

CZU: 541.49: 546.56: 547.497

SINTEZA ȘI STRUCTURA COMPUȘILOR COORDINATIVI AI CUPRULUI(II) CU TIOSEMICARBAZONA ALDEHIDEI 5-(METILENTRIMETILAMONIU)SALICILICE

Angela SÎRBU, Mihail SECU,
Polina BOUROȘ*, Oleg PALAMARCIUC

Universitatea de Stat din Moldova
*Institutul de Fizică Aplicată al AȘM

A fost sintetizată clorura tiosemicarbazonei aldehidei 5-(metilentrimetilamoniu)salicilice în formă de sare ((H₂L)Cl·1.5H₂O), iar la interacțiunea acesteia cu diferite săruri de cupru(II) în mediu neutru au fost obținuți patru compuși cu formulele [Cu(HL)Cl]Cl·2.25H₂O (1), [Cu(HL)(Cl)(NO₃)]·2H₂O (2), [Cu(H₂L)Cl]SO₄·0.75H₂O (3) și [Cu(HL)Cl]₂ClO₄·1.75H₂O (4), ce au fost stabilite cu ajutorul razelor X. Trei compuși ai cuprului sunt compuși ionici, formați din cationul complex [Cu(HL)Cl]⁺ ori [Cu(H₂L)Cl]²⁺, anionii fiind Cl⁻, ClO₄⁻ și SO₄²⁻ respectiv, iar compusul ce conține anionul NO₃⁻ este un complex molecular. Toți compușii conțin molecule de apă de solvatare. Liganzii (HL)⁰/(H₂L)⁺ în 1, 2, 4 / 3 coordinează tridentat prin setul de atomi donori O,N,S în formă de ion bipolar, singur fiind electroneutral, însă conținând două centre ionice (Zwitter-ion) ori în forma sa protonată, respectiv. Raportul molar de combinare Cu:(HL)⁰/(H₂L)⁺ în acești compuși este 1:1. În rezultatul coordinării ligandii organici (HL)⁰/(H₂L)⁺ suferă schimbări conformaționale, iar primii sunt supuși monodeprotonării.

Cuvinte-cheie: compus coordinativ, cupru(II), raze X, tiosemicarbazonă, cation complex, Zwitter-ion.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COORDINATION COMPOUNDS OF COPPER(II) WITH 5-(METHYLENTRIMETYLAMONIUM)SALICYLALDEHYDE THIOSEMICARBAZONE

5-(methylenetrimehylamonium)salicylaldehyde thiosemicarbazone in salt form ((H₂L)Cl·1.5H₂O) was synthesized, at the interaction of this with various salts of copper(II) in neutral media were obtained four compounds with the formula: [Cu(HL)Cl]Cl·2.25H₂O (1), [Cu(HL)(Cl)(NO₃)]·2H₂O (2), [Cu(H₂L)Cl]SO₄·0.75H₂O (3) and [Cu(HL)Cl]₂ClO₄·1.75H₂O (4), investigated by single crystal X-ray diffraction. It was established that four copper compounds has an ionic form, composed from cationic complex [Cu(HL)Cl]⁺ and [Cu(H₂L)Cl]²⁺, anions Cl⁻, ClO₄⁻ and SO₄²⁻ respectively, for compound with NO₃⁻ anion the complex is molecular. All compounds contain water molecules of solvation. The ligand (HL)⁰/(H₂L)⁺ in 1, 2, 3 / 4 is tridentate coordinated via set of donor atoms O, N, S with the geometry of bipolar ion, where the ligand is electroneutral but contains two ionic centres (Zwitterion) or in its protonated form respectively. The molar ratio of the combination Cu:(HL)⁰/(H₂L)⁺ in these compounds is 1:1. As a result of coordination of organic ligand (HL)⁰/(H₂L)⁺ is not only subjected of monodeprotonation, but also supports conformational changes.

Keywords: coordination compound, copper(II), X-rays, thiosemicarbazones, cationic complex, Zwitterion.

Introducere

Printre substanțele organice folosite în calitate de liganzi un rol important revine tiosemicarbazoneilor, deoarece pentru unele dintre ele au fost stabilite proprietăți biologice valoroase antimicrobiene, antitumorale, antimicotice etc. [1,2]. E cunoscut că fragmentul tiosemicarbazidic coordinează cu metalele prin intermediul (N, S) ca ligand bidentat și doar când în ligand apare o grupare de coordinare adițională se diversifică modurile de coordinare. De exemplu, tiosemicarbazonele sunt antrenate în compușii cu metalele deja ca liganzi tridentati ce coordinează prin setul de atomi (X, N, S), unde X poate fi O sau N [3,4]. Stabilitatea compușilor coordinativi formați de tiosemicarbazonele cu metalele depinde de un șir de factori, cum ar fi natura și caracterul ionului de metal, poziția și tipul substituenților din fragmentul tiosemicarbazidic, inclusiv atomul donor X din fragmentul adițional al ligandului. Prezența grupării fenolice în tiosemicarbazona aldehidei salicilice favorizează coordinarea prin atomul de oxigen. Numeroși complecși metalici ai tiosemicarbazonei aldehidei salicilice și ai derivaților ei au fost preparați și testați anticancer, antibacterial și antimicotic [5-10]. Ca rezultat, s-a observat că activitatea biologică a tiosemicarbazoneilor în stare liberă (necoordinate) este mai puțin pronunțată decât cea a compușilor coordinativi ai metalelor cu acești liganzi. Însă, așa cum compușii în baza tiosemicarbazoneilor au solubilitate mică în apă, problema măririi solubilității poate fi rezolvată prin funcționalizarea agenților de coordinare cu grupări ușor ionizabile. În acest context au fost efectuate lucrări de sinteză a compușilor coordinativi ai cuprului(II) cu clorura tiosemicarbazonei aldehidei 5-(metilentrimehylamoniu)sali-

cilice ((H₂L)Cl). La interacțiunea (H₂L)Cl cu diferite săruri de cupru în mediu neutru au fost obținuți patru compuși cu formulele [Cu(HL)Cl]Cl·2.25H₂O (1), [Cu(HL)(Cl)(NO₃)]·2H₂O (2), [Cu(H₂L)Cl]SO₄·0.75H₂O (3) și [Cu(HL)Cl]ClO₄·1.75H₂O (4), care au fost stabilite cu ajutorul razelor X.

I. Partea experimentală

I.1. Reactivi și metode de cercetare

Reactivii organici și anorganici de calitate superioară (97–99.99%) au fost procurați de la companiile „Sigma-Aldrich”, „Acros Organics” sau „Alfa Aesar”, fiind folosiți în sinteză fără o purificare prealabilă. Sinteza aldehidei 5-(metiltrimetilamoniu)salicilice a fost efectuată conform [11].

Analiza cu raze X

Toate măsurătorile pentru (H₂L)Cl și compușii 1–4 au fost efectuate la difractometre moderne automatizate Bruker Apex II și Xcalibur E, înzestrate cu detector spațial-sensibil CCD, utilizând iradierea MoK α , $\lambda=0.71073$ Å (monocromatorul fiind din grafit) la temperatura camerei. Datele cristalografice și parametrii ajustării structurii sunt incluse în Tabelul 1. Structura cristalină a acestor compuși a fost determinată prin metode directe, fiind precizată prin metoda celor mai mici pătrate în cadrul complexului de programe *SHELX-97* [12]: precizarea pentru atomii nehidrogenici – în aproximația anizotropică, iar a atomilor de hidrogen – în aproximația izotropică. O parte din moleculele de apă în acești compuși ocupă doar parțial poziția. Pentru unii anioni a fost stabilit gradul de dezordine. Valorile distanțelor interatomice și ale unghiurilor de valență selectate sunt prezentate în Tabelul 2, iar parametrii legăturilor de hidrogen din compușii analizați – în Tabelul 3. Celelalte date (coordonatele atomilor, parametrii deplasărilor anizotropice ș.a.) sunt trimise pentru a fi incluse în Baza de Date Structurale Cambridge sub numerele CCDC 1507191-1507195.

I.2. Sinteza compușilor

Ligandul (H₂L)Cl·1.5H₂O a fost obținut și caracterizat conform [27].

Sinteza compușilor coordinativi: Compușii coordinativi au fost obținuți în urma interacțiunii clorurii tiosemicarbazonei 5-(metiltrimetilamoniu) aldehidei salicilice (H₂L)Cl·1.5H₂O cu sărurile corespunzătoare ale cuprului(II) pentru 1 – clorură, 2 – nitrat, 3 – sulfat, 4 – perclorat în cantități echimolare. Pentru realizarea sintezelor s-a luat 1 mmol de ligand și 1 mmol de sare de cupru(II) corespunzătoare. Asupra amestecului solid s-a adăugat 10 ml apă, suspensia a fost agitată la temperatura de 50°C până la dizolvarea completă a componentelor. La soluția obținută s-a adăugat 30 ml alcool etilic, iar soluția rezultată a fost lăsată pentru evaporare lentă la temperatura camerei. După o săptămână au fost obținute produse cristaline de culoare verde-închis. Cristalele au fost spălate cu alcool etilic și uscate în aer. Randamentul 20–25%.

Tabelul 1

Datele cristalografice, caracteristicile experimentului cu raze X și parametrii precizării structurii compușilor [H₂L]Cl și 1–4

Compusul	(H ₂ L)Cl·1.5H ₂ O	1	2	3	4
Formula brută	C ₁₂ H ₂₃ Cl ₁ N ₄ O _{2.50} S ₁	C ₂₄ H ₄₅ Cl ₄ Cu ₂ N ₈ O _{6.50} S ₂	C ₁₂ H ₂ Cl ₁ Cu ₁ N ₅ O ₆ S ₁	C ₂₄ H ₄₁ Cl ₂ Cu ₂ N ₈ O _{11.50} S ₄	C ₂₄ H ₄₃ Cl ₄ Cu ₂ N ₈ O _{13.5} S ₂
M	330.85	882.68	463.40	951.87	992.66
Singonia	monoclinică	triclinică	triclinică	triclinică	monoclinică
Grupul spațial	P2 ₁ /n	P-1	P-1	P-1	P2 ₁ /n
a, Å	9.0467(2)	11.7180(4)	8.9565(6)	11.6010(7)	14.0540(12)
b, Å	8.5157(3)	12.4144(5)	10.6684(11)	12.6292(8)	8.7866(4)
c, Å	21.2527(7)	14.4822(8)	12.0136(8)	14.1606(8)	33.5797(18)
α , grade	90	80.471(4)	113.779(8)	97.326(5)	90
β , grade	90.7260(10)	69.420(4)	101.859(6)	111.625(6)	93.022(6)
γ , grade	90	79.432(3)	103.116(7)	92.211(5)	90
V, Å ³	1637.16(9)	1927.1(2)	964.58(13)	1904.7(2)	4140.9(5)
Z	4	2	2	2	4
ρ_{calc} , g/cm ³	1.342	1.521	1.595	1.660	1.592
μ , mm ⁻¹	0.372	1.537	1.417	1.541	1.452
F(000)	7046	910	478	978	2036

Dimensiunile cristalului, mm	0.1 x 0.1 x 0.1	0.42 x 0.12 x 0.04	0.38 x 0.22 x 0.04	0.18 x 0.10 x 0.04	0.20 x 0.20 x 0.06
Compusul	(H ₂ L)Cl·1.5H ₂ O	1	2	3	4
Regiunea θ , grade	2.44 – 25.50	2.98 – 25.500	3.20 – 25.24	2.88 – 25.50	2.90 – 25.50
Intervalele indicilor Miller	$-10 \leq h \leq 9$ $-10 \leq k \leq 10$ $-25 \leq l \leq 25$	$-14 \leq h \leq 14$ $-15 \leq k \leq 13$ $-17 \leq l \leq 17$	$-10 \leq h \leq 10$ $-12 \leq k \leq 12$ $-14 \leq l \leq 9$	$-14 \leq h \leq 13$ $-15 \leq k \leq 15$ $-17 \leq l \leq 14$	$-17 \leq h \leq 16$ $-10 \leq k \leq 7$ $-40 \leq l \leq 23$
Reflexe măsurate / Reflexe independente	10901/3035 [$R_{int} = 0.0238$]	11389/7108 [$R_{int} = 0.0338$]	5426/3478 [$R_{int} = 0.0350$]	11405/7033 [$R_{int} = 0.0335$]	14678/7625 [$R_{int} = 0.0903$]
Parametri precizați	191	440	239	485	518
GOOF	1.000	1.001	1.002	1.007	0.989
Factorul de divergență R ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0489$, $wR_2 = 0.1306$	$R_1 = 0.0574$, $wR_2 = 0.1351$	$R_1 = 0.0615$, $wR_2 = 0.1177$	$R_1 = 0.0691$, $wR_2 = 0.1826$	$R_1 = 0.0913$, $wR_2 = 0.1057$
Factorul R (pe tot setul de reflexe)	$R_1 = 0.0561$, $wR_2 = 0.1356$	$R_1 = 0.0960$, $wR_2 = 0.1565$	$R_1 = 0.1121$, $wR_2 = 0.1423$	$R_1 = 0.1084$, $wR_2 = 0.2034$	$R_1 = 0.2398$, $wR_2 = 0.1338$
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$, $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.682, -0.615	0.502, -0.342	0.425, -0.336	0.558, -0.434	0.584, -0.654

Tabelul 2

Distanțele interatomice (Å) și unghiurile de valență (°) din poliedrele de coordinare ale compușilor 1–4

Distanța interatomică	1		2	3		4	
	A	B		A	B	A	B
Cu(1)–O(1)	1.917(3)	1.901(4)	1.916(3)	1.909(4)	1.883(5)	1.930(6)	1.897(6)
Cu(1)–N(3)	1.958(4)	1.968(4)	1.959(4)	1.961(6)	1.962(6)	1.949(7)	1.941(7)
Cu(1)–S(1)	2.275(1)	2.268(2)	2.256(2)	2.243(2)	2.256(2)	2.254(3)	2.263(3)
Cu(1)–Cl(1)	2.246(1)	2.249(2)	2.253(1)	2.237(2)	2.248(3)/ 2.15(1)	2.249(2)	2.252(3)
Unghiul de valență	1		2	3		4	
	A	B		A	B	A	B
O(1)–Cu(1)–N(3)	91.7(1)	92.3(2)	92.0(1)	92.6(3)	91.5(2)	92.4(3)	92.1(3)
O(1)–Cu(1)–S(1)	177.4(1)	177.4(1)	178.1(1)	176.4(2)	175.8(2)	177.1(2)	178.1(2)
O(1)–Cu(1)–Cl(1)	91.1(1)	90.8(1)	90.8(1)	92.3(2)	87.1(2)/ 93.6(4)	90.7(2)	91.6(2)
N(3)–Cu(1)–S(1)	86.3(1)	85.3(1)	86.1(1)	85.8(2)	86.7(2)	85.9(3)	86.1(2)
N(3)–Cu(1)–Cl(1)	168.8(1)	175.8(1)	171.3(1)	173.5(2)	170.6(2)/ 163.2(4)	174.4(2)	169.6(2)
S(1)–Cu(1)–Cl(1)	91.17(5)	91.66(6)	91.08(6)	89.48(8)	95.68(9)/ 87.5(3)	91.2(1)	90.30(10)

Tabelul 3

Parametrii legăturilor de hidrogen liniari (Å) și unghiulari (°) din [H₂L]Cl·1.5H₂O și 1-4

D-H...A	D(H...A)	D(D...A)	∠(D-H...A)	Transformarea simetrică pentru acceptor
[H₂L]Cl·1.5H₂O				
N(1)-H(1)...Cl(1)	2.82	3.435(2)	134	-x-1/2, y+1/2, -z+3/2
N(1)-H(2)...Cl(1)	2.63	3.314(2)	163	x, y, z
N(2)-H(1)...S(1)	2.54	3.367(2)	155	-x-1, -y, -z+1
O(1)-H(1)...O(1W)	1.85	2.663(3)	172	x, y, z
O(1W)-H(1)...Cl(1)	2.26	3.098(2)	164	x+1/2, -y+1/2, z-1/2
O(1W)-H(2)...Cl(1)	2.30	3.136(2)	168	-x, -y, -z+1/2
O(2W)-H(1)...Cl(1)	2.14	3.021(5)	172	x, y, z
O(2W)-H(2)...S(1)	2.40	3.240(5)	162	x, y, z
1				
N(1A)-H(1)...Cl(3)	2.58	3.338(5)	147	x, y, z
N(1A)-H(2)...O(5W)	2.01	2.865(5)	177	x+1, y, z
N(2A)-H(1)...Cl(3)	2.28	3.104(4)	162	x, y, z
N(1B)-H(1)...Cl(4C)	2.05	2.78(2)	142	x, y, z
N(1B)-H(1)...Cl(4A)	2.31	3.15(1)	166	x, y, z
N(1B)-H(1)...Cl(4)	2.60	3.454(7)	176	x, y, z
N(1B)-H(1)...Cl(4D)	2.68	3.46(2)	151	x, y, z
N(1B)-H(2)...O(2W)	2.01	2.859(6)	168	x, y+1, z
N(2B)-H(1)...O(5W)	2.39	3.036(6)	132	x, y, z
N(2B)-H(1)...Cl(4C)	2.47	3.10(2)	131	x, y, z
N(2B)-H(1)...Cl(4D)	2.60	3.40(2)	154	x, y, z
N(2B)-H(1)...Cl(4A)	2.82	3.54(1)	143	x, y, z
O(1W)-H(1)...O(1A)	2.10	2.849(5)	165	-x+2, -y+2, -z+1
O(1W)-H(1)...Cl(1)	2.99	3.483(4)	125	-x+2, -y+2, -z+1
O(1W)-H(2)...Cl(3)	2.36	3.196(5)	171	x, y, z
O(2W)-H(1)...O(3W)	1.76	2.748(6)	175	x, y, z
O(2W)-H(2)...Cl(1)	2.33	3.162(5)	143	x, y-1, z
O(3W)-H(1)...O(1B)	2.16	3.058(7)	172	x, y, z
O(3W)-H(2)...O(4W)	2.12	2.827(8)	136	x, y, z
O(4W)-H(1)...Cl(4)	2.39	3.237(8)	179	x+1, y-1, z
O(4W)-H(1)...Cl(4D)	2.89	3.69(2)	157	x+1, y-1, z
O(4W)-H(1)...Cl(4A)	2.92	3.77(1)	176	x+1, y-1, z
O(4W)-H(2)...Cl(3)	2.25	3.162(5)	153	x, y, z
O(5W)-H(1)...Cl(4A)	2.26	2.99(1)	121	x, y, z
O(5W)-H(1)...Cl(4C)	2.64	3.42(2)	127	x, y, z
O(5W)-H(2)...O(1W)	1.63	2.727(6)	170	-x+2, -y+2, -z+1
2				
N(1)-H(1)...O(2)	2.04	2.883(6)	169	-x+1, -y+2, -z+1
N(1)-H(2)...O(1W)	1.98	2.839(5)	177	x, y, z
N(2)-H(1)...O(4)	1.99	2.823(5)	162	-x+1, -y+2, -z+1
O(1W)-H(1)...Cl(1)	2.33	3.148(4)	155	-x+1, -y+3, -z+2
O(1W)-H(2)...O(3W)	2.14	2.671(7)	123	x, y, z
O(1W)-H(2)...O(2W)	2.26	2.767(7)	121	x, y, z
O(2W)-H(1)...O(1)	1.95	2.804(5)	166	x+1, y+1, z
O(2W)-H(2)...O(4)	2.69	3.321(9)	133	x, y+1, z
O(3W)-H(1)...O(1W)	1.92	2.671(6)	144	x, y, z
O(3W)-H(2)...Cl(1)	2.84	3.303(5)	116	x+1, y+1, z

3				
O(1A)–H(1)···O(1W)	2.102	3.007(9)	174	$-x+1, -y+2, -z+1$
N(1A)–H(1)···O(1)	2.02	2.848(8)	161	x, y, z
N(1A)–H(2)···O(4)	2.15	2.981(7)	161	$-x+1, -y+3, -z+1$
N(2A)–H(1)···O(3)	2.15	2.936(8)	151	x, y, z
O(1B)–H(1)···O(2W)	2.14	2.899(10)	173	$-x, -y+2, -z+1$
N(1B)–H(1)···O(6)	2.00	2.855(9)	172	x, y, z
N(1B)–H(2)···O(7A)	2.01	2.74(7)	142	$-x, -y+3, -z$
N(1B)–H(2)···O(7)	2.08	2.911(9)	162	$-x, -y+3, -z$
N(2B)–H(1)···O(6A)	1.82	2.68(4)	176	x, y, z
N(2B)–H(1)···O(8)	2.02	2.812(9)	152	x, y, z
O(1W)–H(1)···O(2W)	1.82	2.67(1)	180	x, y, z
O(1W)–H(2)···O(3)	2.01	2.771(9)	172	x, y, z
O(2W)–H(1)···Cl(1)	2.96	3.803(9)	180	$-x+1, -y+2, -z+1$
O(2W)–H(2)···O(6A)	2.55	3.21(4)	148	$x, y, z+1$
4				
N(1A)–H(1)···Cl(1)	2.45	3.304(7)	176	$-x+2, -y+1, -z+2$
N(1A)–H(2)···O(3W)	1.94	2.80(3)	172	x, y, z
N(1A)–H(2)···O(7W)	2.24	2.09(3)	172	x, y, z
N(2A)–H(1)···O(6W)	2.25	3.01(2)	147	x, y, z
N(2A)–H(1)···O(2W)	2.31	3.08(2)	150	x, y, z
N(1B)–H(1)···Cl(2)	2.39	3.199(7)	157	$x, y+1, z$
N(1B)–H(2)···O(6)	2.16	2.93(2)	157	x, y, z
N(1B)–H(2)···Cl(4)	2.92	3.753(8)	164	x, y, z
N(2B)–H(1)···O(5W)	1.86	2.68(2)	158	x, y, z
N(2B)–H(1)···O(1W)	1.93	2.76(1)	160	x, y, z
O(1W)–H(1)···Cl(1)	2.84	3.65(1)	151	$x, y-1, z$
O(1W)–H(2)···Cl(2)	2.61	3.51(1)	174	$x, y+1, z$
O(2W)–H(1)···O(1W)	2.19	3.12(3)	170	x, y, z
O(2W)–H(2)···O(2)	2.17	3.03(3)	173	x, y, z
O(3W)–H(1)···O(4W)	2.27	3.19(4)	156	$-x+1, -y+1, -z+2$
O(4W)–H(1)···O(4)	2.10	2.95(2)	159	x, y, z
O(4W)–H(1)···Cl(3)	2.88	3.77(2)	170	x, y, z
O(4W)–H(2)···O(5)	2.32	3.20(9)	160	$x-1/2, -y+1/2, z-1/2$
O(5W)–H(1)···Cl(2)	2.80	3.67(2)	155	$-x+2, -y, -z+2$
O(5W)–H(2)···O(1B)	2.05	2.82(2)	151	$x, y+1, z$
O(6W)–H(2)···O(1A)	2.11	2.94(2)	169	$x, y-1, z$
O(6W)–H(2)···O(2)	2.23	3.05(2)	173	x, y, z
O(7W)–H(1)···Cl(2)	2.45	3.30(5)	155	$x, y+1, z$
O(8W)–H(1)···O(4)	2.13	3.09(4)	179	x, y, z
O(8W)–H(1)···Cl(3)	2.74	3.61(4)	151	x, y, z
O(8W)–H(2)···O(5)	2.14	3.01(4)	172	$x-1/2, -y+1/2, z-1/2$
O(8W)–H(2)···Cl(4)	2.99	3.77(4)	150	

II. Rezultate și discuții

Studiul cu raze X al monocristalelor clorurii tiosemicarbazonei aldehidei 5-(metiltrimetilamoniu)Salicilice a stabilit că acest compus cristalizează în formă de sare, având formula $(H_2L)Cl \cdot 1.5H_2O$, în care sarcina cationului organic $(H_2L)^+$ este compensată de cea a anionului Cl^- . Structura compusului și notația atomilor este prezentată în Figura 1. O analiză a Bazei de Date Structurale Cambridge (BDSC) [13] a evidențiat circa

300 de tiosemicarbazone. Conformația fragmentului tiosemicarbazidic din $(H_2L)^+$ a stabilit că ea este similară cu cea din tiosemicarbazonele necoordinate [14-17] având *cis*-poziționarea atomilor terminali de azot în raport cu legătura centrală N–C. În formă de cation organic în BDSC au fost depistate tiosemicarbazone conținând piridinium și diverși anioni, cum ar fi Cl^- ori ClO_4^- [18-22]. O analiză comparativă a distanțelor interatomice din fragmentul tiosemicarbazidic al $(H_2L)^+$ (S(1)–C(1), N(1)–C(1), N(2)–C(1), N(2)–N(3) și N(3)–C(2) (Tab.2) cu cele din [18] (1.688, 1.311, 1.356, 1.361 Å), [19] (1.272, 1.675, 1.275, 1.382, 1.358 și 1.284 Å) ori [20] (1.697, 1.313, 1.350, 1.365 și 1.287 Å) indică o delocalizare a densității electronice.

În cristalul ligandului în stare necoordinată $(H_2L)Cl \cdot 1.5H_2O$ cationii organici simetrici C_i sunt legați între ei în dimeri prin legături de hidrogen N(3)–H...S(1) (Tab. 3, Fig. 2), iar prin intermediul interacțiunilor fine de tipul $\pi \cdots \pi$ (distanța dintre centrele aromatice fiind 3.521 Å) ultimii se unesc în lanțuri. Anionul Cl^- și moleculele de apă de solvatare unesc în cristal aceste lanțuri într-un sistem 3D, așa cum atomul Cl(1) este antrenat ca acceptor de proton în șase legături de hidrogen atât de tipul N–H...Cl și O(W)–H...Cl (Tab. 3), cât și de tipul C–H...Cl (C(11)–H...Cl(1)* (C...Cl 3.503 Å, H...Cl 2.73 Å, unghiul CHCl 138°), iar moleculele de apă sunt antrenate la formarea legăturilor de hidrogen atât ca donori de proton în O(W)–H...Cl și O(W)–H...S, cât și ca acceptori în O(1)–H...O(1W) (Tab. 3).

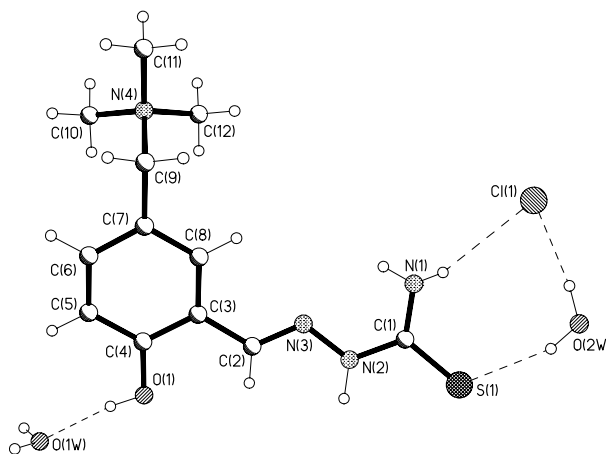


Fig.1. Structura componentelor cristalografic independente din $(H_2L)Cl \cdot 1.5H_2O$.

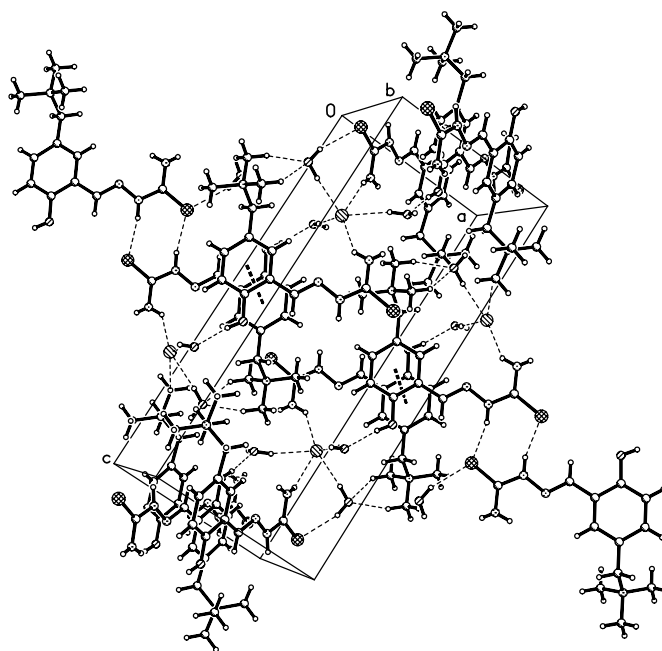


Fig.2. Un fragment din structura cristalină a compusului $(H_2L)Cl \cdot 1.5H_2O$.

La interacțiunea $(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ cu diferite săruri de cupru(II) în medii neutre au fost obținuți patru compuși cu formulele $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{Cl})(\text{NO}_3)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}]\text{SO}_4\cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ (**3**) și $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}]\text{ClO}_4\cdot 1.75\text{H}_2\text{O}$ (**4**) de culoare verde-intens, solubili în apă, alcool etilic, insolubili în eter dietilic. Cristale în fază monocristalină pentru acești compuși au fost obținute prin evaporarea lentă din amestec apă:etanol (1:3).

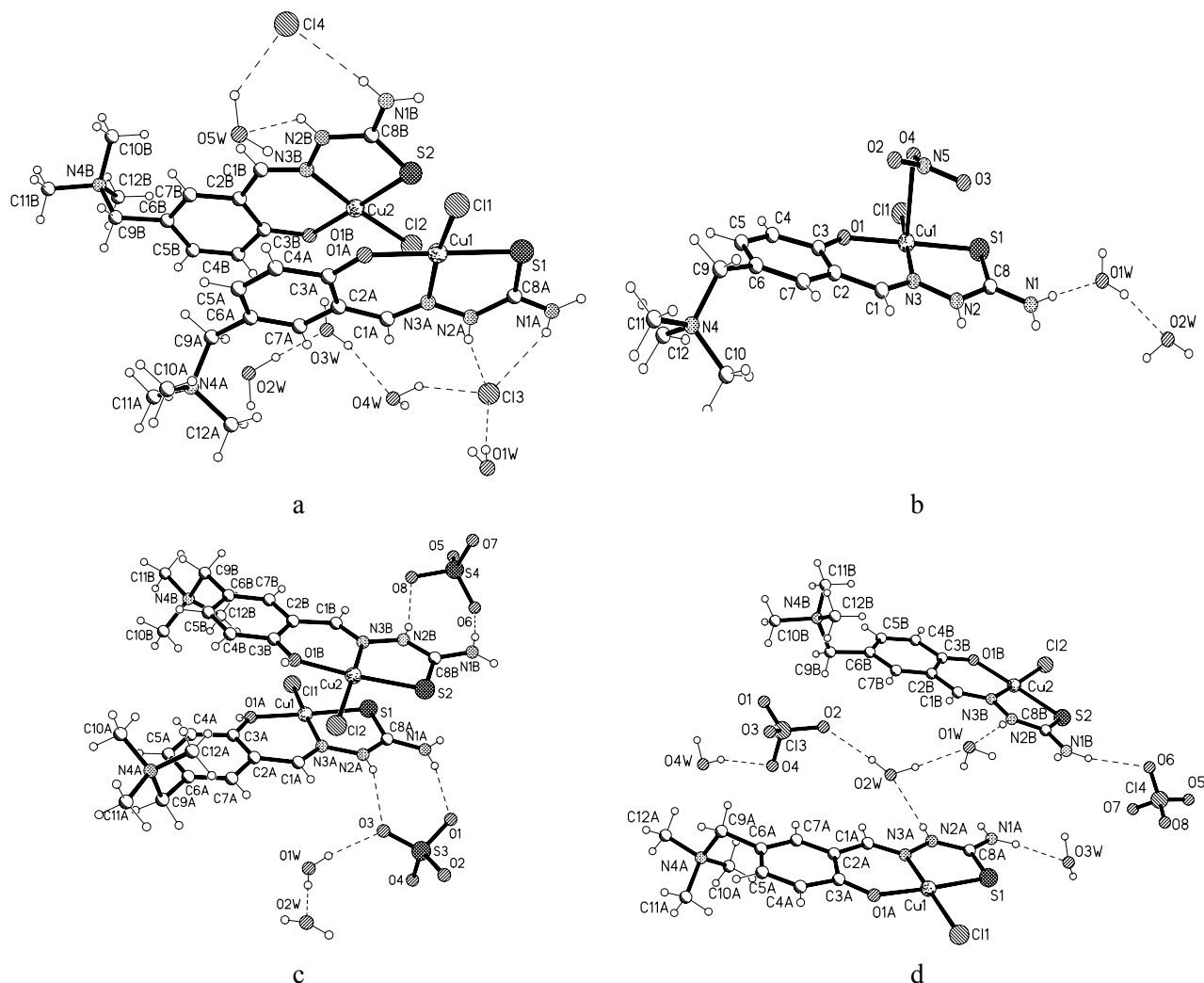


Fig.3a-d. Componentele cristalografic independente din cristalele compușilor de Cu(II) 1–4.

În pofida faptului că liganzii organici $(\text{HL})^0/(\text{H}_2\text{L})^+$ pot coordina tridentat la atomul de metal, atât compoziția compușilor obținuți, cât și forma poliedrului de coordinare al metalului, ce poate fi anticipată ca plan-pătratică, și modul de împachetare, care mult este influențat de anionul anorganic utilizat, rămân probleme nesoluționate. Studiul cu raze X a stabilit că raportul molar cupru : ligand organic în compușii finali 1–4 este 1:1. Liganzii organici $(\text{HL})^0/(\text{H}_2\text{L})^+$ în acești compuși ai Cu(II) coordinează tridentat prin setul de atomi donori O, N, S în formă de ion bipolar, singur ligandul fiind electroneutral, însă conținând două centre ionice (Zwitter-ion) în **1**, **2**, **4** și în forma sa protonată în **3**. În rezultatul coordinării liganzii organici $(\text{HL})^0/(\text{H}_2\text{L})^+$ suferă schimbări conformaționale, fapt ce le-au permis acestor liganzi să coordineze prin setul ONS, formând cu Cu(II) două cicluri metalice chelate asociate: unul format din șase membri (CuOCCCN), iar celălalt din cinci membri (CuNNCNS) (Fig. 3a–d). Ca urmare, în $(\text{HL})^0/(\text{H}_2\text{L})^+$ a avut loc o rotire în jurul legăturii simple centrale N–C din fragmentul tiosemicarbazidic. Aici se poate menționa că acest mod de coordinare a tiosemicarbazonelelor cu antrenarea atomului de sulf se păstrează în compușii de Cu(II) cu tiosemicarbazonele aldehidei salicilice [23–25], însă nu se păstrează doar în compusul de molibden(VI) cu tiosemicarbazona aldehidei salicilice [26] și în majoritatea compușilor cu tiosemicarbazonele alchilate [13]. Poliedrul de coor-

dinare a cuprului este completat până la plan-pătratic de anionul de clorură. Distanțele interatomice Cu–Cl, Cu–S, Cu–N și Cu–O în **1–4** sunt în intervalele 2.237(2) – 2.253(1) Å, 2.244(2) – 2.275(1) Å, 1.941(7) – 1.968(4) Å și 1.887(5) – 1.930(6) Å, respectiv, (Tab. 2) și corespund cu cele stabilite în compușii de Cu(II) cu tiosemocarbazonă, având ca ion coordinat Cl⁻: Cu–Cl, Cu–S, Cu–N și Cu–O sunt egale, respectiv, cu 2.267, 2.226, 1.956, 1.887 Å pentru A [23], 2.262, 2.232, 1.966, 1.886 Å pentru B [23] și 2.266, 2.266, 1.951, 1.918 Å pentru compusul din [24].

O analiză mai riguroasă a distanțelor interatomice metal-ligand în **1–4** a stabilit pentru unii atomi de metal o apropiere a unor atomi donori din compușii de Cu(II) vecini ori din anionul anorganic, fapt ce poate permite descrierea poliedrului de coordinare având forma unei piramide pătratică, iar numărul de coordinare rezultând în 4+1.

Astfel, în **1**, în cristal fiind atât doi cationi [Cu(HL)Cl]⁺ A și B și doi anioni din sfera externă a complexului Cl⁻ (Cl(3) și Cl(4)) cristalografic independenți, cât și molecule de apă de solvatare (Fig. 3a), cei doi cationi complecși (A și B) se unesc în dimeri prin legătura Cu(1)⋯S(2) (distanța donor⋯acceptor 3.026 Å (Fig. 4). Ca urmare, pentru Cu(1) avem numărul de coordonare 4+1, iar pentru Cu(2) – 4; formula compusului ar fi mai corectă [Cu(HL)Cl]₂Cl₂·4.5H₂O. În rezultatul împachetării componentelor în cristal distanțele interatomice Cu⋯Cu sunt în intervalul 4.245 – 4.340 Å. Sistemul complicat de legături de hidrogen, în care ca donor de proton sunt antrenate grupările amine și amide din cationii complecși și moleculele de apă de solvatare, iar în calitate de acceptori – ionii Cl⁻ coordinați și cei din sfera externă, atomii de oxigen din cationii complecși și moleculele de apă de solvatare (Tab. 3), inclusiv interacțiunile fine de tipul C–H⋯Cl, unesc componentele într-o rețea tridimensională. Din fragmentul structurii cristaline prezentat în Figura 4 se evidențiază formarea din moleculele de solvatare și anionii de Cl⁻ necoordinați la metal în cristalul **1** a sintonilor supramoleculari R¹⁰₆(20) ce unesc dimerii între ei în lanțuri.

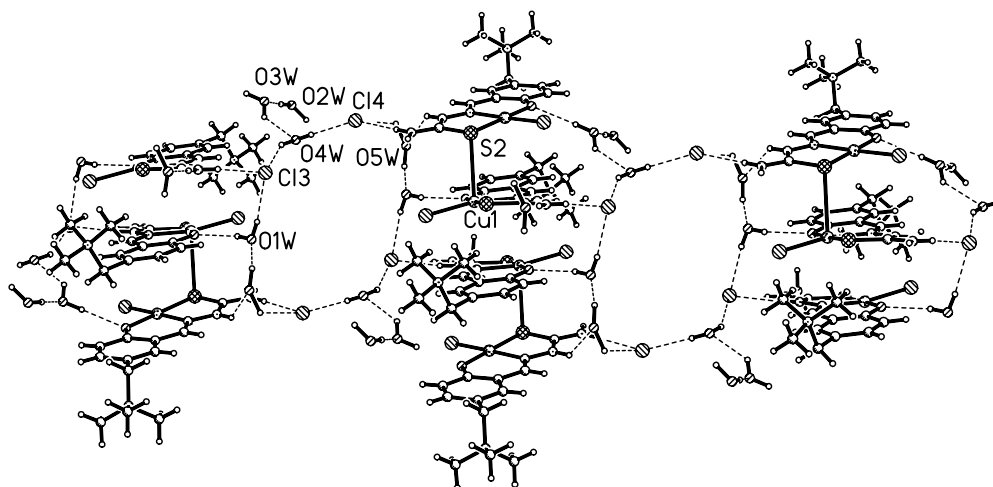


Fig.4. Un fragment din structura cristalină a compusului **1** cu evidențierea sintonilor supramoleculari R¹⁰₆(20) ce unesc dimerii între ei în lanțuri.

În celula elementară a cristalului **2** sunt împachetați complecși moleculari [Cu(HL)(Cl)(NO₃)] și mai multe molecule de apă de solvatare (Fig. 3b). Numărul de coordonare pentru Cu(1) din cationul complex este 4+1, poliedrul de coordonare fiind format nu doar din setul de atomi donori ONS ai ligandului HL și de ionul Cl⁻ coordinat, dar și de atomul O(3) al anionului NO₃⁻, distanța interatomică Cu(1)⋯O(3) fiind 2.818 Å. Ca urmare, natura acestui compus e puțin deosebită de cea din **1**, deoarece compusul dat este un compus coordinativ molecular. În cristal ultimul se unește în unități centrosimetrice dimerice prin intermediul legăturilor de hidrogen N–H⋯O (Fig. 5a), în care sunt antrenate ca donori grupările –NH₂ și =NH ale ligandului HL dintr-un complex, iar ca acceptori – atomii de oxigen din anionul NO₃⁻ coordinat, aparținând complexului vecin, formând sintoni R²₂(8). Aceste unități dimerice se unesc în lanțuri prin legături de hidrogen, la formarea cărora sunt antrenate moleculele de apă de solvatare (Fig. 5b). Un sistem complicat de legături de hidrogen (Tab. 3), inclusiv și cele de tipul C–H⋯S, unesc componentele într-o rețea tridimensională.

În **3**, în cristal sunt stabiliți doi cationi complecși $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}]^+$ A și B și doi anioni anorganici SO_4^{2-} în sfera externă cristalografic independenți, precum și molecule de apă de solvatare (Fig. 3c). Aici, pentru cationii A și B nu s-a stabilit nicio apropiere între ei și nici cu alte componente donore din cristal, cele mai „mici” distanțe fiind $\text{Cu}(2)\cdots\text{N}(2a)$ și $\text{Cu}(2)\cdots\text{N}(3a)$ egale cu 3.554 și 3.569 Å, respectiv. În cristal cationii complecși A și B se unesc cu anionii anorganici în sintoni $R^2_2(8)$ prin intermediul legăturilor de hidrogen $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ (Fig. 6), în care sunt antrenate ca donori grupările $-\text{NH}_2$ și $=\text{NH}$ ale liganzilor HL, iar ca acceptori – atomii de oxigen din anionii SO_4^{2-} . Sistemul complicat de legături de hidrogen, în care ca donori de proton sunt antrenate grupările amine și amide din cationii complecși și moleculele de apă de solvatare, iar în calitate de acceptori – ionii Cl^- coordinați și cei SO_4^{2-} în sfera externă, atomii de oxigen din cationii complecși și moleculele de apă de solvatare (Tab. 3), inclusiv interacțiunile fine de tipul $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, unesc componentele într-o rețea tridimensională.

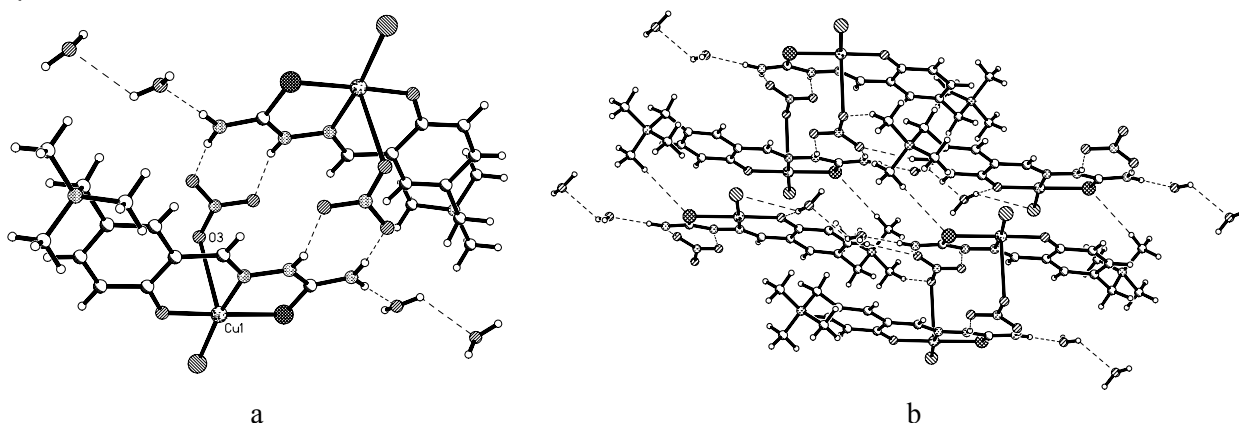


Fig.5a,b. Fragmente din structura cristalină a compusului **2** cu evidențierea dimerului *via* legături de hidrogen.

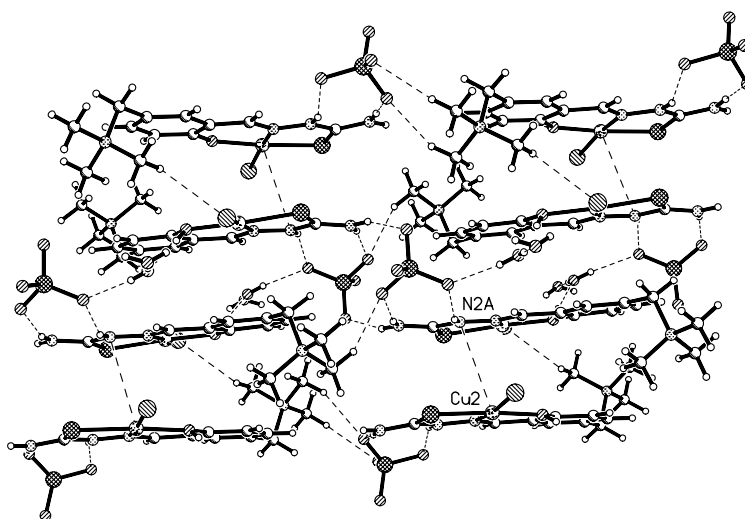


Fig.6. Un fragment din structura cristalină a compusului **3** cu evidențierea modului de împachetare a componentelor.

În **4**, în cristal fiind atât doi cationi complecși $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}]^+$ A și B și doi anioni ClO_4^- în sfera externă cristalografic independenți, cât și molecule de apă de solvatare (Fig. 3d), cei doi cationi complecși (A și B) se unesc în dimeri prin legătura $\text{Cu}(2)\cdots\text{S}(1)$ (distanța donator...acceptor 3.028 Å (Fig. 7). Ca urmare, pentru Cu(1) avem numărul de coordinare 4, pentru Cu(2) – 4+1, iar formula compusului ar fi mai corectă $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$. În cristal, distanțele interatomice $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ sunt egale cu 4.025 și 4.290 Å. Sistemul complicat de legături de hidrogen, în care ca donori de proton sunt antrenate grupările amine și amide din cationii complecși și moleculele de apă de solvatare, iar în calitate de acceptori – ionii Cl^- coordinați și

cei de oxigen din anionii din sfera externă, atomii de oxigen din cationii complecși și moleculele de apă de solvatare (Tab. 3), inclusiv interacțiunile fine de tipul C–H...Cl unesc componentele într-o rețea tridimensională. Din analiza sistemului de legături de hidrogen din **4** (Tab. 3) și din fragmentul structurii cristaline prezentate în Figura 7 se evidențiază că în acest cristal nu are loc formarea sintonilor în care ar fi antrenate ca donori grupările –NH₂ și =NH ale liganzilor HL, iar ca acceptori – atomii de oxigen din anionii ClO₄⁻. Doar în acest compus se evidențiază asamblarea prin legături de hidrogen N–H...Cl a cationilor A între ei și B între ei, respectiv.

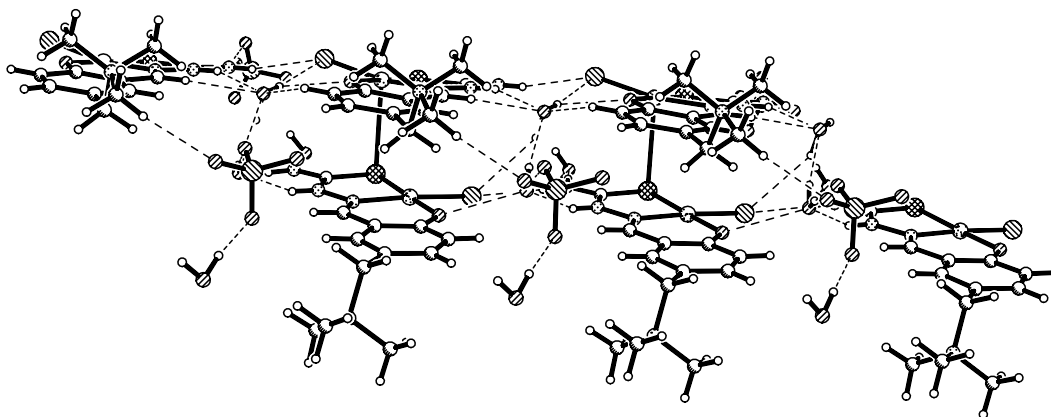


Fig.7. Un fragment din structura cristalină a compusului **4** cu evidențierea unităților dimerice.

Concluzii

La interacțiunea clorurii tiosemicarbazonei aldehidei 5-(metiltrimetilamoniu)salicilice ([H₂L]Cl) cu diferite săruri de cupru(II) în mediu neutru au fost obținuți patru compuși noi cu formulele generale [Cu(HL)Cl]Cl·2.25H₂O (**1**), [Cu(HL)(Cl)(NO₃)]·2H₂O (**2**), [Cu(H₂L)Cl]SO₄·0.75H₂O (**3**) și [Cu(HL)Cl]ClO₄·1.75H₂O (**4**). Studiul cu raze X pentru acești patru compuși ai cuprului a stabilit că trei din ei sunt compuși ionici, formați din cationul complex [Cu(HL)Cl]⁺ ori [Cu(HL)Cl]²⁺, anionii din sfera externă fiind Cl⁻, ClO₄⁻ și SO₄²⁻ respectiv, iar cel ce conține anionul NO₃⁻ este compus complex molecular. Analiza împachetării componentelor în cristale pune în evidență o apropiere de atomul central Cu(II) ori a doi cationi complecși, ori a unui anion din sfera externă, ceea ce a permis o formulare mai corectă a compoziției compușilor: [Cu(HL)Cl]₂Cl₂·4.5H₂O, [Cu(HL)(Cl)(NO₃)]·2H₂O, [Cu(H₂L)Cl]SO₄·0.75H₂O și [Cu(HL)Cl]₂(ClO₄)₂·3.5H₂O. Liganzii (HL)⁰/(H₂L)⁺ în **1**, **2**, **4** / **3** respectiv coordinează tridentat prin setul de atomi donori O, N, S în formă de ion bipolar, singur ligandul fiind electroneutral, însă conținând două centre ionice (Zwitter-ion) ori în forma sa protonată, respectiv. Raportul molar de combinare Cu:(HL)⁰/(H₂L)⁺ în acești compuși este 1:1. În rezultatul coordinării liganzii organici (HL)⁰/(H₂L)⁺ suferă schimbări conformaționale, iar primii sunt supuși monodeprotonării.

Referințe:

- WEST, D.X., PADHYE, S.B., SONAWANE, P.B. Structural and physical correlation in the biological properties of transition metal N-heterocyclic thiosemicarbazones and S-alkyldithiocarbamate complexes. In: *Struc. Bonding* (Berlin), 1991, vol.76, p.1-50.
- KNOX, J.J. et al. Phase II study of Triapine in patients with metastatic renal cell carcinoma: a trial of the National Cancer Institute of Canada Clinical Trials Group (NCIC IND.161). In: *Invest. New Drugs*, 2007, vol.25, p.471-477.
- WEST, D.X. et al. Thiosemicarbazone complexes of copper(II): structural and biological studies. In: *Coord. Chem. Rev.*, 1993, vol.123, p.49-71.
- PADHYE, S., KAUFMANN, G.B. Transition metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. In: *Coord. Chem. Rev.*, 1985, vol.63, p.127-160.
- LOBANA, T.S. et al. Metal derivatives of N1-substituted thiosemicarbazones with divalent metal ions (Ni, Cu): Synthesis and structures. In: *Polyhedron*, 2010, vol.29, p.1130-1136.
- MANGALAM, N.A., KURUP, M.R.P. Synthesis and spectral investigations of vanadium(IV/V) complexes derived from an ONS donor thiosemicarbazone ligand. In: *Spectrochim. Acta, Part A*, 2009, vol.71, p.2040-2044.
- CHELLAN, P. et al. Synthesis and in vitro evaluation of palladium(II) salicylaldiminato thiosemicarbazone complexes against *Trichomonas vaginalis*. In: *J. Inorg. Biochem.*, 2011, vol.105, p.1562-1568.

8. KALAIVANI, P. et al. DNA, protein binding, cytotoxicity, cellular uptake and antibacterial activities of new palladium(II) complexes of thiosemicarbazone ligands: effects of substitution on biological activity. In: *Metallomics*, 2012, vol.4, p.101-113.
9. LALY, S., PARAMESWARAN, G. Thermal, spectral, ESR and magnetic studies of some copper(II) thiosemicarbazone complexes. In: *Thermochim. Acta*, 1990, vol.168, p.43-51.
10. GULEA, A. et al. In vitro antileukemia, antibacterial and antifungal activities of some 3d metal complexes: Chemical synthesis and structure – activity relationships. In: *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, 2008, vol.23, p.806-818.
11. CHUNHUI, H. et al. Cleavage of C–S bonds with the formation of a tetranuclear Cu(I) cluster. In: *Inorg. Chem.*, 2007, no46, p.5537-5543.
12. SHELDRIE, G.M. A short history of SHELX. In: *Acta Crystallogr. A.*, 2008, vol.64, no1, p.112-122.
13. ALLEN, F.H., JANSEN, M. Structural relationships between cations and alloys; an equivalence between oxidation and pressure. In: *Acta Crystallogr. B.*, 2002, vol.58, p.38-51.
14. KRAVTSOV, V.Kh. et al. The crystal and molecular-structure of thiosemicarbazone hemihydrate of pyroracemic anilide. In: *Kristallografia (Russ.)*, 1982, vol.27, p.74-80.
15. VRDOLJAK, V. et al. Synthesis and characterisation of thiosemicarbazonato molybdenum(VI) complexes and their in vitro antitumor activity. In: *Eur. J. Med. Chem.*, 2010, vol.45, p.38-48.
16. BOUROSH, P.N. et al. Molecular and crystal structure of quinoline-2-aldehyde thiosemicarbazone. In: *J. Strukt. Him. (Russ.)*, 2009, vol.50, p.532-535.
17. CHUMAKOV, Yu.M., BYUSHKIN, V.N., BODYU V.G. Structure of 8-quinolinaldehyde thiosemicarbazone, In: *J. Strukt. Him. (Russ.)*, 1985, vol.26, p.114-119.
18. ENYEDY, E.A. et al. Comparative solution equilibrium study of the interactions of copper(II), iron(II) and zinc(II) with triapine (3-aminopyridine-2-carbaldehyde thiosemicarbazone) and related ligands. În: *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, p.1717-1728.
19. KURODA, R., NEIDLE, S., WILMAN, D.E.V. The structure of 5-amino-4-methyl-1-iso-quinolinecarbaldehyde thiosemicarbazone hydrochloride, C₁₂H₁₄N₅S⁺Cl⁻. În: *Acta Crystallogr., C*, 1984, vol.40, p.465-467.
20. IVKOVIC, S.A. et al. Transition metal complexes with thiosemicarbazide-based ligands. Part 61. Comparative analysis of structural properties of the pyridoxal thiosemicarbazone ligands. Crystal structure of PLTSC·HCl·2H₂O and its complex [Fe(PLTSC)Cl₂(H₂O)]Cl. În: *Struct. Chem.*, 2015, vol.26, p.269-277.
21. MORSALI, A. et al. Crystal structure of pyridine-2-carbaldehyde thiosemicarbazonium perchlorate, (C₇H₉N₄S)(ClO₄). În: *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, 2001, vol.216, p.607-608
22. SMOLENTSEV, A.I. et al. Crystal structures of pyridine-4-aldehyde thiosemicarbazone perchlorate and trifluoromethane sulfonate. În: *J. Strukt. Him. (Russ.)*, 2009, vol.50, p.522-526.
23. SEN, S. et al. Structural and spectral studies of a new copper(II) complex with a tridentate thiosemicarbazone ligand. În: *Struct. Chem.*, 2008, vol.19, p.137-142.
24. MILUNOVIC, E. M.N.M. et al. L- and D-proline thiosemicarbazone conjugates: coordination behavior in solution and the effect of copper(II) coordination on their antiproliferative activity. În: *Inorg. Chem.*, 2012, vol.51, p.9309-9321.
25. CHUMAKOV, Yu.M. et al. Crystal structure of copper sulfate and thiocyanate complexes with 5-bromo- and 5-nitrosalicylaldehyde thiosemicarbazones. În: *Koord. Khim. (Russ.)*, 2008, vol.34, p.44-52.
26. CINDRIC, M. et al. Synthesis and characterization of some mono- and dinuclear molybdenum(VI) thiosemicarbazonato complexes. În: *Polyhedron*, 2005, vol.24, p.369-376.
27. SÎRBU, A. Spectrophotometric study of coordinative compounds of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) with 5-(methylenetrimethylamonium)salicylaldehyde thiosemicarbazone. In: *Studia Universitatis Moldaviae*, 2016, nr.1, vol.91, p.149-155.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul Proiectului instituțional 15.817.02.28F.

Prezentat la 01.11.2016