

Sinteza i karakterizacija kompleksa bakra(II) sa semikarbazonom piridoksala

Neutralna i protonovana forma semikarbazona piridoksala sa CuX_2 ($X = Cl, \frac{1}{2}SO_4$) daje komplekse $Cu(SCPx)Cl_2 \times 2H_2O$ i $Cu(SCPx)SO_4 \times 4H_2O$, u prisustvu amonijaka dolazi do dvostruke deprotonizacije liganda uz nastajanje kompleksa formule $Cu(SCPx-2H)NH_3 \times 2H_2O$. Zelena boja ovih kompleksa zajedno sa elementarnom mikroanalizom, ukazuju da pri ovim reakcijama nije došlo do promene oksidacionog stanja metala (redukcija), što znači da ovaj ligand stabilizuje za bakar uobičajeno (+2) oksidaciono stanje. Na osnovu podataka iz literature, kao i analize IR spektara liganda i kompleksa, nađeno je da se semikarbazon piridoksala ponaša kao tridentatni (ONO) ligand i da u koordinaciji osim ovog liganda moraju učestvovati voda, odnosno amonijak, i/ili hloridni joni. Za kompleks sa dvostruko deprotonovanim formom liganda, pretpostavljena je dimerna struktura.

Uvod

Semikarbazoni i tiosemikarbazoni već odavno privlače pažnju velikog broja istraživača (Campbell 1975). Razlog za ovo je činjenica da su navedena jedinjenja interesantna ne samo sa teorijskog već i sa praktičnog aspekta. Ovakva jedinjenja (naročito tiosemikarbazoni) i njihovi kompleksi sa metalima pokazuju širok spektar biološkog delovanja (West *et al.* 1991).

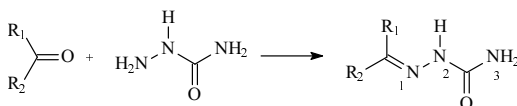
S obzirom da ova organska jedinjenja daju stabilne helatne komplekse sa metalima, mnoga od njih su predložena i kao osetljivi analitički reagensi (Singh *et al.* 1978).

Do sada je sintetizovan i proučen veći broj kompleksa metala sa tiosemikarbazonom piridoksala, dok u literaturi nema podataka o kompleksima sa semikarbazonom piridoksala (3-7).

Cilj ovog projekta je sinteza samih liganada semikarbazona piridoksala i njihovih kompleksa sa bakrom(II), ispitivanje njihovih fizičkih karakteristika, utvrđivanje načina koordinacije organskih liganada i najverovatnije geometrijske strukture dobijenih kompleksa.

Teorijski deo

Semikarbazoni nastaju reakcijom semikarbazida sa karbonilnim jedinjenjima (Neuberg i Neumann 1902):



Slika 1.

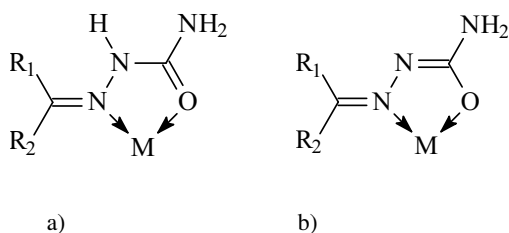
Reakcija nastajanja semikarbazona

Figure 1.

Reaction of semicarbazone preparation

Semikarbazoni se koordinuju kao bidentatni ligand preko azota i kiseonika (N(1)O), u cis-konfiguraciji. Pošto u rastvoru postoji smeša keto i enolnog oblika (keto-enolna tautomerija), koordinacija se može izvesti na dva načina, pri čemu je koordinacija keto oblika nešto češća od koordinacije deprotonovanog enolnog oblika (Casas *et al.* 2000; v. sl. 2).

Tijana Spasojević (1985), Novi Sad, Stevana Hristića 25, učenica 3. razreda Gimnazije "Svetozar Marković" u Novom Sadu



Slika 2.
Mogući način koordinacije semikarbazona

Figure 2.
Possible way of semicarbozone coordination

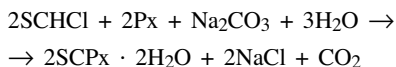
S obzirom da u literaturi do sada nisu nađeni opisi kompleksa metala sa semikarbazonom piridoksala (SCPx), ovde će biti kratko izložene karakteristike njemu srodnog tiosemikarbazona piridoksala (TSCPx), kao liganda.

Ovaj ligand prvi put je dobijen 1986. godine od strane italijanske grupe autora refluktovanjem ekvimolskih količina piridoksala i tiosemikarbazida. Sa ovim ligandom i mnogim prelaznim metalima (pre svega metalima 3d serije) do sada je sintetisan veći broj kompleksa. Pri tome je nađeno da se ligand u zavisnosti od pH vrednosti može koordinovati kao neutralan molekul, odnosno kao mono- ili dianjon. Monoanjonska forma nastaje deprotonizacijom tiolne forme liganda (proton prelazi na piridinski azot), a dianjonska deprotonacijom i piridinskog atoma azota.

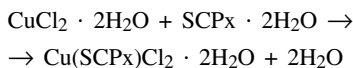
Eksperimentalni deo

Sinteze liganada i kompleksa

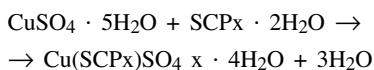
Sinteza neutralne forme liganda semikarbazona piridoksala (Poleti *et al.* 2003):



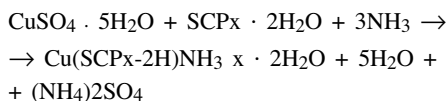
Reakcija bakar(II)hlorida sa neutralnom formom liganda:



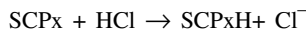
Reakcija bakar(II)sulfata sa neutralnom formom liganda:



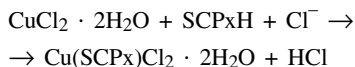
Reakcija bakar(II)sulfata sa neutralnom formom liganda u prisustvu amonijaka:



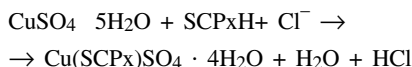
Sinteza protonovane forme liganda semikarbazona piridoksala:



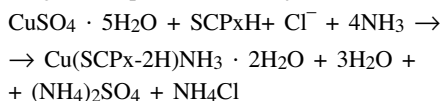
Reakcija bakar(II)hlorida sa protonovanom formom liganda:



Reakcija bakar(II)sulfata sa protonovanom formom liganda:



Reakcija bakar(II)sulfata sa protonovanom formom liganda u prisustvu amonijaka:



Karakterizacija kompleksa

Sintetizovani kompleksi su okarakterisani pomoću elementalne (C, H, N i S) mikroanalize, kao i snimanjem elektronskih UV-Vis spektara i IR spektara. Na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu urađena je mikroanaliza i snimljeni su IR spektri.

Rezultati i diskusija

Mikroanaliza i IR spektri su pokazali da se isti kompleksi dobijaju bez obzira na to da li se koristi protonovana ili neprotonovana forma liganda semikarbazona piridoksala.

Kompleks dobijen reakcijom bakar(II)hlorida sa ligandom

– Mikroanaliza: 28.67% C (očekivano 27.38%), 4.12% H (očekivano 4.07%), 14.16% N (očekivano 14.20%) \Rightarrow $CuC_9H_{16}N_4O_5Cl_2$, odnosno



– Ligand u neprotonovanoj, neutralnoj formi
– IR spektar: traka valencione $\nu(C=O)$ vibracije (1659 cm^{-1}) pomerena ka nižim energijama \Rightarrow koor-

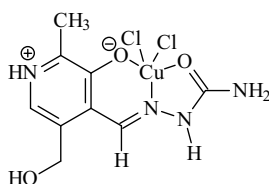
dinacija izvršena preko karbonilnog kiseonika amidne grupe

– IR spektar: u intervalu od 3500 do 2500 cm^{-1} prisutno je više traka \Rightarrow valencione vibracije slobodne amino (N-H) i hidroksilne (O-H) grupe

– Elektronski spektar: maksimum apsorpcije na 703 nm \Rightarrow karakteristično za DD prelaze zeleno obojenih kompleksa bakra(II)

– Pretpostavka: u koordinaciji učestvuje i voda, jer je minimalan koordinacioni broj bakra četiri

– Na osnovu dobijenih podataka pretpostavljena je sledeća struktura:



Slika 3.

Moguća struktura $\text{Cu}(\text{SCPx})\text{Cl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$

Figure 3.

Possible structure of $\text{Cu}(\text{SCPx})\text{Cl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$

Kompleks dobijen reakcijom bakar(II)sulfata sa ligandom

– Mikroanaliza: 24.10% C (očekivano 23.68%), 4.38% H (očekivano 4.38%), 12.23% N (očekivano 12.28%), 6.88% S (očekivano 7.01%) \Rightarrow

$\Rightarrow \text{CuC}_9\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{S}$, odnosno $\text{Cu}(\text{SCPx})\text{SO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$

– Ligand u neprotonovanoj, neutralnoj formi

– IR spektar: traka valencione $\nu(\text{C}=\text{O})$ vibracije (1657 cm^{-1}) pomerena ka nižim energijama \Rightarrow koordinacija izvršena preko karbonilnog kiseonika amidne grupe

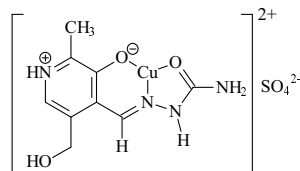
– IR spektar: traka valencione $\nu(\text{S}-\text{O})$ vibracije (1113 cm^{-1}) nije razložena \Rightarrow sulfatna grupa ne učestvuje u koordinaciji

– IR spektar: u intervalu od 3500 do 2500 cm^{-1} prisutno je više traka \Rightarrow valencione vibracije slobodne amino (N-H) i hidroksilne (O-H) grupe

– Elektronski spektar: maksimum apsorpcije na 705 nm \Rightarrow karakteristično za DD prelaze zeleno obojenih kompleksa bakra(II)

– Pretpostavka: u koordinaciji učestvuje i voda, jer je minimalan koordinacioni broj bakra četiri

– Na osnovu dobijenih podataka pretpostavljena je sledeća struktura:



Slika 4.

Moguća struktura $\text{Cu}(\text{SCPx})\text{SO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$

Figure 4.

Possible structure of $\text{Cu}(\text{SCPx})\text{SO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$

Kompleks dobijen reakcijom bakar(II)sulfata sa ligandom u prisustvu amonijaka

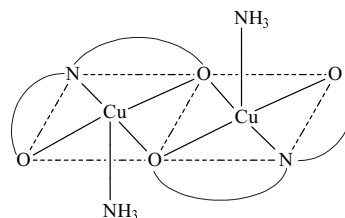
– Mikroanaliza: 31.90% C (očekivano 32.11%), 5.05% H (očekivano 4.99%), 20.67% N (očekivano 20.27%) $\Rightarrow \text{CuC}_9\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_5$, odnosno $\text{Cu}(\text{SCPx}-2\text{H}) \times \text{NH}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$

– IR spektar: nije prisutna traka na oko 1660 cm^{-1} \Rightarrow bakar kovalentno vezan za kiseonik

– Rastvorljivost: kompleks nerastvoran u vodi, elektroneutralan kompleks \Rightarrow dimerna struktura kompleksa

– Elektronski spektar: nije moguće snimiti

– Na osnovu dobijenih podataka pretpostavljena je sledeća struktura:



Slika 5.

Moguća dimerna struktura $\text{Cu}(\text{SCPx}-2\text{H})\text{NH}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$

Figure 5.

Possible dimeric structure of $\text{Cu}(\text{SCPx}-2\text{H})\text{NH}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$

Zaključak

Na osnovu dobijenih podataka (elementalne mikroanalize, IR spektara, UV-Vis spektara i rastvorljivosti) pretpostavljene su strukture sintetisanih kompleksa, prikazane na slikama 3, 4 i 5.

Zahvalnost. Zahvaljujem se mentoru prof. dr. Vukadinu Leovcu za korisne savete i pomoć pruženu tokom realizacije projekta, kao i docentu dr. Veletu Teševiću, koji je omogućio mikroanalizu i snimanje spektara neophodnih za tumačenje strukture dobijenih kompleksa.

Literatura

Campbell M. J. M. 1975. *Coord. Chem. Rev.*, **15**: 279-319

Casas J. S., Garcia-Tasende M. S., Sordo J. 2000. *Coord. Chem. Rev.*, **209**: 197

Ferrari M. B., Fava G. G., Leoporati E., Pelizzi C., Tarasconi P., Tosi G. 1986. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2455-2461

Ferrari M. B., Fava G. G., Pelizzi C., Tarasconi P., Tosi G. 1987. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 227-233

Ferrari M. B., Fava G. G., Pelizzi C., Tarasconi P. 1992. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2153-2159

Ferrari M. B., Fava G. G., Pelizzi C., Pelosi G., Tarasconi P. 1998. *Inorg. Chim. Acta*, **269**: 297-301

Mohan M., Madhuranath P. H., Kumar A., Kumar M., Jha N. K. 1989. *Inorg. Chem.*, **28**: 96-99

Neuberg C., Neumann W. 1902. *Ber.*, **35**: 2049

Poleti D., Karanović Lj., Leovac V. M., Jevtović V. S. 2003. *Acta Cryst.*, **C59**: 73-75

Singh R. B., Garg B. S., Singh R. P. 1978. *Talanta*, **25**: 619-632

West D. X., Padhye S. B., Sonawane P. B. 1991. *Structure and Bonding*, **76**: 1-50

Tijana Spasojević

Synthesis and Characterization of Complex Copper(II) with Pyridoxal Semicarbazone

The neutral and protonated form of pyridoxal semicarbazone (SCPx) react with CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \frac{1}{2}\text{SO}_4$) and give $\text{Cu}(\text{SCPx})\text{Cl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{SCPx})\text{SO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$ complexes. In the presence of ammonia it comes to the double deprotonation of SCPx, and $\text{Cu}(\text{SCPx}-2\text{H})\text{NH}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ originates. These complexes are green crystals, stable under normal conditions (room temperature and air). Green colour and elemental microanalysis show that there is no change in the oxidation state of copper, i.e. the oxidation state of copper in each complex is +2. Based on literature and the IR spectra it has been concluded that SCPx acts as tridentate (ONO) ligand, and that water, ammonia and/or chloride ion also participate in coordination. The dimeric structure of the complex with double-deprotonated form of SCPx has been supposed.

