

# ASPECTUL GEOMETRIC AL CATIONILOR METALELOR TRANZITIVE Co(III) ȘI Rh(III) CARE CONȚIN LIGANZI TSC (TIOSEMICARBAZID)

Conf. univ. dr. M. RUSANOVSKI<sup>1</sup>, Dr. hab. P. STOICEV<sup>1</sup>, Dr. hab. V. RUSANOVSKI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, R. Moldova,

<sup>2</sup>Agenția de Stat pentru Proprietatea Intelectuală a Republicii Moldova

**REZUMAT.** În lucrarea propusă este prezentat aspectul geometric al cationilor structurilor, descifrate prin metoda röntgenografică a 5 structuri coordinative ale metalelor tranzitive Co(III) și Rh(III), care conțin liganzi simetrici TSC și THIO. S-au calculat aspectul geometric al cationilor și deosebirea lor, care sunt redată prin ciclurile conformativă ale structurilor corespunzătoare. Numera unghiurilor ( $\alpha$ ) corespunde numerației metalociclului (MTSC). Pentru structura  $[\text{Rh}(\text{TSC})_2\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sunt indicate unghiurile  $\beta_{\text{Cl}_1\text{Rh}_1\text{Cl}_2}$  și  $\beta_{\text{Cl}_3\text{Rh}_2\text{Cl}_4}$  between the coordinative axis and metalocycle's plane.

**Cuvinte cheie:** metale tranzitive, liganzi, structuri coordonative, structuri conformaționale, metalocicliuri.

**ABSTRACT.** In the proposed work is presented the geometric aspect of the cationic structures, deciphered by the röntgenography method of 5 coordinative structures of transitive metals Co (III) and Rh (III), containing TSC and THIO symmetrical ligands. It was calculated the geometric aspect of cations and their difference, shown by the conformativ cycles of appropriate structures. Angles' numera ( $\alpha$ ) corresponds to metalocycle's numeracy (MTSC). For the structures  $[\text{Rh}(\text{TSC})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  are indicated the angles  $\beta_{\text{Cl}_1\text{Rh}_1\text{Cl}_2}$  and  $\beta_{\text{Cl}_3\text{Rh}_2\text{Cl}_4}$  of focus Coordination and metalocycle's plan.

**Keywords:** transitive metals, ligands, coordinating structures, conformational structures, metalocycles.

## 1. INTRODUCERE

Substanțele chimice pot forma conformeri, care având același conținut chimic pot avea structură geometrică diferită (conformații).

Prin conformație se subînțelege forma geometrică a moleculei, care trecând de la o formă la alta se face fără modificarea parametrilor geometrici (unghiuri de valență, distanțe interatomice, rotații în jurul legăturii chimice simple. Fenomenul conformației se folosește în stereochimie ca o metodă de studii a structurii spațiale a moleculelor substanțelor organice și anorganice, a structurilor coordonative, care influențează asupra proprietăților fizico-chimice.

Problema principală constă în studierea principiilor sistematice cristalelor coordonative, compararea structurii conformaționale, compararea cantitativă a parametrilor geometrici ai complexilor nesimetrice, cât și a influenței supersimetriei heteromoleculare a substanțelor coordonative.

Scopul acestei lucrări constă în studierea structurilor cristalografice, în studierea deosebirilor conformaționale a structurii cationilor metalelor tranzitive Co(III) și Rh(III), având liganzi coordonativi (TSC) și (THIO), formând coordonata Lig-M-Lig.

## 2. DEOSEBIRILE CONFORMAȚIONALE

Pentru substanțele coordonative pot fi următoarele deosebiri conformaționale, care se referă la două sfere coordonative a metalului.

- 1) deosebiri conformativă a metalociclor;
  - 2) deosebirea îmbinării atomilor metalociclor;
  - 3) deosebirea la rotație a metaloligandului în jurul legăturilor chimice simple;
  - 4) deosebirea în distribuția liganzilor poliedrelor coordinative;
  - 5) deosebirea în geometria poliedrelor coordinative.
- Vom analiza câteva deosebiri principale.

## 3. DEOSEBIREA CONFORMAȚIILOR METALOCICLOR

Molecula TSC (tiosemicarbazid) are o structură plană și există sub două forme stereoizomere -configurații cis și trans (fig.1). În dependență de rotația grupării NH<sub>2</sub> în jurul legăturii C-NH molecula TSC în stare cristalină are trans-configurații.

Conform analizei structurale roentgenografice efectuate a structurilor cristaline 1-XI cationii au formă octoedrică. Analiza ecuațiilor planelor, efectuată după

metoda celor mai mici pătrate, a metalociclorilor coordonative a poliedrilor I-VI confirmă că metalociclurile au forma unui plic, iar orientația lor spațială este diferită. În structura I, molecula MTCS-I și MTCS-III plicurile triunghiulare sunt orientate în sus, iar MTCS-II - sunt orientate în jos.

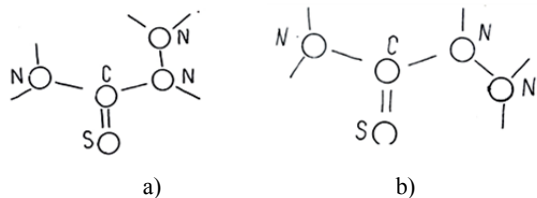
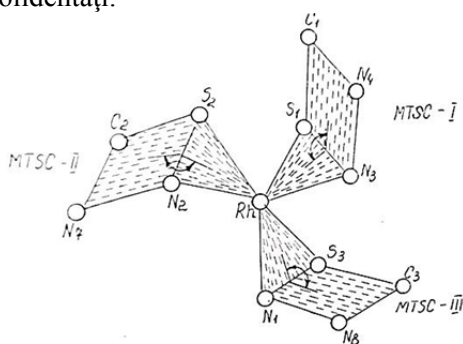


Fig. 1. Molecula TSC:  
a – cis-izomer; b – trans-izomer.

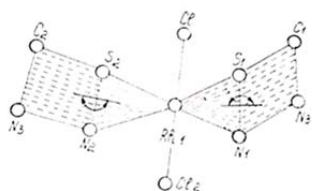
#### 4. DEOSEBIREA ÎMBINĂRII ATOMILOR METALOCICLELOR

Astfel de conformație se realizează în complecși cu liganzi polidentăți.



Ciclul conformativ în structura  $[Rh(TSC)_3]Cl_3$

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 177,45^\circ \\ \alpha_2 &= 178,54^\circ \\ \alpha_3 &= 179,00^\circ \\ \alpha_4 &= 176,41^\circ \end{aligned}$$



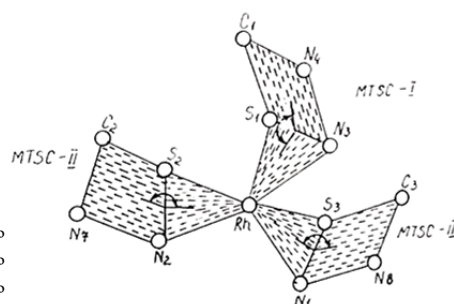
$$\langle Cl_1 Rh_1 Cl_2 \rangle = 176,4^\circ$$

Ciclurile conformative ale structurii  $[Rh(TSC)_2 Cl_2] Cl H_2O$

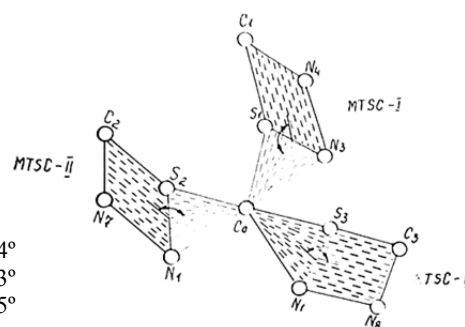
În toate figurile numerația unghiurilor corespunde numerațiilor metalociclorilor.

#### 5. CONCLUZII

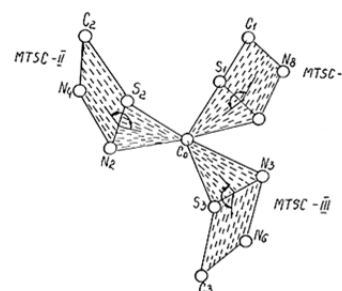
S-a constatat existența izomerilor și s-a studiat deosebirea dintre compușii indicați. S-au studiat particularitățile apariției legăturilor de hidrogen dintre atomii care formează fragmentul ecuatorial al cationilor. Prin metoda celor mai mici pătrate s-au calculat abaterile atomilor de la planele metalociclorilor.



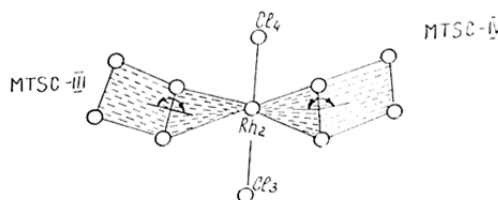
Ciclul conformativ al structurii  $[Rh(TSC)_3] Cl_3 3H_2O$



Ciclul conformativ al structurii  $[Co(TSC)_3] Cl_3 3H_2O$  (modificație violetă)



Ciclul conformativ al structurii  $[Co(TSC)_3] Cl_3 3H_2O$  (modificație verde):



$$\langle Cl_3 Rh_2 Cl_4 \rangle = 172,4^\circ$$

Cu ajutorul difracției razelor roentgen s-au determinat structura și distribuția metalociclorilor în spațiu.

#### BIBLIOGRAFIE

- [1] Potapov V. M. *Stereochimia* – M.: Chimia, 1976, pag. 695.
- [2] Cernicova N. Iu. *Structura chimică și aspectul stereochemic al structurilor heteromoleculare ale cristalelor coordonative* – Candidat în Științe Chimice. – M. 1982.
- [3] Rusanovschi M. E. *Structurile cristaline ale complexilor octaedrici Cobalt (III) și Rhodium (III) cu liganzi de sulf și selenium*. Disertația de doctor în științe fizico-matematice. Chișinău 1985.