

CZU: 544.142.2

DOI: 10.46727/c.v1.16-17-05-2024.p79-85

COMPUȘI COORDINATIVI AI Co(II) ASAMBLAȚI PRIN DEPROTONAREA- PROTONAREA LIGANDULUI

COORDINATION COMPOUNDS OF Co(II) ASSEMBLED THROUGH DEPROTONATION-PROTONATION OF THE LIGAND

Danilescu Olga, dr., conf. univ., USM, Institutul de Chimie, Chișinău
Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău

Bulhac Ion, dr. hab., conf. cerc., USM,, Institutul de Chimie, Chișinău

Cocu Maria, dr., conf. cerc., USM,, Institutul de Chimie, Chișinău

Bouroș Paulina, dr., conf. univ., USM, Institutul de Fizică Aplicată, Chișinău

Șova Sergiu, dr, conf. univ., USM, Institutul de Chimie, Chișinău

Danilescu Olga, PhD, assoc. prof., MSU, Institute of Chemistry
Technical University of Moldova

ORCID: 0000-0001-9090-7164, olga.danilescu@sti.usm.md

Bulhac Ion,, dr. hab., assoc.prof., MSU, Institute of Chemistry

ORCID: 0000-0002-2437-2875

Cocu Maria, PhD, assoc. prof., MSU, Institute of Chemistry

ORCID: 0000-0001-8572-0258

Bouroș Paulina, PhD, assoc. prof., MSU, Institute of Applied Physics

ORCID: 0000-0002-3418-531X

Șova Sergiu, PhD, assoc. prof., MSU, Institute of Chemistry

ORCID:0000-0002-1222-4373

Rezumat. A fost studiat procesul de deprotonare-protonare a bazei Schiff 2,6-diacetilpiridină bis(isonicotinoilhidrazonă) în copușii coordinativi ai Co(II), ca metodă de sinteză a complexilor noi. Au fost obținuți cinci compuși coordinativi noi, dintre care în trei complexi baza Schiff coordinează în formă neutră (H_2L) - $[Co(H_2L)(H_2O)_2]X_2$ ($X = ClO_4^-, Cl^-, Br^-$), iar în doi complexi ligandul este bis-protonat (H_4L^{2+}) - $[Co(H_4L)(H_2O)_2](HSO_4)_4$ și $[Co(H_4L)(SO_4)(H_2O)]SO_4 \cdot 2,5H_2O$. Compoziția chimică și structurală au fost stabilite cu metodele analizei elementale, spectroscopiei IR și difracției razelor X pe monocristal.

Cuvinte cheie: bază Schiff, Co(II), compus coordinativ, spectroscopie IR, difracție a razelor X, deprotonare-protonare.

Abstract. The process of deprotonation-protonation of the Schiff base 2,6-diacetylpyridine bis(isonicotinoylhydrazone) in the coordination compounds of Co(II) was studied, as a method for the synthesis of new complexes. Five new coordination compounds were obtained, of which in three complexes the Schiff base coordinates in neutral form (H_2L) - $[Co(H_2L)(H_2O)_2]X_2$ ($X = ClO_4^-, Cl^-, Br^-$), and in two complexes the ligand is bis-protonated (H_4L^{2+}) - $[Co(H_4L)(H_2O)_2](HSO_4)_4$ and $[Co(H_4L)(SO_4)(H_2O)]SO_4 \cdot 2,5H_2O$. The chemical and structural composition were determined by the methods of elemental analysis, IR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction.

Keywords: Schiff base, Co(II), coordination compound, IR spectroscopy, X-ray diffraction, deprotonation-protonation.

Introducere

Interesul sporit pentru compușii coordinativi ai metalelor 3d în baza liganzilor hidrazonici, derivați din hidrazida acidului izonicotinic, se datorează proprietăților biologice esențiale atât ale reactanților, cât și ale compușilor coordinativi noi obținuți [2]. Unele proprietăți ale complexilor noi

sintetizați depind de comportamentul liganzilor în procesul deprotonare-protonare. Procesul deprotonare-protonare a complexșilor este o strategie de eliminare a protonilor amidici în mediu bazic și adăunare a protonilor în mediu de reacție acid. Similar metodelor clasice de sinteză precum refluxare, solvotermală, ultrasonare *etc.* procesul deprotonare-protonare este o metodă eficientă aplicată în sinteza compușilor coordinativi noi [6-8]. Dirijarea acestui proces reversibil condiționează asamblarea materialelor noi cu potențiale proprietăți utile [3]. Pentru a configura geometria liganzilor și a ghida procesul deprotonare-protonare, este esențial să luăm în calcul natura ionului metalic [4] și al solventului [5], precum și mediul de reacție [6]. În acest studiu, prezentăm datele experimentale obținute ca rezultat al utilizării metodei de deprotonare-protonare a ligandului, în sinteza noilor compuși coordinativi ai Co(II). Metoda de deprotonare-protonare este utilizată în practica de laborator și permite simplificarea sintezei complexșilor noi, precum și diversificarea compușilor coordinativi noi obținuți, prin substituirea în sfera externă a variațiilor anioni anorganici.

Rezultate și discuții

Sinteza *in situ*, ca rezultat al reacției dintre $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2,6-diacetilpiridină și hidrazida acidului izonicotinic în mediu metanolic, în raport molar de 1:1:2 la refluxare, a generat un compus coordinativ mononuclear cu structură ionică – $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NCS})_2$ (**1**), unde H_2L = 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazonă). În ligandul organic de tip bază Schiff, cunoscut prin versatilitatea și modalitățile variate de coordinare, prezența grupei =NH în structura legăturii amidice, condiționează atât tautomeria ceto-enolică [4], cât și posibilitatea procesului deprotonare-protonare în molecula dihidrazonei.

Ulterior, compusul coordinativ ionic $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NCS})_2$ sintetizat a fost tratat cu apă amoniacală (25%) în exces, efectuând deprotonarea atomului de azot amidic, iar în consecință a fost obținut un sediment cristalin oranj-cărămiziu, care constituie complexul molecular $[\text{Co}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**2**) (Figura 1).

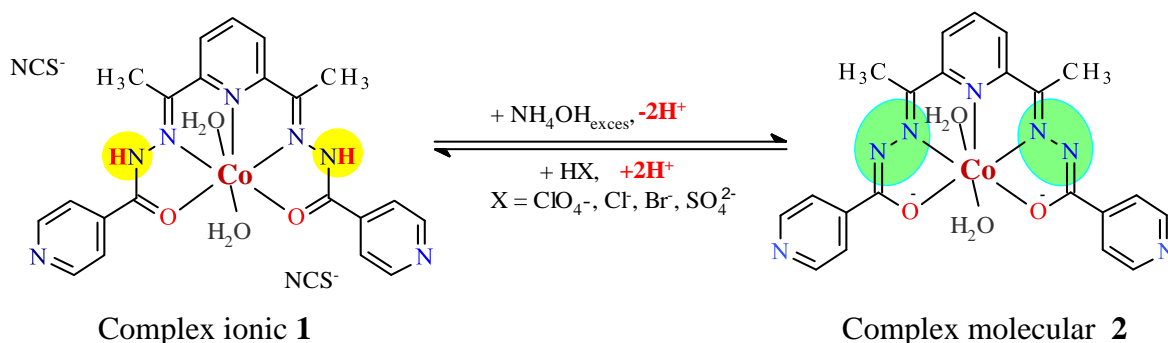


Fig. 1. Reacția de deprotonare-protonare în complexii 1 și 2

Structura moleculară a complexșilor **1** și **2** a fost efectuată prin analiza elementală (Tabelul 1) și spectroscopia IR (Tabelul 2).

Tabelul 1. Rezultatele analizei elementale (C, H, N) pentru compușii coordinativi 1 și 2

| Compușul coordinativ | Formula empirică | Conținutul elementului (calculat/găsit)(%) | | |
|--|--|--|------------|-------------|
| | | C | H | N |
| $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NCS})_2$ (1) | $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{CoN}_9\text{O}_4\text{S}_2$ | 45,10 /45,61 | 3,78 /3,93 | 20,37/20,58 |
| $[\text{Co}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) | $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{CoN}_7\text{O}_6$ | 47,55/47,59 | 4,75/4,76 | 18,49/18,31 |

Deoarece deprotonarea-protonarea este un proces reversibil, compusul coordinativ $[\text{Co}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]$ a servit ulterior drept precursor pentru sinteza a cinci compuși coordinativi noi mononucleari ai $\text{Co}(\text{II})$: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**3**), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**4**), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (**5**), $[\text{Co}(\text{H}_4\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{HSO}_4)_4$ (**6**) și $[\text{Co}(\text{H}_4\text{L})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (**7**).

Tabelul 2. Benzile spectrelor IR caracteristice pentru compușii coordinativi 1 și 2

| Compusul coordinativ | Spectrul IR (ν , cm^{-1}) |
|--|--|
| $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NCS})_2$ (1) | 3350 m, 3173 m, 2726 s, 2673 s, 2065 f.i, 1651 m, 1633 m, 1612 m, 1555 m, 1539 m, 1510 i, 1495 u, 1463 f.i, 1413 m, 1376 f.i, 1335 m, 1310 i, 1269 m, 1219 s, 1205 s, 1166 i, 1058 i, 1015 m, 996 m, 927 s, 910 m, 846 m, 807 m, 747 m, 697 i, 675 u, 644 s, 573 s, 548 s, 479 s |
| $[\text{Co}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2) | 3363 m, 3212m, 2973 s, 2928 s, 2859 s, 2300 s, 1656 u, 1623 u, 1600 u, 1569 i, 1548 m, 1523 m, 1449 m, 1457 m, 1366 f.i, 1334 i, 1310 i, 1247 m, 1227 m, 1161 i, 1144 m, 1110 s, 1051 m, 994 s, 911 s, 854 s, 806 m, 764 m, 697 i, 680 m, 647 s, 548 s |

Intensitatea relativă a benzii de absorbție: f. i – foarte intensivă, i – intensivă, m – medie, s slabă, u – umăr.

Astfel, în realizarea sintezelor complecșilor **3-7** a fost utilizată cu succes metoda deprotonare-protonare a ligandului, substituind în sfera externă variați anioni anorganici, precum ClO_4^- (**3**), Cl^- (**4**), Br^- (**5**), HSO_4^- (**6**), SO_4^{2-} (**7**) (Figura 2).

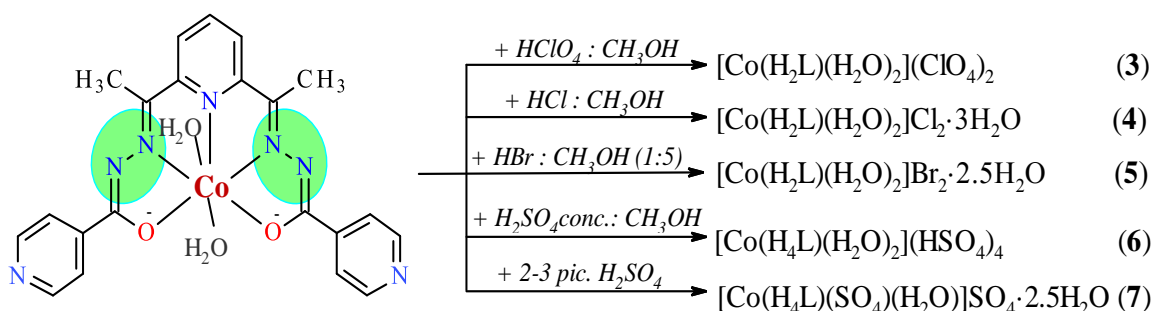


Fig. 2. Etapele de sinteză ale compușilor coordinativi mononucleari ai $\text{Co}(\text{II})$ în baza 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazonei)

Complecșii obținuți **3-7** sunt caracterizați prin o structură cristalină ionică (Figura 1), iar pentru determinarea și confirmarea compoziției chimice și structurii moleculare și cristaline au fost utilizate spectroscopia IR și metoda difracției razelor X pe monocristal.

În spectrul IR al bazei Schiff (H_2L) poate fi ușor identificată banda de absorbție la 3186 cm^{-1} , care este caracteristică oscilațiilor de valență ale grupelor NH , iar banda de absorbție de intensitate înaltă la 1672 cm^{-1} este atribuită oscilațiilor de valență ale grupelor carbonilice $\nu(\text{C}=\text{O})$. Benzile de absorbție caracteristice inelului piridinic sunt identificate la 1620 , 1495 și 786 cm^{-1} [10, pp. 31, 32, 142], iar cea de intensitate medie la 1601 cm^{-1} poate fi atribuită oscilațiilor de valență ale grupelor azometinică $\nu(\text{C}=\text{N})$ și $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatică.

În spectrele IR ale complecșilor $\text{Co}(\text{II})$ **3**, **6** și **7** nu poate fi identificată banda de absorbție $\nu(\text{NH})$ datorită prezenței benzilor de absorbție $\nu(\text{OH})$, atribuite CH_3OH și H_2O , dar și probabil suprapunerii oscilațiilor grupelor funcționale $=\text{NH}$ și $-\text{OH}$.

Conform spectroscopiei IR ligandul coordinează în formă cetonică: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1639 cm^{-1} (**3**), 1633 cm^{-1} (**6**), 1627 cm^{-1} (**7**) și *bis*-protonat, $\nu(\text{PyH}^+)$ 2608, 2467 cm^{-1} (**6**), 2615-2605, 2472-2460 cm^{-1} pentru compusul **7**. Prezența anionilor anorganici (ClO_4^- , HSO_4^- , SO_4^{2-}) în compușii coordinativi **3**, **6** și **7** este demonstrată prin prezența benzilor de intensitate înaltă înregistrate în regiunile: 1162-1007 cm^{-1} pentru anionul ClO_4^- în **3**, 1172-1019 cm^{-1} pentru anionul HSO_4^- în **6** și în regiunea 1187-1019 cm^{-1} - anionul SO_4^{2-} în **7**.

Studiul cu raze X pe monocristale a stabilit modul de coordinare al ligandului la Co(II) în complexii **3-7**, iar sfera coordinativă a ionului metalic prezentând o bipiramida pentagonală, planul ecuatorial al căreia îl formează ligandul organic de tip bază Schiff (H_2L) pentadentat (N_3O_2) constituit din: atomul de azot al heterociclului piridinic central, doi atomi de azot azometinici și doi atomi de oxigen amidici. Pozițiile apicale ale bipiramidei pentagonale sunt ocupate de două molecule de apă în complexii **3-6** și de un anion SO_4^{2-} și o moleculă de apă în complexul **7**. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru complexii **3-7** sunt prezentate în Tabelul 3.

Tabelul 3. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru complexii 3-7

| Complex | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------------------|--|---|--|---|---|
| Formula empirică | $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{CoN}_7\text{O}_{12}$ | $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{CoN}_7\text{O}_7$ | $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{CoN}_7\text{O}_{6,50}$ | $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{CoN}_7\text{O}_{20}\text{S}_4$ | $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{CoN}_7\text{O}_{13,5}\text{S}_2$ |
| Singonia | monoclinică | monoclinică | monoclinică | monoclinică | ortorombică |
| Grupul spațial | $P2_1/n$ | $C2/c$ | $C2/c$ | $P2_1/c$ | $Pna2_1$ |
| a , Å | 8,2408(3) | 13,579(5) | 13,7221(17) | 10,7016(9) | 15,1072(7) |
| b , Å | 34,0508(11) | 15,643(5) | 15,7658(18) | 15,689(2) | 15,5407(6) |
| c , Å | 10,2658(3) | 14,208(5) | 14,1792(12) | 20,4860(17) | 11,4437(5) |
| α , ° | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| β , ° | 107,779(3) | 117,820(5) | 117,266(12) | 98,190(6) | 90 |
| γ , ° | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| V , Å ³ | 2743,08(14) | 2669,2(16) | 2726,7(5) | 3404,4(7) | 2686,7(2) |
| Z | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |

Valorile lungimilor legăturilor metal-ligand pentru compușii coordinativi sintetizați **3-7** sunt incluse în Tabelul 4.

Tabelul 4. Distanțele interatomice în poliedrele de coordinare ale ionilor Co(II) pentru combinațiile complexe 3-7

| Legătura | Distanța, Å | | | | |
|-------------|-------------|----------|----------|----------|----------|
| | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Co(1)-O(1) | 2,190(3) | 2,178(3) | 2,184(2) | 2,200(3) | 2,246(4) |
| Co(1)-O(2) | 2,168(3) | 2,178(3) | 2,184(2) | 2,188(3) | 2,151(4) |
| Co(1)-N(3) | 2,205(4) | 2,180(4) | 2,186(2) | 2,191(3) | 2,212(5) |
| Co(1)-N(4) | 2,174(4) | 2,159(5) | 2,160(3) | 2,184(3) | 2,172(5) |
| Co(1)-N(5) | 2,185(4) | 2,180(4) | 2,186(2) | 2,192(3) | 2,154(5) |
| Co(1)-O(1w) | 2,097(3) | 2,139(4) | 2,133(2) | 2,108(3) | 2,112(5) |
| Co(1)-O(2w) | 2,112(4) | 2,139(4) | 2,133(2) | 2,126(3) | |
| Co(1)-O(1S) | | | | | 2,130(5) |

Analiza geometriei ligandului de tip bază Schiff (H_2L) din cadrul complexelor **3-7** demonstrează că acesta este practic planar și ca rezultat al coordinării la ionii metalici formează patru metalocicluri din câte cinci atomi, două dintre acestea fiind constituite din setul de atomi $OCNNCo$, iar celelalte două – din $NCCNCo$ (Figura 3c).

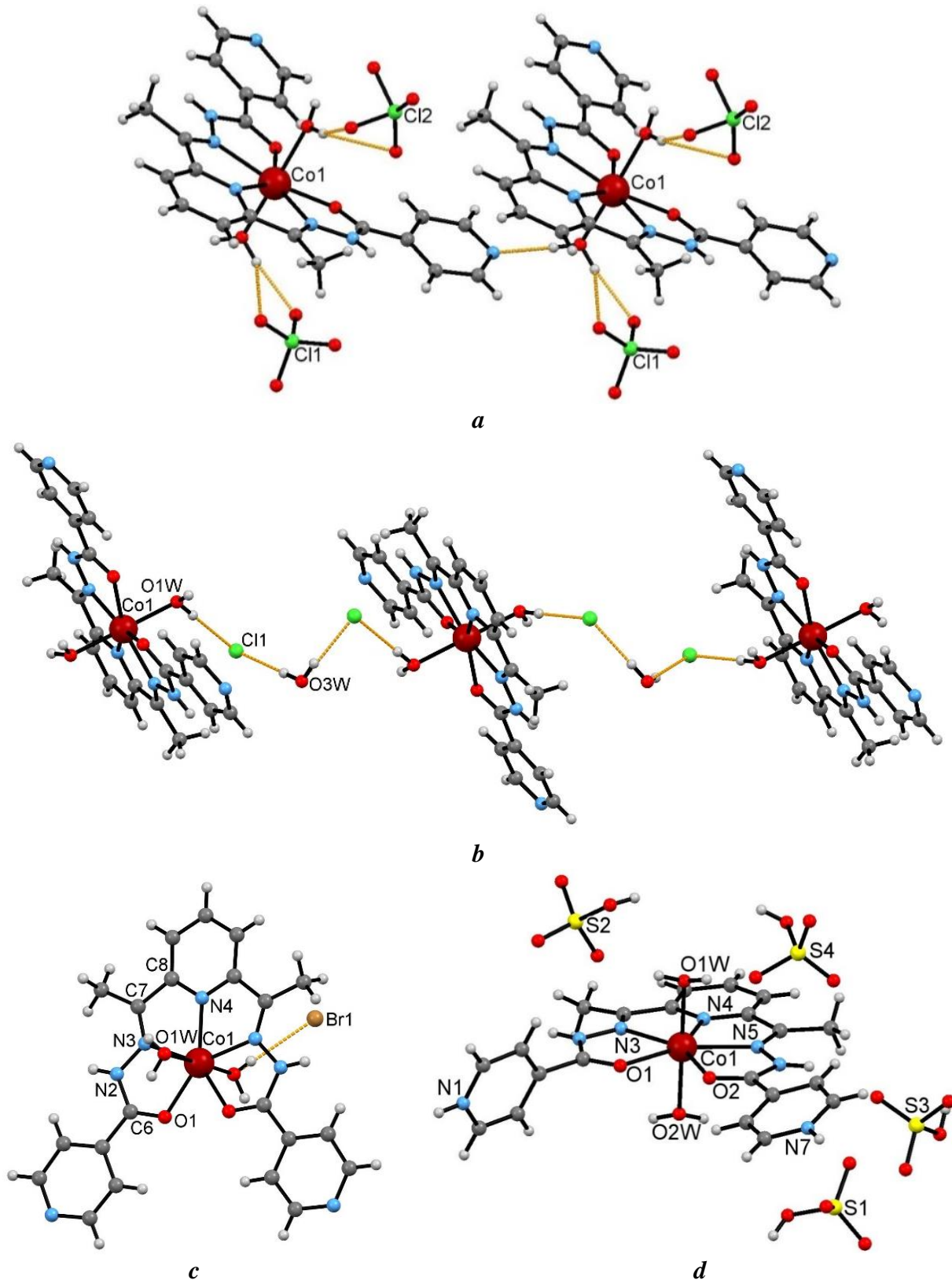


Fig. 3. Structura complexelor **3** (a), **4** (b), **5** (c), **6** (d) și localizarea anionilor ClO_4^- , Cl^- , Br^- și HSO_4^- în structură

Studiul cu raze X a stabilit că în complexii **3-5** 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazona) coordonează în formă cetonică, lungimea legăturilor C=O înregistrând următoarele valori: 1,228, 1,234 Å în **3**; 1,229 Å în **4**; 1,230 Å în **5**; 1,222, 1,225 Å în **6**; 1,224 și 1,233 Å în **7**. În compușii coordinativi **3-5** ligandul organic coordonează în formă neutră (H₂L), pe când în complexii **6** și **7** – în formă bis-protonată (H₄L²⁺), un rezultat similar fiind publicat anterior [1]. Valoarea unghiurilor CNC al N(1) și N(7) în complexii **6** și **7**, mai mari de 120° demonstrează protonarea atomilor de azot piridinici terminali, pe când în complexii **3-5** valoarea unghiului CNC al N(1) și N(7) prezentând valori mai mici de 120° (Tabelul 5).

Tabelul 5. Valoarea unghiului CNC al N(1) și N(7) piridinici terminali în 3-7

| Complex Unghi | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ∠CN(1)C, ° | 116,80 | 117,18 | 117,07 | 122,52 | 121,06 |
| ∠CN(7)C, ° | 117,56 | 117,18 | 117,07 | 122,25 | 121,99 |

Concluzii

Utilizând procesul de deprotonare-protonare a bazei Schiff, 2,6-diacetilpiridină bis(izonicotinoilhidrazonă), au fost obținuți și studiați cinci compuși coordinativi ai Co(II) cu structură ionică, în care ligandul coordonează pentadentat, neutru (**3-5**), dar și bis-protonat (**6** și **7**), în funcție de natura acidului mineral. În toți complexii studiați ligandul este stabilizat în formă cetonică, acest fapt fiind demonstrat de rezultatele studiului difracției cu raze X pe monocristal și de spectroscopia în IR.

Rezultatele incluse în acest studiu au fost realizate în cadrul a două subprograme de cercetare cu titlul: "Sinteza și studiul materialelor noi în baza combinațiilor complexe cu liganzi polifuncționali și cu proprietăți utile în medicină, biologie și tehnică" (Cod: 010602) și "Proiectarea și fabricarea de materiale inteligente cu proprietăți avansate magnetice, de adsorbție, luminescente și biologic active" (Cod: 011202).

Bibliografie

- BULHAC, I.; DANILESCU, O.; RIJA, A.; SHOVA, S.; KRAVTSOV, V.CH.; BOUROSH, P.N. Cobalt(II) complexes with pentadentate Schiff bases 2,6-diacetylpyridine hydrazones: syntheses and structures. In: *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2017, vol. 43(1), pp. 21-36. <https://doi.org/10.1134/S1070328417010018>
- BULHAC, I.; DESEATNIC-CILOCI, A.; BOUROSH, P.; TIURINA, J.; BOLOGA, O.; BIVOL, C.; CLAPCO, S.; VEREJAN, A.; LABLIUC, S.; DANILESCU, O. Structure and some biological properties of Fe(III) complexes with nitrogen-containing ligands. In: *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2016, vol. 11(1), pp. 39-49. ISSN 1857-1727 [https://cjm.asm.md/sites/default/files/article_files/ChemJMold201611\(1\)_39-49_Bulhac.pdf](https://cjm.asm.md/sites/default/files/article_files/ChemJMold201611(1)_39-49_Bulhac.pdf)
- CHANG, M.; HORIKI, H.; NAKAJIMA, K.; KOBAYASHI, A.; CHANG, H.-C. & KATO, M. (2010). Acid-Base Behavior of Substituted Hydrazone Complexes Controlled by the Coordination Geometry. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 2010, Vol. 83(8), pp. 905-910. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20100065>
- CHUMAKOV, Y.M.; DANILESCU, O.; BOUROSH, P.N.; KULIKOVA, O.V.; BULHAC, I.; CROITOR, L. Metal ions impact on the isostructurality and properties of 2D coordination polymers. In: *CrystEngComm*, 2022, vol. 24, pp. 4430-4439. <https://doi.org/10.1039/D2CE00444E>

5. CROITOR, L.; COCU, M.; BULHAC, I.; BOUROSH, P.N.; KRAVTSOV, V.CH.; PETUHOV, O.; DANILESCU, O. Evolution from discrete mononuclear complexes to trinuclear linear cluster and 2D coordination polymers of Mn(II) with dihydrazone Schiff bases: preparation, structure and thermal behavior. In: *Polyhedron*. 2021, Vol. 206, pp. 115329. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115329>
6. DANILESCU O.; BULHAC I.; BOUROSH P.N.; CROITOR L. Anion-assisted Fe(III)-coordination supramolecular systems based on 2,6-diacetylpyridine dihydrazone. *Polyhedron*. 2022, Vol. 215, pp. 115679. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115679>
7. GLADYSIAK, A.; NGUYEN, T.N.; ANDERSON, S.L.; BOYD, P. G.; PALGRAVE, R.G.; BACSA, J.; BEREND, S. ROSSEINSKY, M.J., STYLIANOU, K.C. (2018). Shedding Light on the Protonation States and Location of Protonated N Atoms of Adenine in Metal–Organic Frameworks. *Inorganic Chemistry*. 2018, Vol. 57(4), pp. 1888-1900. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02761>
8. TERATANI, T.; KOIZUMI, T.; YAMAMOTO, T.; TANAKA, K.; KANBARA, T. Deprotonation/protonation of coordinated secondary thioamide units of pincer ruthenium complexes: Modulation of voltammetric and spectroscopic characterization of the pincer complexes. *Dalton Transactions*. 2011, Vol. 40(35), pp. 8879-8886. <https://doi:10.1039/c0dt01283a>
9. ZHOU, J.-L.,; SUN, H.-W.; YIN, D.-H.; LI, Y.-L.; TUO, S.-X.; XU, Y.-H.; YAN, J. (2017). Deprotonation or protonation: The coordination properties, crystal structures and spectra of cobalt(II) complex with 1-(2-pyridylazo)-2-acenaphthequinol ligand. *Journal of Molecular Structure*. 2017. Vol. 1134, pp. 63–66. <https://doi:10.1016/j.molstruc.2016.12.061>
10. НАКАНИСИ, К. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*. Москва: Мир, 1965, 261 с.