

CZU: 548:54-386

DOI: 10.46727/c.v1.16-17-05-2024.p68-73

SINTEZA ȘI STRUCTURA UNUI POLIMER COORDINATIV 2D AL Co(II) CU 4,4'-BIPYRIDINA ȘI ACIDUL PIRIDIN-2,5-DICARBOXILIC

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF A Co(II) 2D COORDINATION POLYMER WITH 4,4'-BIPYRIDINE AND PYRIDINE-2,5-DICARBOXYLIC ACID

*Burlac Samira, studentă, UPS „Ion Creangă” din Chișinău,
Melnic Elena, dr., Institutul de Fizică Aplicată, USM
Chisca Diana, dr., conf. univ., UPS „Ion Creangă” din Chișinău*

*Burlac Samira, student, UPS „Ion Creangă” from Chișinău,
samiricaburlac@gmail.com*

Melnic Elena, PhD., Institute of Applied Physics, MSU

ORCID: 0000-0003-0212-3445

Chisca Diana, PhD., assoc. prof., UPS „Ion Creangă” from Chișinău

ORCID: 0000-0002-2350-8208

Rezumat. În rezultatul interacțiunii $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cu ligandul multifuncțional 2,5-piridindicarboxilat (2,5-Pydc²⁻), în prezența ligandului de punte, 4,4'-bipiridină (4,4'-bipy) s-a obținut un polimer 2D cu compoziția $\{[\text{Co}(2,5\text{-Pydc})(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$, care a fost caracterizat prin spectroscopia IR și difracția razelor X pe monocristal.

Cuvinte cheie: polimer coordinativ, Co(II), structura cristalină

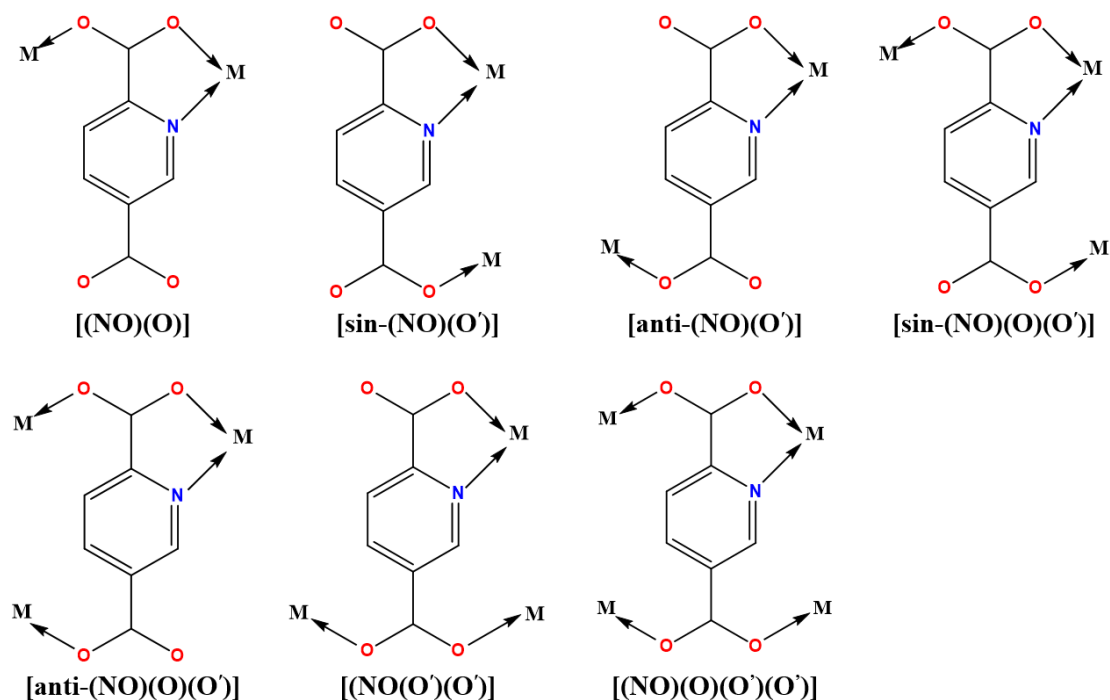
Abstract. As a result of the interaction of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with the multifunctional ligand 2,5-pyridinedicarboxylate (2,5-Pydc), in the presence of the bridging ligand, 4,4'-bipyridine (4,4'-bipy), a 2D polymer was obtained with composition $\{[\text{Co}(2,5\text{-Pydc})(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$, which was characterized by IR spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction.

Keywords: coordination polymer, Co(II), crystal structure

Introducere

În prezent, asamblarea și ingineria cristalelor ale polimerilor coordinativi cu diferită dimensionalitate, precum și ale rețelelor metal-organice în baza metalelor de tranziție continuă să fie subiecte intens studiate datorită topologiilor lor structurale și proprietăților importante pentru aplicații în domenii cum ar fi cataliza, optica neliniară, electronica, fotoluminescența, adsorbția [1-3]. Progresele recente în acest domeniu au condus la obținerea a multor compuși coordinativi formați prin alegerea judicioasă a proliganzilor organici și a ionilor metalici. Proiectarea rațională și sinteza controlată a complecșilor polinucleari prin liganzi multidentati, cum ar fi policarboxilații și heterocicluri cu N, constituie o direcție modernă de o importanță majoră în chimia coordinativă. În special, policarboxilații care conțin N cum ar fi pirazină- și piridin-carboxilații reprezintă blocuri de construcție eficiente pentru asamblarea polimerilor coordinativi, intensificând structura arhitecturilor rezultate. Acest fapt se datorează versatilității și dentacității acestor liganzi având capacitatea de a coordina în diverse moduri la centrele metalice prin atomii donori de O de la grupa carboxilică și atomii de N din heterociclu [4-8]. Cu toate acestea, spre deosebire de numeroasele rapoarte referitoare la compușii coordinativi de tip metal-carboxilat, mult mai puține rapoarte sunt concentrate pe analogii metal-piridindicarboxilat.

Acidul piridin-2,5-dicarboxilic (H_2 2,5-Pydc), care posedă două grupe carboxilat, este un derivat carboxilat nesimetric și a atras atenția pentru capacitatea sa de a se coordina cu diferite centre metalice. Acest ligand, care poate fi de tip chelatic și de tip punte, în combinație cu liganzii de tip bipyridină și în funcție de condițiile experimentale, contribuie la formarea polimerilor coordinativi de diferite dimensionalități cu caracteristici structurale variate. O analiză a datelor din BDSC (ConQuest Version 2022.3.0) [9], referitoare la modurile de coordinare a ligandului 2,5-Pydc în polimerii coordinativi ale metalelor de tranziție, indică că acest ligand multifuncțional poate adopta șapte moduri de coordinare diferite (Schema 1). În această lucrare, raportăm sinteza și structura cristalină a unui nou compus polimeric al Co(II) ce conține liganzii piridin-2,5-dicarboxilat (2,5-Pydc) și 4,4'-bipyridină (4,4'-bipy).



Schema 1. Diagrama schematică a examinării celor mai frecvente moduri de coordinare a ligandului 2,5-Pydc în complexii metalici [10]

Rezultate și discuții

În lucrarea dată vom prezenta un nou polimer coordinativ cu compoziția $\{[Co(2,5-Pydc)(4,4'-bipy)(H_2O)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ obținut în rezultatul interacțiunii $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,1 mmol, 0,029 g) cu proliganzii H_2 2,5-Pydc (0,5 mmol, 0,08 g) și 4,4'-bipy (0,1 mmol, 0,019 g) în amestec de $CH_3OH:dmf$ (3:1). Peste 14 zile, din amestecul rezultat s-au izolat monocristale de culoare cafenie. Reacția a decurs conform diagramei schematice (Figura 1).

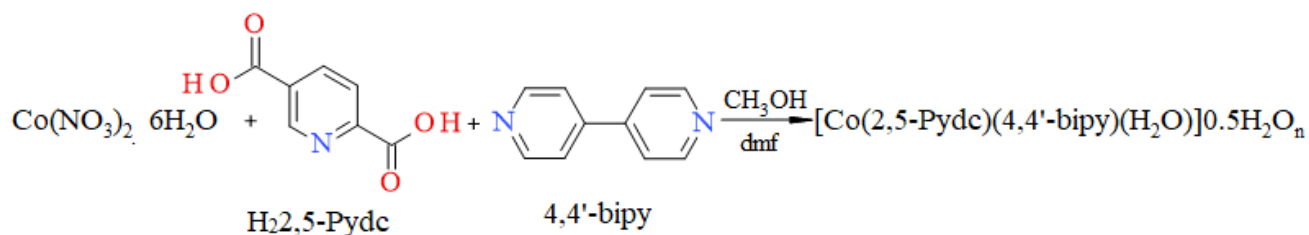


Fig. 1. Schema de sinteză a compusului coordinativ de tip polimer $\{[Co(2,5-Pydc)(4,4'-bipy)(H_2O)] \cdot 0.5H_2O\}_n$

Compoziția chimică a compusului prezentat a fost determinată utilizând spectroscopia IR și difracția razelor X pe monocristal. Analiza spectrelor IR (Figura 2) a evidențiat prezența liganzilor organici utilizați în sinteză. Benzile de absorbție din regiunea $3095\text{--}2845\text{ cm}^{-1}$ (2,5-Pydc), 3055 cm^{-1} (4,4'-bipy) și $2927\text{--}2857\text{ cm}^{-1}$ (1) corespund vibrațiilor de întindere asimetrică și, respectiv, simetrică ale legăturii C–H aromatice. Vibrațiile de întindere asimetrică și simetrică ale legăturii COO^- apar la 1724 și, respectiv, 1594 cm^{-1} în spectrul proligandului $\text{H}_2\text{2,5-Pydc}$ și 1654 și, respectiv, 1605 cm^{-1} în spectrul compusului. Vibrațiile de întindere C–C ale inelelor aromatice sunt observate la $1414\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$. Vibrația de îndoire C–H este identificată la $755\text{--}798\text{ cm}^{-1}$.

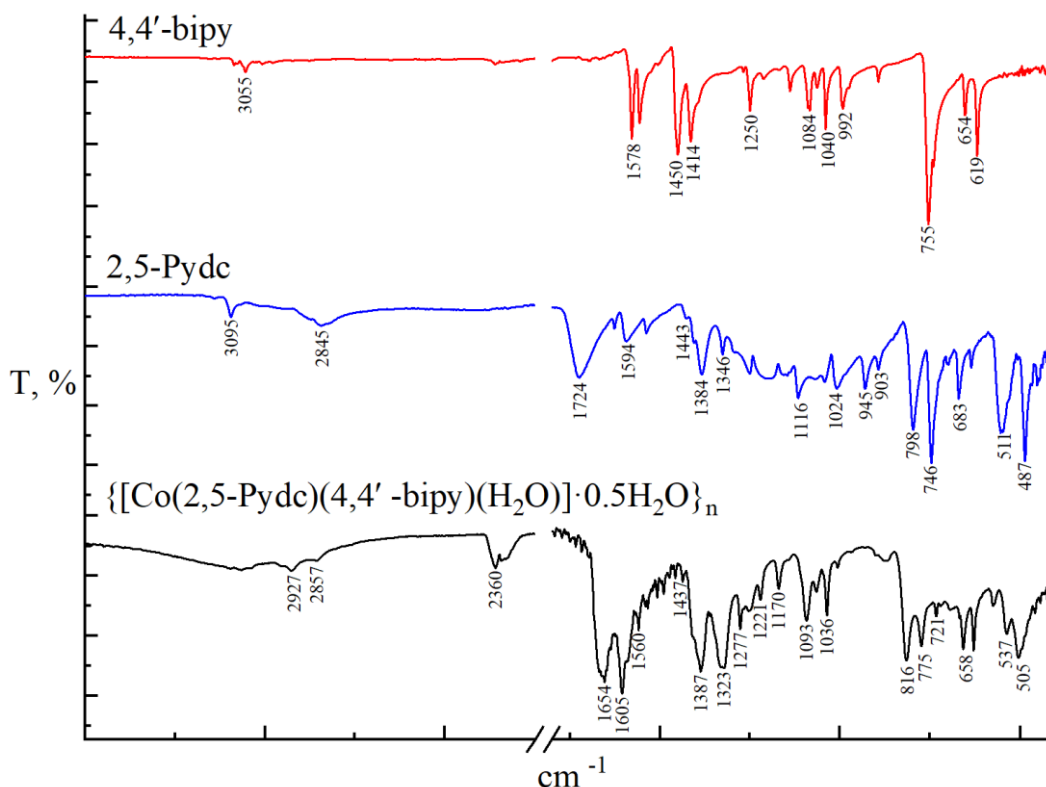


Fig. 2. Spectrele IR pentru compusul $\{[\text{Co}(2,5\text{-Pydc})(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ și liganzii componenți

Studiul cu raze X relevă că compusul coordinativ $\{[\text{Co}(2,5\text{-Pydc})(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ reprezintă un polimer coordinativ 2D și cristalizează în grupa spațială centrosimetrică $P2_1/c$ a singoniei monoclinice cu parametrii celulei elementare: $a = 11,4455(9)$, $b = 21,829(2)$, $c = 11,7605(12)$ Å; $\beta = 92,930(8)^\circ$; $V = 2934,5(4)$ Å³; $Z = 4$. Ionul de Co(II) este hexacoordinat și adoptă geometrie octaedrică N_3O_3 formată din doi anioni $2,5\text{-Pydc}^{2-}$, doi liganzi $4,4'\text{-bipy}$ și o moleculă de apă. Distanțele Co–O sunt în intervalul $2,070(5) - 2,081(5)$ Å, iar Co–N variază între $2,096(6)$ și $2,188(6)$ Å. Rețeaua coordinativă 2D este extinsă paralel planului cristalografic ab prin ligandul $2,5\text{-Pydc}^{2-}$ îndeplinește atât funcție chelatică, cât și de punte, coordinând conform modului de coordinare $\text{anti}-(\text{NO})(\text{O}')$ și de ligandul neutru $4,4'\text{-bipy}$ cu funcție punte, formând o rețea de tip grilă pătratică (Figura 3). Distanța $\text{Co}\cdots\text{Co}$ de-a lungul moleculelor de $2,5\text{-Pydc}$ este de $8,522(1)$ Å, iar de-a lungul $4,4'\text{-bipy}$ este de $11,445(1)$ Å. Moleculele de apă de cristalizare sunt situate în spațiile libere ale rețelei cristaline și sunt menținute prin legături de hidrogen de tipul C–H \cdots O. Compusul dat ar putea manifesta proprietăți adsorbitive dacă s-ar elimina moleculele de apă de cristalizare acumulate în spațiul

intermolecular. Evaluarea golurilor accesibile din structură, efectuată în programul Mercury [11] după îndepărtarea moleculelor de solvent din structura cristalină, a indicat că volumul golurilor accesibile din rețeaua cristalină constituie 1024,9 Å³ sau 34,9% din volumul total al celulei elementare. Împachetarea cristalină relevă că straturile moleculare 2D sunt unite prin legături de hidrogen dintre molecula de apă apicală și atomii de oxigen carboxilați O1_w-H2_w1⋯O2 (2,672(6) Å) și O1_w-H1_w1⋯O4 ((2,633(7) Å), formând o rețea 3D.

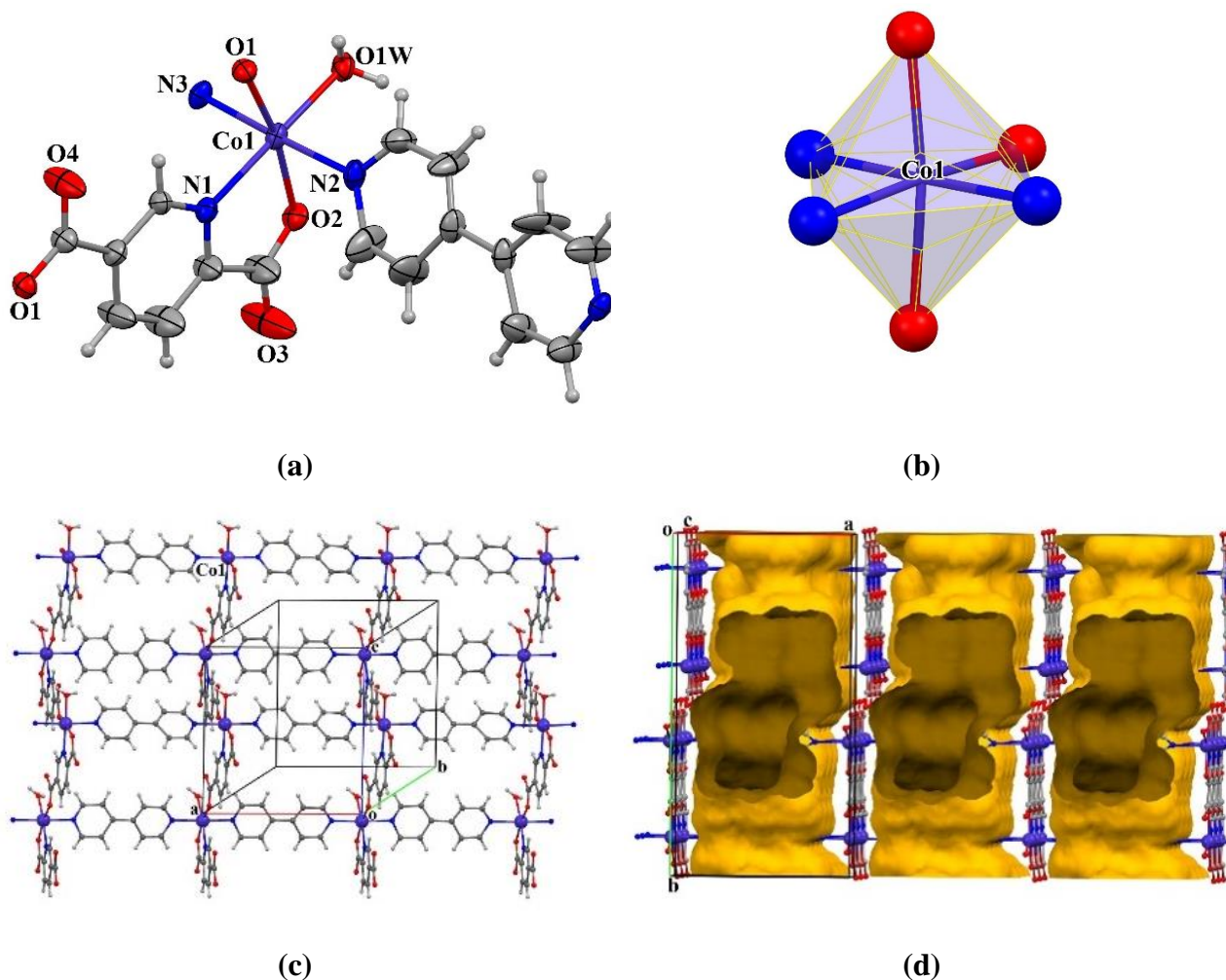


Fig. 3. Structura polimerului coordinativ $\{[\text{Co}(2,5\text{-Pydc})(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$:
 a) Poliedrul de coordinare al ionului de Co(II) cu numerotarea parțială a atomilor, b) reprezentarea geometrică a poliedrului de coordinare, c) Fragment al rețelei 2D, d) Distribuirea golurilor calculate cu ajutorul programului Mercury.

Tabelul 1. Distanțe interatomice și unghiurile de valență selectate pentru compusul $\{[\text{Co}(2,5\text{-Pydc})(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$

Distanța	(Å)
Co(1)-O(1)	2.070(5)
Co(1)-O(2)	2.081(5)
Co(1)-N(1)	2.096(6)

Co(1)-N(2)	2.172(6)
Co(1)-O(1w)	2.078(5)
Co(1)-N(3) ¹	2.188(6)
Unghiul	(°)
O(1)-Co(1)-O(1w)	94.2(2)
O(1)-Co(1)-O(2)	168.0(2)
O(1w)-Co(1)-O(2)	97.79(2)
O(1)-Co(1)-N(1)	91.3(2)
O(1w)-Co(1)-N(1)	173.1(2)
O(2)-Co(1)-N(1)	76.8(2)
O(1)-Co(1)-N(2)	89.6(2)
O(1w)-Co(1)-N(2)	91.6(2)
O(1)-Co(1)-N(3) ¹	90.5(2)
O(2)-Co(1)-N(2)	89.3(2)
N(1)-Co(1)-N(2)	92.7(2)
N(1)-Co(1)-N(3) ¹	89.4(2)
O(1w)-Co(1)-N(3) ¹	86.3(2)
O(2)-Co(1)-N(3) ¹	91.1(2)
N(2)-Co(1)-N(3) ¹	177.9(3)

Transformarea simetrică: ¹x+1, y, z

Concluzii

În rezultatul acestui studiu, s-a demonstrat încă o dată versatilitatea ligandului 2,5-piridindicarboxilat (2,5-Pydc²⁻), care, la coordinarea la atomul de metal, manifestă atât funcție chelatică, cât și de punte, iar în prezența altui ligand punte, cum este 4,4'-bipy, conduce la formarea unui polimer coordinativ 2D de tip grilă pătratică.

Rezultatele incluse în acest studiu au fost realizate în cadrul subprogramului de cercetare cu titlul: „Proiectarea și fabricarea de materiale inteligente cu proprietăți avansate magnetice, de adsorbție, luminescente și biologic active (Cod 011202).

Bibliografie

1. YAGHI, O. M.; O'KEEFFE, M.; OCKWIG, N. W.; CHAE, H. K.; EDDAOUDI, M.; KIM, J. Reticular Synthesis and the Design of New Materials. *Nature*. 2003, 423, p. 705-714. ISSN 0028-0836. <http://dx.doi.org/10.1038/nature01650> (IF: 69.504).
2. ROSI, N. L.; KIM, J.; EDDAOUDI, M.; CHEN, B.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M.; Rod packings and metal-organic frameworks constructed from rod-shaped secondary building units. *Journal of the American Chemical Society*. 2005, 127(5), p. 1504-1518. <https://doi.org/10.1021/ja045123o> (IF: 16.383).
3. SINGHA, S.; KHANRA, B.; GOSWAMI, S.; MONDAL, R.; JANA, R.; DEY, A.; DEY, S. K.; RAY, P. P.; RIZZOLI, C.; SAHA, R. AND KUMAR, S. Structural, optical, dielectric and

electrical transport properties of a $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -templated proton conducting, semiconducting and photoresponsive 3D hydrogen bonded supramolecular framework. *New Journal of Chemistry*. 2021, **45**, p. 20596-20611. <https://doi.org/10.1039/D1NJ04237H> (IF: 3.925).

4. KITAGAWA, S.; KITAURA, R.; NORO, S. Functional Porous Coordination Polymers. *Angewandte Chemie*. 2004, 43(18), p. 2334-2375. <https://doi.org/10.1002/anie.200300610> (IF: 16.823).
5. GANGU, K. K.; MADDILA, S.; MUKKAMALA, S. B.; JONNALAGADDA, S. B. A 3D Supramolecular assembly of Co(II) MOF constructed with 2,5-Pyridinedicarboxylate strut and its catalytic activity towards synthesis of tetrahydrobiphenylene-1,3-dicarbonitriles. *Inorganica Chimica Acta*. 2018, p. 830-837. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.07.030> (IF: 2.8).
6. DOĞAN, D.; ÇOLAK, A.T.; ŞAHİN, O.; TUNÇ, T.; ÇELİK, Ö. The syntheses, crystal structures, spectroscopic and thermal characterization of new pyridine-2,5-dicarboxylate compounds. *Polyhedron*. 2015, 93, p. 37-45. doi: 10.1016/j.poly.2015.03.033 (IF: 2.1).
7. CHIŞCA, D.; CROITOR, L.; COROPCEANU, E.B.; PETUHOV, O.; VOLODINA, G.; BACA, S. G.; KRÄMER, K.W.; DECURTINS, S.; HAUSER, J.; LIU, S.-X. and FONARI, M.S. Six flexible and rigid Co(II) coordination networks with dicarboxylate and nicotinamide-like ligands: impact of non-covalent interactions in retention of dimethylformamide solvent. *Crystal Growth & Design*. 2016, 16, p. 7011–7024. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01226> (IF: 4.01).
8. CRACIUN, N.; CHISCA, D.; MELNIC, E.; FONARI, M. S. Unprecedented coordination compounds with 4,4'-diaminodiphenylethane as a supramolecular agent and ditopic ligand: Synthesis, crystal structures and Hirshfeld surface analysis. *Crystals*. 2023, 13(2), p. 289; <https://doi.org/10.3390/cryst13020289> (IF: 2.67).
9. GROOM, C. R.; BRUNO, I. J.; LIGHTFOOT, M. P. AND WARD, S. C. *Acta Crystallographica Section B*. 2016, B72, p. 171-179. doi: 10.1107/S2052520616003954 (IF: 2.68).
10. CHUANG, SH.-T.; SHEN, F.-M.; KUO, T.-SH.; SHIU, K.-B. Versatile 2,5-Pyridinedicarboxylate in Linking Transition-Metal Atoms into 1D and 2D Coordination Polymers and Concomitant Polymorphs. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2007, 54, p. 893-902. <https://doi.org/10.1002/jccs.200700129> (IF: 0.69).
11. MACRAE, C. F. et al. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*. 2006, 39, p. 453-457. <https://doi.org/10.1107/S002188980600731X> (IF: 6.1).