

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737

СТРОЕНИЕ ДИГИДРАТА ХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ СОЛИ S-МЕТИЛТИОСЕМИКАРБАЗОНА
8-ХИНОЛИНАЛЬДЕГИДА© 2009 М. Ботошанский¹, П.Н. Боурош², М.Д. Ревенко^{3*}, И.Д. Коржа³,
Ю.А. Симонов², Т. Панфилие⁴¹Технологический институт, Технион, Хайфа, Израиль²Институт прикладной физики АНМ, Кишинев, Республика Молдова³Государственный университет Молдовы, Кишинев⁴Институт химии АНМ, Кишинев, Республика Молдова

Статья поступила 7 марта 2008 г.

Установлено, что в дигидрате хлористоводородной соли S-метилтиосемикарбазона 8-хинолинальдегида тиосемикарбазидный фрагмент имеет *cis*-конфигурацию концевых атомов азота, подобно найденной в его координационных соединениях с медью(II) и палладием(II).

Ключевые слова: S-метилтиосемикарбазон 8-хинолинальдегида, таутомерная форма, конфигурация, кристаллическая структура.

Тиосемикарбазоны продолжают оставаться в поле зрения исследователей из-за интересных свойств, которыми они обладают в качестве потенциальных противоопухолевых, противомикробных и противогрибковых препаратов, а также аналитических реагентов для определения, маскирования и концентрирования ионов тяжелых металлов [1–6]. Как биологическая активность, так и аналитические свойства тесно связаны с комплексообразующей способностью этой группы лигандов, с активизацией их реакционной способности после координации, с тенденцией вступать в темплатные реакции на матрицах ионов переходных металлов [7, 8]. Такие химические реакции контролируются особенностями строения тиосемикарбазонов, природой заместителей, расположением и ориентацией в пространстве их комплексообразующих групп, взаимным влиянием лигандов в координационной сфере. Так, например, алкилированные тиосемикарбазиды легче вступают в реакцию двойной конденсации с салициловым альдегидом, чем незамещенный предшественник. На примере *орто*-оксифенона и салицилового альдегида показано, что *орто*-оксифенальдегиды участвуют в подобной конденсации намного легче, чем соответствующие кетоны.

Анализ литературных работ показывает, что алкилирование тиосемикарбазидного фрагмента вызывает в основном изменение его способа координации при сохранении дентатности. Однако после конденсации с альдегидами и кетонами для последнего в полученных трехдентатных лигандах в подавляющем большинстве случаев сохраняется N,N-способ связывания с металлом, исключение составляет лишь комплекс палладия с S-метилтиосемикарбазоном салицилового альдегида, где тиосемикарбазидный фрагмент координируется к центральному атому посредством N,S-набора донорных атомов [9]. Найдено, что S-метилтиосемикарбазон 8-хинолинальдегида также образует с переходными металлами координационные соединения, и на примере продукта присоединения к нитрату меди [10] показано, что S—Me—HQATSC ведет себя как тридентатный N,N,N-лиганд. Наши предварительные исследования показали, что S—Me—HQATSC также выступает как N,N,N-лиганд в координационной сфере палладия [11] в отличие от салицилальдегидного производного.

* E-mail: revenco@usm.md

Т а б л и ц а 1

Некоторые межатомные расстояния d , Å и валентные углы ω , град. в структуре $[S—Me—H_2QATSC]^+$

Расстояние	d	Расстояние	d	Угол	ω	Угол	ω
S(1)—C(11)	1,734(2)	N(3)—C(11)	1,326(3)	C(11)—S(1)—C(12)	103,2(1)	N(2)—C(1)—C(8)	120,9(2)
S(1)—C(12)	1,784(3)	N(4)—C(11)	1,304(3)	C(1)—N(2)—N(3)	114,4(2)	N(4)—C(11)—N(3)	121,6(2)
N(2)—C(1)	1,276(3)	C(1)—C(8)	1,464(3)	C(11)—N(3)—N(2)	118,3(2)	N(4)—C(11)—S(1)	124,5(2)
N(2)—N(3)	1,385(3)					N(3)—C(11)—S(1)	113,9(2)

В Кембриджском банке структурных данных [12] имеются только две работы по исследованию соединений этого класса: в [13] изучено строение тиосемикарбазона 8-хинолинальдегида, а в [10] — строение комплекса меди с алкилированными по сере его производными. С целью установления особенностей строения некоординированной молекулы $S—Me—H_2QATSC$ и возможного влияния конфигурации на структуру образующихся комплексов был предпринят ее синтез и рентгеноструктурное исследование.

Экспериментальная часть. К нагретому до 50 °С раствору иодида *S*-метилтиосемикарбазидия (2,33 г (0,01 моля) в 5 мл диметилформамида) прибавляли при энергичном перемешивании теплый раствор 1,57 г (0,01 моля) 8-хинолинальдегида в 10 мл этанола и выдерживали реакционную смесь при температуре 60—70 °С до полной реакции. (Проверку полноты реакции проводили методом тонкослойной хроматографии по исчезновению характерного пятна альдегида). По окончании реакции к раствору прибавляли 1,43 г карбоната натрия в 10 мл теплой воды. Образовавшийся мелкокристаллический осадок промывали водой, этанолом и эфиром и высушивали в эксикаторе. Выход 88 %. Пригодные для рентгеноструктурного анализа монокристаллы состава $[S—Me—H_2QATSC] \cdot HCl \cdot 2H_2O$ (I) получены перекристаллизацией продукта из подкисленного соляной кислотой водно-этанольного раствора. Найдено, %: С 45,32, Н 5,51, N 17,73, Cl 11,02. Для $C_{12}H_{17}ClN_4O_2S$ рассчитано, %: С 45,50, Н 5,41, N 17,68, Cl 11,19.

Параметры элементарной ячейки и трехмерный массив интенсивностей получен с монокристалла светло-желтого цвета, призматического габитуса, с линейными размерами 0,1×0,1×0,4 мм в дифрактометре Nonius Каппа CCD на MoK_{α} -излучении, ω -сканирование, $2\theta_{max}$ 50,06° при 293 К. Полный набор интенсивностей составил 11506 отражений ($-8 \leq h \leq 7$, $-19 \leq k \leq 19$, $-16 \leq l \leq 16$), 2640 из которых были независимы. Кристалл моноклинный, пр. гр. $P2_1/c$, $a = 7,283(1)$, $b = 16,693(3)$, $c = 13,740(3)$ Å, $\beta = 116,30(3)^\circ$, $Z = 4$ состава $C_{12}H_{17}ClN_4O_2S$, $d_{выч} = 1,410$ мг/м³.

Структура решена прямыми методами в рамках программ SHELX-97 [14] и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном варианте. Атомы Н найдены объективно и уточнялись в модели жесткого тела. Заключительные R -факторы: $R1 = 0,0378$, $wR2 = 0,0851$ для рефлексов с $I \geq 2\sigma(I)$ и $R1 = 0,0708$, $wR2 = 0,0946$ с учетом всех рефлексов. $S = 0,984$, остаточные пики от +0,201 до -0,198 $e \cdot \text{Å}^{-3}$. Позиционные и тепловые параметры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 685520). Некоторые геометрические параметры соединения I приведены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение. Соединение I построено из органических катионов $[S—Me—H_2QATSC]^+$, анионов Cl⁻ и сольватных молекул воды, связанных между собой в кристалле системой Н-связей. Нумерация атомов в независимой части элементарной ячейки представлена на рис. 1.

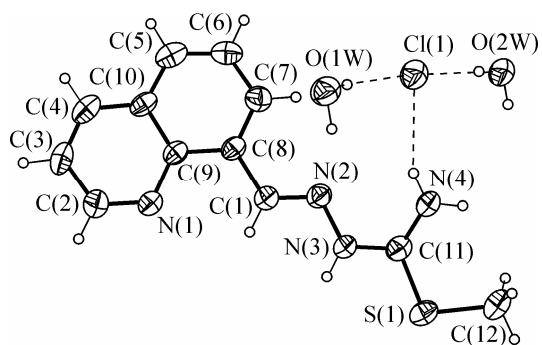


Рис. 1. ORTEP диаграмма соединения I и нумерация атомов в нем

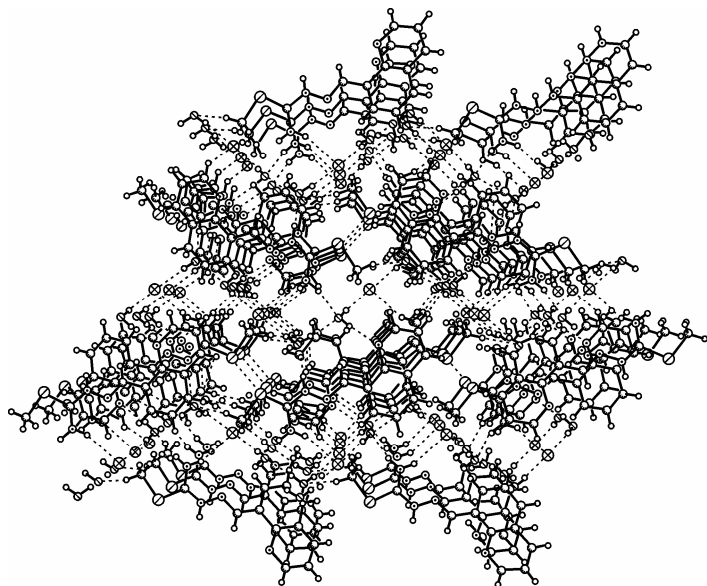


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры в I

(см. табл. 1). Метилирование приводит также и к изменению длин связей N(2)—N(3) и C(11)—S(1), которые увеличиваются соответственно на 0,016 и 0,055 Å относительно подобных, найденных в [13]. Это позволяет заключить, что в [S—Me—H₂QATSC]⁺ делокализация связей происходит в основном по фрагменту N(3)C(11)N(4) с достаточно четким разделением порядка связей, что позволяет определить и преимущественную локализацию заряда. Следовательно, строение тиосемикарбазидного фрагмента в [S—Me—H₂QATSC]⁺ можно описать схемой =N—NH—C(SCH₃)=NH₂⁺. Таким образом, можно считать доказанным, что в [S—Me—H₂QATSC]⁺ самым основным атомом является N(4). Это предполагает, что при комплексообразовании именно этот атом будет предпочтительнее координироваться к ионам металлов, и для приобретения конфигурации тридентатного хелатного лиганда ему достаточно повернуться вокруг одинарной связи C(1)—C(8). Такая предполагаемая конфигурация была найдена в продукте присоединения этого реагента к нитрату меди(II) [10].

Сравнительный анализ строения [S—Me—H₂QATSC]⁺ и других алкилированных тиосемикарбазонов в свободном состоянии показывает, что они отличаются конформацией тиосемикарбазидного фрагмента. В структуре S-метилтиосемикарбазона [15] и S-метил-4-фенилтиосемикарбазона [16] салицилового альдегида тиосемикарбазидный фрагмент имеет *транс*-расположение концевых атомов азота относительно центральной связи N—C. В этих структурах двойная связь локализуется между атомами N(3)—C(11) (согласно нумерации на рис. 1). Однако в нитрате S-метилтиосемикарбазидия [17] в протонированном органическом катионе найдено такое же расположение концевых атомов азота, как и в свободных алкилированных тиосемикарбазонах, при этом *цис*-расположение последних, как и в I, найдено в моногидрате иодиствоводородной соли S-метилтиосемикарбазона пирролальдегида [18].

Фрагмент каркасной кристаллической структуры I представлен на рис. 2. Основой ее формирования являются водородные связи (табл. 2). Анион Cl⁻ выступает как элемент, организующий структуру, связанный как с обеими молекулами воды, так и с органическим катионом. При этом в кристалле можно выделить образование вдоль параметра *c* цепочек из повторяющихся фрагментов из двух молекул воды и аниона, связанного с H₂L⁺ водородными связями N—H...OW и OW—H...N. В структуре можно отметить укороченные контакты S...S (3,654 Å) и слабые водородные связи C—H...O.

Анализ имеющихся кристаллографических данных показывает, что протонирование молекул алкилированных тиосемикарбазонов играет существенную роль в формировании кристаллической структуры. Однако нельзя утверждать, что этот процесс всегда приводит к стабилизации формы *цис*-N(2),N(4), поскольку в нитрате S-метилтиосемикарбазидия обнаружена конфигурация *цис*-N(2),S [17]. Скорее всего, протонирование снижает кратность формально двойной

Т а б л и ц а 2

Геометрические параметры межмолекулярных водородных связей в структуре $[S-Me-H_2QATSC]^+$

D—H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град.	Преобразование симметрии для A
	D—H	H...A	D...A		
N(3)—H...O(2W)	0,86	1,87	2,731(3)	175	$-x+3, y+1/2, -z+3/2$
N(4)—H(1)...Cl(1)	0,86	2,51	3,290(2)	151	x, y, z
N(4)—H(2)...O(1W)	0,86	2,17	2,925(3)	146	$x, -y-1/2, z+1/2$
O(1W)—H(1)...Cl(1)	0,80	2,28	3,079(2)	169	x, y, z
O(1W)—H(2)...N(1)	0,85	2,00	2,851(3)	173	$-x+3, -y, -z+1$
O(2W)—H(1)...Cl(1)	0,85	2,27	3,121(2)	177	x, y, z
O(2W)—H(2)...O(1W)	0,84	1,95	2,778(3)	172	$x, -y-1/2, z+1/2$

связи N(3)—C(11) и облегчает поворот фрагмента вокруг нее на 180° для приобретения формы *цис*-N(2),N(4). Подтверждает это и тот факт, что в известных до настоящего времени структурах комплексных соединений Cu(II) и Ni(II) [16, 19, 20] координированный тиосемикарбазидный фрагмент S-метилтиосемикарбазона салицилового альдегида находится в конфигурации *цис*-N(2),N(4), хотя в свободном состоянии для него характерна форма N(2),S [15, 16]. Поскольку соли переходных металлов в результате гидролиза имеют кислую среду, при смешивании реагентов создаются условия для его протонирования, поворота вокруг связи N(3)—C(11) и стабилизации конфигурации *цис*-N(2),N(4). При комплексообразовании с Pd(II) исходным продуктом послужила соль $K_2[PdCl_4]$, которая не обеспечила создание кислой среды, и лиганд координировался с ионом металла в своей исходной форме N(2),S [9].

Исследованный в данной работе реагент S—Me—HQATSC для реакции с солями металлов растворяется в подкисленных растворах. Поэтому при образовании комплексов уже созданы условия для его перехода в форму *цис*-N(2),N(4) без дополнительных затрат на конформационные перестройки и координирование через концевые атомы азота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Campbell M.J.M. // *Coord. Chem. Rev.* – 1975. – **15**, N 2. – P. 279 – 319.
2. Padhye S., Kauffman G.B. // *Ibid.* – 1985. – **63**, N 4. – P. 127 – 160.
3. West D.X., Padhye S.B., Sonawane P.B. // *Struct. Bond.* – 1991. – **76**. – P. 1 – 50.
4. West D.X., Liberta A.E., Chikate S.B. et al. // *Coord. Chem. Rev.* – 1993. – **123**, N 1. – P. 49 – 71.
5. Garg B.S., Jain V.K. // *Microchem. J.* – 1988. – **38**, N 2. – P. 144 – 169.
6. Singh R.B., Ishii H. // *Critical Rev. Anal. Chem.* – 1991. – **22**, N 5. – P. 381 – 409.
7. Малиновский Т.И., Симонов Ю.А., Гэрбэлэу Н.В. и др. Структура координационных соединений 3d-элементов с лигандами на основе S-алкилизотиосемикарбазидов / Проблемы кристаллохимии. – М.: Наука, 1985. – С. 39 – 69.
8. Гэрбэлэу Н.В. Реакции на матрицах. – Кишинев: Штиинца, 1980.
9. Revenco M.D., Simonov Yu.A., Bulmaga P.I. et al. // *Chem. Bull. Politehnica Univ. (Timisoara)*. – 1998. – **43(57)**, N 1. – P. 137–142.
10. Petrovic D., Ribar B., Caric S., Leovac V. // *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* – 1979. – **150**. – S. 3 – 11.
11. Ревенко М.Д., Симонов Ю.А. // Тез. докл. XXIII Междунар. Чугаевской конф. координац. химии, 4—7 сентября 2007 г., Одесса. – С. 45.
12. Allen F.H. // *Acta Crystallogr.* – 2002. – **B58**, N 3-1. – P. 380 – 388.
13. Чумаков Ю. М., Билюкин В.Н., Бодю В.Г. // *Журн. структур. химии.* – 1985. – **26**, № 6. – С. 114 – 119.
14. Sheldrick G.M. SHELX-97. Program for the refinement of crystal structure. – Germany: University of Göttingen, 1997.
15. Argay Gy., Kalman A., Ribar B. et al. // *Monatsh. Chem.* – 1983. – **114**. – S. 1205 – 1211.
16. Боурош П.Н., Гэрбэлэу Н.В., Ревенко М.Д. и др. // *Журн. неорган. химии.* – 1987. – **32**, № 10. – С. 2482 – 2488.
17. Шова С.Г., Симонов Ю.А., Арион В.Б. и др. // *Докл. АН СССР.* – 1985. – **282**, № 5. – С. 1142 – 1146.
18. Боурош П.Н., Ямпольская М.А., Дворкин А.А. и др. // Там же. – 1990. – **311**, № 5. – С. 1122 – 1125.
19. Petrovic D.M., Leovac V.M., Lukic S. et al. // *Z. Kristallogr.* – 1984. – **168**, N 1-4. – S. 31 – 39.
20. Симонов Ю.А., Ямпольская М.А., Заводник В.Е. и др. // *Журн. неорган. химии.* – 1992. – **37**, № 4. – С. 790 – 796.