

УДК 548.73, 547.388

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТИОСЕМИКАРБАЗОНА  
2-ХИНОЛИНАЛЬДЕГИДА© 2009 П.Н. Боурош<sup>1</sup>, М.Д. Ревенко<sup>2\*</sup>, М. Гданец<sup>3</sup>, Е.Ф. Стратулат<sup>2</sup>, Ю.А. Симонов<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев<sup>2</sup>Государственный университет Молдовы, Кишинев<sup>3</sup>Университет им. А. Мицкевича, химический факультет, Познань, Польша

Статья поступила 18 сентября 2008 г.

Установлена молекулярная и кристаллическая структура тиосемикарбазона 2-хинолинальдегида. Тиосемикарбазидный фрагмент имеет *цис*-расположение концевых атомов азота относительно центральной связи N—C. Основу структуры составляет центросимметричный димер, образованный за счет водородных связей между группами NH и атомами серы тиосемикарбазидных фрагментов соседних молекул. В кристалле димеры объединены между собой через систему водородных связей и межмолекулярные  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействия.

**Ключевые слова:** тиосемикарбазон 2-хинолинальдегида, синтез, строение, конфигурация, кристаллическая структура.

Тиосемикарбазид  $\text{H}_2\text{N}(1)\text{—N}(2)\text{H—C}(3)(=\text{S})\text{—N}(4)\text{H}_2$  и его алкилированные по атому серы производные являются перспективными блоками для синтеза новых полифункциональных органических соединений, которые используются для образования комплексов с широким спектром аналитических и биологических свойств [1—4]. При комплексообразовании тиосемикарбазоны проявляют высокую степень самоорганизации, изменяя таутомерную форму, степень депротонизации, набор донорных групп для связывания с центральным атомом [4—6]. При этом они обладают также высокой степенью совместимости с другими лигандами. Полидентатный характер координации тиосемикарбазидного фрагмента в сочетании с его кислотно-основными свойствами, с природой функциональных групп карбонильного компонента и учет особенностей комплексообразователя создают предпосылки для получения разнообразных по составу, строению и свойствам соединений. Это открывает возможности вести целенаправленный синтез продуктов с заданными параметрами.

Среди соединений с ярко выраженными противовирусными, противораковыми, антибактериальными и фунгицидными свойствами широко проявили себя производные тиосемикарбазона 2-пиридинальдегида (2HPATSC) как в свободном, так и в координированном состоянии [3, 7, 8]. Тиосемикарбазон 2-хинолинальдегида (2HQATSC) близок по своей морфологии к 2HPATSC и отличается от него только гетероциклической компонентой. По сравнению с пиридинальдегидным аналогом, структура которого описана в свободном [9] и координированном состоянии [10, 11], 2HQATSC описан более скудно в качестве лиганда. В обзоре [12] упоминается об этом лиганде в плане исследования корреляций структурных, физических и биологических свойств комплексов переходных металлов с гетероциклическими тиосемикарбазонами. В работе [13] описываются координационные соединения 2HQATSC с Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) состава  $\text{M}(2\text{HQATSC})\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{NCS}, \text{NCSe}$ ), строение которых постулируется как тригонально-бипирамидальное на основании ряда физико-химических методов исследования.

\* E-mail: revenco@usm.md

При этом известна также структура изомерного продукта — тиосемикарбазона 8-хинолинальдегида [ 14 ] и его тиометилированного производного, выделенного в виде хлористо-водородной соли [ 15 ].

В Кембриджском банке структурных данных (КБСД) [ 16 ] отсутствуют сведения о строении 2HQATSC и его комплексов. В настоящей работе мы приводим описание молекулярной и кристаллической структуры некоординированного 2HQATSC.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тиосемикарбазон 2-хинолинальдегида получали по общеизвестной методике при смешивании эквимольных количеств 2-хинолинальдегида и тиосемикарбазида, растворенных в воде при 70 °С. Образовавшийся при охлаждении до комнатной температуры светло-желтый осадок отфильтровывали, промывали водой, холодным этанолом и эфиром. Выход 90—94 %. Состав и чистоту продукта устанавливали на основании элементного анализа и методом тонкослойной хроматографии на пластинках силуфола. Пригодные для рентгеноструктурного анализа монокристаллы получали при медленном испарении растворителя из этанольного раствора.

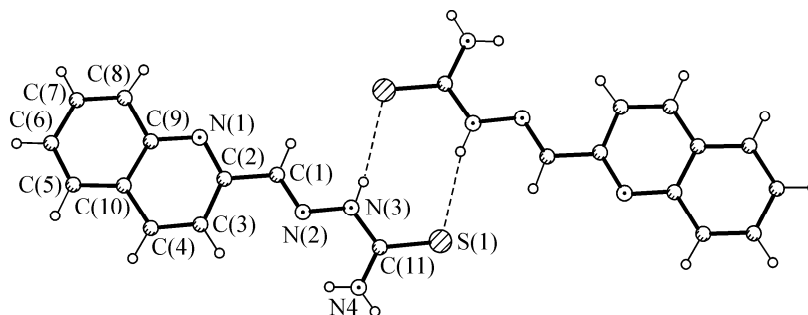
Рентгеноструктурный анализ соединения 2HQATSC проведен с обломка кристалла светло-желтого цвета с линейными размерами 0,4×0,4×0,2 мм. Определение параметров элементарной ячейки и сбор дифракционных данных проведен при температуре 120 К на дифрактометре KUMA4 CCD (MoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор). Кристалл моноклинный, пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $a = 7,975(1)$ ,  $b = 10,990(1)$ ,  $c = 12,009(1)$  Å,  $\beta = 96,60(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ , коэффициент поглощения  $\mu = 0,283$  мм<sup>-1</sup>. В интервале углов  $\theta$  4,08—26,37° зарегистрированы 8564 отражения, 2129 из которых независимые ( $R_{int} = 0,028$ ). При пересчете от интенсивностей к структурным факторам учитывали Лоренцовский и поляризационный факторы. Поглощение не учитывали.

Структура 2HQATSC решена прямыми методами и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном варианте для неводородных атомов и в изотропном, в модели "наездник", для атомов H. Заключительный  $R$ -фактор по отражениям с  $I > 2\sigma(I)$   $R1 = 0,0280$ ,  $wR2 = 0,0769$  и по всему массиву отражений  $R1 = 0,0316$ ,  $wR2 = 0,0794$ . Максимальные остаточные пики +0,261 и -0,256. Все расчеты выполнены в рамках комплекса программ SHELX-97 [ 17 ]. Координатные параметры структуры депонированы в КБСД, регистрационный номер CCDC 697531.

### ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

На рис. 1 представлено строение centrosymmetric димера, составляющего основу кристаллической структуры 2HQATSC. Двугранный угол между хинолиновым и тиосемикарбазидным фрагментами составляет 21,9°. Такое строение обеспечивает  $\pi$ -сопряжение между ароматической системой и тиосемикарбазидным фрагментом молекулы. Хотя при этом межатомное расстояние между C(1) и C(2) сокращается до 1,468(2) Å, оно остается выше, чем в других некоординированных ароматических тиосемикарбазонах (1,457 [ 9 ], 1,452 [ 14 ], 1,450 [ 18 ], 1,449 Å [ 19 ]). Некоторые межатомные расстояния и валентные углы для 2HQATSC представлены в таблице. Концевые атомы азота N(2) и N(4) тиосемикарбазидного фрагмента стабилизированы в *цис*-конфигурации, а сам фрагмент — в форме с более укороченным межатомным расстоянием N(4)—C(11) (1,328(2) Å) по сравнению с N(3)—C(11) (1,360(2) Å). Такая же форма

Рис. 1. Строение centrosymmetric димера и нумерация атомов в молекуле 2QATSC. Штриховыми линиями показаны водородные связи



Некоторые межатомные расстояния  $d$ , Å и валентные углы  $\omega$ , град. в структуре

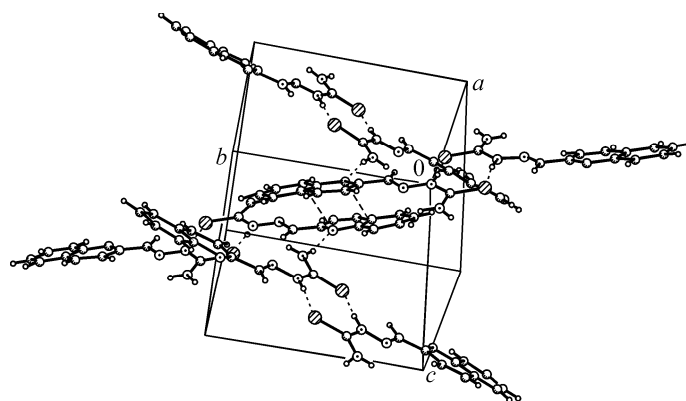
Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$
S(1)—C(11)	1,690(1)	N(3)—C(11)	1,360(2)	C(5)—C(6)	1,369(2)
N(1)—C(2)	1,330(2)	N(4)—C(11)	1,328(2)	C(5)—C(10)	1,415(2)
N(1)—C(9)	1,371(2)	C(1)—C(2)	1,468(2)	C(6)—C(7)	1,413(2)
N(2)—C(1)	1,283(2)	C(2)—C(3)	1,423(2)	C(7)—C(8)	1,372(2)
N(2)—N(3)	1,367(2)	C(3)—C(4)	1,364(2)	C(8)—C(9)	1,418(2)
		C(4)—C(10)	1,418(2)	C(9)—C(10)	1,424(2)
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
C(2)—N(1)—C(9)	117,69(10)	C(3)—C(4)—C(10)	119,85(12)	C(8)—C(9)—C(10)	118,82(11)
C(1)—N(2)—N(3)	117,17(11)	C(6)—C(5)—C(10)	120,31(12)	C(5)—C(10)—C(4)	122,81(12)
C(11)—N(3)—N(2)	119,31(11)	C(5)—C(6)—C(7)	120,13(12)	C(5)—C(10)—C(9)	119,64(12)
N(2)—C(1)—C(2)	118,89(11)	C(8)—C(7)—C(6)	121,02(12)	C(4)—C(10)—C(9)	117,55(11)
N(1)—C(2)—C(3)	123,67(11)	C(7)—C(8)—C(9)	120,02(12)	N(4)—C(11)—N(3)	117,08(11)
N(1)—C(2)—C(1)	116,05(11)	N(1)—C(9)—C(8)	118,78(11)	N(4)—C(11)—S(1)	123,52(10)
C(3)—C(2)—C(1)	120,26(11)	N(1)—C(9)—C(10)	122,39(11)	N(3)—C(11)—S(1)	119,41(10)
C(4)—C(3)—C(2)	118,65(11)				

найдена в тиосемикарбазонных фрагментах [ 9, 14, 18, 19 ], в которых значения межатомных расстояний N(4)—C(11) лежат в пределах 1,286—1,324 Å, а N(3)—C(11) — 1,335—1,350 Å согласно нумерации, приведенной на рис. 1. Межатомное расстояние N(2)—C(1) в 2HQATSC, равное 1,283(2) Å, указывает на двойной характер этой связи, а найденное значение S(1)—C(11) (1,690(1) Å) также типично для тиоамидного фрагмента [ 9, 14, 18, 19 ]. При этом при атоме C(2) наблюдается асимметрия в значениях экзо-циклических углов: N(1)C(2)C(1) — 116,1(1), C(3)C(2)C(1) — 120,3(1)°. Этот эффект может определяться внутримолекулярными стерическими препятствиями.

В [ 20 ] показано, что у тиосемикарбазонов производных 2-пиридинальдегидов наблюдается корреляция между строением и биологической активностью. При этом отмечается, что у тиосемикарбазонов, проявляющих противоопухолевую активность, значения длин связей S(1)—C(11) > 1,680 Å, N(4)—C(11) < 1,320 Å, а межатомные расстояния N(1)<sub>гет</sub>—C(2) и N(1)<sub>гет</sub>—C(9) превосходят 1,335 Å. Для 2HQATSC эти значения составляют соответственно 1,690, 1,328, 1,330 и 1,371 Å (см. таблицу). По критерию длин связей N(4)—C(11) и N(1)<sub>гет</sub>—C(2) корреляционная зависимость не выполняется, и, следовательно, согласно [ 20 ] данный тиосемикарбазон не относится к противоопухолевым препаратам. К такому выводу следует относиться с осторожностью, поскольку замена пиридиновой гетероциклической системы на хинолиновую может ввести коррективы в корреляционную зависимость структура—свойства.

Геометрия тиосемикарбазидного фрагмента молекулы 2HQATSC (см. рис. 1) не отличается от найденной ранее в 2HPATSC [ 9 ] и в изомерном 8HQATSC [ 14 ]. С такой конформацией при комплексообразовании 2HQATSC готов для координирования ионом переходного металла через атомы азота N(2), N(4) с образованием одного пятичленного металлоцикла, как найдено в случае одного из молибденовых комплексов тиосемикарбазона салицилового альдегида [ 21 ]. Для вовлечения в координацию и атома N(1) с образованием второго пятичленного металлоцикла необходим поворот на 180° вокруг связи C(1)—C(2). Однако в большинстве случаев тиосемикарбазоны используют для присоединения к металлу не донорные атомы N(2), N(4), а N(2), S(1). В этом случае в молекуле наблюдается дополнительный поворот на 180° вокруг связи N(3)—C(11). Оба поворота возможны, и нет видимых препятствий для координирования 2HQATSC как N,N,S-тридентатного лиганда, как это наблюдалось в комплексах с 2HPATSC. Возможность участия в координации атома азота хинолинового фрагмента подтверждают работы [ 22, 23 ]. В комплексе бис(хинолин-2-карбоксальдегид селеносемикарбазонато-N,N,Se)-

Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки кристалла 2QATSC. Штриховыми линиями показаны  $\pi$ — $\pi$ -контакты в кристалле



никель(II) лиганд координирован Ni(II) донорными атомами N,N,Se [22]. В комплексах Ni(II) и Cu(II), содержащих 2-хиолинкарбоксальдегид S-метилдитиокарбазона [23], органический лиганд координирован по N,N,S-типу. Поэтому можно предположить, что и тиосемикарбазон 2-хиолинальдегида в процессе комплексообразования будет выступать как тридентатный N,N,S-лиганд.

В формировании кристаллической структуры принципиальным является супрамолекулярный centrosymmetric синтон  $R_2^2(8)$  [24], образованный H-связью N(3)—H...S(1) ( $-x, -y+2, -z+1$ ) (N(3)...S(1) 3,415(1), H...S(1) 2,60(2), N(3)—H 0,83(2) Å, угол NHS 167(2)°) (см. рис. 1). В структуре можно также выделить водородную связь N(4)—H(1)...N(1) ( $x+1/2, -y+5/2, z+1/2$ ) (N(4)...N(1) 3,110(2), H(1)...N(1) 2,28(2), N(4)—H(1) 0,85(2) Å, угол NHN 168(2)°) и межмолекулярные  $\pi$ — $\pi$ -контакты между ароматическими циклами с расстоянием N(1)...C(8) ( $-1-x, 3-y, 1-z$ ) 3,291 Å (рис.2).

Таким образом, в результате установления структуры тиосемикарбазона 2-хиолинальдегида показано, что нет стерических препятствий для его координации к ионам переходных металлов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гэрбэлэу Н.В. Реакции на матрицах. — Кишинев: Штиинца, 1980.
2. Singh R.B., Ishii H. // *Critical Rev. Anal. Chem.* — 1991. — **22**, N 5. — P. 381 — 409.
3. West D.X., Liberta A.E., Padhye S.B. et al. // *Coord. Chem. Rev.* — 1993. — **123**, N 1. — P. 49 — 75.
4. Quiroga A.G., Navarro Ranninger C. // *Ibid.* — 2004. — **248**, N 1. — P. 119 — 133.
5. Малиновский Т.И., Симонов Ю.А., Гэрбэлэу Н.В. и др. Строение координационных соединений 3d-элементов с лигандами на основе S-алкилизотиосемикарбазидов. — "Проблемы кристаллохимии". — М.: Наука, 1985. — С. 39 — 69.
6. Casas J.S., Garsia-Tasende M.S., Sordo J. // *Coord. Chem. Rev.* — 2000. — **209**, N 1. — P. 197 — 261.
7. Liberta A.E., West D.X. // *Biometals.* — 1992. — **5**, N 2. — P. 121 — 126.
8. Sartoprelli A.C., Lin T.S. // US Patent 5721259 — Method of using 2-formylpyridine thiosemicarbazone compounds, International class C07D 213/02; A61K 031/44, 1998.
9. Биюшкин В.Н., Чумаков Ю.М., Самусь Н.М., Бака И.Д. // *Журн. структур. химии.* — 1987. — **28**, № 6. — С. 140 — 142.
10. Garcia-Tojal J., Garcia-Jaca J., Cortes R. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* — 1996. — **249**, N 1. — P. 25 — 32
11. Bingham A.G., Bogge H., Muller A. et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* — 1987. — N 3. — P. 493 — 499.
12. West D.X., Padhye S.B., Sonawan P.B. // *Struct. Bond.* — 1991. — **76**, N 1. — P. 1 — 50.
13. Madan M.M. // *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry.* — 1982. — **12**, N 6. — P. 761 — 784.
14. Чумаков Ю.М., Биюшкин В.Н., Бодю В.Г. // *Журн. структур. химии.* — 1985. — **26**, № 6. — С. 114 — 119.
15. Ботошанский М., Боурош П.Н., Ревенко М.Д. и др. // Там же. — 2009. — **50**, № 1. — С. 188 — 191.
16. Allen F.H. // *Acta Crystallogr.* — 2002. — **58B**, N 3-1. — P. 380 — 388.
17. Sheldrick G.M. SHELX-97. Program for the refinement of crystal structure. — University of Gottingen, Germany, 1997.
18. Chattopadhyay D., Mazumdar S.K., Banerjee T. et al. // *Acta Crystallogr.* — 1988. — **44C**, N 6. — P. 1025 — 1028.
19. Vrdoljak V., Cindric M., Milic D. et al. // *Polyhedron.* — 2005. — **24**, N 13. — P. 1717 — 1726.
20. Биюшкин В.Н., Чумаков Ю.М. // *Хим.-фармакол. журн.* — 1982. — № 9. — P. 1090 — 1094.
21. Cindric M., Vrdoljak V., Strukan N., Kamenar B. // *Polyhedron.* — 2005. — **24**, N 2. — P. 369 — 376.
22. Todorovic T.R., Bacchi A., Juranic N.O. et al. // *Ibid.* — 2007. — **26**, N 13. — P. 3428 — 3436.
23. Ali M.A., Mirza A.H., Bujang F.H. et al. // *Ibid.* — 2006. — **25**, N 17. — P. 3245 — 3252.
24. Eter M.C. // *Israel J. Chem.* — 1985. — **25**. — P. 312 — 319.