

CZU: 54-386:547.94

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p106-108

LIGANZI DIHIDRAZONICI AI 2,6-DIACETILPIRIDINEI – CHEMOSENZORI ÎN DETECTAREA Cd²⁺

2,6-DIACETILPYRIDINE DIHYDRAZONE LIGANDS – CHEMOSENSORS FOR Cd²⁺ DETECTION

Olga Danilescu, dr., conf. univ., Institutul de Fizică Aplicată, USM, Chişinău
Lilia Croitor, dr., Institutul de Fizică Aplicată, USM, Chişinău
Ion Bulhac, dr. hab., conf. cerc., Institutul de Chimie, USM, Chişinău
Paulina Bouroş, dr., conf. univ., Institutul de Fizică Aplicată, USM, Chişinău
Olga Kulikova, dr., Institutul de Fizică Aplicată, USM, Chişinău

Olga Danilescu, PhD, assoc. prof., Institute of Chemistry, MSU from Chişinău
Technical University of Moldova
ORCID: 0000-0001-9090-7164, olga.danilescu@chim.utm.md
Lilia Croitor, PhD, Institute of Applied Physics, MSU from Chişinău
ORCID: 0000-0003-0757-7358
Ion Bulhac, dr. hab., assoc. prof., Institute of Chemistry, MSU from Chişinău,
ORCID: 0000-0002-2437-2875
Paulina Bourosh, PhD, assoc. prof., Institute of Applied Physics, MSU from Chişinău
ORCID: 0000-0002-3418-531X
Olga Kulikova, PhD, Institute of Applied Physics, MSU from Chişinău
ORCID: 0000-0002-1457-0878

Abstract. *Three dihydrazone Schiff base ligands, H₂L¹ = 2,6-diacetylpyridine bis(isonicotinoylhydrazone), H₂L² = 2,6-diacetylpyridine bis(nicotinoylhydrazone) and H₂L³ = 2,6-diacetilpiridină bis(picolinoylhydrazone), have been used as promising chemosensors for Cd(II) detection using photoluminescence and UV-vis spectroscopy. In addition, mononuclear coordination compounds of Cd(II) with these ligands have been prepared.*

Key-words: *Schiff base, Cd(II), chemosensor, photoluminescence, UV-vis spectroscopy.*

Introducere

Poluarea reprezintă degradarea calităţii mediului înconjurător. Degradarea mediului cu poluanţi precum metalele grele (Pb, Cd, Hg) pot cauza probleme grave, un motiv fiind toxicitatea sporită a acestora, capacitatea de bioacumulare în organisme, precum şi incapacitatea de biodegradare. Dintre ionii de metale grele periculoşi, Cd²⁺ este unul dintre cei mai toxici poluanţi ai mediului, deoarece se acumulează şi se deplasează cu uşurinţă prin lanţul alimentar şi inhalare, dăunând omului şi animalelor. Astfel, detectarea Cd²⁺ este o sarcină esenţială şi nemijlocită, precum şi stabilirea metodelor practice, economice şi eficiente în realizarea acestor testări.

În acest studiu prezentăm proprietatea chemosenzorială a liganzilor dihidrazonici H₂L¹, H₂L² şi H₂L³ în detectarea Cd²⁺, ca rezultat al complexării la aceşti ioni.

Rezultate şi discuţii

Sinteza templată dintre Cd(NO₃)₂·4H₂O, 2-diacetilpiridina şi hidrazidele acizilor izonicotinic/nicotinic/picolinic în mediu etanolic a generat trei compuşi coordinativi mononucleari [Cd(H₂L¹)(NO₃)₂] (1), [Cd(H₂L²)(NO₃)(EtOH)]NO₃·2H₂O (2) şi [Cd(H₂L³)(NO₃)(H₂O)]NO₃·H₂O (3) [1].

Studiul cu raze X pe monocristale a stabilit modul de coordinare al ligandului la Cd^{2+} în complexii **1-3**, iar sfera coordinativă a ionului metalic prezentând o bipiramida pentagonală, planul ecuatorial al căreia îl formează liganzii organici (H_2L^1 , H_2L^2 și H_2L^3) pentadentați (N_3O_2), cu pozițiile apicale ocupate de anionii NO_3^- în **1**, un anion NO_3^- și o moleculă de etanol în **2**, și de un anion NO_3^- și o moleculă de apă în **3**.

Spectrele de absorbție UV-vis ale liganzilor și compușilor **1-3** au fost înregistrate în soluție etanolică ($2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L). Profilurile spectrelor UV-vis complex-ligand pentru perechile **1**- H_2L^1 (277 și 309 nm), **2**- H_2L^2 (272 și 311 nm) și **3**- H_2L^3 (278 și 316 nm) sunt similare, dar variate după intensitate. Pentru a studia complexarea liganzilor cu ionii Cd^{2+} , a fost efectuată titrarea spectrofotometrică a liganzilor în prezența Cd^{2+} . După adăugarea unor concentrații crescătoare de Cd^{2+} (10-100 μL) la soluțiile etanolice de liganzi s-a observat că benzile de absorbție 277 și 309 nm în spectrul H_2L^1 , 293 și 311 nm în cazul H_2L^2 și 278 și 316 nm în H_2L^3 descresc și sunt însoțite de apariția umărului în regiunea 350-400 nm în H_2L^1 și creșterii intensității benzilor la 403 nm în H_2L^2 și 400 nm în H_2L^3 . Modificarea culorii amestecurilor analizate în rezultatul adăugării a cel puțin 40 μL de Cd^{2+} la soluțiile liganzilor (H_2L^1 , H_2L^2 și H_2L^3) demonstrează formarea compușilor coordinativi stabili ai $\text{Cd}(\text{II})$. Limita de detecție a Cd^{2+} pentru liganzii H_2L^1 , H_2L^2 și H_2L^3 constituie $5,05 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $4,66 \cdot 10^{-5}$ mol/L și respectiv $8,5 \cdot 10^{-6}$ mol/L, care ne indică o sensibilitate sporită a agenților de coordinare studiați.

Ulterior a fost efectuat studiul proprietăților fotoluminescente (FL) ale liganzilor de tip baze Schiff și complexilor **1-3**, realizat în stare solidă la temperatura camerei, $\lambda_{\text{ex}} = 337,1$ nm, în regiunea cu valorile lungimii de undă cuprinse între 350-750 nm. Profilurile spectrelor FL ale liganzilor H_2L^1 și H_2L^2 sunt similare conform intensității maximului de emisie, iar profilul spectrului FL al bazei Schiff H_2L^3 este de 50 de ori mai inferior comparativ cu cele ale liganzilor H_2L^1 și H_2L^2 . Intensitatea maximului de emisie în spectrele FL ale agenților de coordinare H_2L^1 și H_2L^2 pot fi observate la 2,5 eV (595 nm). Acest studiu a demonstrat că coordinarea bazelor Schiff H_2L^1 și H_2L^2 la ionii de $\text{Cd}(\text{II})$ indică o stingere a FL, iar complexarea ligandului H_2L^3 relevă o intensificare majoră a FL. Intensitatea FL a liganzilor organici H_2L^1 și H_2L^2 este de cca 10 ori mai intensă comparativ cu intensitatea FL a complexilor cercetați **1** și **2**, iar complexul **3** manifestă activitate fotoluminescentă, de cca 300 ori mai intensă comparativ cu FL agentului de coordinare H_2L^3 (Figura 1). Dacă spectrul FL ligandului H_2L^3 prezintă o bandă foarte slabă, cu maximul la 2,75 eV (450 nm), atunci complexul **3** emite fluorescență albastră cu maximul la 2,8 eV (440 nm).

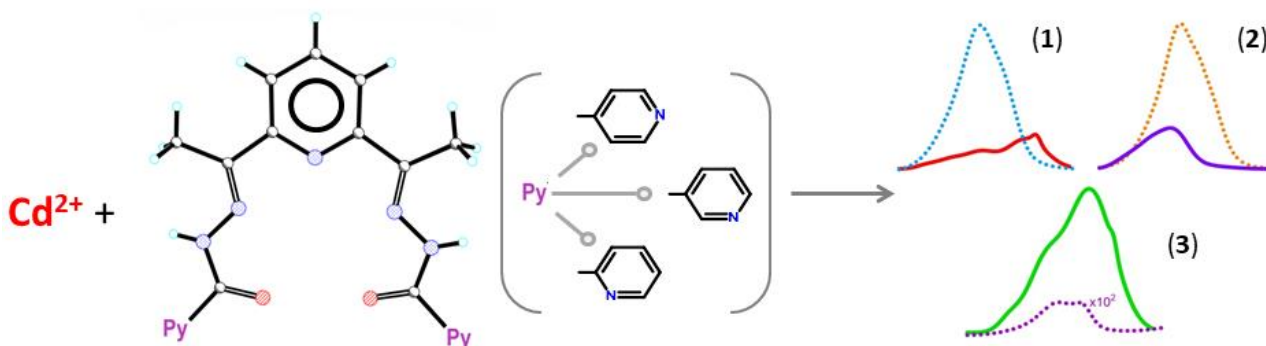


Fig. 1. Schema schimbării efectului FL H_2L^1 , H_2L^2 și H_2L^3 (linii întrerupte) și a complexilor $\text{Cd}(\text{II})$ respectivi (linii continue)

Proprietățile fotoluminescente pot servi ca bază pentru aplicare în variate domenii tehnologice și științifice, de exemplu, în chimia analitică – fluorescența pronunțată a complexului metalic comparativ cu cea a ligandului organic poate fi aplicată pentru detectarea acestui ion metalic.

Concluzii

Trei liganzi de tip bază Schiff dihidrazonici au fost investigați în calitate de potențiali chemosenzori sensibili în detectarea Cd(II). Liganzii organici (H_2L^1 , H_2L^2 și H_2L^3) coordonează în mod similar la Cd(II), conducând la obținerea unui complex mononuclear molecular (**1**) și doi compuși coordinativi mononucleari cu structură ionică (**2** și **3**), care manifestă variate proprietăți fotoluminescente. Liganzii H_2L^1 și H_2L^2 reprezintă chemosenzori care sting efectul FL în prezența Cd(II), în timp ce H_2L^3 este un exemplu excelent de chemosenzor, care intensifică efectul FL prin complexare la Cd^{2+} .

Mulțumiri

Rezultatele incluse în acest studiu au fost realizate în cadrul a trei proiecte din "Programul de stat (2020-2023)", finanțate de ANCD: 20.80009.5007.28, 20.80009.5007.15 și 20.80009.5007.19, precum și în cadrul Programului Național de Burse oferit de Federația Mondială a Savanților (FMS).

Bibliografie

1. DANILESCU, O., BOUROSH, P., KULIKOVA, O.V., CHUMAKOV, Y.M., BULHAC, I., CROITOR, L. Dihydrazone Schiff base ligands – appropriate chemosensors for Cd(II) detection. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, vol. 146, p. 110199. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110199> (IF: 3.428).