ligand. In: *Chemical Society Reviews*, V. 23 (5), p. 327.
6. DARIU, M.; BELEAEV, E.S.; KRAVTSOV, V.CH.; BOUROSH, P.; CHUMAKOV, Y.; HAUSER, J.; DECURTINS, S.; LIU, SH.-X.; SULTANOVA, O.; BACA, S.G. Crystalline multicomponent compounds involving hexaammine cobalt(III) cations, In: *New J Chem*. 2022, V. **46(23)**, p. 11404-11421.
7. SHELDRIK, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, In: *Acta Cryst.* V. 64(1), p. 112-122.
8. SHELDRIK G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. In: *Acta Cryst.* V. 71, p. 3-8.
9. HIRSHFELD, F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities, In: *Theor. Chim. Acta*, V. 44, p. 129-138.
10. SPACKMAN, M. A. AND JAYATILAKA, D. Hirshfeld surface analysis, In: *CrystEngComm*, V. 11, p. 19-32.
11. WOLFF, S. K.; GRIMWOOD, D. J.; MCKINNON, J. J.; TURNER, M. J.; JAYATILAKA, D.; AND SPACKMAN, M. A. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals, In: *J. Appl. Cryst.* V. 54, p. 1006-1011.
12. ALLEN, F.H., et al. Applications of the Cambridge Structural Database in chemical education. In: *Journal of Applied Crystallography*, V. 43. p. 1208-1223.