

## COMPUȘI COORDINATIVI AI CUPRULUI(II) CU 1,5-BIS-TIOCARBOHIDRAZONE ALE ALDEHIDEI SALICILICE SUBSTITUITE

**Diana DRAGANCEA**

*Institutul de Chimie al AȘM*

There is described the synthesis, structure and magneto-chemical investigation of a new series of copper(II) complexes with substituted salicylaldehyde thiocarbohydrazone. The ligands were obtained by condensation of thiocarbohydrazide with the respective salicylaldehyde (its 3-methoxy-, 3-ethoxy- and 3,5-di-Br derivatives). The formation of binuclear copper(II) complexes containing as ligand its three- deprotonated form was observed. The donor atom sites used by the ligand for the coordination to the copper(II) are nonequivalent: ONN and SNO. Magnetic measurements of the complexes in the temperature range 2-290K indicated the antiferromagnetic interactions between the paramagnetic copper(II) ions.

### Introducere

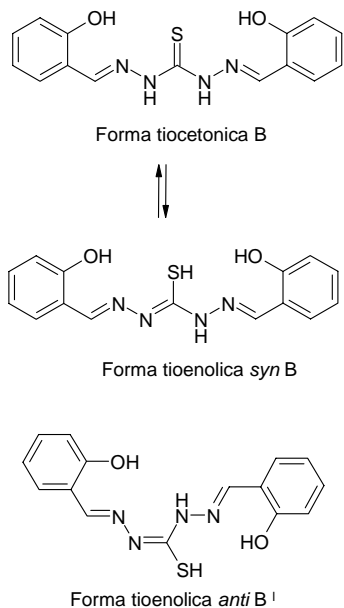
În ultimii ani, compușii coordinativi ai metalelor de tranziție cu baze Schiff au constituit obiectul de studiu al numeroaselor investigații. Unui studiu mai detaliat au fost supuși complecșii în baza tiosemicarbazonei aldehidei salicilice și derivaților acesteia, în care adendul organic se manifestă ca un ligand tridentat [1,2]. Spre deosebire de tiosemicarbazidă, tiocarbohidrazida are o structură simetrică, făcând posibilă condensarea ei cu compuși carbonilici polifuncționali la ambii atomi de azot marginali [3]. Astfel, bazele Schiff obținute în urma condensării reprezintă niște sisteme de liganzi cu diferite seturi de coordinare, care asigură formarea unor compuși mononucleari, dinucleari și chiar tetranucleari. De exemplu, folosind 1,5-bis-tiocarbohidrazona 2-acetilpiridinei sau alți derivați ai acesteia au fost obținuți compuși tetranucleari ai fierului cu valență mixtă (Fe(II)-Fe(III)), nichelului(II), cobaltului(II), zincului(II) și ai cadmiului(II) [4-7]. Interacțiunea unui ligand analog, 1,5-bis-tiocarbohidrazona 2-formilpiridinei, cu cuprul(II) a condus la obținerea unor dimeri alcătuiți din fragmente binucleare [8,9].

Analiza surselor bibliografice denotă că printre tiocarbohidrazonele studiate până în prezent derivații aldehidei salicilice se întâlnesc destul de rar, iar modurile de coordinare a lor și structura propusă pentru complecșii obținuți este diferită, deseori contradictorie [10-12]. Pentru liganzii de acest tip sunt posibile două forme tautomerice: forma tionică A și forma tiolică B, care se află într-un echilibru [13], iar tautomerul tiolic, la rândul său, poate fi în una dintre configurațiile B *syn* sau B' *anti* (Schema 1). Factorii ce pot deplasa echilibrul  $A \leftrightarrow B$  sunt natura ionului metalului, condițiile reacției (natura solventului, pH-ul mediului) și al. Manifestarea tautomeriei și izomeriei geometrice de către liganzi a cauzat diversitatea compușilor (mono-, bi- și tetranucleari) obținuți până în prezent, în care ligandul își schimbă modul de coordinare, manifestându-se bi-, tetra-, penta- sau hexadentat [4-12].

În lucrarea de față sunt prezentate rezultatele studiului compușilor cuprului(II) cu 1,5-bis tiocarbohidrazonele derivaților aldehidei salicilice.

### Partea experimentală

**Prepararea liganzilor.** Liganzii 1,5-bis-tiocarbohidrazona 3-metoxi- aldehidei salicilice ( $H_4L^{Me}$ ), 1,5-bis-tiocarbohidrazona 3-etoxi-aldehidei salicilice ( $H_4L^{Et}$ ) și 1,5-bis-tiocarbohidrazona 3,5-diBr- aldehidei salicilice ( $H_4L^{diBr}$ ) au fost obținuți după cum urmează. La 2,5 mmol de tiocarbohidrazidă, dizolvată în 20 ml amestec  $H_2O/EtOH$  (1:3), s-a adăugat 5 mmol de aldehida salicilică substituită corespunzător în 20 ml EtOH. Amestecul format a fost supus, timp de o oră, refluxării. După răcire, precipitatul gălbui format a fost separat, spălat cu etanol, eter dietilic și uscat la aer. Randamentul – 85-95%.



Schema 1

**Prepararea compușilor 1**  $\text{Cu}_2(\text{HL}^{\text{Me}})(\text{HSO}_4)\cdot\text{MeOH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  și **2**  $\text{Cu}_2(\text{HL}^{\text{Et}})(\text{HSO}_4)\cdot 0,5\text{MeOH}\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ . La suspensia ligandului corespunzător (0,25 mmol) în 10 ml metanol s-a adăugat soluția de  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,5 mmol) în 15 ml amestec metanol - apă. Sistemul format a fost ținut la temperatura de fierbere pe o baie de apă timp de 10 min. Precipitatul cristalin de culoare brună format la răcire a fost filtrat, spălat cu metanol și uscat la aer. Randamentul – 60-65%.

Găsit, %: C – 31,94; H – 3,50; N – 8,54.

Calculat pentru  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_2$  (1), %: C – 31,7; H – 3,84; N – 8,22.

Găsit, %: C – 33,51; H – 3,64; N – 8,11.

Calculat pentru  $\text{C}_{19,5}\text{H}_{29}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_2$ , (2), %: C – 33,32; H – 4,17; N – 8,00.

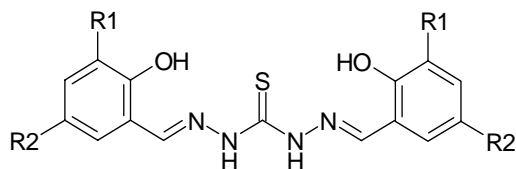
**Prepararea compusului 3**  $\text{Cu}_2(\text{HL}^{\text{diBr}})(\text{HSO}_4)2\text{DMSO}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ . La soluția ce conține 0,5 mmol  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  în amestecul MeOH/DMSO (10:1,22 ml) s-a adăugat 0,25 mmol  $\text{H}_4\text{L}^{\text{diBr}}$  solid. Amestecul a fost agitat până la dizolvarea ligandului. A doua zi precipitatul cristalin a fost filtrat și uscat la aer. Randamentul – 45%.

Găsit, %: C – 23,61; H – 2,39; N – 5,17.

Calculat pentru  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{Br}_4\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{S}_4$  (3), %: C – 23,54; H – 2,64; N – 5,23.

### Rezultate și discuții

Liganzii  $\text{H}_4\text{L}^{\text{Me,Et,diBr}}$  (Fig.1) au fost preparați conform metodei modificate [14] prin refluxarea în etanol a derivatului corespunzător al aldehidei salicilice cu tiocarbohidrazida în raport molar 2:1 și au fost caracterizați cu ajutorul analizei elementale, spectroscopiei IR și spectrometriei de masă. Compușii **1-3** au fost preparați prin interacțiunea sulfatului de cupru(II) cu ligandul corespunzător în metanol apos sau în amestecul metanol/DMSO. Utilizarea raportului Cu:ligand de 2:1 a permis formarea complexelor binucleari **1-3**. Ei sunt insolubili în alcoolii, cetone, eteri, dar solubili în solvenți aprotici polari, ca dimetilformamida și dimetilsulfoxidul. În spectrele de masă FAB au fost depistate picurile ionilor  $[\text{Cu}_2\text{L}^{\text{Me}}-3\text{H}]^+$  cu  $m/e = 499$ ,  $[\text{Cu}_2\text{L}^{\text{Me}}\text{SO}_4-3\text{H}]^+$  cu  $m/e = 595$ ,  $[\text{Cu}_2\text{L}^{\text{Et}}-3\text{H}]^+$  cu  $m/e = 528$ ,  $[\text{NaCu}_2\text{L}^{\text{Et}}-3\text{H}]^+$  cu  $m/e = 552$ ,  $[\text{Cu}_2\text{L}^{\text{diBr}}-3\text{H}]^+$  cu  $m/e = 631$ , fapt ce confirmă natura binucleară a complexelor. Structura cristalină și moleculară a compusului **3** fost stabilită cu ajutorul metodei difracției razelor X (Fig.2).



Ligandul	R1	R2
$\text{H}_4\text{L}^{\text{Me}}$	$\text{OCH}_3$	H
$\text{H}_4\text{L}^{\text{Et}}$	$\text{OC}_2\text{H}_5$	H
$\text{H}_4\text{L}^{\text{diBr}}$	Br	Br

Fig.1. Structura liganzilor studiați.

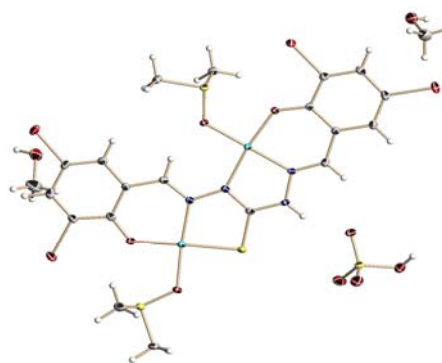


Fig.2. Structura moleculară a complexului 3.

În urma cercetărilor efectuate s-a constatat că prezența substituenților în inelul benzenic al aldehidei utilizate pentru obținerea bazei Schiff modifică comportamentul agentului organic ca ligand în comparație cu cazul aldehidei nesubstituite, asigurând formarea compușilor complecși binucleari. Studiul cristalografic a arătat că tiocarbohidrazona are configurația tiolică *anti*, cu 2 seturi de coordinare neechivalente: NNO și ONS, fiecare din ele coordinându-se la câte un ion de cupru(II). Baza Schiff se comportă ca un acid tribazic și formează după coordonare unitatea  $\{\text{Cu}_2\text{L}\}^+$ . Un atom de cupru are geometria de coordonare plan pătrată, iar celălalt – tetragonal piramidală, folosind fiecare moleculă de solvent (MeOH sau DMSO) pentru a completa sfera de coordonare. În afară de aceasta, în complecșii **1-3** este prezent anionul hidrogenosulfat, caz neordinar și destul de rar întâlnit în compușii coordinativi ai cuprului. Derivatul aldehidei salicilice nesubstituite se comportă ca un acid tetrabazic și, fiind complet deprotonat, formează cu cuprul segmentul binuclear  $\{\text{Cu}_2\text{L}\}^0$ . Datorită coordinării celui de-al patrulea atom de azot al fiecărui segment  $\{\text{Cu}_2\text{L}\}^0$  la atomul de cupru ce se află în setul ONS, s-a obținut un metalomacrociclu cu punți azinice, astfel ligandul folosind la maximum capacitatea de a se coordona într-un mod neobișnuit [15]. Explicația fenomenelor observate ar putea fi: a) influența

reciprocă a grupelor funcționale asupra proprietăților acido-bazice; b) activizarea proprietăților protolitice în urma coordinării; c) forma (neutră sau cationică) a speciei complexe și solubilitatea ei în solventul folosit; d) implicarea factorului steric condiționat de substituent și manifestat în procesul de formare a fazei solide etc.

Măsurătorile susceptibilității magnetice a probelor policristaline ale compușilor **1** și **2** în domeniul de temperaturi 2-300K au arătat prezența interacțiunilor antiferomagnetice între ionii paramagnetici de cupru. Valoarea produsului  $\chi_M T$  se micșorează de la  $0,72 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  la temperatura camerei până la  $0,01 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  la 30K.

### Concluzii

Prin variația substituenților în inelul benzenic al aldehydei salicilice poate fi modificată structura și proprietățile produșilor finali, ceea ce a permis elaborarea metodelor noi de sinteză a unor combinații complexe binucleare ale cuprului(II). Măsurătorile magnetice efectuate au indicat prezența unor interacțiuni de natură antiferomagnetică între ionii paramagnetici.

### Referințe:

- Campbell M.J. Transition metal complexes of thiosemicarbazide and thiosemicarbazones // *Coord. Chem. Rev.* - 1975. - Vol.15. - No2/3. - P.279-319.
- Padhye S., Kauffman G.B. Transition metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones // *Coord. Chem. Rev.* - 1985. - Vol.63. - P.127-160.
- Kurzer F., Wilkinson M. The chemistry of carbohydrazide and thiocarbohydrazide // *Chem. Rev.* - 1970. - Vol.70. - No1. - P.111-149.
- Gang H., Deng G., Duan C.Y., Mo H., Meng Q. Self assembly of a novel mixed-valence tetranuclear square  $[\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}_2(\text{HL})_2]^{3+}$  and  $[\text{M}(\text{HL})_4]^{4+}$  squares (M = Ni, Zn, and Cd) {H<sub>2</sub>L = bis(2-acetylpyridine)thiocarbazone} // *New. J. Chem.* - 2002. - Vol.26. - P.1371-1377.
- Cheng H., Duan C.Y., Fang C.J., Liu Y.J., Meng Q.J. Self-assembled macrocyclic tetranuclear molecular square  $[\text{Ni}(\text{HL})_4]^{4+}$  and molecular rectangle  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{L}]_2$  {HL=bis[phenyl(2-pyridyl)methanone]thiocarbazone} // *J.Chem. Soc., Dalton Trans.* - 2000. - P.1207-1212.
- Duan C.Y., Liu Z.H., You X.Z., Xue F., Mak T.C.W. A self-assembled macrocyclic tetranuclear molecular square  $[\text{Co}(\text{HL})_4]^{4+}$  [H<sub>2</sub>L = tetra(2-pyridyl)thiocarbazone] // *Chem. Commun.* - 1997. - P.381-382.
- Ali M.A., Bernhardt P.V., Kiem C.L., Mirza AH. Self-Assembly of a Charge-Neutral Molecular Square // *Aust. J. Chem.* - 2004. - Vol.57. - P.409-413.
- Moubaraki B., Murray K.S., Ranford J.D., Wang X., Xu Y. Structural and magnetic properties of an asymmetric dicopper(II) anticancer drug analogue // *Chem. Commun.* -1998. - P.353-354.
- Moubaraki B., Murray K.S., Ranford J.D., Wang X., Vittal I., Wang X., Xu Y. Preparation, characterisation and structures of copper(II) complexes of an asymmetric anti-cancer drug analogue // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 1999. - P.3573-3578.
- Singh R., Srivastava I.R., Mishra L.K. Chelates of Thiocarbohydrazide Derivative: Part I. Complexes of Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II) and Pb(II) with 1,5-Bis(salicylidene)thiocarbohydrazone // *Indian J. Chem.* - 1977. - Vol.15A. - No9. - P.805-808.
- Гэрбэлэу Н.В., Индричан К.М. Координационные соединения оксованадия(IV), никеля(II), меди(II) с бис(салицилиден)тиокарбазидом // *Координационная Химия.* - 1987. - Т.3. - В.10. - С.1527-1529.
- Badiger M.B., Patil S.A., Angadi S.D., Kulkarni V.H. Homobinuclear complexes of copper(II) with copper(II) thiocarbohydrazones // *Synth. React. Inorg. Met. - Org. Chem.* - 1986. - Vol.16. - No2. - P.201-211.
- Bustos C., Burckerhardt O., Scharebler R., Carillo D., Arif A.M., Cowley A.H. Synthesis, Characterisation, and Electrochemistry of cis-Dioxomolibdenum(IV) complexes of Schiff Bases Derived from Carbohydrazide, Thiocarbohydrazide, and Salicylaldehyde. Crystal Structure of  $[\text{MoO}_2(\text{o-OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NN}=\text{CSNHN}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH-o})\text{Me}_2\text{SO}]$  and  $[(\text{MoO}_2)_2(\text{o-OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NN}=\text{CONN}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH-o})\text{Me}_2\text{SO}]_2$  // *Inorg. Chem.* - 1990. - Vol.29. - P.3996-4001.
- Yanping R., Rongbin D., Liufang W., Jigui W. Synthesis, characterization and crystal structure of 1,5-bis(2-hydroxybenzaldehyde)-dithiocarbohydrazone // *Synth. Commun.* - 1999. - Vol.29. - P.613-617.
- Dragancea D., Arion Vl., Shova S., Rentschler E., and Gerbeleu N. Azine-bridged octanuclear copper(II) complexes assembled with a one-stranded ditopic thiocarbohydrazone ligand // *Angew. Chem., Int. Ed.* - 2005. - Vol.44. - P.7938-7942.

**Notă:** Lucrarea a fost îndeplinită cu suportul CRDF/MRDA, grantul MTFP-022/05 Follow-On.

Aduc sincere mulțumiri prof. Anthony Addison (Universitatea Drexel, SUA) pentru ajutorul acordat la elaborarea acestui studiu.

Prezentat la 03.07.2007