

CZU: 544.142.3:547-304.6

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.7445695>

COMPLEXAREA TIOSEMICARBAZONEI ALDEHIDEI 5-SULFOSALICILICE SUB FORMĂ DE SARE DE SODIU CU IONII DE NICHEL(II) ÎN SOLUȚII APOASE

Angela SÎRBU, Oleg PALAMARCIUC, Elena STRATULAT

Universitatea de Stat din Moldova

Interacțiunea ionilor de Ni(II) cu tiosemicarbazona aldehidei 5-sulfosalicilice în formă de sare de sodiu (NaH_2L) a fost studiată prin metoda spectrofotometrică UV-Vis. Raportul molar de combinare metal:ligand a fost determinat folosind două metode: metoda raporturilor molare și metoda variațiilor continue. NaH_2L formează cu ioni de nichel(II) un complex de culoare galbenă cu raportul de combinare metal:ligand = 1:1, la $\lambda_{\text{max}} = 374$ nm și rămâne stabil în domeniul de pH 5,80 – 6,60. Dependența absorbției complexului studiat de concentrația ionilor de nichel(II) este o dependență liniară în domeniul de concentrații $6,0 \cdot 10^{-5}$ M – $1,1 \cdot 10^{-4}$ M. Constanta de stabilitate a complexului determinată în formă logaritmică corespunde cu 5,74.

Cuvinte-cheie: compus coordinativ, nichel, tiosemicarbazona aldehidei 5-sulfosalicilice, raport molar.

COORDINATION OF THE 5-SULFONATE SALICYLALDEHYDE THIOSEMICARBAZONE SODIUM SALT WITH NICHEL(II) IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS

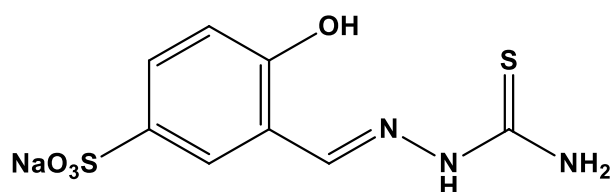
The interactions of Ni(II) ions with 5-sulfonate salicylaldehyde thiosemicarbazone sodium salt (NaH_2L) have been studied by UV-Vis optic method. The metal : ligand ratio in the studied complex was determined using two methods, mole ratio and continuous variation method. NaH_2L forms yellow coloured 1:1 complex with nickel(II) ions with $\lambda_{\text{max}} = 374$ nm, which remains stable at the pH range 5.80 – 6.60. The experimental plot: absorbance of the studied complex via Ni(II) ions concentration are linear in the range concentration $6.0 \cdot 10^{-5}$ M – $1.1 \cdot 10^{-4}$ M. The logarithm of the complex formation constant was found to be 5.74.

Keywords: coordinative compound, nickel, 5-sulfonate salicylaldehyde thiosemicarbazone, molar ratio.

Introducere

Tiosemicarbazonele sunt clasa de compuși organici care au stat la baza multor studii în ultima perioadă, datorită proprietăților lor biologice. Prezintă interes deosebit în chimia compușilor coordinativi, deoarece au capacitatea de a forma cu ionii metalici produși cu o stabilitate înaltă. Activitatea biologică înaltă a compușilor coordinativi cu derivați ai tiosemicarbazonelor se datorează efectului lor de chelare cu urmele de ioni metalici prezenți în sistemele biologice. În ultimii ani a crescut interesul față de utilizarea acestor liganzi chelatanți în identificarea, separarea și determinarea unor ioni metalici [1-7].

În acest studiu sunt prezentate și discutate rezultatele studiului spectrofotometric al procesului de complexare a tiosemicarbazonei aldehidei 5-sulfosalicilice sub formă de sare de sodiu (4-hidroxi-3-((2-carbamotioilhidrazono)metil)-benzensulfonat de sodiu) (NaH_2L) cu ionii de nichel(II) în soluții apoase.



I. Partea experimentală

I.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” și „Alfa Aesar”, fiind folosiți în sinteză fără o purificare prealabilă.

Spectrele UV-Vis

Spectrele electronice de absorbție au fost înregistrate la spectrofotometrul Agilent CARY 300 UV-VIS, în domeniul 200-800 nm, folosind cuve de cuarț cu $l = 1$ cm.

II.2. Metode de sinteză

Prepararea ligandului: Tiosemicarbazona aldehidei 5-sulfosalicilice sub formă de sare de sodiu ($\text{NaH}_2\text{L} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$) a fost preparată prin reacția de condensare a tiosemicarbazidei cu sarea de sodiu a aldehidei 5-sulfosalicilice conform [6].

Prepararea soluțiilor de lucru: Soluția inițială de ligand, cu concentrația $2 \cdot 10^{-3}$ 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 și ulterior a fost standardizată cu soluții standard de trilon B și sulfat de magneziu în prezența negrului de eriocrom. Concentrația constantă a ionilor de hidrogen a fost asigurată prin adăugarea unei soluții tampon $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ cu pH-ul respectiv, preparată conform ghidului [8] cu ajutorul pH-metrului I-160.

III. Rezultate și discuții

Sarea de sodiu a tiosemicarbazonei aldehidei 5-sulfosalicilice (NaH_2L) este un compus organic bine solubil în apă. Conform studiilor bibliografice, solubilitatea acestei substanțe la 25°C este de 100 g/L. Tiosemicarbazona NaH_2L conține doi protoni disociabili. Pe întregul interval de pH studiat gruparea sulfonat a rămas deprotonată datorită caracterului său puternic acid, fapt ce a confirmat solubilitatea sporită a ligandului în apă. Prima treaptă de disociere a $(\text{H}_2\text{L})^-$ a fost atribuită deprotonării grupei fenolice și este redată de pK_1 , valoarea determinată experimental este 7,73. În timp ce pK_2 aparține grupei hidrazinice $\text{N}^2\text{-H}$ a fragmentului tiosemicarbazidic, sarcina negativă este localizată pe atomul de sulf prin intermediul echilibrului tautomic tione-tiol. Valoarea pentru pK_2 este destul de înaltă și disocierea are loc într-un mediu puternic bazic, de aceea, din cauza erorilor electrodului de sticlă, nu a fost posibilă determinarea ei exactă [6]. Conform datelor bibliografice, pentru tiosemicarbazona aldehidei salicilice nesubstituie au fost obținute constantele de disociere $\text{pK}_1 = 8,84$ și $\text{pK}_2 = 12,57$ în solvent mixt 30% DMSO/apă [7].

La interacțiunea ionilor de nichel(II) cu NaH_2L s-au obținut soluții de culoare galben-pală, ceea ce demonstrează formarea unui compus coordinativ. Aceste soluții au fost studiate prin metoda spectrofotometrică UV-Vis (Fig.1). Cu ajutorul spectrelor înregistrate pentru NaH_2L , pentru complexul $\text{NaH}_2\text{L} + \text{Ni}^{2+}$ și în varianta diferențială ($\text{NaH}_2\text{L} + \text{Ni}^{2+}$)/ NaH_2L la aceleași valori de pH s-a determinat că la lungimea de undă 374 nm compusul coordinativ al NaH_2L cu ionii de nichel(II) are absorbanta maximală. În Figura 1 sunt prezentate spectrele electronice de absorbție ale ligandului NaH_2L în absența și în prezența ionilor de nichel(II) și spectrul electronic de absorbție în varianta diferențială ($\text{NaH}_2\text{L} + \text{Ni}^{2+}$)/ NaH_2L .

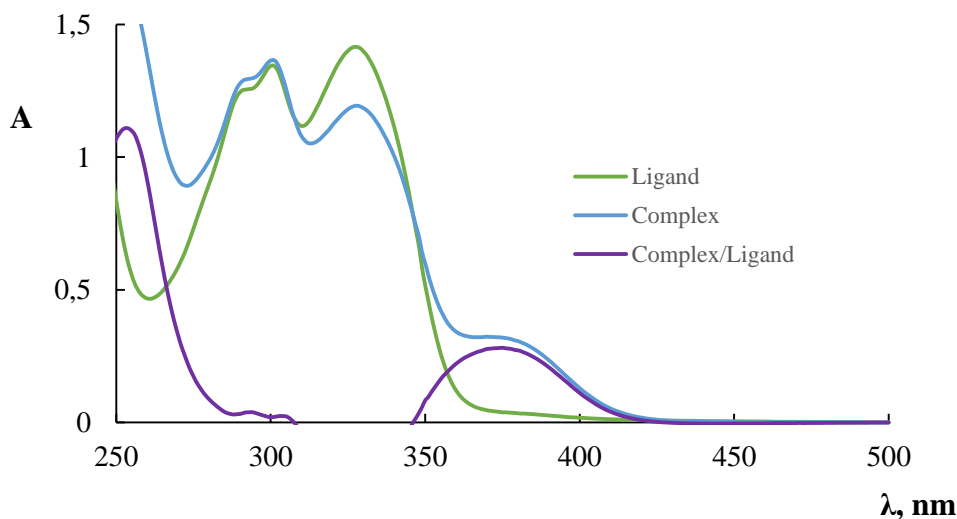


Fig.1. Spectrele electronice de absorbție ale ligandului NaH_2L , ale complexului cu Ni^{2+} și ale complexului în varianta diferențială ($\text{pH} = 6,10$; $l = 1$ cm; $\lambda = 374$ nm; $I = 0,1$ M KCl).

Pentru determinarea domeniului optimal de formare a compusului coordinativ cu ionii de nichel(II) au fost preparate un șir de soluții cu diferite valori ale pH-ului. În baza spectrelor electronice înregistrate și prelucrate s-a stabilit că domeniul optimal de pH pentru formarea compusului Ni^{2+} cu NaH_2L este cuprins între valorile 5,80 – 6,60 (Fig.2). Toate studiile ulterioare au fost efectuate în soluții cu aceeași valoare a pH-ului = 6.10, la lungimea de undă = 374 nm.

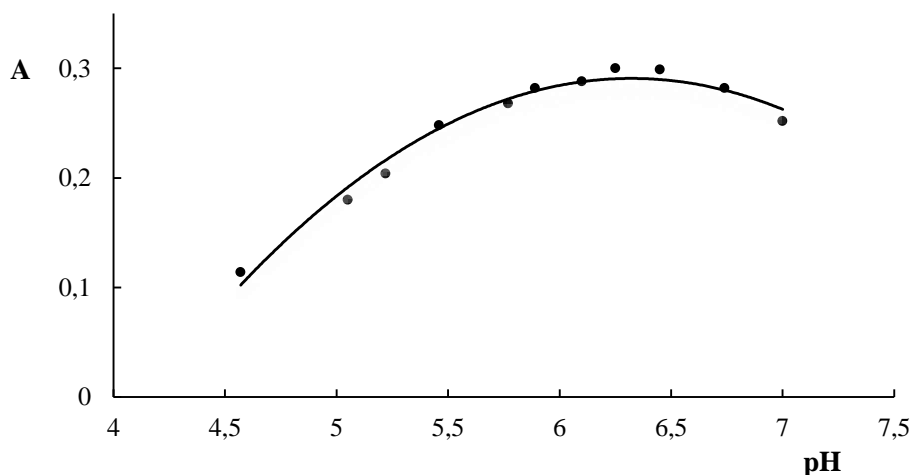


Fig.2. Dependența absorbanței soluțiilor complexului NaH_2L cu Ni^{2+} funcție de pH-ul soluțiilor ($C(\text{Ni}^{2+}) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C(\text{NaH}_2\text{L}) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $l = 1 \text{ cm}$; $\lambda = 374 \text{ nm}$; $I = 0.1 \text{ M KCl}$).

Raportul molar de combinare dintre metal și ligand a fost studiat în baza mai multor metode. Atât metoda raporturilor molare, cât și metoda variațiilor continue demonstrează că în aceste condiții se formează un singur compus coordinativ cu raportul molar de combinare $\text{Ni}:\text{NaH}_2\text{L} = 1:1$.

Metoda raporturilor molare a fost utilizată în două variante. În prima variantă s-au pregătit soluții în care concentrația ligandului se păstrează constantă, iar cea a ionilor de nichel(II) variază, însă în a doua variantă se păstrează aceeași concentrație a ionilor de nichel(II) și variază doar cea a ligandului. Pentru ambele variante se respectă aceleași condiții de preparare, tăria ionică este de 0,1 M, pH-ul soluțiilor egal cu 6,10.

Rezultatele obținute prin metoda raporturilor molare pentru ambele variante confirmă faptul că ionii Ni^{2+} interacționează cu NaH_2L în raportul molar de combinare 1:1. Valoarea medie a coeficientului molar de absorbție a complexului din această metodă este $\epsilon = 8110 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Fig.3,4). Datele experimentale obținute prin metoda raporturilor molare au fost folosite pentru estimarea constantei de formare a compusului coordinativ în soluție. Logaritmul valorii constantei de stabilitate calculată prin această metodă este $\log \beta = 5,67$.

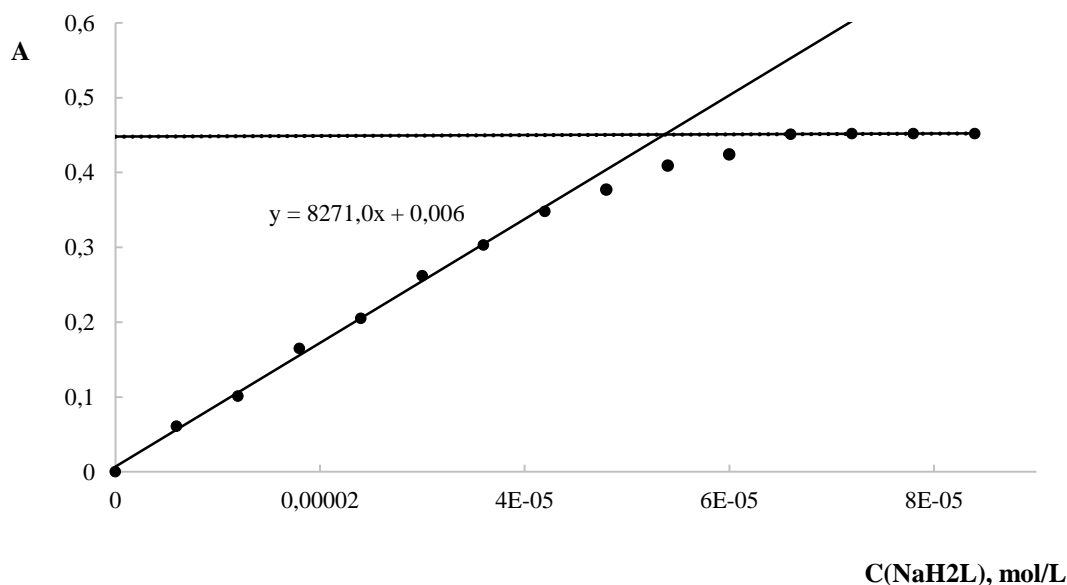


Fig.3. Dependența absorbanței compusului coordinativ la $\lambda = 374 \text{ nm}$ de concentrația NaH_2L ($\text{pH} = 6,10$; $C(\text{Ni}^{2+})_{\text{const}} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $l = 1 \text{ cm}$; $I = 0,1 \text{ M KCl}$).

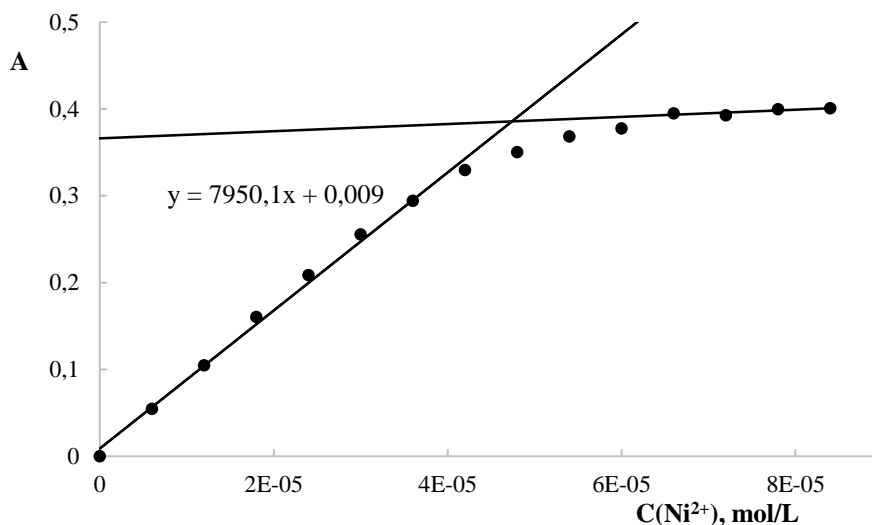


Fig.4. Dependența absorbantei compusului coordinativ la $\lambda = 374$ nm de concentrația nichelului(II) (pH = 6,10; $C(\text{NaH}_2\text{L})_{\text{const}} = 4,8 \cdot 10^{-5}$ M; $l = 1$ cm; $I = 0,1$ M KCl).

Metoda variațiilor continue se bazează pe determinarea influenței concentrației izomolare a substanțelor reactante, ce răspunde de formarea maximă a compusului coordinativ. Pentru realizarea acestei metode s-au pregătit amestecuri ale ambilor componenți cu aceeași concentrație și s-a amestecat în proporții de la 1:9 până la 9:1, păstrând neschimbată concentrația sumară $C(\text{NaH}_2\text{L}) + C(\text{Ni}^{2+}) = C_{\text{const}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ M. Din rezultatele metodei variațiilor continue se obține raportul $(C(\text{L}))/C(\text{L}) + C(\text{Ni}^{2+}) = 0,5$, ceea ce rezultă că raportul de combinare metal:ligand este 1:1 (Fig.5).

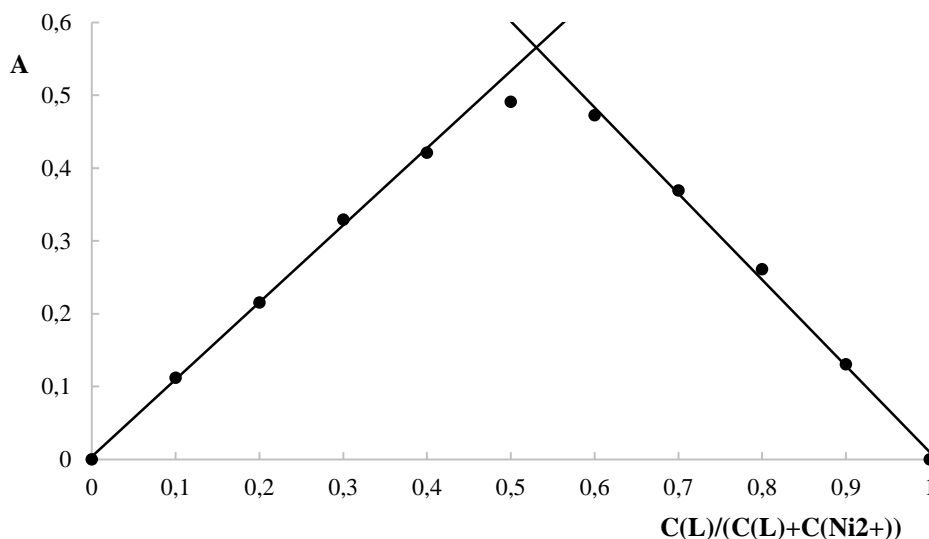


Fig.5. Metoda variațiilor continue în sistemul $\text{Ni}^{2+} + \text{NaH}_2\text{L}$ pentru concentrația sumară $C(\text{Ni}^{2+}) + C(\text{NaH}_2\text{L}) = 1,2 \cdot 10^{-4}$ M (pH = 6,10; $\lambda = 374$ nm; $l = 1$ cm; $I = 0,1$ M KCl).

Pentru trasarea curbei de etalonare au fost preparate un șir de soluții în care concentrația nichelului(II) variază, iar cea a ligandului este constantă. În toate soluțiile s-a păstrat aceeași tărie ionică și s-a adus la cotă cu aceeași soluție tampon. Toate soluțiile pregătite au fost măsurate la spectrofotometrul Agilent CARY 300 UV-VIS, folosind cuve cu grosimea de 1 cm.

Curba de etalonare obținută pentru complexul cercetat la lungimea de undă maximală corespunde liniarității în domeniul de concentrații $6,0 \cdot 10^{-5} \text{ M} - 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, iar valoarea medie a absorbitivității molare este $9615,3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Fig.6).

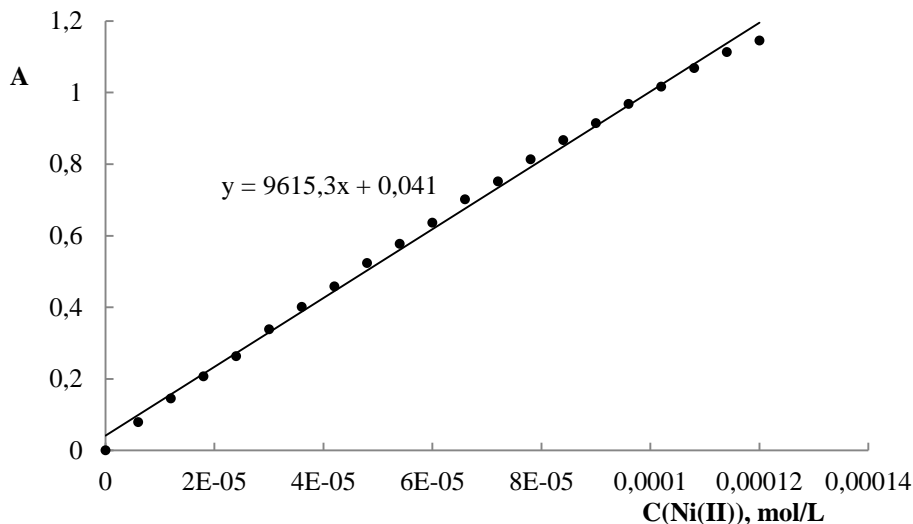


Fig.6. Dependenta absorbantei solutiilor sistemului $\text{Ni}^{2+} + \text{NaH}_2\text{L}$ de concentratia nichelului(II) ($\lambda = 374 \text{ nm}$; $C(\text{NaH}_2\text{L}) = 1,44 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH} = 6,10$; $I = 0,1 \text{ M KCl}$).

Metoda Komari se folosește pentru a determina coeficientul molar de absorbție și constanta de stabilitate a compusului coordinativ cercetat. Pentru realizarea acestei metode au fost preparate un șir de soluții în care raportul dintre concentrația metalului și a ligandului să fie egală cu raportul stoichiometric al compusului analizat. Tăria soluțiilor a fost asigurată prin adăugarea a 2,5 mL de soluție KCl 0,1 M, iar pH-ul soluțiilor a fost menținut cu ajutorul soluției tampon utilizate – $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$.

În baza rezultatelor obținute prin metoda Komari a fost determinată constanta de stabilitate a compusului coordinativ al NaH_2L cu ionii de nichel(II) $\log \beta = 5,81$ (a se vedea Tabelul) și coeficientul molar de absorbție $\epsilon = 8366 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [8,9].

$$\epsilon = \frac{1}{l} \left(\frac{A_i}{C_i} + B \frac{A_i - bA_j}{C_i(b - B)} \right)$$

$$\beta = \frac{C_c}{(C_M - C_c)(C_R - C_c)}$$

Tabel

Determinarea constantei de stabilitate a NaH_2L cu Ni(II)

($\lambda = 374 \text{ nm}$; $I = 0,1 \text{ M KCl}$; $V_{\text{tot}} = 25 \text{ mL}$; $\text{pH} = 6,10$)

V(NaH_2L), mL	C(NaH_2L), 10^{-5} M	V(Ni^{2+}), mL	C(Ni^{2+}), 10^{-5} M	C_c , 10^{-5} M	$A_{374 \text{ nm}}$	β , 10^5	$\log \beta$
2,0	2,4	2,0	2,4	1,87	0,149	6,66	5,82
2,5	3,0	2,5	3,0	2,44	0,194	7,78	5,89
3,0	3,6	3,0	3,6	2,94	0,234	6,75	5,83
3,5	4,2	3,5	4,2	3,46	0,275	6,32	5,80
4,0	4,8	4,0	4,8	4,00	0,318	6,25	5,79
4,5	5,4	4,5	5,4	4,55	0,362	5,98	5,78

Concluzii

În soluții apoase tiosemicarbazona aldehidei 5-sulfosalicilice sub formă de sare de sodiu (NaH_2L) formează cu ionii de Ni^{2+} un compus coordinativ, caracterizat prin absorbanta maximă la lungimea de undă 374 nm.

A fost stabilit domeniul optimal de pH pentru formarea compusului coordinativ cercetat, care este cuprins în intervalul de pH = 5,8 – 6,6. Raportul molar de combinare metal-ligand 1:1 pentru complexul Ni²⁺ cu NaH₂L a fost determinat prin metoda raporturilor molare și confirmat prin metoda variațiilor continue. Valoarea medie a coeficientului molar de absorbție pentru complexul Ni²⁺ cu NaH₂L este egal cu 8863 M⁻¹cm⁻¹. Dependența absorbanței complexului studiat de concentrația ionilor de nichel(II) este o dependență liniară în domeniul de concentrații 6,0·10⁻⁵ M – 1,1·10⁻⁴ M. Logaritmul constantei de stabilitate a compusului coordinativ al NaH₂L cu ioni de nichel(II) este lgβ = 5,74.

Referințe:

1. ASIF, M. et al. Chemical and Biological potentials of semicarbazide and thiosemicarbazide derivatives and their metals complexes. In: *Advanced Journal of Chemistry, Section B*, 2021, no.3(3), p.243-270. DOI: 10.22034/ajcb.2021.294269.1086
2. SINGH, R., et al. Analytical potentialities of thiosemicarbazones and semicarbazones. In: *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1991, no.22 (5), p.381–409. DOI:10.1080/10408349108051640
3. CASAS, J.S., et al. Main group metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. A structural review. In: *Coord. Chem. Rev.*, 2000, no.209(1), p.197–261. DOI:10.1016/S0010-8545(00)00363-5
4. MILUNOVIC, M.N.M. et al. L- and D-proline thiosemicarbazone conjugates: coordination behavior in solution and the effect of copper(II) coordination on their antiproliferative activity. In: *Inorganic Chemistry*, 2012, no.51, p.9309-9321. DOI: 10.1021/ic300967j
5. ENYEDY, E.A. et al. Interaction of Triapine and related thiosemicarbazones with iron(III)/(II) and gallium(III): a comparative solution equilibrium study. In: *Dalton Transactions*, 2011, no.40, p.5895-5905. DOI: 10.1039/C0DT01835J
6. 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, no.46, p.3833–3847. DOI: 10.1039/C7DT00283A
7. 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.4036-4047. DOI: 10.1002/ejic.201200360
8. ЛУРЬЕ, Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии*. 5^{-е} издание. Москва: Химия, 1988.
9. БУЛАТОВ, М., КАЛИНКИН, И.П. *Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа*. 2-е издание. Ленинград: Химия, 1968.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul Proiectului (din Programul de Stat) *Produse noi, inovative cu performanțe remarcabile în medicină (biofarmaceutică)*. Elucidarea mecanismelor moleculare și celulare ale acțiunii acestor produse noi și argumentarea folosirii lor la eficientizarea tratamentului unor patologii, cifrul 20.80009.5007.10.

Date despre autori:

Angela SÎRBU, doctor în științe chimice, conferențiar universitar, cercetător științific superior, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: sirbuleanca@gmail.com, angela.sirbu@usm.md

ORCID: 0000-0003-3173-5176

Oleg PALAMARCIUC, doctor în științe chimice, conferențiar cercetător, cercetător științific coordonator, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: oleg.palamarciuc@usm.md

ORCID: 0000-0002-8820-6411

Elena STRATULAT, doctor în științe chimice, conferențiar universitar, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: elena.stratulat@usm.md

ORCID: 0000-0002-8828-3644

Prezentat la 28.11.2022