

CZU: 541.49

DOI: 10.46727/c.v1.16-17-05-2024.p74-78

## SINTEZA ȘI STRUCTURA CRISTALINĂ A UNUI COMPUS MONONUCLEAR AL Cd(II) CU LIGANZII 2,2'-DIPYRIDINĂ ȘI 4,4'-DIAMINODIFENILMETAN

### SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF A MONONUCLEAR COMPOUND OF Cd(II) WITH 2,2'-DIPYRIDINE AND 4,4'-DIAMINODIPHENYLMETHANE LIGANDS

*Craciun Nicoleta, studentă, UPS „Ion Creangă” din Chișinău,  
Melnic Elena, dr., Institutul de Fizică Aplicată, USM  
Fonari Marina, dr, conf. cerc., Institutul de Fizica Aplicată, USM  
Chisca Diana, dr., conf. univ., UPS „Ion Creangă” din Chișinău*

*Craciun Nicoleta, student, UPS „Ion Creangă” from Chișinău,*

ORCID: 0000-0001-9918-0678, nicoletacaimac@gmail.com

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

ORCID: 0000-0003-0212-3445

*Fonari Marina, PhD, Institute of Applied Physics, MSU*

ORCID: 0000-0002-2508-5368

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

ORCID: 0000-0002-2350-8208

**Rezumat.** Inițiind de la sarea  $Cd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  și ligandul 4,4'-diaminodifenilmetan (dadpm), în prezența ligandului bidentat-chelatic 2,2'-dipiridină (2,2'-dpi) s-a obținut un compus coordinativ mononuclear cu compoziția  $[Cd(dadpm)_2(2,2'-dpi)_2](dadpm)(NO_3)_2$ , care a fost caracterizat prin spectroscopia IR și difracția razelor X pe monocristal.

**Cuvinte-cheie:** compus coordinativ, Cd(II), structura cristalină.

**Abstract.** Starting from  $Cd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  salt the ligand 4,4'-diaminodiphenylmethane (dadpm), in the presence of the bidentate-chelate ligand 2,2'-dipyridine (2,2'-dpi), a mononuclear coordination compound was obtained with composition  $[Cd(dadpm)_2(2,2'-dpi)_2](dadpm)(NO_3)_2$ , which was characterized by IR spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction.

**Keywords:** coordination compound, Cd(II), crystal structure.

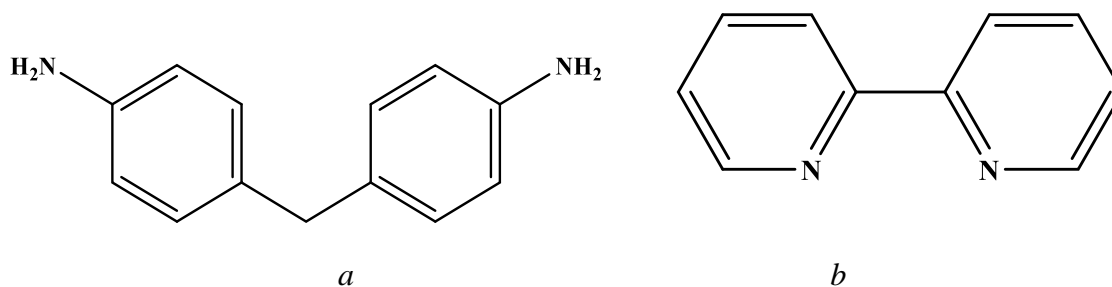
## Introducere

Progresele în ingineria cristalului și cercetările în chimia coordinativă explorează noi sisteme de liganzi și ioni metalici pentru a crea compuși metal-organici cu compoziții fără precedent. Introducerea de grupări funcționale sau substituenți în structura ligandului poate modifica în mod semnificativ proprietățile compușilor coordinativi rezultați, permițând proiectarea țintită a materialelor cu funcționalități dorite și cu un potențial mărit în domenii precum cataliza, stocarea și separarea gazelor, transportul și eliberarea controlată a medicamentelor, detectarea și altele [1-3].

Analiza Bazei de Date Structurale Cambridge (BDSC) confirmă creșterea compușilor coordinativi în acest secol [4]. Factorul rațional la crearea noilor materiale este alegerea atât a centrelor metalice, cât și a liganzilor. Liganzii cu atomi donori de azot N oferă o platformă bogată pentru dezvoltarea materialelor noi, datorită diversității structurale și funcționale.

În cazul ligandului 4,4'-diaminodifenilmetan (dadpm), au fost raportate doar câteva exemple exclusiv pentru compușii coordinativi cu Zn/Cd în care dadpm și porfirinele ca liganzi N-donori, fiind complementari, coordinează simultan la atomii de metal [5,6]. Pentru a suplini acest gol, am extins studiile noastre anterioare [7,8,9], care vizează coordinația simultană a liganzilor dipiridinei (2,2'-dpi, 4,4'-dpi) și dadpm într-un singur polimer coordinativ pe bază de Cd. Pe baza rezultatelor noastre anterioare, ne-am propus să urmărim diversitatea structurală.

În acest raport ne propunem să prezentăm un nou compus coordinativ al Cd(II) cu doi liganzi cu atomi donori de azot N - dadpm și 2,2'-dpi (Schema 1), cu particularități funcționale diferite, ce coordinează simultan la atomul de metal.

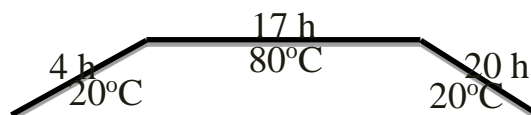


**Schema 1. Liganzii utilizați pentru obținerea noului compus coordinativ:**

***a*) 4,4'-diaminodifenilmetan (dadpm) și *b*) 2,2'-dipiridil (2,2'-dpi)**

## Rezultate și discuții

În cadrul lucrării date vom prezenta un nou compus coordinativ cu compoziția  $C_{59}H_{58}Cd_1N_{12}O_6$ , care a fost obținut în rezultatul interacțiunii  $Cd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (0,1 mmol, 0,027 g) cu liganzii dadpm (0,2 mmol, 0,038 g) și 2,2'-dpi (0,1 mmol, 0,016 g) în prezența solventului  $C_2H_5OH$  cu volumul de 8 ml. Soluția obținută a fost plasată în vasul de teflon într-un reactor chimic ermetic din metal și încălzită la 80 °C timp de 17 ore, apoi răcită până la temperatura camerei.

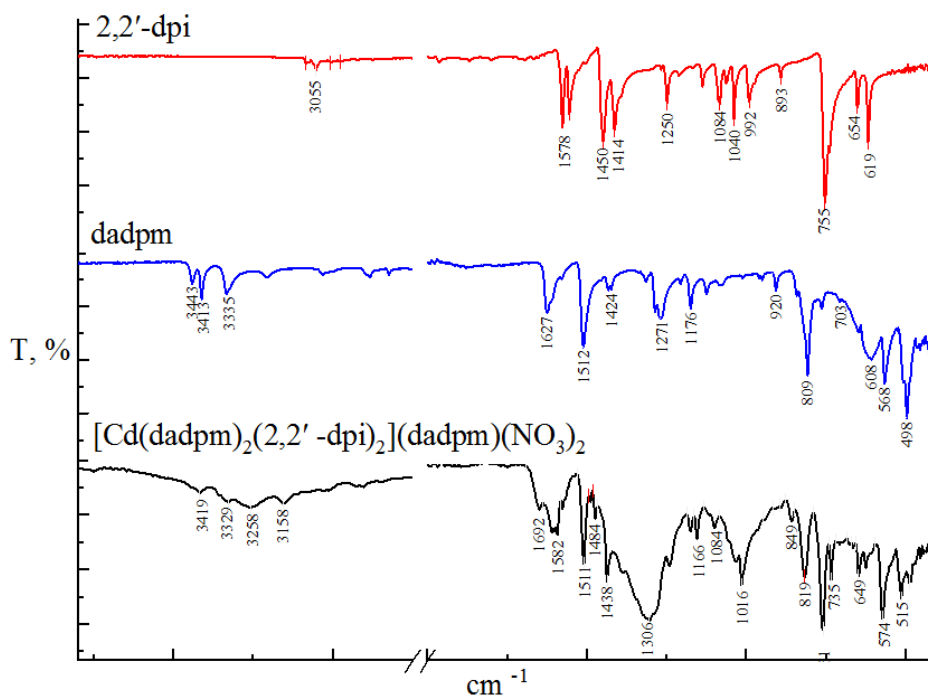


Soluția obținută a fost filtrată și lăsată la temperatura camerei pentru evaporare. Peste 48 h au apărut cristale incolore. Cristalele colectate au fost spălate cu etanol și uscate sub vid. (Randament: 63%). Reacția dintre sarea metalului și liganzii specificați a condus la obținerea monomerului coordinativ sub formă de monocristale, compoziția căruia a fost determinată folosind metoda difracției razelor X pe monocristal și confirmată prin metoda spectroscopică IR, ceea ce ne indică la prezența liganzilor în structura obținută, având vibrațiile corespunzătoare.

Analiza spectrului IR al compusului  $[Cd(dadpm)_2(2,2'-dpi)_2](dadpm)(NO_3)_2$  dezvăluie prezența ligandului dadpm în compus prin vibrațiile de alungire a grupelor amino în regiunile 3443 și 3335  $cm^{-1}$  în spectrul ligandului și 3419 - 3158  $cm^{-1}$  în spectrul compusului. Vibrațiile de întindere în plan observate la 1578  $cm^{-1}$  în spectrul ligandului bidentat-chelat (2,2'-dpi); la 1582  $cm^{-1}$  în spectrul compusului și 1627  $cm^{-1}$  în spectrul ligandului dadpm explică prezența inelelor fenil.

Semnalele puternice observate în regiunile: 1271-1176  $cm^{-1}$  (dadpm), 1250-1084  $cm^{-1}$  (2,2'-dpi) și 1306-1166  $cm^{-1}$  în spectrul compusului, sunt atribuite modurilor de îndoire -CH- în plan și în

afara planului și reprezintă frecvențele de deformare ale inelului piridinic. Benzile de absorbție din regiunea  $1084\text{ cm}^{-1}$  indică vibrațiile de întindere C-O.



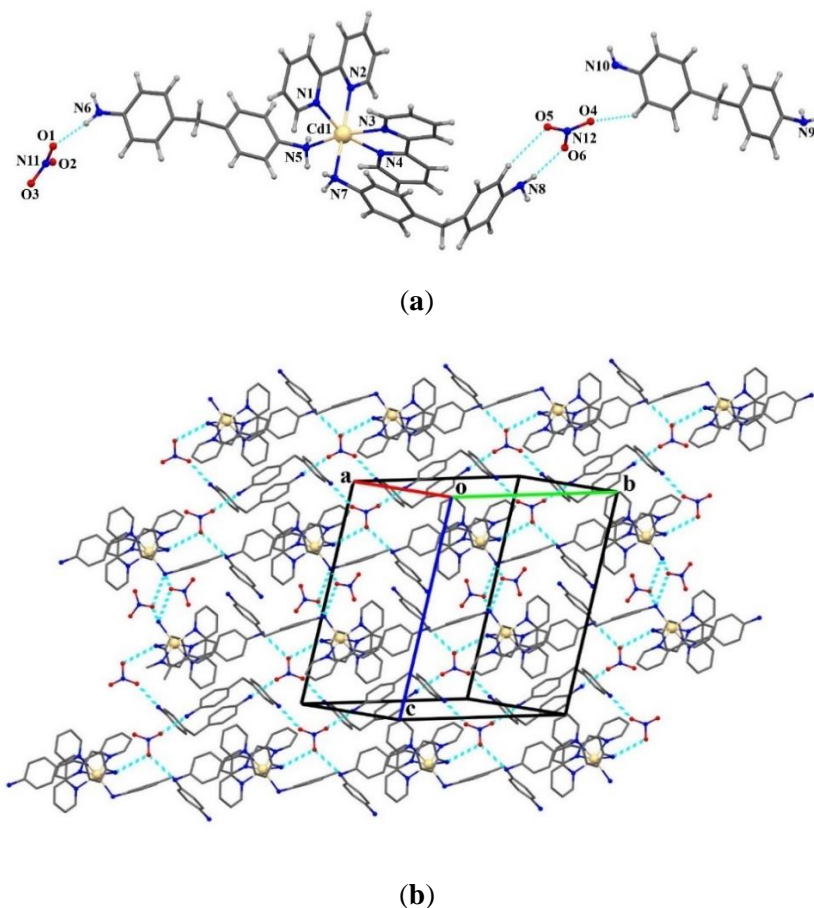
**Fig. 1. Spectrul IR pentru compusul  $[\text{Cd}(\text{dadpm})_2(2,2'\text{-dpi})_2](\text{dadpm})(\text{NO}_3)_2$**

Studiul cu raze X pe monocristal a stabilit că compusul coordinativ nou obținut reprezintă un compus mononuclear  $[\text{Cd}(\text{dadpm})_2(2,2'\text{-dpi})_2](\text{dadpm})(\text{NO}_3)_2$ , care cristalizează în sistemul cristalin triclinic, grupul spațial de simetrie  $P-1$  cu parametrii celulei elementare:  $a = 12,2860(7)$ ,  $b = 13,7458(7)$ ,  $c = 19,1891(10)$  Å;  $\alpha = 105,155(5)$ ;  $\beta = 91,482(4)$ ;  $\gamma = 115,670(5)^\circ$ ;  $V = 2783,0(3)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ .

Informația despre datele structurale ale compusului nou sintetizat a fost depozitată în format „cif” (Crystallographic Information File) în Baza de Date Structurale Cambridge [4] cu numărul de depozitare CCDC 2332080. Ionul metallic este hexacoordinat și adoptă o stereochemie de tip octaedru distorsionat format de setul de atomi donori  $\text{N}_6$ , generat de patru atomi de azot în plan ecuatorial și doi atomi de azot în poziții axiale (Figura 2a). La cationul de Cd(II) coordinează bidentat doi liganzi chelatici 2,2-dpi și monodentat două molecule dadpm. Distanțele Cd-N variază în intervalul 2,321(3)–2,458(3) Å, cele din pozițiile apicale fiind puțin mai mari.

Fragmentul unghiular  $[\text{Cd}(2,2'\text{-dpi})_2]^{2+}$  se conturează asemănător unui fluture, având unghiul interplanar dintre metalociclurile formate prin coordinarea la atomul de Cd a liganzilor 2,2'-dpi de  $83,59^\circ$ . Sfera externă este alcătuită din doi anioni  $\text{NO}_3^-$  și o moleculă de dadpm, care este într-o formă unghiulară cu unghiul interplanar dintre inelele fenil egal cu  $75,18^\circ$ . Studiul structural relevă apariția interacțiunilor intramoleculare de tip  $\pi-\pi$  *stacking* cu implicarea ciclului metalo-chelat între o moleculă de 2,2'-dpi (identificată de atomii N3, N4) și o moleculă de dadpm coordinată (identificată de atomul N7) cu distanțele dintre centroizi fenil...fenil ( $\text{Cg}_{\text{Ph}} \cdots \text{Cg}_{\text{Py}} = 3,781$  Å) și fenil...metalociclu ( $\text{Cg}_{\text{Ph}} \cdots \text{Cg}_{\text{M}} = 3,467$  Å).

Împachetarea cristalină a compusului descris relevă că asocierea cationilor complecși  $[\text{Cd}(\text{dadpm})_2(2,2'\text{-dpi})_2]^{2+}$  și anionilor  $\text{NO}_3^-$ , precum și a moleculei neutre de dadpm libere are loc prin intermediul legăturilor de hidrogen de tipul  $\text{NH} \cdots \text{O}$  (Tabelul 1), conducând la stabilizarea arhitecturii supramoleculare.



**Fig. 2. a) Structura moleculară și b) Împachetarea cristalină cu evidențierea legăturilor de hidrogen a compusului  $[Cd(dadpm)_2(2,2'-dpi)_2](dadpm)(NO_3)_2$**

**Tabelul 1. Parametrii legăturilor de hidrogen în compusul  $[Cd(dadpm)_2(2,2'-dpi)_2](dadpm)(NO_3)_2$**

D-H...A	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)	Transformarea Simetrică pentru A
N(5)-H(5NB)...O(3)	2.06	2.938(5)	167.0	$x-1, y, z$
N(5)-H(5NA)...O(1)	2.42	3.279(5)	161.6	$-x+1, -y+2, -z+1$
N(5)-H(5NA)...O(3)	2.31	3.038(5)	138.9	$-x+1, -y+2, -z+1$
N(6)-H(6NB)...O(1)	2.45	3.310(6)	172.7	$x, y+1, z$
N(6)-H(6NA)...O(2)	2.44	3.236(6)	152.3	$-x+1, -y+3, -z+1$
N(7)-H(7NA)...O(2)	2.48	3.341(5)	164.3	$x-1, y, z$
N(7)-H(7NA)...O(3)	2.54	3.300(5)	143.5	$x-1, y, z$
N(7)-H(7NB)...O(6)	2.25	3.062(8)	151.4	$-x, -y+1, -z+1$
N(8)-H(8NB)...O(6)	2.13	2.982(9)	168.3	$-x, -y, -z+1$
N(9)-H(9NB)...O(5)	2.21	2.959(9)	144.5	$x, y+1, z-1$
N(10)-H(10N)...O(5)	2.37	3.218(10)	167.0	$-x, -y, -z+1$

## Concluzii

Problema științifică soluționată constă în stabilirea condițiilor de sinteză și obținerea compușilor coordinativi noi, prin combinarea cationului metalului tranzițional Cd(II) cu liganzii dadpm și 2,2'-dpi.

Generalizând rezultatele obținute, putem afirma că s-a reușit obținerea monomerului coordinativ, care a fost studiat prin metodele de cercetare – spectroscopia IR, difracția razelor X pe monocristal, stabilindu-se astfel particularitățile sale structurale.

*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. KITAGAWA, S.; KITAURA, R.; NORO, Sh. Functional porous coordination polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, p. 2334–2375. <https://doi.org/10.1002/anie.200300610> (IF: 7.586).
2. HAWES, C.S.; BYRNE, K.; SCHMITT, W.; GUNNLAUGSSON, T. Flexible porous coordination polymers from divergent photoluminescent 4-oxo-1,8-naphthalimide ligands. *Inorg. Chem.* 2016, p. 11570–11582. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02137> (IF: 4.857).
3. RAD-YOUSEFNIA, N.; SHAABANI, B.; ZAHEDI, M.; KUBICKI, M.; AYGÜN, M.; LLORET, F.; JULVE, M.; GRZE'SKIEWICZ, A.M.; ZAKERHAMIDI, M.; KAZAK, C. Cd(II) and Cu(II) coordination polymers constructed from the expanded 1,4-bis(4-pyridyl)-2,3-diaza-1,3-butadiene ligand: Conventional and ultrasound-assisted synthesis, crystal structure, luminescence and magnetic properties. *New J. Chem.* 2018, p 15860–15870. <https://doi.org/10.1039/C8NJ02605J> (IF: 3.091).
4. GROOM, C.R.; BRUNO, I.J.; LIGHTFOOT, M.P.; WARD, S.C. The Cambridge structural database, *Acta Cryst B.* 2016 p 171–179. <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954> (IF: 2.0).
5. SOURY R.; CHAABENE M.; JABLI M.; ROUSSELIN Y. Synthesis, characterization, and computational study of a new zinc derivative (4,4'-diaminodiphenylmethane) (meso-tetratolylporphyrinato) zinc {[Zn(TTP)(DADMP)<sub>2</sub>]}<sub>n</sub>, *J. Solid State Chem.* 2021, doi: 10.1016/j.jssc.2020.121920 (IF: 3.656).
6. MCHIRI, C.H.; GASSOUMI, B.; ACHERAR, S.; EL-SHARIEF, M.A.M.S.; NASRI, H. Synthesis, Xray molecular structure and QTAIM and NCI-RDG theoretic studies of a new cadmium (II) (4,4'-diaminodiphenylmethane) (meso-arylporphyrin) coordination compound. *Inorg. Chem. Comm.* 2021, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108924> (IF: 3.428).
7. CHISCA, D.; CROITOR, L.; MELNIC, E.; PETUHOV, O.; KULIKOVA, O.; FONARI, M.S. Six transition metal–organic materials with the ditopic 4,4'-diaminodiphenylmethane ligand: synthesis, structure characterization and luminescent properties. *Polyhedron.* 2020, ISSN 0277-5387, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114844> (IF: 3.052).
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, p 1-14, ISSN 2073-4352, <https://doi.org/10.3390/cryst13020289> (IF: 2.67).
9. CRACIUN, N.; MELNIC, E.; KULIKOVA, O.V.; SIMINEL, A.V.; CHISCA, D.; FONARI, M.S. Interplay of bipyridine and 4,4'-diaminodiphenylmethane ligands in crystal design of cadmium-based coordination polymers: Structures and unusual photoluminescence quenching. *Polyhedron.* 2024, p. 116850-1—116850-10, doi:10.1016/j.poly.2024.116850 (IF: 2,6).