

CZU: 541.49: 546.72: 537.67

## SINTEZA, STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE COMPUȘILOR COORDINATIVI AI FIERULUI CU 4-FENILTIOSEMICARBAZONA ȘI 4-FENIL-S-METILTIOSEMICARBAZONA 2-ACETILPIRIDINEI

*Tatiana PALAMARCIUC, Angela ȘÎRBU, Oleg PALAMARCIUC*

*Universitatea de Stat din Moldova*

În acest articol este realizată sinteza compușilor Fe(III) cu 4-feniltiosemicarbazona și 4-fenil-S-metiltiosemicarbazona 2-acetilpiridinei, fiind propus studiul cristalografic și magnetic al acestor compuși cât și studiul spectrofotometric în soluție pentru ionii Fe(II) cu aceiași liganzi. Compușii coordinați  $[\text{Fe}(\text{L}_1)_2]\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**1**) și  $[\text{Fe}(\text{L}_2)_2]\text{FeCl}_4$  (**2**) au fost obținuți în soluții alcoolice. Analiza cu raze X relevă faptul că metilarea atomului de sulf influențează asupra modului de coordonare a liganzilor la ionul de Fe(III). Compușii **1** și **2** manifestă proprietăți magnetice diferite.

**Cuvinte-cheie:** compus coordinațiv, fier, proprietăți magnetice.

### SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF IRON COORDINATION COMPOUNDS WITH 2-ACETILPYRIDINE 4-PHENYLTHIOSEMICARBAZONE AND DERIVATIVES

The synthesis, crystallographic and magnetic studies of Fe(III) compounds with 4-phenylthiosemicarbazone and 4-phenylthiosemicarbazone 2-acetylpyridine are presented. The spectrophotometric studies in solution were realized for Fe(II) ions with the same ligands. The coordination compounds  $[\text{Fe}(\text{L}_1)_2]\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**1**) and  $[\text{Fe}(\text{L}_2)_2]\text{FeCl}_4$  (**2**) were obtained from alcoholic solutions. Crystallographic studies reveal that the methylation of sulfur atom influence the coordination set on the Fe(III) ion. Compounds **1** and **2** shows different magnetic properties in function of temperature.

**Keywords:** coordination compound, iron, magnetic properties.

### Introducere

Tiosemicarbazonele sunt o clasă de compuși intens studiate datorită modului diferit de coordonare și proprietăților chimice ale compușilor coordinați cu metalele de tranziție. Interesul față de compușii coordinați ai acestor liganzi este stimulat de proprietățile fizico-chimice [1] și activitatea biologică [2] semnificativă. Studiile efectuate în literatura de specialitate arată că în funcție de metal și de condițiile de reacție acești liganzi pot coordina diferit [3] și formează compuși cu nuclearitate diversă [4]. Compușii fierului cu liganzi derivați ai tiosemicarbazonei prezintă interes datorită proprietăților antitumorale relate în literatură [5,6]. Studiul acestor liganzi a fost direcționat și în domeniul magnetismului molecular. Începând cu anii 60 ai sec. XX au fost descoperiți pentru prima dată și apoi studiați din ce în ce mai profund compușii fierului cu tiosemicarbazonele ce prezintă proprietăți cu tranziție de spin [7]. Sub acțiunea temperaturii, câmpului magnetic, luminii compușii cu tranziție de spin oscilează de la stare paramagnetică la diamagnetică, și invers [7]. Atât compușii Fe(II), cât și ai Fe(III) pot prezenta tranziție de spin în funcție de tăria ligandului [8]. La momentul actual, numărul compușilor cu tranziție de spin în baza liganzilor derivați ai tiosemicarbazonei rămâne încă mic. Aceasta se datorează faptului că procesul de tranziție de spin este unul complex și este influențat de mai mulți factori, ca: natura ligandului, modul de coordonare a ligandului, natura substituenților din liganzi, împachetarea compusului în cristal, natura solventului, tipul interacțiunilor intermoleculare prezente în cristal. Din acest motiv, obținerea liganzilor noi în baza tiosemicarbazonei pentru obținerea compușilor cu tranziție de spin este primordială.

În această lucrare este realizată sinteza și propus studiul compușilor coordinați ai fierului(III) cu 4-feniltiosemicarbazona-2-acetilpiridinei ( $\text{L}_1$ ) și 4-fenil-S-metiltiosemicarbazona 2-acetilpiridinei ( $\text{L}_2$ ) cu formulele  $[\text{Fe}(\text{L}_1)_2]\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**1**) și  $[\text{Fe}(\text{L}_2)_2]\text{FeCl}_4$  (**2**).

### Partea experimentală

#### 1.1. 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.

*Determinarea elementelor C, H, N*

Pentru analiza elementală a substanțelor studiate a fost utilizat analizatorul de elemente automat FlashEATM 1112 de la Institutul de Chimie a Materiei Condensate (Bordeaux, Franța).

*Determinarea Fe*

Pentru analiza fierului a fost utilizată metoda titrării complexonometrice [9]

*Analiza cu raze X*

Investigația cristalografică prin difracție cu raze X pe monocristal a fost efectuată la difractometrul Bruker Apex II în laboratorul „Centrul de Cercetări Paul Pascal”. Probele au fost supuse iradierii cu o sursă de Mo-K $\alpha$  pe monocromator de grafit ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Pentru integrarea datelor a fost utilizat programul SAITN, iar pentru omiterea efectelor de polarizare Lorentz – programul SADABS (Sheldrick G.M., 2000). Structurile au fost determinate și confirmate prin metoda directă, iar apoi rafinate prin metoda semipătratică F<sup>2</sup> utilizând programul SHELXTL-97 (Sheldrick G.M., 2008). Toți atomii, cu excepția celor de hidrogen, au fost rafinați anizotropic. Atomii de hidrogen au fost atribuiți în pozițiile ideale cu ajutorul comenzii HFIX din programul SHELXL-97. Datele cristalografice sunt prezentate în Tabelul 1.

**Tabelul 1****Datele cristalografice și parametrii structurali pentru compușii 1 și 2**

Formula empirică	C <sub>29</sub> H <sub>30</sub> BF <sub>4</sub> FeN <sub>8</sub> OS <sub>2</sub> (1)	C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>8</sub> S <sub>2</sub> (2)
Masa moleculară	713.39	820.24
Temperatura, K	293(2)	293(2)
Sistemul cristalin	orthorhombic	monoclinic
Grupul de spațiu	<i>Pna2<sub>1</sub></i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
Parametrii celulei elementare		
<i>a</i> , Å	15.333(5)	9.6395(3)
<i>b</i> , Å	22.630(5)	17.2209(6)
<i>c</i> , Å	9.127(5)	21.1777(7)
$\alpha$ , deg	90.000(5)	90
$\beta$	90.000(5)	95.095(2)
$\gamma$	90.000(5)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3167(2)	3501.6(2)
<i>Z</i> ,	4	4
$\rho_{\text{calc}}$ , g/cm <sup>3</sup>	1.496	1.558
$\mu_{\text{Mo}}$ , mm <sup>-1</sup>	0.67	1.288
<i>F</i> (000)	1468.0	1676.0
dimensiunea cristalului, mm	0.1 × 0.1 × 0.1	0.1 × 0.1 × 0.1
$\theta$ , grade	3.6 - 43.68	3.06 to 58.3
Index de colectare a datelor	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9	10 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Reflecții colectate/unice	61173/3782	33213/9430
Integralitatea $\theta = 27.05$ , %	98.6	97.3
Reflecții cu $I > 2\sigma(I)$	3782	9430
Numărul de parametri reînnoiți	425	419
GOOF	1.140	1.090
<i>R</i> (pentru $I > 2\sigma(I)$ )	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0546, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1399	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0367, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0900
<i>R</i> (pentru toate reflecțiile)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0554, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1404	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0499, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1041
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ , e·Å <sup>-3</sup>	0.71/-0.59	0.94/-1.29

*Studiul proprietăților magnetice*

Proprietățile magnetice au fost măsurate la magnetometrul SQUID Quantum Design (MPMS-XL) și susceptometrul PPMS-9 în laboratorul „Centrul de Cercetări Paul Pascal” CRPP, CNRS (Bordeaux, Franța). Probele au fost preparate în formă policristalină cu masa cuprinsă între 5 și 30 mg. Datele experimentale au fost corectate ținându-se cont de contribuțiile diamagnetice ale port probei și ale compușilor.

*Studiul spectrofotometric*

Spectrele electronice de absorbție au fost înregistrate la spectrofotometrul Cary 300 UV-Vis, în domeniul 200 ÷ 800 nm și cuve de cuarț cu  $l=1$  cm.

**II.2. Procedee de sinteză**

Liganzii **4-Ph-TSC-2AcPy** și **4-Ph-S-CH<sub>3</sub>-TSC-2AcPy** au fost obținuți în urma reacțiilor de condensare a 2-acetilpiridinei cu tiosemicarbazidele respective în alcool etilic.

**[Fe(4-Ph-TSC-2AcPy)<sub>2</sub>]·BF<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>OH (1)**

La o soluție metanolică fierbinte ce conține 2 mmol (0.54 g) de ligand (4-fenil tiosemicarbazona-2-acetilpiridinei) a fost adăugată cu picătura, la agitare, o soluție metanolică ce conține 1 mmol (0.337 g) de tetrafluorborat de fier(II). Soluția brună-verzuie rezultată a fost agitată timp de 5 minute, după care a fost lăsată la temperatura camerei. Cristalele de culoare *brună-închis* au fost obținute în urma difuziei lente cu eter dietilic. Cristalele reprezintă plachete romboidale de culoare brună-închis, care au fost separate prin filtrare, spălate cu eter dietilic și uscate la temperatura camerei. Randament 68-75%. Anal. Element. Calc. pentru C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>BF<sub>4</sub>FeN<sub>8</sub>OS<sub>2</sub> (M=713.38 g/mol): C, 48.83; H, 4.24; N, 15.71; Fe, 7.83%. Găsit: C, 48.74; H, 4.18; N, 15.87; Fe, 7.77%.

**[Fe(4-Ph-S-CH<sub>3</sub>-TSC-2AcPy)<sub>2</sub>]·FeCl<sub>4</sub> (2)**

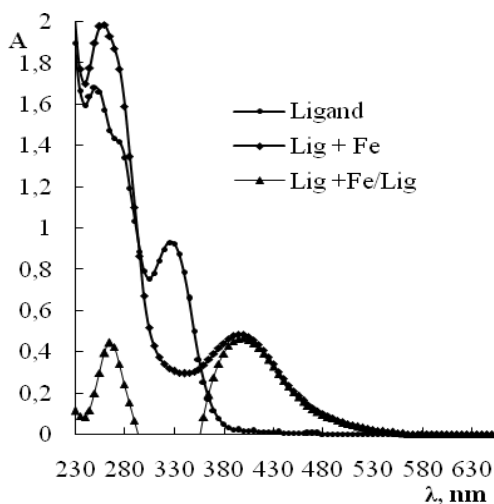
La o soluție metanolică fierbinte ce conține 2 mmol (0.56 g) de ligand (4-fenil-S-metil tiosemicarbazona-2-acetilpiridinei) a fost adăugat cu picătura, la agitare, 1 mmol (0.199 g) de clorură de fier(II) dizolvată în metanol. Soluția brună-verzuie rezultată a fost agitată timp de 5 minute, după care a fost lăsată la temperatura camerei. Aglomerații de cristale de culoare *roșie-închis* au fost obținute în urma difuziei lente cu eter dietilic. Solidul format a fost separat prin filtrare, spălat cu eter dietilic și uscat la temperatura camerei. Cristalele reprezintă plachete romboidale de culoare roșie-închis. Randament 70-72%. Anal. Element. Calc. pentru C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (M=820.24 g/mol): C, 43.93; H, 3.69; N, 13.66; Fe, 13.62%. Găsit: C, 43.71; H, 3.41; N, 13.77; Fe, 13.55%.

**Rezultate și discuții****II.1. Sinteza și caracterizarea structurală**

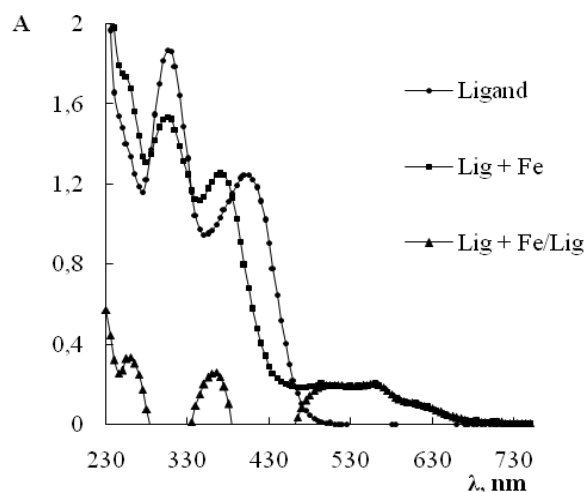
Ambii complecși **1** și **2** au fost obținuți la interacțiunea în metanol a ligandului L<sub>1</sub> cu tetrafluorboratul de fier(II) pentru **1** și a ligandului L<sub>2</sub> cu clorura de fier(II) pentru **2**, respectiv. În ambele cazuri are loc oxidarea Fe(II) cu oxigenul din aer la Fe(III) rezultând complecși cu raportul de combinare metal:ligand de 1:2. În ambele cazuri au fost obținute monocristale de calitate înaltă pentru studiul cu raze X pe monocristal.

Pentru a demonstra procesul și raportul de coordinare al liganzilor L<sub>1</sub> și L<sub>2</sub> la ionii de fier(II), care au servit ca precursori pentru complecșii finali cu fier(III), a fost realizat studiul spectrofotometric UV-VIS în soluție. Spectrul electronic al soluției alcoolice de L<sub>1</sub> prezintă două maximuri de absorbție localizate la lungimile de undă 252 și 327 nm (Fig. 1). Adăugarea ionilor de fier(II) la soluția de ligand L<sub>1</sub> provoacă formarea unui produs de culoare galbenă în soluție, care modifică spectrul electronic prin apariția unei benzi noi de absorbție la lungimea de undă 398 nm și intensificarea absorbției la 266 nm (Fig.1). Înregistrarea spectrului electronic în varianta diferențială ((Ligand + Fe)/Ligand) demonstrează formarea unui compus coordinativ al fierului cu L<sub>1</sub>.

În condiții identice au fost cercetate soluțiile alcoolice ale L<sub>2</sub> și ale compusului coordinativ cu fier(II). Din acest studiu se observă că soluția de L<sub>2</sub> se caracterizează spectral prin absorbanta maximă la lungimea de undă  $\lambda = 307, 403$  nm (Fig.2). La adăugarea ionilor de fier(II) are loc modificarea spectrului electronic al ligandului prin micșorarea absorbției la 304 nm și apariția unei benzi noi la 370 nm și a unei benzi late de absorbție la  $\lambda = 500 - 565$  nm (Fig. 2). Atât spectrul electronic al compusului coordinativ al fierului cu L<sub>2</sub>, cât și spectrul electronic în varianta diferențială ((Ligand + Fe)/Ligand) denotă formarea compusului coordinativ.



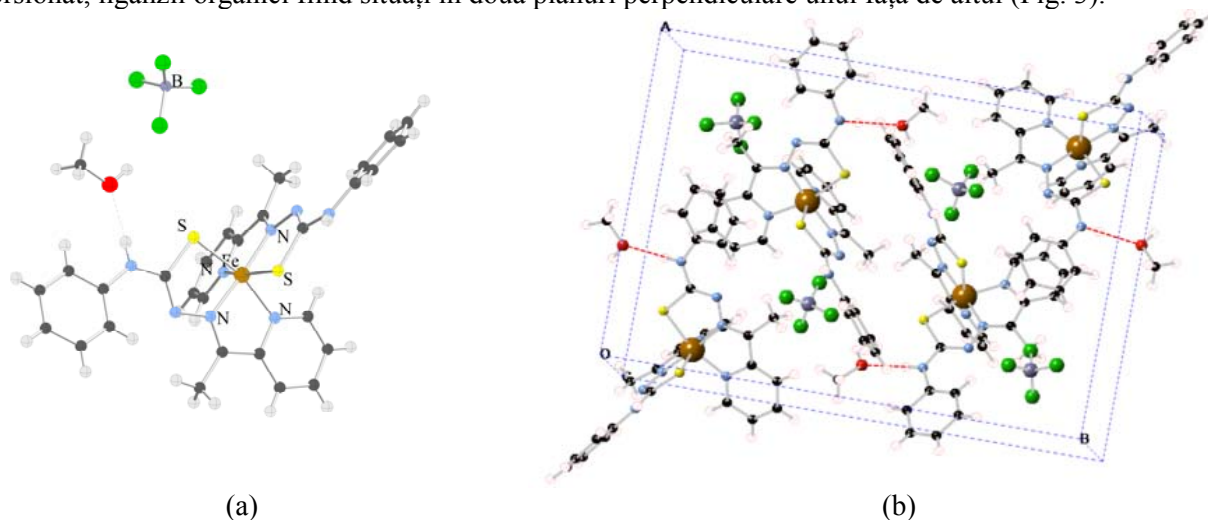
**Fig.1.** Modificarea spectrului electronic al soluției alcoolice de 4PhTSC2AcPy la adăugarea sărurilor de fier(II) ( $C(4\text{PhTSC2AcPy})=1\cdot 10^{-4}\text{M}$ ,  $C(\text{Fe}^{2+})=5\cdot 10^{-5}\text{M}$ ).



**Fig.2.** Modificarea spectrului electronic al soluției alcoolice de 4PhSCH3TSC2AcPy la adăugarea sărurilor de fier(II) ( $C(4\text{PhSCH3TSC2AcPy})=2\cdot 10^{-4}\text{M}$ ,  $C(\text{Fe}^{2+})=1\cdot 10^{-4}\text{M}$ ).

De menționat că studiul spectrofotometric realizat relevă formarea compusului coordinativ pentru ambii liganzi  $L_1$  și  $L_2$  cu sărurile de fier corespunzătoare în soluție. Raportul de coordinare metal:ligand și starea de oxidare a atomului de fier a fost studiată detaliat pe compușii solizi în monocristal.

Compusul **1** cristalizează într-un sistem cristalin *ortorombic*, grupul spațial de simetrie  $Pna2_1$ , și are 4 molecule în celula elementară (Fig. 3). Analiza prin difracție de raze X a relevat prezența unei unități mononucleare, în care unitatea asimetrică conține doi liganzi anionici  $L_1$  coordinați la ionul de fier (III), anionul tetrafluorborat și o moleculă de solvent – metanol. Stereochimia ionului metallic reprezintă un octaedru distorsionat, liganzii organici fiind situați în două planuri perpendiculare unul față de altul (Fig. 3).



**Fig.3.** a) Reprezentarea ORTEP a structurii moleculare a compusului **1**; b) Structura cristalină a compusului **1** și interacțiunile intermoleculare O...H-N (reprezentate cu linie întreruptă roșie).

Ligandul  $L_1$  coordinează la ionul de fier(III) prin setul de atomi NNS. Atomii donori aflați în planul ecuatorial N,N,S,N sunt furnizați de către atomii de azot piridinic ( $\text{Fe1-N2} = 1.985\text{\AA}$ ), azot azometinic ( $\text{Fe1-N1} = 1.925\text{\AA}$ ), atomul de sulf de la gruparea tiolică ( $\text{Fe1-S2} = 2.225\text{\AA}$ ) a primului ligand și azotul azometinic ( $\text{Fe1-N6} = 1.916\text{\AA}$ ) al celui de-al doilea ligand, în timp ce pozițiile axiale sunt ocupate de restul atomilor donori N,S ai celui de-al doilea ligand furnizat de azotul piridinic ( $\text{Fe1-N5}=1.925\text{\AA}$ ) și sulf de la gruparea tiolică ( $\text{Fe1-S1}=2.222\text{\AA}$ ). Deviarea de la o geometrie octaedrică ideală este redată prin distanțele ( $\text{Fe-N}$ ,  $\text{Fe-S}$ ) din jurul centrului metallic și de unghiurile ( $\text{N-Fe-N}$ ,  $\text{S-Fe-S}$ ,  $\text{N-Fe-S}$ ) de legătură din jurul acestuia (Tab. 2).

Rețeaua cristalină este formată prin intermediul legăturilor de hidrogen intermoleculare O...H-N (Fig. 3b) dintre moleculele de metanol și atomul de N4 din ligandul organic.

Tabelul 2

Valorile lungimilor legăturilor (Å) și ale unghiurilor (°) pentru compușii 1 și 2

Compusul 1				Compusul 2			
Legături	Valoarea (Å)	Unghiuri	Valoarea (°)	Legături	Valoarea (Å)	Unghiuri	Valoarea (°)
Fe1-N1	1.925(5)	S2-Fe1-S1	97.45(8)	Fe1-N2	1.959(5)	N2-Fe1-N3	80.49(8)
Fe1-N2	1.985(6)	S2-Fe1-N2	163.0(2)	Fe1-N3	1.875(6)	N2-Fe1-N4	160.52(2)
Fe1-S2	2.225(2)	S2-Fe1-N6	96.4(2)	Fe1-N4	1.972(2)	N2-Fe1-N6	102.86(2)
Fe1-N6	1.916(6)	S2-Fe1-N1	84.5(2)	Fe1-N5	1.966(6)	N2-Fe1-N8	92.17(2)
Fe1-N5	1.982(7)	S2-Fe1-N5	88.9(2)	Fe1-N6	1.877(7)	N2-Fe1-N5	92.60(2)
Fe1-S1	2.222(2)	S1-Fe1-N2	91.6(2)	Fe1-N8	1.986(2)	N4-Fe1-N2	160.57(2)
		S1-Fe1-N6	84.5(2)	Fe2-Cl1	2.329(4)	N4-Fe1-N6	96.57(2)
		S1-Fe1-N1	91.8(2)	Fe2-Cl2	2.303(8)	N4-Fe1-N3	80.13(2)
		S1-Fe1-N5	165.3(2)	Fe2-Cl3	2.323(2)	N4-Fe1-N5	90.54(2)
		N2-Fe1-N6	98.7(2)	Fe2-Cl4	2.279(3)	N4-Fe1-N8	91.34(2)
			80.9(2)			N5-Fe1-N6	79.87(2)
			85.8(2)			N5-Fe1-N2	92.60(2)
			176.2(2)			N6-Fe1-N3	175.16(2)
			81.6(3)			N8-Fe1-N5	160.14(3)
			102.1(2)			N8-Fe1-N2	92.47(2)

Spre deosebire de L<sub>1</sub>, ligandul L<sub>2</sub> coordonează la ionul de fier(III) prin setul de atomi NNN (Fig. 4). Compusul 2 cristalizează în sistemul cristalin *monoclinic*, grupul de simetrie P2<sub>1</sub>/n, având 4 molecule în celula elementară. Analiza prin difracție de raze X a relevat prezența unei unități mononucleare, unde unitatea asimetrică conține doi liganzi anionici L<sub>2</sub> și anionul de tetraclorură de fier(III). Stereochimia ionului metalic este la fel un octaedru distorsionat, cu liganzii organici situați în două planuri perpendiculare unul față de altul (Fig. 4). O particularitate caracteristică acestui compus este rotirea inelului benzenic perpendicular axei ligandului (Fig. 4).

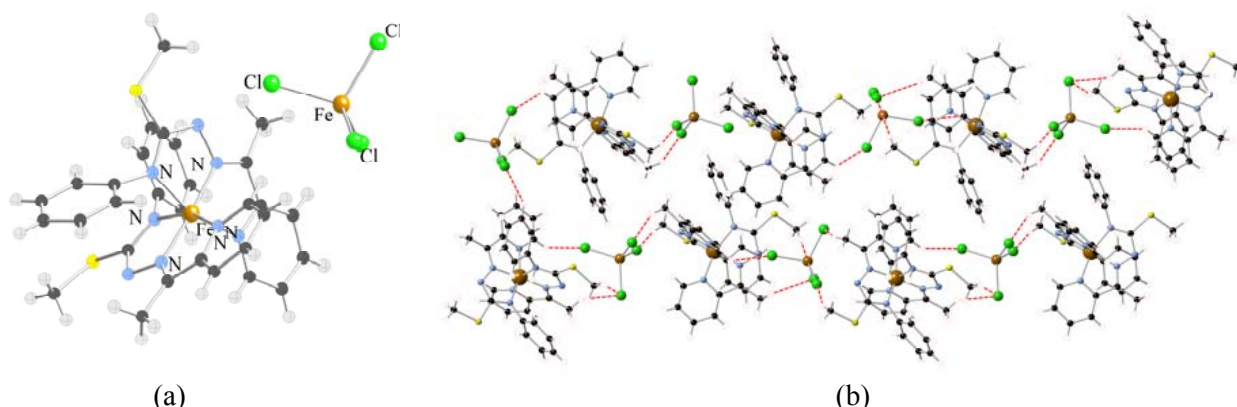


Fig.4. a) Reprezentarea ORTEP a structurii moleculare a compusului 2; b) Structura cristalină a compusului 2 și interacțiunile intermoleculare Cl...H (reprezentate cu linie întreruptă roșie).

Atomii donori N,N,N aflați în planul ecuatorial sunt furnizați de către atomii de azot piridinic (Fe1-N2 = 1.959 Å), azot azometinic (Fe1-N3 = 1.875 Å), azot tioamidic (Fe1-N4 = 1.972 Å) ai primului ligand și azot azometinic (Fe1-N6 = 1.877 Å) al celui de-al doilea ligand, în timp ce pozițiile axiale sunt ocupate de restul atomilor donori N,N, azotul piridinic (Fe1-N5 = 1.966 Å) ai primului ligand și azotul tioamidic (Fe1-N8 = 1.986 Å) al celui de-al doilea ligand. Devierea de la o geometrie octaedrică ideală este redată de distanțele (Fe-N) din jurul centrului metalic și de unghiurile de legătură (N-Fe-N) din jurul acestuia (Tab. 2).

Anionul  $[\text{FeCl}_4]^-$  formează legături slabe de hidrogen cu unități asimetrice  $\text{FeL}_2$  prin tot setul de atomi de clor Cl1, Cl2, Cl3 și Cl4 formând sisteme bidimensionale (Fig. 4b). Valorile unghiurilor N-Fe-N sunt redată în Tabelul 2.

## II.2. Proprietățile magnetice

Studiul proprietăților magnetice în funcție de temperatură au fost efectuate pe un interval de temperaturi 10-350 K cu viteza de măsurare 2 K/min, în modul dc și ac.

Compusul **1** manifestă un comportament paramagnetic pe domeniul de temperaturi 10-350 K, caracteristic compușilor Fe(III) cu starea de spin înalt 5/2 (Fig. 5a). Cu micșorarea temperaturii această stare se menține, fapt demonstrat prin valoarea constantă a produsului  $\chi T$  până la temperaturi joase de 10 K. Prin urmare, pentru compusul **1** nu se înregistrează o tranziție de spin de la  $S=5/2$  la un spin mai mic  $S=3/2$  sau  $S=1/2$ , compusul **1** rămânând paramagnetic pe toată gama de temperaturi studiate.

Compusul **2** are un comportament magnetic diferit față de cel înregistrat pentru compusul **1**. La temperatura camerei compusul **2** (Fig. 5b) manifestă un comportament paramagnetic cu un produs  $\chi T$  mai mic pentru starea  $S=5/2$ , dar mai mare pentru  $S=3/2$ . Această stare poate fi explicată printr-o tranziție de spin de la 3/2 la 5/2 la o temperatură mai superioară decât posibilitățile de înregistrare a utilajului.

Analiza aspectului dependenței produsului  $\chi T$  în funcție de temperatură arată că la temperaturi mai mari de 350 K valoarea  $\chi T$  este mai mare și curba coboară dintr-o stare cu spinul mai mare la una intermediară. Aceasta poate fi interpretat ca sfârșitul tranziției de spin de la starea  $S = 5/2$  la cea intermediară cu  $S = 3/2$ . Pentru această stare de spin ( $S = 3/2$ ) valoarea calculată pentru  $\chi T$  este  $1,876 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . O valoare mai mare pentru compusul **2** (~2,3) rezultă din faptul că în compus există două centre paramagnetice: ionul de fier(III) din cationul complex cu ( $S = 3/2$ ) și ionul de fier(III) din anionul ( $\text{FeCl}_4^-$ ). Valoarea susceptibilității magnetice molare teoretic calculată este  $2,251 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , apropiată de cea observată experimental. Cu reducerea temperaturii valoarea produsului  $\chi T$  rămâne constantă până la  $\sim 100^\circ\text{K}$ , după ce urmează o reducere evidentă. Această reducere ar putea avea două motive: o interacțiune de schimb antiferomagnetic între centrele paramagnetice sau începutul unei tranziții de spin de la 3/2 la 1/2. Deoarece, conform datelor structurale, distanțele dintre ionii de fier sunt destul de mari pentru a condiționa o acțiune de schimb magnetic, mai viabilă este ideea unei tranziții electronice de la starea cu  $S = 3/2$  la  $S = 1/2$ , care urmează să se producă la o temperatură mai mică de 10 K (Fig. 5b).

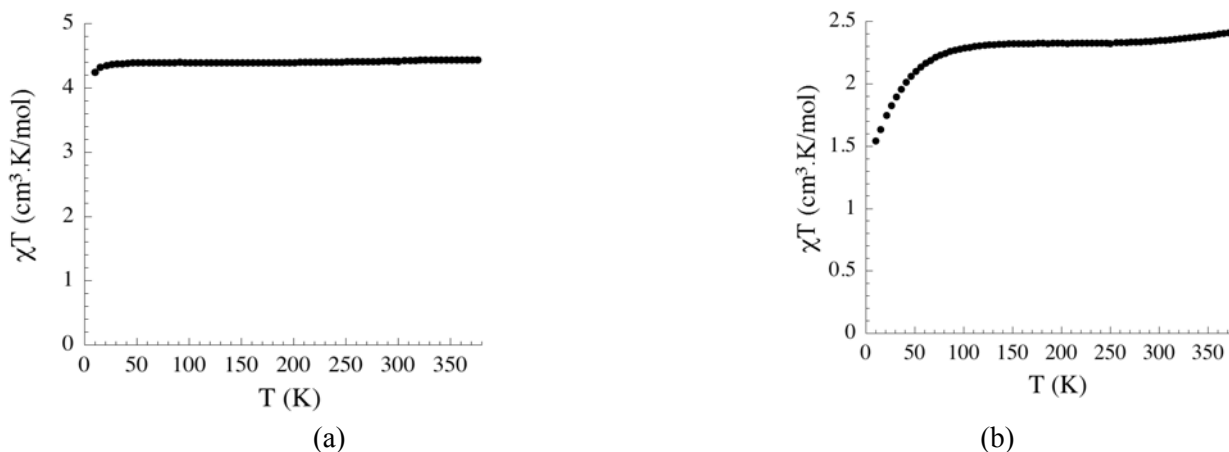


Fig.5. Dependența de temperatură a produsului  $\chi T$  pentru compușii **1** – (a) și **2** – (b).

## Concluzii

Thiosemicarbazonele utilizate în acest studiu formează compuși coordinativi mononucleari octaedrici de tipul  $[\text{Fe}(\text{L})_2] \cdot \text{A} \cdot \text{solv}$  ( $\text{A} = \text{anion}$ ,  $\text{solv} = \text{solvent}$ ), cu structură ionică. În ambii compuși **1** și **2** ionul de fier se stabilizează în starea de oxidare +3. În compusul **2** alchilarea thiosemicarbazidei duce la coordinarea atomului de fier(III) prin setul de atomi donori NNN față de NNS pentru compusul **1**. Proprietățile magnetice studiate în funcție de temperatură demonstrează că compușii au comportament magnetic diferit. Comportamentul magnetic diferit al acestor compuși poate fi explicat prin sfera de coordinare diferită a compușilor și, respectiv, influența anionului  $\text{FeCl}_4^-$  în compusul **2**.

## Referințe:

1. (a) PANDIARAJAN, D., RAMESH, R., LIU, Y., SURESH, R. Palladium(II) thiosemicarbazone-catalyzed Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions of aryl halides. In: *Inorg. Chem. Commun.*, 2013, vol.33, p.33-37.
- (b) YOUSEF, T. A., EL-REASH, G.M. A., EL-GAMMAL, O.A., BEDIER, R.A. Co(II), Cu(II), Cd(II), Fe(III) and U(VI) complexes containing a NSNO donor ligand: Synthesis, characterization, optical band gap, in vitro antimicrobial and DNA cleavage studies. In: *J. Mol. Struct.*, 2012, vol.1029, p.149-160.
- (c) WANG, X.M.; YAN, H., FENG, X.L., CHEN, Y. 1-Pyrenecarboxaldehyde thiosemicarbazone: A novel fluorescent molecular sensor towards mercury (II) ion. In: *Chinese Chemical Letters*, 2010, vol.21, p.1124-1128.
- (d) TIAN, Y.-P., DUAN, C.-Y., ZHAO, C.-Y., YOU, X.-Z., MAK, T.C.W., ZHANG, Z.Y. Synthesis, Crystal Structure, and Second-Order Optical Nonlinearity of Bis(2-chlorobenzaldehyde thiosemicarbazone)cadmium Halides (CdL<sub>2</sub>X<sub>2</sub>; X = Br, I) In: *Inorg. Chem.*, 1997, no.36, p.1247-1252.
- (e) LIU, Z.H., DUAN, C.Y., HU, J., YOU, X.Z. Design, Synthesis, and Crystal Structure of a cis-Configuration N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Coordinated Palladium(II) Complex: Role of the Intra- and Intermolecular Aromatic-Ring Stacking Interaction. In: *J. Inorg. Chem.*, 1999, vol.38, p.1719-1724.
2. (a) DEMORO, B., de ALMEIDA, R.F.M., MARQUES, F., MATOS, C.P., OTERO, L., PESSOA, J.C., SANTOS, I., RODRIGUEZ, A., MORENO, V., LORENZO, J., GAMBINO, D., TOMAZ, A.I. Screening organometallic binuclear thiosemicarbazone ruthenium complexes as potential anti-tumour agents: cytotoxic activity and human serum albumin binding mechanism. In: *Dalton Trans.*, 2013, vol.42, p.7131-7146.
- (b) MATESANZ, A.I., LEITAO, I., SOUZA, P. Palladium(II) and platinum(II) bis(thiosemicarbazone) complexes of the 2,6-diacetylpyridine series with high cytotoxic activity in cisplatin resistant A2780cisR tumor cells and reduced toxicity. In: *J. Inorg. Biochem.*, 2013, vol.125, p.26-31.
- (c) PANJA, A., EICHHORN, D.M. Mono- and di-nuclear nickel(II) complexes with mixed N/S-donor ligands: Syntheses, structures and physical properties. In: *Inorg. Chim. Acta*, 2012, vol.391, p.88-92.
- (d) GENOVA, P., VARADINOVA, T., MATESANZ, A. I., MARINOVA, D., SOUZA, P. Toxic effects of bis(thiosemicarbazone) compounds and its palladium(II) complexes on herpes simplex virus growth. In: *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 2004, vol.197, p.107-112.
- (e) FERRARI, M.B., BISCEGLIE, F., PELOSI, G., TARASCONI, P., ALBERTINI, A., DALL'AGLIO, P.P., PINELLI, S., BERGAMO, A., SAVA, G. Synthesis, characterization and biological activity of copper complexes with pyridoxal thiosemicarbazone derivatives. X-ray crystal structure of three dimeric complexes. In: *J. Inorg. Biochem.*, 2004, vol.98, p.301-312.
3. (a) PADHYE, S., KAUFFMAN, G.B. Transition metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. In: *Coord. Chem. Reviews*, 1985, vol.63, p.127-160.
- (b) CASAS, J. S., GARCIA-TASENDE, M.S., SORDO, J. Main group metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. A structural review. In: *Coord. Chem. Reviews*, 2000, vol.209, p.197-261.
4. (a) KOLOTILOV, S.V. et al. Synthesis, structure, sorption and magnetic properties of Ni(II) and Cu(II) complexes with thiosemicarbazone of 2-hydroxybenzaldehyde, bridged by 4,4'-bipyridine. In: *Inorg. Chim. Acta*, 2007, vol.360, p.1883-1889.
- (b) SCHULTE, G. et al. Functional Modeling of Ni, Fe Hydrogenases: A Nickel Complex in an N,O,S Environment. In: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1991, vol.30, p.193-194.
- (c) JIN, L., CHENG, L. Synthesis, characterization and bioactivity of a novel iron(III) 18-metallacrown-6 complex with S-donor ligands. In: *Inorg. Chim. Acta*, 2008, vol.361, p.2109-2114.
5. YU, Y., GUTIERREZ, E., KOVACEVIC, Z., SALETTA, F., OBEIDY, P., RAHMANTO, Y.S., RICHARDSON, D.R. Iron Chelators for the Treatment of Cancer. In: *Curr. Med. Chem.*, 2012, vol.19, p.2689-2702.
6. RICHARDSON, D.R., KALINOWSKI, D.S., RICHARDSON, V., SHARPE, P.C., LOVEJOY, D.B., ISLAM, M., BERNHARDT, P.V. 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones are Potent Iron Chelators and Antiproliferative Agents: Redox Activity, Iron Complexation and Characterization of their Antitumor Activity. In: *J. Med. Chem.*, 2009, vol.52, p.1459-1470.
7. KONINGSBRUGGEN, P.J., MAEDA Y., OSHIO H. Iron(III) Spin Crossover Compounds. In: *Top. Curr. Chem.*, 2004, vol.233, p.259-324.
8. GUTLICH P., GOODWIN H.A. Ligand field theoretical considerations. In: *Top. Curr. Chem.*, 2004, vol.233, p.49-58.
9. REVENCO, M., SÎRGHIE, I., CHETRUȘ, P. In: *Titrimetrie*, 1998.

**Notă:** Lucrarea a fost efectuată în cadrul Proiectului pentru tinerii cercetători 15.819.02.04F.

Prezentat la 14.11.2016