

STUDIUL FORMĂRII COMPUȘILOR COORDINATIVI AI Cu(II) CU 4-ALIL-TIOSEMICARBAZONA 2-ACETILPIRIDINEI ÎN SOLUȚIE

STUDY OF THE FORMATION OF Cu (II) COORDINATION COMPOUNDS WITH 4-ALLYL-THIOSEMICARBAZONE 2-ACETILPYRIDINE IN SOLUTION

Elena TUTOVAN, ORCID: 0000-0002-1731-4992
Tatiana ISAC-GUȚUL, ORCID: 0000-0003-1448-0722
Angela SÎRBU, ORCID: 0000-0003-3173-5176
Universitatea de Stat din Moldova

CZU: 547.53:546.56

e-mail: elenatutovan@gmail.com
e-mail: t_isac@mail.ru
e-mail: sirbuangela@yandex.ru

Tiosemicarbazonele și compușii coordinativi ai acestora cu ionii metalelor de tranziție manifestă diferite tipuri de activitate biologică [1-3]. Studiul procesului de formare a complexilor ionilor metalici cu tiosemicarbazone în soluție și determinarea stabilității acestora permite de a înțelege mai bine repartizarea lor în sânge și în alte lichide biologice și de a estima selectivitatea metalului față de ligandul respectiv.

Scopul lucrării date a constat în studiul procesului de formare a compușilor coordinativi ai Cu(II) cu 4-alil-tiosemicarbazona 2-acetilpiridinei în soluție. Pentru atingerea scopului au fost trasate următoarele **obiective**: determinarea maximului de absorbție a ligandului și a complexului în soluție și stabilirea domeniului optim de pH (spectrofotometru Agilent technologies Cary 300 UV-Vis, pH-metru H-160 M); determinarea compoziției complexului prin metoda seriilor izomolare și metoda de saturație; determinarea constantei de stabilitate a complexului din datele curbei de saturație și prin metoda Komari (metode spectrofotometrice, spectrofotometru CФ-46).

Construirea dependențelor grafice și calculele au fost realizate în programul Excel.

4-Alil-tiosemicarbazona 2-acetilpiridinei (L) a fost sintetizată în Laboratorul de „Materiale avansate în biofarmaceutică și Tehnică” [3] (în Figura 1 este prezentată formula structurală a acestui compus).

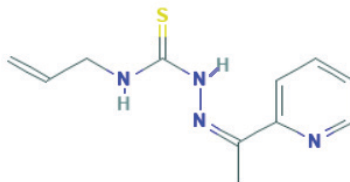


Fig. 1. Formula structurală a 4-alil-tiosemicarbazonei 2-acetilpiridinei [4]

În spectrul electronic de absorbție al compusului coordinativ al Cu(II) cu ligandul nominalizat în soluție, sunt prezente două maximuri de absorbție (Fig. 2). În interva-

lul pH-ului cuprins între 2,09 și 3,29, cu creșterea pH-ului, intensitatea maximului de absorbție situat la $\lambda = 380$ nm crește, după care, practic, nu se modifică cu creșterea ulterioară a pH-ului, iar poziția maximului nu se deplasează. La pH = 2,09, cel de-al doilea maxim este situat la $\lambda = 307$ nm și se deplasează în stânga la creșterea pH-ului spre lungimi de undă situate în jurul la 290 nm. Domeniul optim de pH pentru formarea complexelor este situat între pH = 3,29 și pH = 7,00. Studiile ulterioare au fost realizate la pH = 5,00. În Figura 3 sunt prezentate spectrele electronice de absorbție ale ligandului și complexului la acest pH.

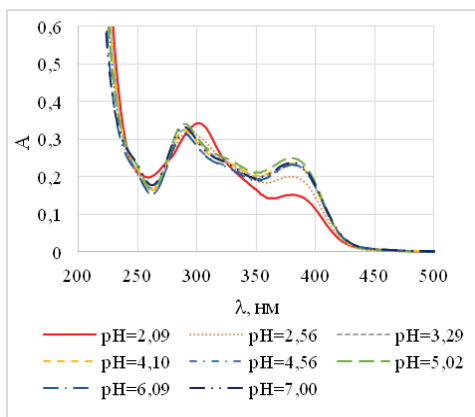


Fig. 2. Spectrele electronice de absorbție ale soluțiilor complexului la diferite valori ale pH-ului
([L] = $2,5 \cdot 10^{-5}$ M, $[\text{Nu}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M)

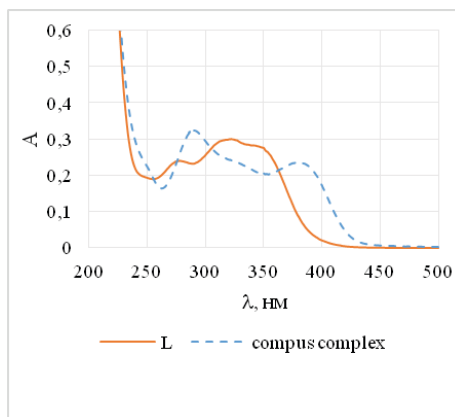


Fig. 3. Spectrele electronice de absorbție ale soluțiilor de ligand și complex la pH = 5,00
([L] = $2,5 \cdot 10^{-5}$ M, $[\text{Nu}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M)

Compoziția compusului coordinativ al Cu(II) cu 4-alil-tiosemicarbazona 2-acetilpiridinei corespunde raportului stoichiometric M:L = 1:1. Rezultatele obținute sunt reflectate de Figurile 4, 5.

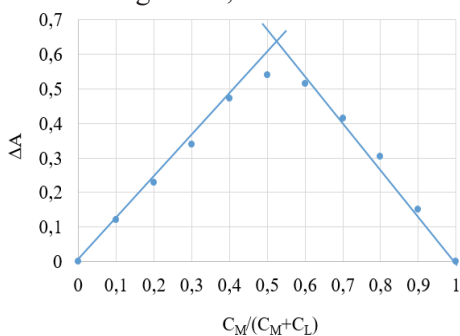


Fig. 4. Dependența pentru seria izomolară a soluțiilor de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ și 4-alil-tiosemicarbazona 2-acetilpiridinei
($(C_M + C_L) = 1 \cdot 10^{-4}$ M; pH = 5,0, I = 0,2 M, $\lambda = 380$ nm, $l = 1$ cm)

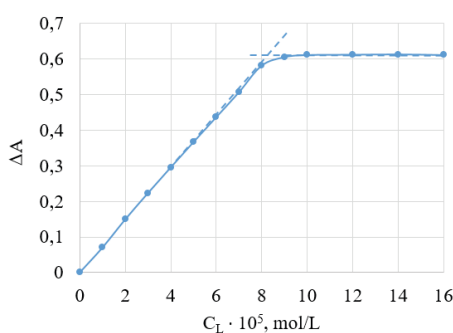


Fig. 5. Dependența $\Delta A = f(C_L)$ pentru soluții ce conțin 4-alil-tiosemicarbazona 2-acetilpiridinei și $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
($C_M = 8 \cdot 10^{-5}$ M; pH = 5,0; I = 0,2, $\lambda = 380$ nm, $l = 1$ cm)

Din curba de saturație, utilizând valoarea $\Delta A_{\text{sat}} = 0,615$ și ținând cont de concentrația metalului, s-a determinat coeficientul molar de extincție a complexului ca fiind egal cu. Utilizând această mărime, au fost calculate concentrațiile de echilibru ale complexului, metalului și ligandului și valorile constantei de stabilitate a complexului. Valoarea medie a constantei de stabilitate este egală cu $\beta = 6,019 \cdot 10^5$ ($\lg\beta = 5,780$) la temperatura 293 K.

Valoarea coeficientului molar de extincție al complexului determinată prin metoda Komari corespunde cu $\epsilon = 9683 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, iar valoarea medie a constantei de stabilitate a complexului la temperatura 293 K este egală cu $\beta = 6,565 \cdot 10^5$ ($\lg\beta = 5,817$).

Valoarea medie a constantei de stabilitate calculată din valorile obținute prin cele două metode este egală cu $\beta = 6,292 \cdot 10^5$ ($\lg\beta = 5,799$).

Procesul de formare a compusului complex al Cu(II) cu ligandul utilizat decurge cu variația energiei Gibbs egală cu $-32,748 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Concluzii:

- compoziția compusului coordinativ al Cu(II) cu 4-alil-tiosemicarbazona 2-acetilpiridinei în soluție corespunde raportului stoechiometric M : L = 1 : 1;
- prin metoda Komari și în baza datelor curbei de saturație s-a determinat că valoarea medie a constantei de stabilitate a complexului în soluție este egală cu $\beta = 6,292 \cdot 10^5$ ($\lg\beta = 5,799$) la T = 293 K.

Referințe:

1. MULETA, F., ALANSI, T., ESWARAMOORTHY, R. A. Review on synthesis, characterization methods and biological activities of semicarbazone, thiosemicarbazone and their transition metal complexes. In: *Journal of Natural Sciences Research*. 2019, vol. 9, no. 17, pp. 33-46.
2. RUSNAC, R., et al. Sinteza și proprietățile antibacteriene și antifungice ale compușilor coordinativi ai Fe(III) cu 4-ciclohexiltiosemicarbazona 4-benzil-3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-onă. În: *Studia Universitatis Moldaviae*. Seria „Științe reale și ale naturii”. 2020, vol. 131, nr.131, pp. 32-37.
3. GRAUR, V. *Designul și sinteza compușilor biologic activi ai metalelor 3d cu 4-alilcalcogensemicarbazone și derivații lor*: Teză de doctor în științe chimice. Chișinău, 2017.
4. National Library of Medicine. Disponibil: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/#query=4-allylthiosemicarbazone%20-acetylpyridine> [Acesat; 12.12.2021]

Lucrarea a fost efectuată în cadrul Programului de Stat: 20.80009.5007.02 „Materiale nanostructurate avansate pentru aplicații termoelectrice și senzori”.