

## SINTEZA ȘI STUDIUL DIOXIMAȚILOR Co(III) CARE CONȚIN ÎN SFERA EXTERIOARĂ ANIONII $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ SAU $[\text{TiF}_6]^{2-}$

Andrei RIJA

Institutul de Chimie al AȘM

The synthesis and study of Co(III) dioximates containing  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$  and  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  anions, with general formula  $[\text{Co}(\text{DioxH})_2(\text{L})_2]_2[\text{MF}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  where  $\text{DioxH}^-$  – dimethylglyoxime or 1,2-cyclohexanone dioxime monoanion and L – Thio (thiocarbamide), Py (pyridine), An (aniline) or SAM (sulfanilamide) have been performed. The composition and structures were established by elemental analysis, UV-Vis, IR and X-ray methods. The effect of some synthesized compounds on biomass accumulation by fungi *Aspergillus niger* 33 – producer of amylases was tested.

### Introducere

*Trans*-dioximații Co(III) reprezintă o clasă de compuși care posedă un spectru larg de posibilități sintetice, analitice [1-3] și structurale [4-7]. Varietatea structurală a dioximaților Co(III) se datorează condițiilor de sinteză diferite (pH-ul soluției), naturii liganzilor axiali și anionilor din sfera externă.

Recent, încercările de a realiza sinteza dioximaților Co(III) în prezența anionului de fluor au permis de a obține compușii respectivi [5,6]. Descifrarea cu razele X a structurii acestor complecși s-a încheiat cu rezultate absolut neașteptate. S-a constatat că în acest caz ionul  $\text{F}^-$  nu se află în sfera internă a compusului.

Interesul față de acești dioximați este condiționat de deosebirea esențială în comparație cu compușii tradiționali ai acestei serii, atât după caracterul complecșilor obținuți, cât și după particularitățile de structură și de comportare chimică. Diferența dintre acești compuși constă în prezența anionilor care, spre deosebire de alte resturi acide, conțin fluor doar în sfera exterioară a complexului, fapt ce creează condiții deosebite de împachetare într-o rețea supramoleculară. Aceasta se realizează datorită legăturilor de hidrogen care se formează între moleculele complexului, la care participă și atomii de fluor ce posedă o electronegativitate net superioară. Studiul acestor compuși este important și prin faptul că anionul influențează asupra aranjării liganzilor axiali față de planul  $\text{Co}(\text{DioxH})_2$ . Cercetarea dioximaților, unde în calitate de cation este  $[\text{Co}(\text{DioxH})_2(\text{Thio})_2]^+$  (Thio-tiocarbamida) cu anionii  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  [7,8],  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  [9],  $[\text{BF}_4]^-$  [10], a demonstrat posibilitatea unei amplasări diferite (paralelă și orizontală) a fragmentelor Thio față de planul ecuatorial.

Cercetările științifice efectuate în ultimii ani au relevat faptul că compușii coordinativi joacă un rol important în sinteza dirijată a substanțelor bioactive, inclusiv a enzimelor, de către microorganismele. Utilizarea complecșilor metalelor biogene în calitate de stimulatori ai biosintezei se consideră eficientă datorită capacității lor mai înalte de penetrare a membranelor celulare și toxicității mai mici în comparație cu ionii solvatați ai metalelor respective. Totodată, aplicarea compușilor coordinativi ca stimulatori ai biosintezei sau ca sursă de ioni metalici facilitează procesul de purificare și extracție a enzimelor din mediul de cultivare [11-13].

Scopul lucrării de față constă în elaborarea condițiilor optime de sinteză, stabilirea compoziției și structurii prin diferite metode fizico-chimice moderne, precum și a unor proprietăți utile a unor dioximați care conțin în sfera exterioară anionii  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$  sau  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ .

### Material și metode

Compoziția și structura acestor complecși a fost stabilită în baza datelor analizei elementelor, a spectroscopiei IR, UV-Vis, analizei termice complexe și prin difracția cu raze X (pentru unele din ele). Spectrele IR ale compușilor obținuți au fost înregistrate la spectrofotometrul Specord-75-IR sub formă de paste în ulei de vaselină. Spectrele UV-Vis au fost înregistrate la spectrofotometrul Specord-40, proba pregătită pentru analiză având concentrația de  $10^{-5}$  mol/L. Analiza termică a complecșilor a fost efectuată în intervalul de temperaturi 20-500°C în atmosferă de aer, folosind derivatograful Paulik-Paulik-Erdy cu viteza de creștere a temperaturii 2,5°C/min., masa probei – 50 mg, atmosfera – aer, sensibilitatea: DTG – 1/3; DTA – 2/10; TG – 50/100.

### Partea experimentală

Sinteza  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]_2[\text{TiF}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . La soluția 0,37 g (0,001 mol)  $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  în 30 mL apă s-au adăugat 0,23 g (0,002 mol) dimetilglioximă în 40 mL metanol și 0,15 g (0,002 mol) tiocarbamidă. Soluția

obținută s-a încălzit timp de 10 minute la baia de apă într-un creuzet de grafit la temperatura de 70°C. Din soluția de culoare cafenie-închis la răcire lentă se separă cristale în formă de plăci neregulate de culoare cafenie-închis (randamentul 53%). Compusul este solubil în metanol și în apă.

După o metodă analogică, folosind în calitate de substanțe inițiale sărurile de Co(II)  $\text{CoZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , liganzii din planul ecuatorial – dimetilglioxima și 1,2-ciclohexandion-dioxima; liganzi apicali – anilina, tiocarbamida, sulfanilamida, piridina, se obțin la fel compuși stabili în aer și mai bine solubili în apă (în cazul compușilor cu dimetilglioximă) sau în metanol (în cazul compușilor cu 1,2-ciclohexandiondioximă). Rezultatele analizei elementelor pentru compușii cercetați sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1

## Analiza elementelor și randamentul sintezei unor dioximați ai Co(III)

Nr. crt.	Formula	Randament, %	Masa moleculară	calculat / (găsit), %			
				Co	C	H	N
I	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]_2[\text{TiF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	53	1080,68	10,91 (10,79)	22,23 (21,97)	4,48 (4,16)	20,74 (20,59)
II	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Thio})_2]_2[\text{TiF}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	52	1202,85	9,80 (9,56)	27,96 (27,74)	4,86 (4,37)	18,63 (18,51)
III	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{SAM})_2]_2[\text{TiF}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	43	1587,18	7,43 (7,26)	36,32 (36,26)	4,70 (4,36)	14,12 (13,98)
IV	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SAM})_2]_2[\text{TiF}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	37	1501,05	7,85 (7,66)	32,01 (31,89)	4,57 (4,41)	14,93 (14,78)
V	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Py})_2]_2[\text{TiF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	51	1092,60	10,79 (10,67)	39,57 (39,42)	4,80 (4,67)	15,38 (15,27)
VI	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]_2[\text{ZrF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	63	1106,03	10,66 (10,37)	21,72 (21,65)	4,19 (3,82)	20,26 (20,13)
VII	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{An})_2]_2[\text{ZrF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	68	1192,06	9,89 (9,56)	40,30 (40,75)	5,07 (4,98)	14,10 (14,12)
VIII	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{An})_2]_2[\text{ZrF}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	34	1314,22	8,97 (8,56)	43,87 (43,57)	5,36 (5,15)	12,79 (12,47)

## Rezultate și discuții

În baza analizei elementelor (Tab.1) se poate presupune că în timpul sintezei în amestecul reactant are loc formarea complexului octaedric prin legarea a doi radicali de dimetilglioximă sau 1,2-ciclohexandiondioximă în plan ecuatorial și a două molecule neutre în pozițiile 1,6 analogic cu dioximații Co(III) obținuți anterior, structura fiind confirmată prin metoda X-ray.

În spectrul UV-Vis înregistrat pentru compusul I se observă două benzi de absorbție. Prima bandă cu un maximum la 234 nm caracterizează transferul  $\pi-\pi^*$  în cadrul grupei  $\text{Co}(\text{DH})_2$ , iar a doua bandă aflată la 337 nm indică prezența moleculelor coordonate de tiocarbamidă amplasate în poziție *trans*. În compusul II la fel sunt prezente două benzi de absorbție: prima – la 238 nm, iar a doua – la 339 nm. Atât pentru primul compus, cât și pentru al doilea are loc micșorarea intensității în timp a benzii din regiunea 335-340 nm, ceea ce se explică prin substituirea moleculelor de tiocarbamidă cu moleculele de apă.

În spectrele IR ale compușilor I, IV, V, VI, VII sunt prezente benzile de absorbție  $\nu(\text{CN}) = 1360-1380 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}) = 1230-1245 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}) = 1080-1095 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{OHO}) = 1825-1750 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma(\text{OH}) = 970-985 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma(\text{CNO}) = 730-745 \text{ cm}^{-1}$ , care indică prezența radicalului de dimetilglioximă în complex, iar benzile  $\nu_{\text{as}}(\text{Co-N}) = 505-525 \text{ cm}^{-1}$  și  $\nu_{\text{s}}(\text{Co-N}) = 425-440 \text{ cm}^{-1}$  arată că acest radical se leagă de generatorul de complex prin atomul de azot. Prezența moleculelor de piridină coordonate poate fi confirmată de oscilațiile de valență  $\nu(\text{C-N}) = 3120-3230 \text{ cm}^{-1}$  și  $\nu(\text{C=C}) = 1610-1615 \text{ cm}^{-1}$ . Aceste benzi sunt deplasate spre valori mai mari față de spectrul piridinei necoordonate. Oscilațiile  $\nu_{\text{as}}(\text{NH}) = 3300-3370 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{NH}) = 3210-3240 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{NH}_2) = 1615-1625 \text{ cm}^{-1}$ ,  $[\nu(\text{CN})+\nu(\text{CS})+\delta(\text{HNC})] = 1060-1075 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{NCS}) = 412-415 \text{ cm}^{-1}$  indică prezența tiocarbamidei coordonate în dioximații respectivi, însă aici au fost observate mici modificări în valorile oscilațiilor de valență și de deformare față de valorile caracteristice tiocarbamidei libere. În cazul compușilor

III și IV, benzile  $\nu_{as}(CC)+\delta(CCH) = 1580-1610\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(CC)+\delta(CCH) = 1480-1495\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{as}(SO) = 1310-1340\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(SO) = 1150-1170\text{ cm}^{-1}$  dovedesc prezența moleculelor de sulfanilamidă în pozițiile apicale. Molecula de anilină la fel are benzi caracteristice inelului benzenic [ $\nu(CC)+\delta(CCH)$ ] = 1590-1602  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(CC) = 1035\text{ cm}^{-1}$ , [ $\gamma(CCC)+\gamma(CNC)$ ] = 620-625  $\text{cm}^{-1}$  și benzile  $\nu_{as}(NH) = 3315-3375\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(NH) = 3205-3245\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(NH_2) = 1605-1630\text{ cm}^{-1}$  caracteristice pentru grupa  $NH_2$ . Prezența anionului în complex la fel este confirmată de benzile  $\nu_{as}(ZrF) = 580-595\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(ZrF) = 410-420\text{ cm}^{-1}$  și  $\delta_{as}(FZrF) = 530-545\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_s(FZrF) = 515-530\text{ cm}^{-1}$  pentru anionul  $[ZrF_6]^{2-}$ , și  $\nu_{as}(TiF) = 590-615\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(TiF) = 460-480\text{ cm}^{-1}$  și  $\delta_{as}(FTiF) = 540-560\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_s(FTiF) = 525-540\text{ cm}^{-1}$  pentru anionul  $[TiF_6]^{2-}$ .

Analiza spectrelor IR și UV-Vis a permis formularea concluziei despre structura *trans*-octaedrică a complexelor obținute.

Studiul comparat al dioximaților Co(III) (compușii I, III și V) a permis de a elucida comportarea la temperatură și procesele destructive în acești complecși. Destrucția termică se derulează în trei etape: înlăturarea apei de cristalizare, eliminarea liganzilor axiali și termoliza totală prin formarea  $Co_2O_3$  și  $TiF_4$ . Pentru compusul I apa se degajă în două etape (30-80°C și 90-130°C), pe când în compușii III și V apa de cristalizare se elimină mai greu (100-150°C), însă într-o singură etapă. Eliminarea oxidativă (exoeffect puternic) a moleculelor liganzilor axiali crește de la Py<Thio<SAM (170, 180, 200°C, corespunzător). La etapa a treia la fel au loc efecte exotermice în intervalul 235-295°C. Procesele descompunerii totale au loc până la temperatura de 500°C. Se poate presupune că nioxima redă complexelor o stabilitate sporită față de dimetilgloximații corespunzători, însă această concluzie cere un studiu mai detaliat. Presupunerea despre compoziția rămășiței, rezultată după termoliză:  $Co_2O_3$  și  $TiF_4$  sau  $Co_2O_3$  și  $TiO_2$ , va fi precizată în studiile următoare.

Prin metoda X-ray au fost stabilite structurile compușilor VI-VIII. Într-adevăr, compușii posedă o configurație *trans*-octaedrică, unde în planul ecuatorial se află doi radicali monodeprotonați de dioximă uniți între ei prin două legături de hidrogen, iar liganzii neutri ocupă pozițiile apicale.

În Figura 1 este arătată structura unui fragment de moleculă a complexului  $[Co(DH)_2(Thio)_2][ZrF_6]\cdot H_2O$ . Dimetilgloxima coordonează bidentat prin cei doi atomi de azot care, împreună cu atomul de cobalt, formează un ciclu de cinci atomi. Între cei doi radicali ai ligandului ecuatorial se realizează două legături de hidrogen intramoleculare între atomii grupelor oxime  $O1H\cdots O3$  și  $O4H\cdots O2$ .

Tiocarbamida ocupă pozițiile apicale față de planul ecuatorial al nodului coordinativ și coordonează prin atomul de sulf. Din datele experimentale se observă o aranjare diferită a moleculelor de tiocarbamidă față de planul ecuatorial. Fragmentul S2 C10 N7 N8 practic este paralel metalociclului Co1 N3 N4 C3 C4, pe când S1 C9 N5 N6 – perpendicular planului Co1 N1 N2 C1 C2, unghiul diedru fiind de 25,4(3)° și 84,1(3)°, respectiv.

Orientarea paralelă a moleculei de tiocarbamidă mai degrabă se explică prin interacțiunea  $\pi-\pi$  care se realizează între ultimul și fragmentul metalociclic din planul ecuatorial, distanța fiind de  $C10 - X1A = 2,998(4)\text{Å}$  (X1A – centrul planului ecuatorial al metalociclului Co1 N3 N4 C3 C4).

În cazul dioximaților ce conțin anilină mai apar niște interacțiuni  $\pi-\pi$  slabe între inelul benzenic al anilinei și metalociclu.

Un rol important în formarea structurii cristaline îl joacă legăturile de hidrogen care se realizează între atomii de azot ai liganzilor, atomii de fluor din anionul complex și moleculele de apă de cristalizare.

Prezintă interes faptul că în compusul VIII anionii din sfera exterioară și moleculele de apă de cristalizare formează, singure, un sistem supramolecular pe baza realizării unei rețele complicate de legături de hidrogen. În Figura 2 este prezentat fragmentul formării unei rețele paralele a anionilor  $[ZrF_6]^{2-}$  și trei molecule de apă de cristalizare O1w, O2w, O3w pe direcția [001].

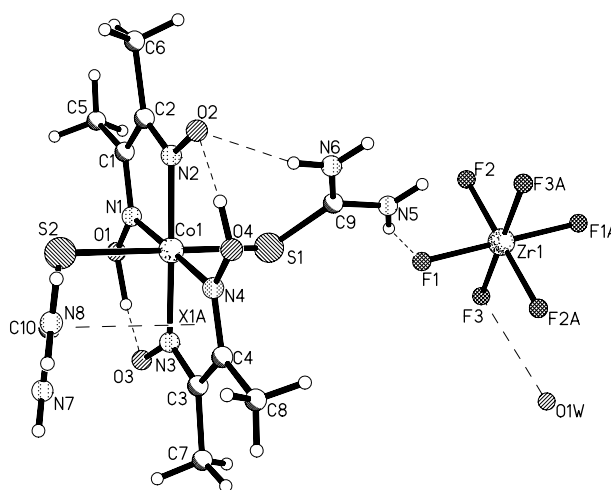


Fig. 1. Structura unui fragment de moleculă a complexului  $[Co(DH)_2(Thio)_2][ZrF_6]\cdot H_2O$

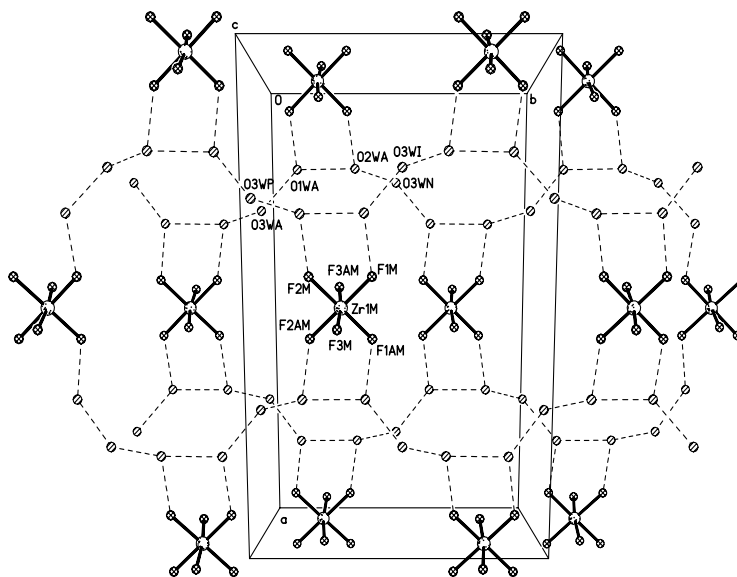




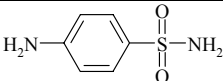
Fig.2. Sistemul supramolecular format de anionii compleși din sfera externă  $[ZrF_6]^{2-}$  și 3 molecule  $H_2O$  pe direcția  $[001]$  în  $[Co(NioxH)_2(Anil)_2]_2[ZrF_6] \cdot 3H_2O$ .

Capacitatea  $\alpha$ -dioximelor de a forma compuși stabili cu ionii  $Co^{3+}$ , care pot fi utilizați în calitate de catalizatori ai proceselor industriale, stimulatori ai funcțiilor eritropoetice, modele ale vitaminei  $B_{12}$  etc., sporește interesul față de sinteza noilor compleși din această serie.

În urma testelor biologice, în cadrul cărora dioximații  $Co(III)$ , care conțin fluor, au fost introduși în mediul nutritiv al microorganismelor, s-a constatat că ei manifestă proprietăți de biostimulatori ai biosintezei vitaminei  $B_{12}$  de către alga *Spirulina platensis* [14].

Tabelul 2

Lista abrevierilor folosite în articol

Formula de structură	Formula moleculară	Masa moleculară	Denumirea substanței	Simbolul
$\begin{array}{c} H_3C-C-C-CH_3 \\   \quad   \\ HON \quad NOH \end{array}$	$C_4H_8N_2O_2$	116,26	Dimetilglioximă	DH <sub>2</sub>
$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\   \quad   \\ H_2C-C-CH_2 \\   \quad   \\ HON \quad NOH \end{array}$	$C_6H_{10}N_2O_2$	142,15	1,2-ciclohexandion-dioximă	NioxH <sub>2</sub>
	$C_5H_5N$	79,10	Piridină	Py
	$C_5H_7N$	81,17	Anilină	An
$\begin{array}{c} NH_2 \\   \\ S=C \\   \\ NH_2 \end{array}$	$CH_4N_2S$	76,05	Tiocarbamidă	Thio
	$C_6H_8O_2N_2S$	172,2	Sulfanilamidă	SAM

De asemenea, s-a constatat că compușii cobaltului cu fluorul posedă proprietăți stimulative asupra unor microorganisme [15]. Complexitatea structurală și de compoziție, prezența metalelor în calitate de atom central atestă perspectiva utilizării compușilor coordinativi în calitate de stimulatori și reglatori ai proceselor

biologice în celula microbiană. De aceea, a apărut necesitatea de a testa în calitate de biostimulatori capacitatea acestor compuși. A fost testat efectul lor asupra randamentului de biomasă a fungului *Aspergillus niger 33* – producător de amilaze. S-a observat că la adăugarea compușilor VII și VIII în mediul nutritiv al acestor fungi se manifestă o acțiune stimulatorie la etapa inițială a biosintezei amilazei. Efectul stimulator este cu 8,12 și 22,09% (amilaze stabile în mediu acid) și cu 10,85 și 19,98% (amilaze standard) mai mare față de martor. Trebuie de menționat că compusul ce conține în sfera internă grupa  $\text{NiOxH}_2$  manifestă efect stimulator mai înalt. Efectul stimulator mai depinde și de anionul polifluorometalic. În dependență de anionul folosit în complex, capacitatea stimulatorie este diferită și depinde, într-o măsură oarecare, de mărimea anionului. Analizând rezultatele pentru dioximații Co(III) s-a observat că activitatea biologică a compușilor respectivi scade în ordinea  $[\text{BF}_4]^- > [\text{TiF}_6]^{2-} > [\text{ZrF}_6]^{2-}$ .

#### Referințe:

1. Schrauzer G.N., Windgassen R.J. // J. Am. Chem. Soc. - 1967. - Vol.89. - No9. - P.1999.
2. Dolphin D. (ed.) // B12, Wiley, New York, 1982.
3. McCauley K.M., Wilson S.R., Van der Donk W.A // Inorg. Chem. - 2002. - Vol.41. - P.393.
4. Дворкин А.А., Симонов Ю.А., Малиновский Т.И. и др. Кристаллохимия неорганических соединений. - Кишинев: Штиинца, 1976, с.3-31.
5. Симонов Ю.А., Дворкин А.А., Гуля А.П. и др. // Доклады АН СССР. - 1989. - Т.305. - №3. - С.635-638.
6. Симонов Ю.А., Болога О.А., Дворкин А.А. и др. // Координационная химия. - 1994. - Т.20. - №2. - С.106-110.
7. Симонов Ю.А., Кравцов В.Х., Гэрбэлэу Н.В. и др. // Журнал неорганической химии. - 1999. - Т.44. - №9. - С.1468-1476.
8. Боурош П.Н., Коропчану Э.Б., Симонов Ю.А. и др. // Координационная химия. - 2002. - Т.28. - С.689-697.
9. Боурош П.Н., Коропчану Э.Б., Симонов Ю.А. и др. // Журнал неорганической химии. - 2002. - Т.47. - №10. - С.1604-1609.
10. Малиновский С.Т., Болога О.А., Коропчану Э.Б. и др. // Координационная химия. - 2004. - Т.30. - № 5. - С.363-369.
11. Dugas H. Bioorganic Chemistry. A Chemical Approach to Enzyme Action. - Springer-Verlag, New York, 1996, p.388-460.
12. Haiduc I. Organometallic compounds in the environment, medicine and biology: Proceedings of 3rd International Symposium on Metal Elements in Medicine and Biology, Timisoara, 1998, p.19-33.
13. Dediukhin E., Eroshin V. Indispensable elements in regulation in metabolism of microorganisms // Successes of Microbiology (russ). - 1991. - No25. - P.127-141.
14. Гуля А.П., Рудик В.Ф., Гэрбэлэу Н.В. и др. // Авторское свидетельство №1616111 (СССР).
15. Rudic V. Aspecte noi ale biotehnologiei moderne. - Chișinău: Știința, 1993.

Prezentat la 09.07.2007