SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A COMPLEXULUI HETEROMETALIC $\{Co_2La_2\}$ IZOBUTIRAT ÎN BAZA N-BUTILDIETANOLAMINEI

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF A HETEROMETALLIC $\{Co_2La_2\}$ ISOBUTYRATE CLUSTER BASED ON N-BUTYLDIETHANOLAMINE

Dumitru STATI, ORCID: 0000-0002-6449-5300,
Victor KRAVȚOV, ORCID: 0000-0002-1955-8480,
Svetlana BACA, ORCID: 0000-0002-2121-2091
Institutul de Fizica Aplicată al USM,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 539.21

e-mail: dumitru.stati@ifa.usm.md
e-mail: victor.kravtsov@ifa.usm.md
e-mail: svetlana.baca@ifa.usm.md

*A new heterometalic $[Co_2La_2(OH)_2(ib)_4(bdea)_2(NO_3)_2]\cdot 2MeCN$ (**1**) cluster has been synthesized by the reaction of Co(II) isobutyrate (Hib = isobutyric acid) and $La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ with N-butyldiethanolamine (H_2bdea) in acetonitrile. Single-crystal X-ray structural analysis reveals that **1** crystallizes with two acetonitrile molecules in the $P2_1/n$ space group of the monoclinic system with a = 14.769(5), b = 9.416(3), c = 19.538(6) Å, β=100.315(3)° and V = 2673.11(15) Å^3. Cluster **1** has a rhombic planar tetranuclear central core $\{Co(III)_2La(III)_2\}$ best described as a „butterfly” motif with the La(III) ions ocupied the „body” positions and the Co(III) ions at the „wing” sites.*

Cuvinte-cheie: *acid carboxilic, compuși coordinativi, ligand aminopolialcool, studiul cu raze X, sinteză.*

INTRODUCERE

Pregătirea și investigarea clusterelor de coordonare homo- și heterometalice Co/Co-Ln rămâne atractivă deoarece acestea reprezintă materiale magnetice de perspectivă pentru diverse aplicații [1]. În plus, astfel de clustere au caracteristici structurale fascinante, în special speciile cu nuclearitate ridicată, ce se evidențiază prin topologii metalice fără precedent [2]. Printre complexele 3d-4f cunoscute se poate menționa grupul din 52 metale $\{Co_{10}Ln_{42}\}$ cu liganzi de acetat, cel mai mare efect magnetocaloric fiind stabilit pentru clusterul cu nucleul $\{Co_{10}Gd_{42}\}$ [2b]. Cea mai promițătoare abordare la crearea clusterelor magnetice metal-organice se bazează pe asamblarea de „blocuri de construcție” moleculare sau „asamblarea de jos în sus”. Ca urmare, clusterele pot fi obținute prin asamblarea unor blocuri de construcție presintetizate adecvate care conțin

metale cu ajutorul liganzilor organici. În acest caz, variația dimensiunii, conectivității, sarcinii și funcționalității (comportament magnetic, spectroscopic și redox) a „blocurilor de construcție" complexe și/sau liganzilor ne permite să atingem proprietățile vizate ale produsului final (în unele cazuri poate fi atins datorită combinării proprietăților elementelor structurale separate).

Recent am raportat compusul de tip cluster de coordonare $[Co^{III}_2Dy^{III}_4(OH)_2(ib)_8(bdea)_2(NO_3)_4(H_2O)_2]\cdot 2MeCN$ care a fost preparat din reacția izobutiratului de cobalt(II) $Co(ib)_2$, cu $Dy(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ și N-butildietanolamină (H_2bdea) în acetonitril [3]. Clusterul obținut are la bază nucleul $\{Co^{III}_2Dy^{III}_4\}$ care prezintă două triunghiuri formate de fragmentele $\{CoDy_2(\mu_3\text{-}OH)\}$, unite prin unul dintre site-uri cu Dy. O astfel de aranjare a atomilor de metal reduce tunelul cuantic al magnetizării și, prin urmare, împinge apariția semnalelor pronunțate defazate la câmpul de polarizare de la zero la 14K. Ca parte a cercetării noastre în curs de elaborare a complexelor heterometalice 3d-4f care conțin cobalt [4,5], a fost sintetizat un nou cluster heterometalic $[Co_2La_2(OH)_2(ib)_4(bdea)_2(NO_3)_2]\cdot 2MeCN$ (**1**) prin reacția dintre Co(II) izobutirat (Hib = acid izobutiric) și $La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ cu N-butildietanolamină (H_2bdea) în acetonitril.

MATERIALE ȘI METODĂ

Toate reacțiile au fost efectuate în condiții aerobe. Izobutiratul de cobalt(II) a fost preparat de încălzirea tetrahidratului de acetat de Co(II) în exces de acid izobutiric [6].

*Sinteză $[Co_2La_2(OH)_2(ib)_4(bdea)_2(NO_3)_2]\cdot 2MeCN$ (**1**).* $Co(ib)_2$ (0,100 g, 0,774 mmol) a fost dizolvat în 10 ml de MeCN cu N-butildietanolamină (H_2bdea) (0,080 g, 0,644mmol) și $La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ (0,160 g, 1,230 mmol). Soluția de culoare roză-închis a fost refluxată timp de 30 de minute şi apoi filtrată. Amestecul violet a fost plasat într-un flacon și acoperit cu un capac de plastic pentru evaporare lentă. Cristalele violete potrivite pentru studiul cu raze X pe monocristal au fost filtrate dupa 10 zile, spălate cu 10 ml MeCN și uscate la aer. *Randamentul:* 0,0146 g, 42,94%. *Analiza elementală* pentru $C_{34}H_{67}Co_2La_2N_5O_{20}$: Calculat: C, 32.37; H, 5.35; N, 5.55%. Găsit: C, 32.45; H, 5.30; N, 5.42%.

Cristalografie cu raze X. Măsurătorile de difracție cu raze X pe momocristal pentru compusul **1** au fost efectuate la 293 K la difractometru Xcalibur E echipat cu un detector de zonă CCD și monocromatizat cu grafit, radiația Mo Kα. 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 SHELX [7]. 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.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Compusul tetranuclear $[Co_2La_2(OH)_2(ib)_4(bdea)_2(NO_3)_2]\cdot 2MeCN$ (**1**) (Figura 1) se cristalizează cu două molecule de acetonitril pe unitate de cluster în grupul spațial

$P2_1/n$ a sistemului monoclinic în care a = 14.769(5), b = 9.416(3), c = 19.538(6) Å, β = 100.315(3)° și V = 2673.11(15) Å^3. Clusterul **1** rezidă în centrul de inversiune, având astfel simetria moleculară C_i, ca urmare unitatea asimetrică a celulei elementare conține jumătate din cluster, cu un singur ion Co1 și unul Ln1 și o moleculă de solvent MeCN. Clusterul **1** are nucleul central tetranuclear rombic, strict planar, descris cel mai bine ca un motiv „fluture” cu ionii La^{III} ce ocupă pozițiile „corp” și ionii Co^{III} în locurile „aripi” și aparține unei familii mari a clusterelor de carboxilați denumite complexe „fluture” având în vedere asemănarea structurală cu fluturii. Nucleul clusterului este stabilizat de două grupări OH^-, fiecare dintre ele unind doi ioni La^{III} și unul Co^{III} și poate fi văzut și ca două unități de construcție {$CoLa_2(\mu_3$-OH)} în formă de triunghiuri ale metalelor acoperite cu anion OH^- și care împărtășesc doi atomi de Ln comuni. În clusterul din **1** grupările μ_3-OH se deplasează din planul atomilor de metal cu 0,942 Å.

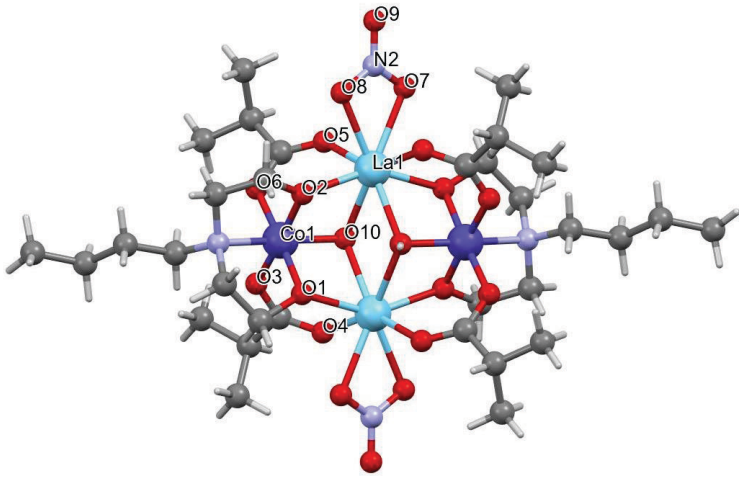


Fig. 1. Structura clusterului $[Co_2La_2(OH)_2(ib)_4(bdea)_2(NO_3)_2]$ în **1**, moleculele de solvent MeCN și grupările dezordonate au fost îndepărtate pentru claritate.

În acest cluster tetranuclear heterometalic stabilizarea periferică a patru centre metalice este asigurată de patru grupări izobutirat și doi co-liganzi $bdea^{2-}$ dublu deprotonați. Ionii de nitrat au completat sfera de coordinare a atomului Ln1. Atomul Co1 este înconjurat de un atom de O din gruparea μ_3-OH, doi atomi de O ce aparțin la doi liganzi de izobutirat cu funcție punte, iar unul de N și doi atomi de O – unui ligand $bdea^{2-}$. Lungimea legăturilor Co−O se încadrează în intervalul 1,881(7)-1,916(6) Å, iar Co−N = 1,967(7) Å (Tabelul 1). Centrul metalic La1 este octacoordonat, antrenați fiind cei doi atomi de O ai grupărilor OH^-, doi atomi de O ai ligandului punte ib^-, doi atomi de O din liganzii $bdea^{2-}$ și doi atomi de O ai unui ion NO_3^- într-un dodecaedru triunghiular distorsionat. Distanțele interatomice La−O sunt în intervalul 2,205(6)–2,428(8) Å (Tabelul 1). Impachetarea clusterului în **1** este reprezentată în Figura 2.

Tabelul 1

Distanțe interatomice (Å) pentru compusul $[Co_2La_2(OH)_2(ib)_4(bdea)_2(NO_3)_2]\cdot 2MeCN$

La1−O2$^{\#1}$	2,205(6)	La1−O10$^{\#1}$	2,328(6)	Co1−O2	1,881(7)
La1−O1	2,234(7)	La1−O10	2,348(6)	Co1−O1	1,893(7)
La1−O5	2,286(8)	La1−O8	2,391(8)	Co1−O3	1,902(7)
La1−O4	2,294(7)	La1−O7	2,428(8)	Co1−O6$^{\#1}$	1,915(8)
Co1−O10$^{\#1}$	1,916(6)	Co1…La1$^{\#1}$	3,189(2)	La1…La1$^{\#1}$	3,936(1)
Co1−N1	1,967(7)	Co1…La1	3,205(2)	Co1…Co1$^{\#1}$	5,038(2)

[1] *Transformările de simetrie folosite pentru a genera atomi echivalenți: #1 −x+1, −y+1, −z*

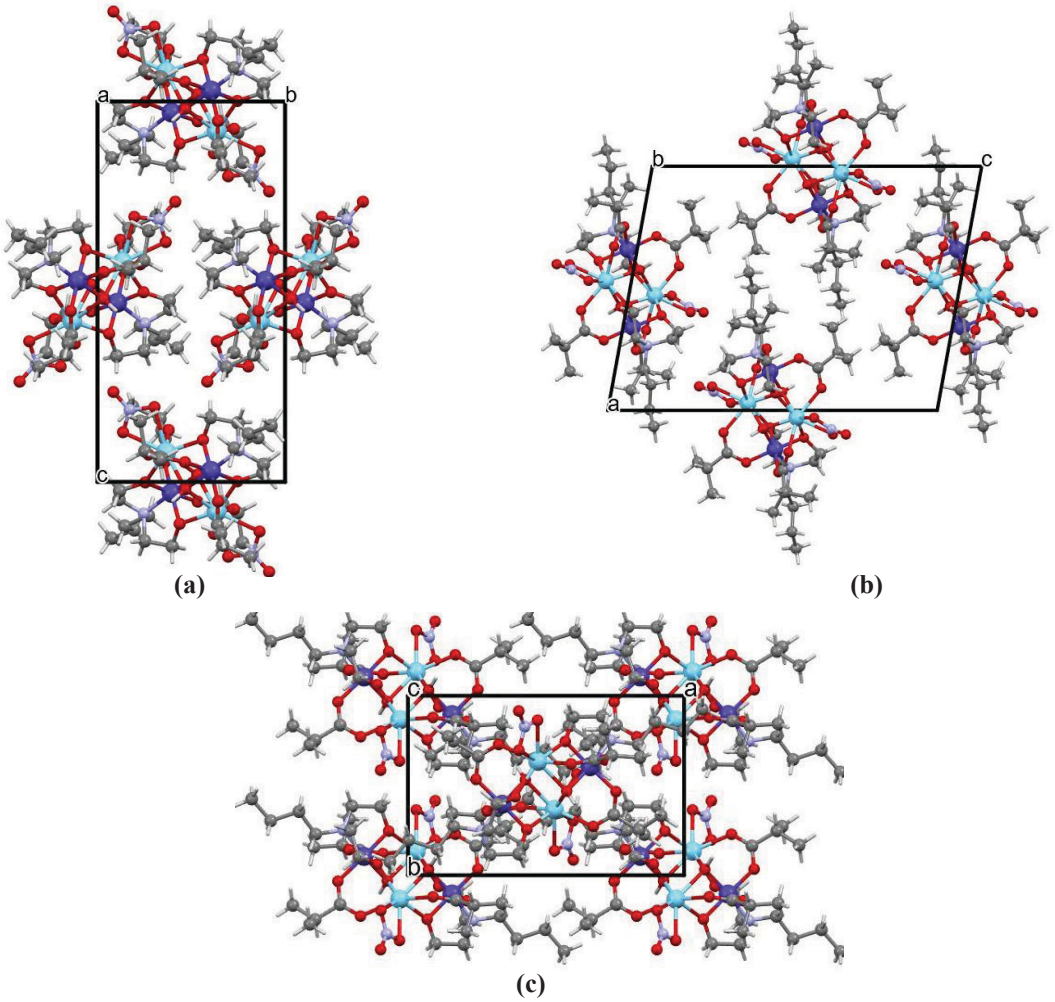


Fig. 2. Impachetarea clusterului în **1** de-a lungul direcției *a* (a), *b* (b) și *c* (c).

CONCLUZIE

În rezumat, reacția dintre $Co(ib)_2$ și $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ cu N-butildietanolamină în mediul MeCN are ca rezultat un cluster heterometalic cu nucleul $\{Co^{III}_2La^{III}_2\}$, separat ca compus cu formula $[Co_2La_2(OH)_2(ib)_4(bdea)_2(NO_3)_2] \cdot 2MeCN$. Cu ajutorul analizei cu raze X s-a determinat structura compusului molecular $[Co_2La_2(OH)_2(ib)_4(bdea)_2(NO_3)_2]$ care poate fi reprezentativa unui „fluture”.

Bibliografie:

1. (a) Papatriantafyllopoulou, C., Moushi, E. E., Christou, G., Tasiopoulos, A. *Filling the gap between the quantum and classical worlds of nanoscale magnetism: giant molecular aggregates based on paramagnetic 3d metal ions.* J. Chem. Soc. Rev. 2016, 45, p.1597. Doi:10.1039/C5CS00590F; (b) Woodruff, D. N., Winpenny, R. E. P., Layfield, R. A. *Lanthanide Single-Molecule Magnets.* Chem. Rev. 2013, 113, p. 5110. Doi:10.1021/cr400018q; (c) Kostakis, G. E.; Perlepes, S. P., Blatov, V. A., Proserpio, D. M., Powell, A. K. *A Database of Topological Representations of Polynuclear Nickel Compounds.* Coord. Chem. Rev. 2012, 256, p.1246. Doi:10.1002/EJIC.201201348; (d) Murrie, M. *Cobalt(ii) single-molecule magnets.* Chem. Soc. Rev. 2010, 39, p.1986. Doi:10.1039/B913279C.
2. (a) Zheng, Y.-Z., Evangelisti, M., Tuna, F., Winpenny, R. E. P. *Mn^{II}–Gd^{III} Phosphonate Cages with a Large Magnetocaloric Effect.* J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, p.1057. Doi:10.1002/chem.201200152; (b) Peng, J.-B., Zhang, Q.-C., Kong, X.-L., Zeng, Y.-Z., Ren, Y.-P., Long, L.-S., Huang, R.B., Zheng, L.-S. Zheng, Z. *Review on High-Loading and High-Energy Lithium–Sulfur Batteries.* J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, p. 3314. Doi:10.1002/aenm.201700260.
3. Stati, D., van Leusen, J., Ahmed, N., Kravtsov, V.Ch., Kögerler, P., Baca, S.G. *A $\{Co^{III}_2Dy^{III}_4\}$ Single-Molecule Magnet with an Expanded Core Structure.* Cryst Growth Des. 2023, 23(1), 395—402. Doi:10.1021/acs.cgd.2c01085.
4. Radu, I., Kravtsov, V. C., Krämer, K., Decurtins, S., Liu, S.-X., Reu, O. S., Baca, S. G. *Synthesis, Characterization, and Modeling of Magnetic Properties of a Hexanuclear Amino Alcohol-Supported $\{Co^{II}_2Co^{III}_2Dy^{III}_2\}$ Pivalate Cluster.* J. Phys. Chem. C. 2016, 120(13), p. 7435–7443. Doi: 10.1021/acs.jpcc.6b01378.
5. Radu, I., Kravtsov, V. C., Ostrovsky, S. M., Reu, O. S., Krämer, K., Decurtins, S., Liu S-X., Klokishner S. I., Baca, S. G. *Tetranuclear $\{Co^{II}_2Co^{III}_2\}$, Octanuclear $\{Co^{II}_4Co^{III}_4\}$, and Hexanuclear $\{Co^{III}_3Dy^{III}_3\}$ Pivalate Clusters: Synthesis, Magnetic Characterization, and Theoretical Modeling*. Inorg. Chem. 2017, 56(5), p. 2662–2676. Doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b02827.
6. Malaestean, I. L., Speldrich, M., Ellern, A., Baca, S. G., Kögerler, P. *Heterometallic hexanuclear isobutyrate clusters based on di- and tripodal alcohols.* Polyhedron 2010, 29, p.1990. Doi: 10.1016/j.poly.2010.03.013.

7. Sheldrick, G. M. *A short history of SHELX*. Acta Crystallogr. A 2008, 64, p. 112. Doi:10.1107/s0108767307043930.

Mulţumiri: *Autorii aduc mulţumiri Programului de Stat al R. Moldova (proiect ANCD20.80009.5007.15); D. Stati aduce mulţumire Programului de Burse FMS 2023-2024.*