

CZU: 544.142.3:546.56:547-304.6

DOI: <http://doi.org/10.5281/zenodo.4431735>

**STUDIUL FORMĂRII COMPUSULUI COORDINATIV AL NICHELULUI(II) CU
4-ETILTIOSEMICARBAZONA ALDEHIDEI 5-SULFOSALICILICE
ÎN SOLUȚII APOASE**

Angela SÎRBU, Oleg PALAMARCIUC

Universitatea de Stat din Moldova

4-Etiltiosemicarbazona aldehidei 5-sulfosalicilice ($\text{NaH}_2\text{L}^{\text{Et}}$) are structură ionică, este solubilă în apă și formează cu ionii de nichel(II) un compus coordinativ caracterizat spectral prin maximum de absorbție la 372 nm. Raportul molar de combinare nichel:ligand este 1:1. Din studiul spectrofotometric au fost determinate condițiile optime de formare a complexului și absorbivitatea molară a speciei dominante.

Cuvinte-cheie: compus coordinativ, nichel, proprietăți optice, tiosemicarbazona.

STUDY ON THE FORMATION IN AQUEOUS SOLUTION OF COORDINATIVE COMPOUND OF NICKEL(II) WITH 5-SULFOSALICYLALDEHYDE 4-ETHYLTHIOSEMICARBAZONE

The 5-sulfosalicylaldehyde 4-ethylthiosemicarbazone ($\text{NaH}_2\text{L}^{\text{Et}}$) has an ionic structure, is water soluble, forming a coordination compound with nickel (II), spectrally characterised by maximum absorption of 372 nm. The nickel-ligand molar ratio is 1:1. The optimal conditions and molar absorptivity of the dominant species were determined by spectrophotometric study.

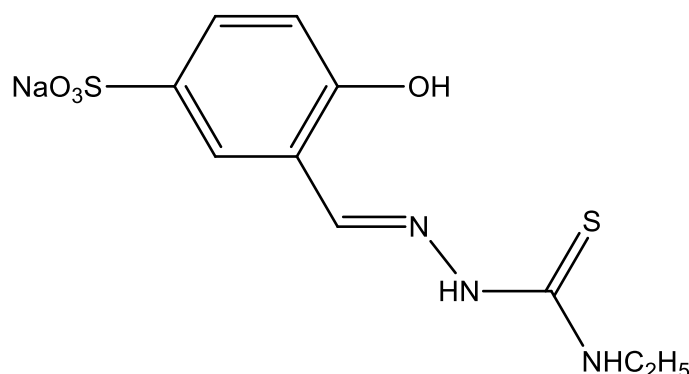
Keywords: coordinative compounds, nickel, optical properties, thiosemicarbazone.

Introducere

Tiosemicarbazonele reprezintă o clasă de compuși organici, care rezultă în urma condensării tiosemicarbazidelor cu aldehide sau cetone, cu formula generală $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(=\text{S})-\text{NR}^3\text{R}^4$. Variind substituenții R^n pot fi obținute diverse tiosemicarbazone cu o anumită capacitate de coordinare și geometrie. Tiosemicarbazonele reacționează de obicei ca liganzi chelatanți cu ioni ai metalelor de tranziție, coordinând prin atomul de sulf și atomul de azot hidrazinic ($-\text{CH}=\text{N}-$) cu formarea unui ciclu metalic din cinci atomi. Tiosemicarbazonele sunt cunoscute datorită posibilității lor de a forma compuși coordinativi cu metalele de tranziție, ce se deosebesc după structură, compoziție și proprietăți. În rezultatul complexării tiosemicarbazonele cu unele metale se amplifică proprietățile antineoplastice, bacteriostatice, antivirale și fungice. Pentru dezvoltarea chimiei coordinative în soluție cu liganzi derivați ai tiosemicarbazidelor este necesar ca constantele de stabilitate, care ajută la optimizarea condițiilor pentru aplicații biologice și analitice ale produșilor, să posede valoare înaltă.

Unul dintre dezavantajele esențiale ale reactivilor pe bază de tiosemicarbazone este solubilitatea lor mică în apă, care limitează studiile echilibrului protolitic în soluții apoase. Solubilitatea poate fi mărită prin funcționalizarea agenților de coordinare cu grupe ușor ionizabile.

În această lucrare sunt prezentate rezultatele studiului spectrofotometric al procesului de complexare a 4-etiltiosemicarbazonei aldehidei 5-sulfosalicilice sub formă de sare de sodiu ($\text{NaH}_2\text{L}^{\text{Et}}$) cu ionii de nichel(II) în soluții apoase.



I. Partea experimentală

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.

Spectrele UV-Vis

Spectrele electronice de absorbție au fost înregistrate la spectrofotometrul Cary300 UV-Vis, în domeniul 200 ÷ 800 nm și cuve de cuarț cu $l = 1$ cm.

2. Metode de sinteză

Sarea de sodiu a aldehidei 5-sulfosalicilice a fost obținută conform metodelor descrise în [1,2].

Prepararea ligandului: 4-Etiltiosemicarbazona aldehidei 5-sulfosalicilice sub formă de sare de sodiu ($\text{NaH}_2\text{L}^{\text{Et}} \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$) a fost obținută prin reacția de condensare a 4-etiltiosemicarbazidei cu sarea de sodiu a aldehidei 5-sulfosalicilice. Amestecul format din 1,19 g (10,0 mmol) de 4-etiltiosemicarbazidă și 2,24 g (10 mmol) de sare de sodiu a aldehidei 5-sulfosalicilice, dizolvat în 30 mL de metanol, a fost refluxat timp de o oră. În timpul reacției, amestecul și-a modificat culoarea de la galben la incolor. După răcire până la 4°C, precipitatul alb cristalin a fost filtrat, spălat cu metanol rece și uscat în vid [3].

Randament: 3,25 g, 96,0%.

Fără punct de topire, descompunere fără topire, debut la 260°C.

Calculat pentru $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_4\text{S}_2 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 338,85$), %: C, 35,44; H, 4,02; N, 12,40; S, 18,93. Găsit, %: C, 35,27; H, 3,75; N, 12,65; S, 19,08.

^1H RMN (500.10 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 11.33$ (s, 1H, NNHCS), 10.05 (s, 1H, OH), 8.40 (s, 1H, CH=N), 8.35 (t, $J = 5.9$ Hz, 1H, NHCH₂), 7.99 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.47 (m, $J = 8.4, 2.2$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.80 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H_{Ar}), 3.68–3.52 (m, 2H, NHCH₂), 1.15 (t, $J = 7.1$ Hz, CH₂CH₃, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (125.76 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 178.1, 157.0, 140.7, 140.5, 129.3, 124.8, 119.7, 115.3, 38.8, 15.1$ ppm.

IR: $\nu = 1535, 1175, 1039, 942, 837, 734, 666, 607$ cm⁻¹.

ESI-MS (negativ): m/z 302 [$\text{H}_2\text{L}^{\text{Et}}$]⁻.

UV-Vis (DMSO), λ_{max} , nm ($\epsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 343 (55700), 313 (38400), 302 sh.

Prepararea soluțiilor de lucru: Soluția inițială de ligand, cu concentrația $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L, a fost preparată din probe cântărite prin dizolvarea reactivului în apă distilată. Soluția sării de nichel(II) a fost preparată prin dizolvarea probei cântărite de nitrat de nichel(II) în apă. Soluția de nichel(II) a fost standardizată ulterior cu soluții standard de trilon B și sulfat de magneziu în prezența negrului de eriocrom [4,5]. Concentrația constantă a ionilor de hidrogen a fost asigurată prin adăugarea unei soluții tampon CH₃COOH + CH₃COONa cu pH-ul respectiv, preparată conform ghidului prezentat în [6] cu ajutorul pH-metrului I-160.

II. Rezultate și discuții

Procesul de disociere a 4-etiltiosemicarbazonei aldehidei 5-sulfosalicilice ($\text{NaH}_2\text{L}^{\text{Et}}$) a fost cercetat prin metoda spectrofotometrică în soluții apoase. Solubilitatea în apă la 25°C a tiosemicarbazonei investigate reprezintă 25 g/L.

4-Etiltiosemicarbazona aldehidei 5-sulfosalicilice ($\text{NaH}_2\text{L}^{\text{Et}}$) are structură ionică, este solubilă în apă și formează soluții stabile în timp. Spectrele electronice de absorbție ale tiosemicarbazonei cercetate în domeniul vizibil demonstrează modificări caracteristice în funcție de pH-ul soluțiilor. În mediul acid soluțiile apoase ale reactivului sunt incolore și se caracterizează spectral prin absorbanță maximă la lungimile de undă egale cu 302 nm, caracteristic cromoforului azometinic și 329 nm pentru fragmentul fenolic. În mediul alcalin colorația soluțiilor devine galbenă, care spectral dezvăluie dezvoltarea unei benzi puternice cu maximumul de absorbție la 367 nm (Fig.1).

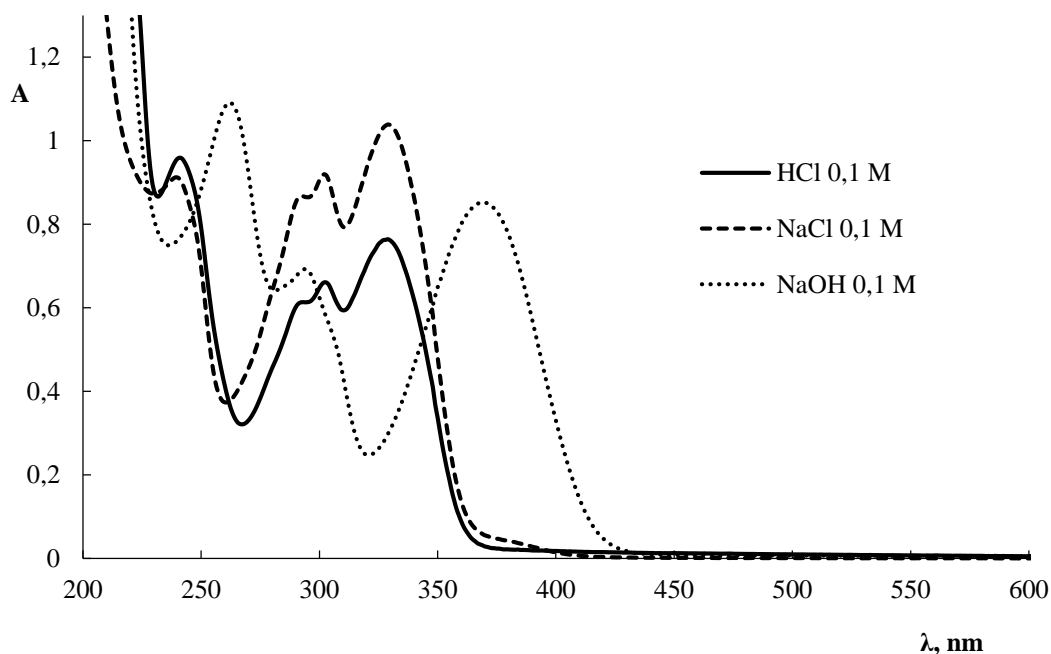


Fig.1. Spectrele electronice de absorbție ale soluțiilor de $(\text{NaH}_2\text{L}^{\text{Et}})$ în mediu acid, neutru și bazic ($C(\text{NaH}_2\text{L}^{\text{Et}}) = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $l = 1 \text{ cm}$, $I = 0,1 \text{ M KCl}$).

Schimbarea culorii cu variația pH-ului este determinată de disocierea reactivului (Fig.2).

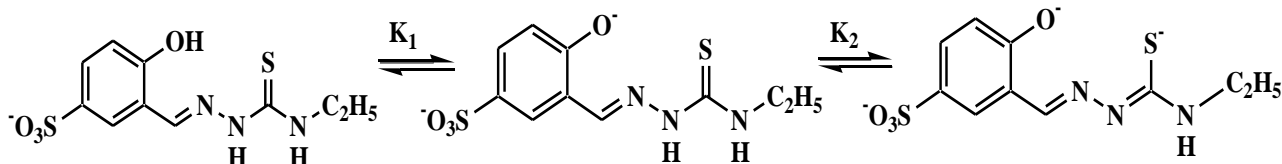


Fig.2. Treptele de disociere ale 4-etiltiosemicarbazonei aldehidei 5-sulfosalicilice.

Procesul de disociere este atribuit deprotonării grupei fenolice și este redat de pK_1 , în timp ce pK_2 aparține grupei hidrazinice $\text{N}^2\text{-H}$ a fragmentului tiosemicarbazidic și sarcina negativă este localizată la atomul de sulf prin intermediul echilibrului tautomic tione-tiol. Conform datelor bibliografice, pentru tiosemicarbazona aldehidei salicilice nesubstituite au fost obținute constantele de disociere $pK_1 = 8,84$ și $pK_2 = 12,57$ în solvent mixt 30% DMSO/apă [7]. Este remarcabil faptul că pK_2 are o valoare destul de ridicată, de aceea deprotonarea are loc într-un domeniu al pH-ului puternic bazic, unde măsurările devin nesigure și limitează determinarea exactă a constantei. Reieșind din acestea, pentru 4-etiltiosemicarbazona aldehidei 5-sulfosalicilice a fost determinată constanta $pK_1 = 7,79$ prin metoda spectrofotometrică [3].

În prezența ionilor de nichel(II) schimbări vizibile se observă când apare o colorație galben-verzuie față de soluția incoloră a reactivului liber în aceleași condiții. În continuare au fost înregistrate spectrele electronice de absorbție pentru $\text{NaH}_2\text{L}^{\text{Et}}$, în absența și în prezența ionilor de Ni^{2+} , cu scopul de a determina lungimea de undă maximă pentru formarea compusului coordinativ.

În spectrul electronic de absorbție pentru compusul coordinativ al nichelului(II) apare un maximum la 372 nm, ceea ce demonstrează că în condițiile indicate are loc formarea unui compus coordinativ al $\text{NaH}_2\text{L}^{\text{Et}}$ cu ionii de nichel(II) (Fig.3).

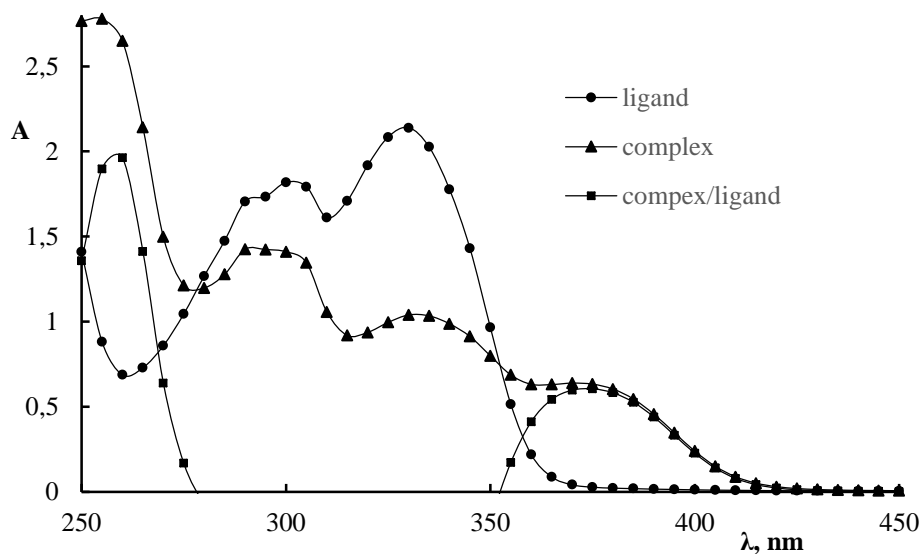


Fig.3. Modificarea spectrului electronic de absorbție al ligandului $\text{NaH}_2\text{L}^{\text{Et}}$ la adăugarea ionilor de Ni^{2+} ($C(\text{NaH}_2\text{L}^{\text{Et}}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $C(\text{Ni}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $l = 1 \text{ cm}$, $I = 0,1 \text{ M KCl}$).

Din studiul spectrofotometric al procesului de formare a compușilor coordinativi a fost determinat domeniul optim de formare, raportul molar de combinare, absorbivitatea molară a speciei dominante. Compușii formați sunt stabili în timp și păstrează în soluții o valoare constantă a absorbției timp de cel puțin trei ore. Raportul molar de combinare a fost studiat prin metoda variațiilor continue la diferite concentrații și confirmat prin metoda raporturilor molare.

Pentru a putea determina influența pH-ului asupra formării complexului de Ni^{2+} cu 4-etiltiosemicarbazona aldehidei 5-sulfosalicilice au fost preparate o serie de soluții cu aceeași concentrație a ionilor de Ni^{2+} și de ligand, cu valorile de pH cuprinse pe un interval de la 3-7.

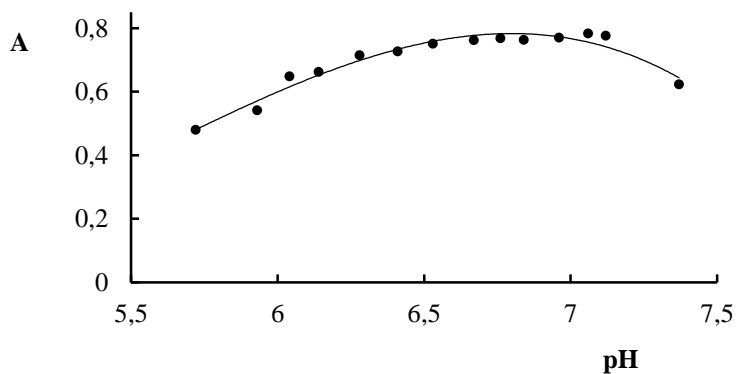


Fig.4. Dependența absorbției soluției complexului 4-etiltiosemicarbazonei aldehidei 5-sulfosalicilice cu ionii de Ni^{2+} de pH-ul soluțiilor ($\lambda = 372 \text{ nm}$, $l = 1 \text{ cm}$, $I = 0,1 \text{ M KCl}$).

În rezultatul datelor obținute din Figura 4, s-a stabilit că în domeniul de pH 6,4-7,0 valorile absorbției nu se modifică semnificativ. Astfel, în continuare toate experimentele au fost efectuate în soluții de pH cuprinse în acest domeniu, și anume – pH = 6,45.

Pentru a determina raportul coeficienților stoechiometrici în reacțiile de complexare în urma interacțiunii 4-etiltiosemicarbazonei aldehidei 5-sulfosalicilice cu ionii de Ni^{2+} a fost folosită metoda raporturilor molare [8]. Soluțiile au fost preparate astfel încât concentrația unui reactant este constantă, iar concentrația celuilalt variază.

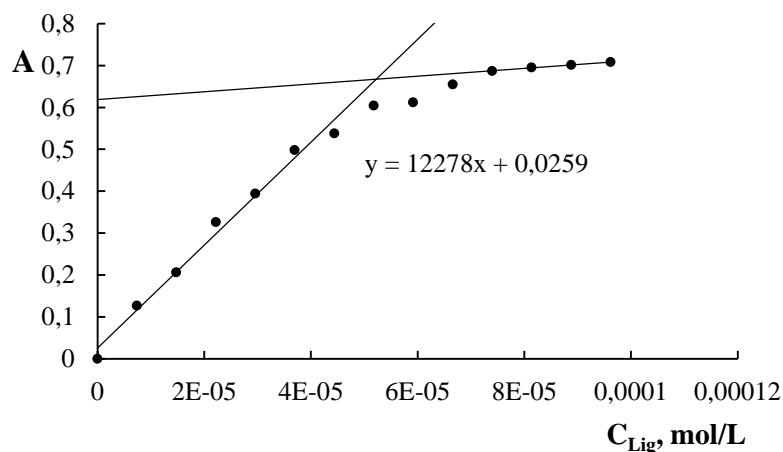


Fig.5. Dependenta absorbantei la $\lambda = 372$ nm de concentrația ligandului $\text{NaH}_2\text{L}^{\text{Et}}$ ($C_{\text{Ni}^{2+}} = \text{const} = 4.8 \cdot 10^{-5}$ mol/L, pH = 6,45, $l = 1$ cm, $I = 0,1$ M KCl).

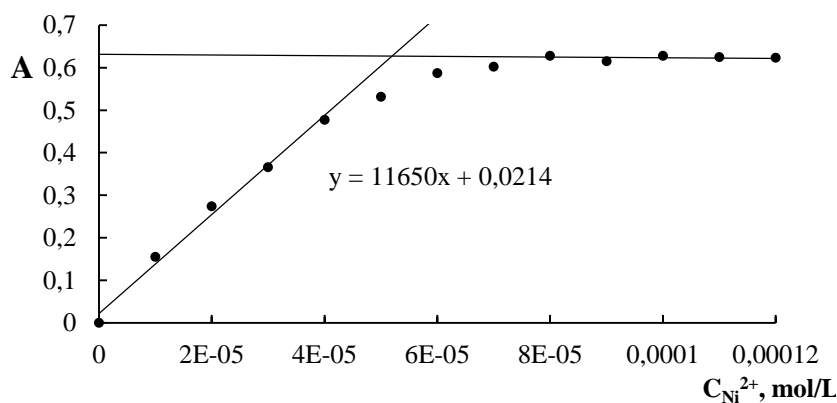


Fig.6. Dependenta absorbantei la $\lambda = 372$ nm de concentrația nichelului(II) (pH = 6,45, $C(\text{NaH}_2\text{L}^{\text{Et}})_{\text{const}} = 4,8 \cdot 10^{-5}$ M, $l = 1$ cm, $I = 0,1$ M KCl).

Rezultatele obținute din metoda raporturilor molare confirmă faptul că ionii Ni^{2+} interacționează cu $\text{NaH}_2\text{L}^{\text{Et}}$ în raport molar de combinare 1:1. Valoarea medie a coeficientului molar de absorbție calculat din ambele variante este $\epsilon = 11965 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

În continuare, pentru confirmarea acestor concluzii din datele experimentale, a fost folosită metoda variațiilor continue în sistemul $\text{Ni}(\text{II})$ cu $\text{NaH}_2\text{L}^{\text{Et}}$.

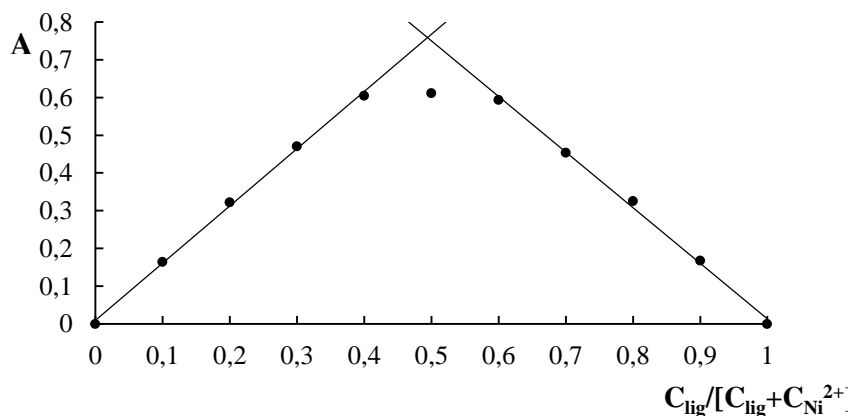


Fig.7. Metoda variațiilor continue în sistemul $\text{Ni}(\text{II}) + \text{NaH}_2\text{L}^{\text{Et}}$ pentru concentrația sumară $C(\text{Ni}^{2+}) + C(\text{NaH}_2\text{L}^{\text{Et}}) = 1,2 \cdot 10^{-4}$ M, pH = 6,45, $\lambda = 372$ nm, $l = 1$ cm, $I = 0,1$ M KCl.

Rezultatul metodei variațiilor continue confirmă același raport molar de interacțiune între metal:ligand. Reieșind din rezultatele ambelor metode experimentale, putem concluziona că ionii de Ni^{2+} interacționează cu $\text{NaH}_2\text{L}^{\text{Et}}$ în raport molar de combinare 1:1.

Curba de etalonare înregistrată pentru complexul cercetat la lungimea de undă maximală corespunde liniarității în domeniul de concentrații $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} - 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, iar valoarea medie a absorbivității molare este $11765 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Acest fapt ne permite să utilizăm graficul de etalonare pentru determinarea microcantităților de Ni^{2+} în probe reale.

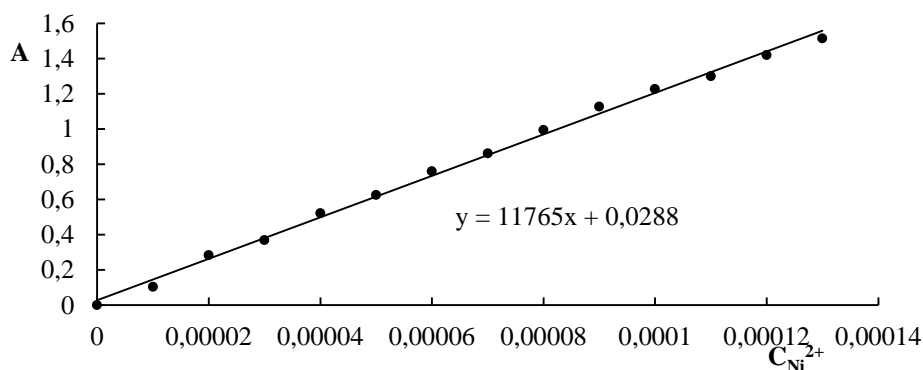


Fig.8. Curba de etalonare pentru ($\text{Ni}^{2+} + \text{NaH}_2\text{L}^{\text{Et}}$) la $\lambda = 372 \text{ nm}$. $C(\text{NaH}_2\text{L}^{\text{Et}}) = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 6,45$, $l = 1 \text{ cm}$, $I = 0,1 \text{ M KCl}$.

Concluzii

4-Etiltiosemicarbazona aldehidei 5-sulfosalicilice sub formă de sare de sodiu $\text{NaH}_2\text{L}^{\text{Et}}$ are structură ionică, este solubilă în apă și formează cu ionii de nichel(II) un compus coordinativ caracterizat spectral prin maximum de absorbție la lungimea de undă 372 nm. Raportul molar de combinare nichel:ligand este 1:1, determinat prin metoda variațiilor continue la diferite concentrații și confirmat prin metoda raporturilor molare. Complexul nichelului(II) cu 4-etiltiosemicarbazona aldehidei 5-sulfosalicilice posedă o absorbivitate molară mare și are valoarea medie egală cu $11865 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Curba de etalonare înregistrată pentru complexul cercetat la lungimea de undă maximală corespunde liniarității în domeniul de concentrații $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} - 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.

Referințe:

- BERRY, K.J. et al. Water-soluble cobalt(II) complexes of NN' -substituted bis(salicylaldimine-5-sulphonic acids). Oxygen-carrying properties and conversion into cobalt(III) organometallic compound. In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1982, p.109-116. DOI: 10.1039/DT9820000109
- BOTSIVALI, M. et al. Studies on singlet oxygen in aqueous solution. Part 2. Water-soluble square-planar nickel complexes as quenchers. In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1985, p.1147-1149. DOI: 10.1039/DT9850001147
- SÎRBU, A. et al. Copper(II) thiosemicarbazone complexes induce marked ROS accumulation and promote nrf2-mediated antioxidant response in highly resistant breast cancer cells. In: *Dalton Trans.*, 2017, no46, p.3833-3847. DOI: 10.1039/C7DT00283A
- PRIBIL, R. *Complexonii în chimia analitică*. București: Editura Tehnică, 1961.
- REVENCO, M., SÎRGHIE, I., CHETRUȘ, P. *Titrimetrie*. Chișinău: USM, 1998, 275 p.
- ЛУРЬЕ, Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии*. 5-издание. Москва: Химия, 1988.
- ENYEDY, E.A. et al. Complex-formation ability of salicylaldehyde thiosemicarbazone towards Zn(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III) and Ga(III) ions. In: *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, p.1-13.
- БУЛАТОВ, М., КАЛИНКИН, И.П. *Практическое руководство по фотокolorиметрическим и спектрофотометрическим методам анализа*. 2-е издание. Ленинград: Химия, 1968.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul Proiectului instituțional 15.817.02.28F.

Date despre autori:

Angela SÎRBU, doctor în științe chimice, lector universitar; cercetător științific la Institutul de Cercetare și Inovare al USM.

ORCID: 0000-0003-3173-5176

E-mail: sirbuleanca@gmail.com

Oleg PALAMARCIUC, doctor în științe chimice; cercetător științific coordonator la Institutul de Cercetare și Inovare al USM.

ORCID: 0000-0002-8820-6411

E-mail: palamarciuco@gmail.com

Prezentat la 27.11.2020