

GORAN S. NIKOLIĆ¹
MILORAD D. ČAKIĆ¹
ŽARKO J. MITIĆ²
RUŽICA S. NIKOLIĆ³
LJUBOMIR A. ILIĆ⁴

¹Tehnološki fakultet, Leskovac,
Srbija

²Medicinski fakultet, Niš,
Srbija

³Priridno–matematički fakultet,
Niš, Srbija

²Farmaceutsko–hemijaska
industrija "Zdravlje–Actavis",
Leskovac, Srbija

NAUČNI RAD

543.42:546.562:547.458

KORELACIJA UV–VIS SPEKTARA I STRUKTURE Cu(II) KOMPLEKSA U ALKALNIM RASTVORIMA HIDROGENOVANOG DEKSTRANA

Metodom UV–VIS spektrofotometrije u radu je analiziran način vezivanja Cu(II)–jona sa hidrogenovanim dekstranom (HD) u alkalnom rastvoru. Kompleksi Cu(II) sa HD pokazuju različite UV–VIS apsorpcione maksimume u funkciji pH (7–12). Karakteristična hipsohromna i bathohromna pomeranja traka posledica su interakcije elektronskih oblaka Cu(II)–jona i HD liganda. Promene su uslovljene ukidanjem degeneracije i povećanjem energije cepanja d–podnivoa centralnog Cu(II)–jona. Rezultati spektrofotometrijske analize ukazuju na mogućnost formiranja koordinacionih veza čije preuređenje započinje pri pH > 8. Korelacijom spektara i strukture predloženi su modeli stepenastog kompleksiranja u funkciji pH.

Dekstran, mikrobiološki polisaharid, ima izvanrednu sposobnost formiranja kompleksa [1] sa različitim biološki aktivnim metalima (Fe, Co, Zn, Ca, Mg), kao i drugim [2] elementima (Tb, Al, Cd, Pb, Ni, Mn). Stabilnost, rastvorljivost, resorpcija i netoksičnost kompleksa važni su faktori [3] koji moraju biti zadovoljeni sa stanovišta primene Cu(II) kompleksa sa polisaharidima u veterini i medicini [4,5]. Navedena svojstva zavise od strukture i tipa samog kompleksa, tj. od načina vezivanja Cu(II)–jona i dekstrana, kao i sadržaja Cu(II) u kompleksu. Prilikom formiranja kompleksa uključene su OH grupe na C2 i C3 atomima dekstran–monomernih jedinica (glukoze) [6]. Pronađeno je da stepen vezivanja metala u kompleksu prvenstveno zavisi od pH rastvora, kao i učešća OH grupa liganda u koordinacionoj sferi metala.

Za utvrđivanje strukture kompleksnih jedinjenja, primenjuju se različite spektroskopske tehnike [7]. Iz UV–VIS spektara mogu se dobiti relativno pouzdane informacije o rasporedu liganada u kompleksima prelaznih metala. Kompleksi Cu(II) sa koordinacionim brojem 6, ne mogu imati pravilnu oktaedarsku strukturu, već podležu deformaciji koja smanjuje ukupnu energiju sistema [8].

O kompleksima Cu(II) sa derivatima dekstrana u literaturi postoji relativno malo podataka. Takođe, nema dovoljno podataka o strukturi i geometriji ovih kompleksa. Nastavljajući interes farmaceutske industrije AD Zdravlje–Actavis – Leskovac (Srbija) na polju primene ove grupe kompleksa, u radu je ispitivana interakcija Cu(II)–jona sa hidrogenovanim dekstranom (HD) srednje molarne mase $M_w = 5.000 \text{ g mol}^{-1}$ i optimiziran način sinteze stabilnog kompleksa Cu(II) sa HD. Fizičko–hemijaska karakterizacija UV–VIS spektrofotometrijom je bio

poseban motiv ispitivanja. Razvijena UV–VIS metoda i spektroskopski podaci mogu omogućiti ne samo uspešnu karakterizaciju kompleksa, već i optimizaciju uslova sinteze stabilnog farmakobiološki aktivnog tipa kompleksa.

EKSPERIMENTALNI DEO

Sinteza kompleksa

Rastvor 100 g liganda (HD) u 700 cm³ redestilovane vode (R) zaalkališe se pomoću 10% rastvora NaOH. Uz intenzivno mešanje, postepenim ukapavanjem, u alkalni rastvor dekstrana dodaje se 170 mmol CuCl₂·2H₂O. Sinteza kompleksa je vršena na temperaturi ključanja, pri željenoj pH vrednosti u opsegu 7,0 – 12,0 dodavanjem 10% rastvora NaOH. Završetak sinteze identifikuje se promenom boje rastvora. Reakciona smeša je nakon hladjenja neutralisana rastvorom HCl koncentracije 1 mol·dm⁻³. Rastvori kompleksa (zelene do tamno plave boje) filtrirani su preko azbestne ploče, kompleksi taloženi etanolom, rastvarani u vodi R i podvrgavani dijalizi radi uklanjanja nepoželjnih jona Cl⁻, Na⁺ i nevezanih Cu²⁺. Iz dijalizovanih rastvora kompleks je ponovo taložen etanolom, a talog sušen 2h na 105°C.

UV–VIS spektrofotometrija

UV–VIS spektri sintetizovanih kompleksa Cu(II) sa HD snimani su na spektrofotometru VARIAN Cary–100 Conc. UV–VIS, u opsegu 190–900 nm, u termostatisanim kvarcnim kivetama (1x1 cm), pri temperaturi 25°C, sa redestilovanim vodom kao referentnim uzorkom.

Atomska apsorpciona spektrometrija (AAS)

Sadržaj Cu(II) u kompleksu određivan je na atomskom apsorpcionom spektrometru AAS PHILIPS PYE UNICAM SP 9 (Cu–lampa $\lambda = 324,8 \text{ nm}$, širina proreza 0,5 nm, plamen: acetilen/vazduh).

Adresa autora: G. Nikolić, Tehnološki fakultet, Bulevar oslobođenja 124, 16000 Leskovac, Srbija
E–mail: goranchem_yu@yahoo.com
Rad primljen: Septembar 9, 2004
Rad prihvaćen: Decembar 17, 2004

Tabela 1. Reakcioni uslovi sinteze i fizičko-hemijska svojstva sintetizovanih kompleksa Cu(II) sa HD
Table 1. Characteristic physico-chemical properties of Cu(II) complexes with HD

Postupak	pH	T	Boja	Sadržaj Cu (%)	Rastvorljivost u hladnoj vodi	Stabilnost (posle 6 meseci)
1	7,5	sobna	svetlo zelena	7,23	dobra*	stabilan bistar rastvor
2	7,5	ključanje	zelena	19,85	dobra*	stabilan bistar rastvor
3	7,5	autoklav 130°C	tamno zelena	4,12	slaborast.	talog
4	8,0	ključanje	zeleno plava	8,12	dobra*	stabilan bistar rastvor
5	10,0	ključanje	plavo zelena	8,20	slaborast.**	talog
6	12,0	ključanje	tamno plava	6,97	slaborast.**	raslojavanje rastvora

*dobra rastvorljivost: 600 mg kompleksa u 20 cm³ vode, pri sobnoj temperaturi;

**kompleksi su rastvorni u toploj vodi, pri temperaturi većoj od 60°C.

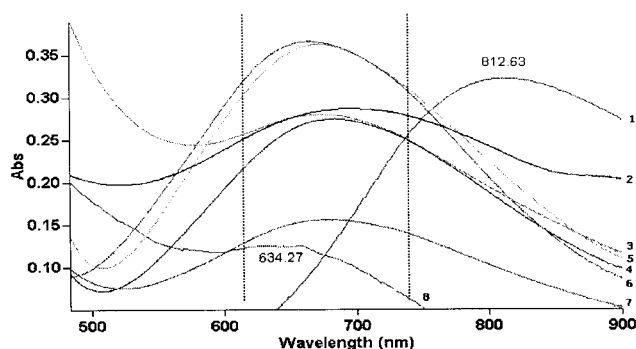
REZULTATI I DISKUSIJA

Međusobnim upoređivanjem sintetizovanih kompleksa Cu(II) sa HD, u čvrstom stanju ili rastvoru, može se uočiti da u zavisnosti od pH vrednosti sinteze nastaju kompleksi različitih fizičko-hemijskih svojstava (Tabela 1). Boja kompleksa se menja od svetlo zelene do tamno plave u opsegu pH od 7,5 do 12,0. Promena boje rastvora u toku sinteze stoga može poslužiti kao pokazatelj uspešnosti sinteze kompleksa. To potvrđuje zelena boja rastvora najstabilnijeg kompleksa Cu(II) sa HD (postupak 2, Tabela 1), u poređenju sa alkalnim rastvorom indigo plave boje nekompleksiranog Cu(II) pri pH 13,0. Poznato je da pri pH većim od 12 počinje razgradnja kompleksa i da u rastvoru dominira Cu(OH)₄²⁻-jon [9,10].

Rastvorljivost sintetizovanih kompleksa Cu(II) sa HD u vodi je različita. Najrastvorljiviji u hladnoj vodi je kompleks dobijen pri pH 7,5 (Postupak 2, Tabela 1). Rastvor je postojan i stabilan i posle dužeg vremenskog perioda (6 meseci). Kompleksi sintetizovani pri većim pH su slabije rastvorljivi. Rastvor kompleksa, dobijen po postupku 5 (Tabela 1), dosta opalescira i stajanjem posle dužeg vremenskog perioda raslojava se i taloži.

Ispitivanjem uticaja primenjenih reakcionih parametara na sadržaj Cu(II) u kompleksima utvrđeno je da temperatura sinteze ima znatan uticaj. Ukoliko se posle dodavanja Cu(II)-soli, rastvor zagreva do temperature ključanja u vremenskom periodu od 7 min, sadržaj vezanog Cu(II) u kompleksu se povećava skoro tri puta (19,85%), u odnosu na prvi postupak sinteze (Tabela 1) pri sobnoj temperaturi (7,23%).

Kada se kao ligand za sintezu koristi Na-dekstranat, pH sredine koji se menja posle dodavanja Cu-soli ima znatni uticaj na količinu vezanog Cu(II) u kompleksu [11]. Sinteze koje su rađene pri istim temperaturama i vremenu sinteze, a različitim pH, pokazuju najveći sadržaj Cu(II) pri pH 7,5 (Tabela 1). Ispitivana je i mogućnost dobijanja kompleksa sa većim sadržajem Cu(II) uz povećanje koncentracije Cu-soli, ali nisu dobijeni zadovoljavajući rezultati.



Slika 1. VIS Apsorpcioni spektri vodenog rastvora Cu(II) (1) i kompleksa Cu(II) sa HD sintetizovanim pri sledećim reakcionim uslovima: pH=7,5 na sobnoj temperaturi (2); pH=7,5 na temp. ključanja (3); pH=7,5 u autoklavu na 130°C (4); pH=8,0 na temp. ključanja (5); pH=10,0 na temp. ključanja (6); pH=12,0 na temp. ključanja (7); razgrađenog kompleksa sa Cu(OH)₄²⁻-joni-ma pri pH 13,0 (8)

Figure 1. Light absorption spectra of the aqueous solutions of Cu(II) (1) and complex Cu(II) with HD synthesized at pH: 7,5 and room T (2), 7,5 and boiling temperature (3), 7,5 in autoclave (4), 8,0 and boiling temperature (5), 10,0 boiling temperature (6), 12,0 and boiling temperature (7) and complex Cu(OH)₄²⁻ at pH 13,0 (8).

Vrednost pH rastvora u toku sinteze ima uticaj i na način vezivanja Cu(II) u kompleksu, tj. na tip veze, jer se sa promenom pH menja stabilnost, boja i rastvorljivost dobijenog kompleksa (Tabela 1). U prilog tome govori i činjenica da kompleksi, u zavisnosti od pH vrednosti, imaju različito ponašanje kad je u pitanju talasna dužina na kojoj pokazuju maksimalnu apsorpciju. Tako se opseg talasnih dužina u vidljivoj oblasti apsorpcionih spektara kod sintetizovanih kompleksa kreće od 630–750 nm (Slika 1).

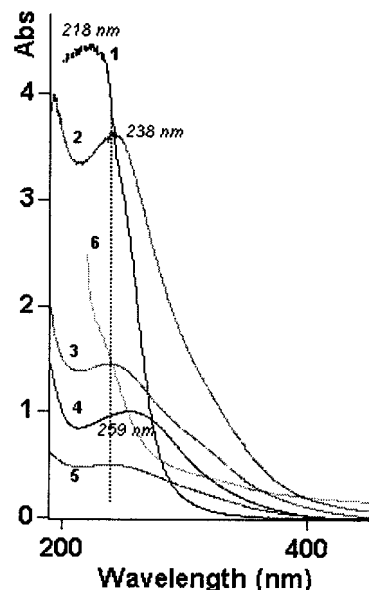
Promene u apsorpcionim spektrima ukazuju na kompleksiranje Cu(II)-jona sa dekstranom. Slabije apsorpcione VIS trake u odnosu na UV mogu se pripisati prelazima d-d tipa u centralnom metalnom jonu. Sa povećanjem pH vrednosti karakteristično je hipsokromno pomeranje traka u VIS spektrima kompleksa, uslovljeno najverovatnije ukidanjem degeneracije i povećanjem energije cepanja d-podnivoa Cu(II)-jona u okruženju

donor atoma kiseonika liganada. Ovo je posledica interakcija između elektronskih oblaka Cu(II)-jona i HD kao liganda.

Široke apsorpcione trake u VIS spektrima su rezultat većeg broja dozvoljenih prelaza bliskih po energiji, koji se manifestuju kao jedinstvena nesimetrična apsorpciona traka. U oblasti talasnih dužina od 770 do 550 nm registruju se apsorpcioni spektri tetragonalno deformisanih kompleksa Cu(II) sa koordinacionim brojem 6. Apsorpcioni maksimumi se zbog sinergističkog efekta pomeraju ka plavoj oblasti VIS spektra [8]. Jačanje veze metal-ligand (Cu-O) povećava energiju cepanja d-podnivoa, pa se apsorpcioni maksimumi pomeraju prema kraćim talasnim dužinama (krive 6 i 7, Slika 1).

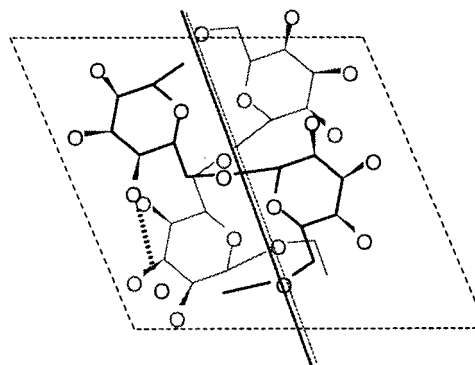
Opadanje intenziteta i pomeranje apsorpcionog maksimuma na 634 nm pri pH većim od 12 povezano je sa dekompozicijom kompleksa do $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ -jona. Imajući u vidu da vodeni rastvor Cu(II)-jona apsorbuje na 812,7 nm, a da rastvori sintetizovanih kompleksa apsorbuju u oblasti 630–750 nm (Slika 1), ovi spektroskopski podaci mogu poslužiti kao dobar kriterijum za potvrdu uspešnog ishoda sinteze kompleksa. Dokaz kompleksiranja Cu(II) sa HD je i promena u UV apsorpcionim spektrima ispitivanih rastvora (Slika 2). Apsorbancija rastvora dekstrana sa promenom pH neznatno raste uz nepromenjeni položaj apsorpcionog maksimuma ($\lambda_{\text{max}} = 210 \text{ nm}$). Slobodni Cu(II)-jon u vodenom rastvoru daje apsorpcionu traku na 218 nm. Pri povećanju pH sinteze od 7–12 pojavljuju se apsorpcione trake u oblasti 230–260 nm, pri čemu se njihovi intenziteti menjaju. Imajući u vidu apsorbciju na 238 nm (kriva 2, Slika 2), može se pretpostaviti da se u oblasti pH 7–8 formiraju koordinacione veze metal-ligand. U intervalu pH 8–10 primećuje se batohromno pomeranje apsorpcione trake (kriva 4, Slika 2). Dalje povećanje pH sinteze karakteriše hipsohromno pomeranje, koje ukazuje na početak dekompozicije kompleksa do $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ -jona pri pH 13 (kriva 6, Slika 2). Intenzivne trake u UV oblasti mogu se pripisati pojavi interakcije ligand-metal putem prenosa naelektrisanja, u datom slučaju od makroliganda dekstrana na jon bakar(II) [12].

Ako se struktura ispitivanog kompleksa razmatra sa teorijskog aspekta [13], treba imati u vidu da tetragonalna deformacija istežanja udaljava 2 liganda u trans-položaju i povećava dužinu veza u pravcu z-ose, a stabilizuje ostale 4 metal-ligand veze u pravcu x,y-osa. Registrovani spektar je rezultat superpozicije po energiji bliskih prelaza. Kod tetragonalno deformisanih kompleksa oktaedarske koordinacije metal-ligand, ostvaruju se više elektronskih prelaza koji rezultuju pojavom široke apsorpcione trake. Zbog sinergističkog efekta traka je pomerena ka kraćim talasnim dužinama [8]. Kompleksi Cu(II)-jona niske simetrije daju po intenzitetu slabe apsorpcione trake. Kad je u pitanju struktura liganda, važna je činjenica da dekstran pripada klasi veoma fleksibilnih polimera i da se u rastvoru ponaša kao spirala koja se širi [14]. Kako fazno stanje i struktura polisaharida u značajnoj meri određuju fizičko-hemijska svojstva i utiču na ishod hemijske reakcije, koja se odvija u heterogenoj sredini, veoma je bitno ustanoviti tip konformacije polisaharida. Dekstran poseduje višestruki potencijal za intramolekularne vodonične veze unutar kristala [15,16]. Predloženi model dekstrana, trakaste konformacije, sa uzastopnim jedinicama glukoze u skoro dvostrukom pužastom odnosu (jedinična ćelija sadrži dva antiparalelna lanca svake od dve jedinice glukoze) prikazan je na Slici 3.



Slika 2. UV Apsorpcioni spektri vodenog rastvora Cu(II) (1) i kompleksa Cu(II) sa HD sintetizovanim pri sledećim reakcionim uslovima: pH=7,5 na temp. ključanja (2); pH=8,0 na temp. ključanja (3); pH=10,0 na temp. ključanja (4); pH=12,0 na temp. ključanja (5); razgrađenog kompleksa sa $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ -jonima pri pH 13,0 (6) Figure 2. UV absorption spectra of the aqueous solutions Cu(II) (1) and complex Cu(II) with HD synthesized at pH: 7.5 and boiling temperature (2), 8.0 and boiling temperature (3), 10.0 and boiling temperature (4), 12.0 and boiling temperature (5) and complex $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ at pH 13.0 (6).

harida u značajnoj meri određuju fizičko-hemijska svojstva i utiču na ishod hemijske reakcije, koja se odvija u heterogenoj sredini, veoma je bitno ustanoviti tip konformacije polisaharida. Dekstran poseduje višestruki potencijal za intramolekularne vodonične veze unutar kristala [15,16]. Predloženi model dekstrana, trakaste konformacije, sa uzastopnim jedinicama glukoze u skoro dvostrukom pužastom odnosu (jedinična ćelija sadrži dva antiparalelna lanca svake od dve jedinice glukoze) prikazan je na Slici 3.



Slika 3. Jedinična ćelija dekstrana, sa dva antiparalelna lanca, po dve jedinice glukoze [16]

Figure 3. Dextran monomer unit with two antiparallel chains and two glucose units [16]

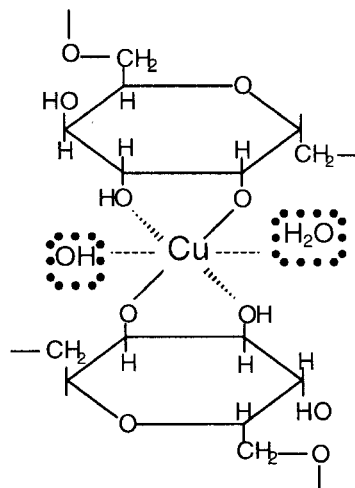
Jedinična ćelija molekulske strukture hidrata dekstrana sadrži 6 lanaca i 8 molekula vode (sa po 3 lanca istog smera i 4 molekula vode), čineći asimetričnu jedinicu [17]. Konformacija lanca je veoma slična kao i kod anhidrovane strukture, ali su rotacione pozicije lanaca oko ose heliksa znatno drugačije. Pakovanje lanaca je u formi ploče koje su odvojene pomoću molekula vode.

Reaktivnost dekstrana prvenstveno zavisi od reaktivnosti i orijentacije sekundarnih hidroksilnih grupa (OH-2, OH-3 i OH-4). Poznato je da je reaktivnost OH grupa znatno je veća u ekvatorijalnom (E) nego u aksijalnom (A) položaju [14]. S druge strane, reaktivnost OH-2 grupe ka alkilirajućim reagensima je viša nego kod OH-3 i OH-4. Za elementarni prsten amornog dekstrana, korišćenog u sintezi kompleksa sa bakrom, iz podataka FTIR spektroskopske analize [18], utvrđena je šema fragmenata CH grupa tipa EAAAA, što odgovara C1-konformaciji glukopiranoznog prstena. Kako su OH grupe na C₂, C₃ i C₄ atomima raspoređene ekvatorijalno, očekuje se kompleksiranje Cu(II)-jona upravo na ovim pozicijama, a najverovatnije započinje na C₂-poziciji deprotonovane glukopiranozne jedinice dekstrana.

Na osnovu spektrofotometrijske analize ispitivanih kompleksa, strukture liganda i koordinacione hemije Cu(II)-jona mogu se pretpostaviti različiti modeli strukture (katjonskog, neutralnog ili anjonskog tipa) kompleksa u zavisnosti od pH. Ako se ima u vidu da se promenom pH vrednosti (7–12) dobijaju kompleksi sa različitim sadržajem bakra, da jedinična ćelija dekstrana sadrži dva antiparalelna dekstranska lanca i da u kompleksu bakar može imati različitu koordinaciju ligandom, moguća su dva modela: sa kvadratno-planarnom ili tetragonalno deformisanom oktaedarskom konfiguracijom.

Ako se u razmatranju strukture kompleksa pođe od činjenice da je konformacija jedinične ćelije strukture hidrata dekstrana u formi ploče međusobno odvojene molekulima vode [17], Cu(II)-jon verovatno interaguje sa sekundarnim OH grupama na C₂ i C₃ atomima glukopiranozne jedinice dekstrana. Pri tom ostvaruje vezu sa dve glukopiranozne jedinice pri čemu zauzima kvadratno-planarnu konfiguraciju. U neutralnoj ili slaboalkalnoj sredini, koordiniranjem molekula konstitucione vode dekstrana ili medijuma zavisno od sternih faktora, Cu(II) postiže tetragonalno deformisanu konfiguraciju sa koordinacionim brojem 6. Predloženi model prikazan je na Slici 4. Sa manjim povećanjem pH vrednosti sredine dolazi do izmene molekula vode reaktivnijim OH jonima u prvoj koordinacionoj sferi bakra.

Do slične konstatacije došli su i drugi autori ispitujući strukturu kompleksa bakra sa celulozom [19] i bakra sa dekstranom [20] ESR metodom. Analiza ESR spektra je pokazala da je svaki Cu(II)-jon koordiniran sa dve glukopiranozne jedinice i da je za Cu(II)-jon karakteristična kvadratno-planarna ili tetragonalno deformisana oktaedarska konfiguracija. Takođe, sugerisano je da su OH grupe deprotonovane i da svaka glukopiranozna jedinica interaguje kao bidentantni ligand sa Cu(II)-jonom.

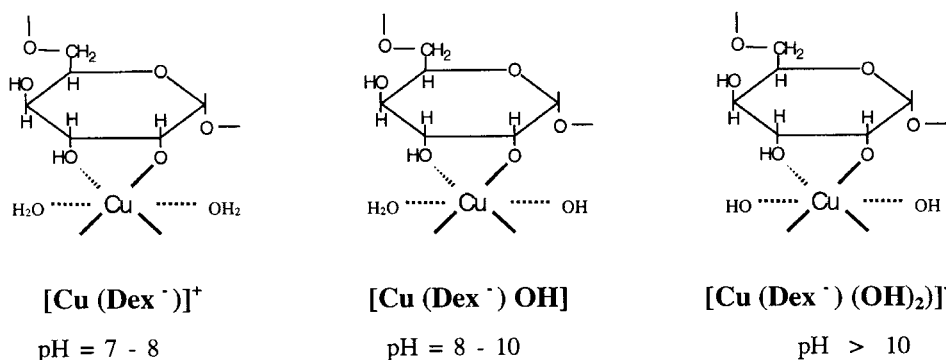


Slika 4. Model tetragonalno deformisane strukture kompleksa Cu(II) sa glukopiranoznim jedinicama dekstrana (u pravcu z-ose dolazi do izmene liganda na centralnom metalnom jonu u zavisnosti od pH rastvora (H₂O molekuli i OH⁻-joni alkalnog rastvora)
Figure 4. Structural model of a tetragonally distorted octahedral coordinated Cu(II)-ion with glucopyranose dextran units

Analogno tome, u literaturi [21] je opisana slična struktura kompleksa Cu(II) sa derivatima glukoze, gde je jon Cu(II) koordiniran preko 6 donor O-atoma liganda u tetragonalno deformisanoj oktaedarskoj konfiguraciji.

Nasuprot formiranju kompleksa u neutralnoj ili slaboalkalnoj sredini, pri povećanju pH (8–12) dolazi do preuređenja strukture kompleksa na šta ukazuju hipsohromno pomeranje VIS traka (Slika 1) i batohromno pomeranje UV traka (Slika 2). Naime, kao što je ranije navedeno, sinteza kompleksa započinje pri pH > 7, a u kompleksiranju učestvuju OH grupe na C₂ i C₃ poziciji glukopiranozne jedinice dekstrana, odnosno deprotonovani dekstranski monomer (Dex⁻). Povećanjem pH sinteze (8–12) raste udeo OH⁻-jona, dolazi do izmene sa molekulima vode u strukturi, stabilnost sintetizovanih kompleksa opada, a sadržaj Cu(II) u kompleksima se smanjuje zbog izdvajanja Cu(OH)₂. Ovo dovodi do nastajanja više tipova kompleksa različite stabilnosti (Tabela 1). Tip kompleksa u najvećoj meri zavisi od učešća OH⁻-jona u prvoj koordinacionoj sferi kompleksa. Analogno zapažanjima drugih autora [22,23], a prema našim eksperimentalno dobijenim UV-VIS spektroskopskim podacima [11], za odgovarajuće tipove kompleksa mogu se predložiti pojedinačni polazni modeli strukture (Slika 5). Tako je kompleks sa sadržajem Cu(II) od 19,85% (Tabela 1), dobijen pri pH 7,5 pokazao najveću stabilnost u odnosu na hidrolitičko dejstvo HCl i najmanju provodljivost (25 μS cm⁻¹) vodenog rastvora kompleksa nakon 6 meseci stajanja [24]. Struktura ovog kompleksa odgovara prvom (katjonskom) tipu (Slika 5, CuDex⁺), bez učešća OH⁻-jona u prvoj koordinacionoj sferi.

Predlog strukture je u saglasnosti sa konstatacijom Tolmačeva [25], koji ukazuje na mogućnost stepenastog kompleksiranja, tj. stepenasto formiranje koordinacionih



Slika 5. Modeli tri različita tipa kompleksa koje formiraju joni Cu(II) sa monomernom deprotonizovanom dekstranskom jedinicom, pri različitim pH vrednostima sinteze

Figure 5. Various structural models of Cu(II)-ions with deprotonated dextran units at different pH

(Cu–OH) veza. Takođe, i Norkus [10] je DC-polarografskom metodom ukazao na to da Cu(II)-joni formiraju tri različita tipa kompleksa sa deprotonovanom monomernom dekstranskom jedinicom [Dex⁻]:

- [CuDex]⁺, pri pH 7–8
- [CuDex(OH)] pri pH 8–10
- [CuDex(OH)₂]⁻ pri pH > 10

pri pH > 12 kompleks se degradira do Cu(OH)₄²⁻-jona.

ZAKLJUČAK

Po originalnom postupku sintetizovani su i okarakterisani stabilni vodorastvorni kompleksi Cu(II) sa hidrogenovanim dekstranom kao ligandom. Variranjem pH sinteze (7–12) i temperature reakcionog sistema podešavan je sadržaj vezanog bakra u kompleksu (7–20%, AAS-metodom). U zavisnosti od pH vrednosti, sintetizovani kompleksi se razlikuju međusobno po stabilnosti, rastvorljivosti i boji. Kompleksi su uspešno okarakterisani metodom UV-VIS spektrofotometrije. Korelacijom UV-VIS spektara, moguće koordinacije Cu(II)-jona donor atomima liganda, strukture dekstranskog lanca i pH sinteze, predloženi su modeli koordinacije centralnog metalnog jona Cu(II) u kompleksu. Činjenica da vodeni rastvor Cu(II)-jona apsorbuje na 218 i 812 nm, a kompleksi sa različitim sadržajem Cu(II) u zavisnosti od pH u oblasti 230–260 nm i 650–700 nm, ukazuje na mogućnost stepenastog kompleksiranja. Apsorpcioni maksimum na 634 nm ukazuje na kompleks koji se razgrađuje. U funkciji pH sredine, tj. učešća OH grupa u prvoj koordinacionoj sferi, moguća su tri različita tipa kompleksa, čije se preuređenje odvija pri pH > 8. Kriterijum praćenja položaja apsorpcionog maksimuma na UV-VIS spektrima može poslužiti za potvrdu uspešnog ishoda sinteze kompleksa.

ZAHVALNOST

Rad je realizovan u okviru projekta MHT.02.11.0029B., koji finansira Ministarstvo za nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] V.N. Tolmachev, Z.A. Lugovaya, Vysokomolek. Soed., Serie B, **18** (1976) 548–549.
- [2] S.A. Soares, J.F. Rodrigues, A.F. Alario, J. Polym. Sci., Part B, Polymer Physics **31** (1993) 1611–1616.
- [3] Expert group on vitamins and minerals, Draft review of copper, EVM/99/19. Expert group on vitamins and minerals secretariat, May 2002.
- [4] O. Foussard-Blanpin, M.A. Cayron, Les Actualites Pharmaceutiques **253** (1988) 67–69.
- [5] Copper Development Association UK, www.cda.org.uk/homepage.htm
- [6] V.K. Homjakov, Uspehi Himii **44** (7) (1975) 1280–1307.
- [7] R. Drago, Physical methods in chemistry, Mir, Moskva, 1981, 57–64.
- [8] A. Lever, Inorganic electronic spectroscopy, Mir, Moskva, 1987, 94–112.
- [9] Lj. Ilić, Ž. Mitić, G. Nikolić, M. Cakić, XVII Ulsual Kimia Kongres, Istanbul, Book of works, AN-549 (2003) 190.
- [10] E. Norkus, J. Vaičiuniene, T. Vuorinen, M. Heikkilä, Carbohydr. Polym. **50** (2002) 159–164.
- [11] Ž. Mitić, Lj. Ilić, G. Nikolić, M. Cakić, R. Nikolić, V Simpozijum–Savremene tehnologije i privredni razvoj– Leskovac, Zbornik radova, OHT i PI-7 (2003) 46.
- [12] V.N. Tolmachev, A.Z. Lugovaya, T.M. Martirosyan, V.U. Zaboronok, A.I. Valikhovich, Vysokomolek. Soed., Serie B, **17** (1975) 756–758.
- [13] R. Nikolić, Struktura i spektri kompleksa prelaznih metala, Tibet, Niš 1999, 111–151.
- [14] A.N. de Belder, Dextran, Pharmacia AB, Uppsala, Sweden, 1985, 12–48.
- [15] V.P. Kiselev, I.J. Carevskaja, A.D. Virnik, Z.A. Rogovin, Vysokomolek. Soed. **A18**(1) (1976) 234–239.
- [16] H. Chanzy, G. Excoffier, C. Guyizard, Carbohydr. Polym. **1** (1981) 67–77.
- [17] C. Guyizard, H. Chanzy, A. Sarko, J. Mol. Biol. **183**(3) (1985) 397–408.
- [18] M. Cakić, G. Nikolić, Lj. Ilić, Bull. Chem. Technol. Macedonia **21**(2) (2002) 135–146.
- [19] S.I. Ajiboye, D.R. Brown, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **86**(1) (1990) 65–68.
- [20] G.M. Nikolić, Lj. Ilić, M. Cakić, G.S. Nikolić, R. Nikolić, Ž. Mitić, 7th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade 2004, Conference Proceedings, Vol. II (2004), 775–777.

- [21] B. Gyurscik, L. Nagy, *Coord. Chem. Reviews* **203** (2000) 81–149.
- [22] E. Norkus, A. Vaskelis, R. Vaitkus, J. Reklaitis, *J. Inorg. Biochem.* **60** (1995) 299–302.
- [23] E. Norkus, J. Vaičiunienė, T. Vuorinen, E. Gaidamauskas, J. Reklaitis, A. Jaskelainen, D. Crans, *Carbohydr. Res.* **339** (2004) 599–605.
- [24] Ž. Mitić, R. Nikolić, M. Cakić, G. Nikolić, Lj. Ilić, XLII Save-tovanje Srpskog hemijskog društva, Novi Sad, Zbornik izvoda radova, AH-19, 29, 2004.
- [25] V.N. Tolmachev, A.Z. Lugovaya, I.K. Ischenko, A.I. Valikh-novich, V.U. Zaboronok, *Vysokomolek. Soed., Serie A* **17** (1975) 419–422.

SUMMARY

CORRELATION BETWEEN UV-VIS SPECTRA AND THE STRUCTURE OF Cu(II) COMPLEXES WITH HYDROGENATED DEXTRAN IN ALKALINE SOLUTIONS

(Scientific paper)

Goran S. Nikolić¹, Milorad D. Cakić¹, Žarko J. Mitić², Ružica S. Nikolić³, Ljubomir A. Ilić⁴

¹Faculty of Technology, Leskovac, Serbia and Montenegro

²Faculty of Medicine, Niš, Serbia and Montenegro

³Faculty of Sciences and Mathematics, Niš, Serbia and Montenegro

⁴Pharmaceutical and Chemical Industry "Zdravlje-Actavis", Leskovac, Serbia and Montenegro

UV-VIS spectrophotometric investigations of Cu(II) complexes with hydroge-nated dextran showed that the complexation of Cu(II)-ions began at pH > 7. The formation of Cu(II) complexes with dextran monomer units was observed at pH 7–12. With further increase in solution pH > 12, the Cu(II)-dextran complex decomposed to Cu(OH)₄²⁻-ions and dextran. With increasing solution pH the absorption maximum of complex solutions increased and shifted to shorter wavelength (hypsochromic shift) compared with uncomplexed Cu(II). The UV spectra displayed bathochromic shifts. The changes of UV-VIS spectra with increasing in solution pH confirmed the formation of different kinds of complex species. The correlation between the results of UV-VIS spectrop-hotometry and the central metal ion-ligand coordination predicted that the copper binding within the complex depended on the pH and participation H₂O molecules. Dextran complexes with Cu(II) were formed by the displace-ment of water molecules from the coordination sphere of copper by OH groups. The analysis indicated that the Cu(II) centre was coordinated to two glucopyranose units of dextran. The spectrophotometric parameters of the in-vestigated complexes were characteristic of a Cu(II)-ion in a square-planar or tetragonally distorted octahedral coordination.

Key words: Copper • Dextran • Complexes • UV-VIS Spectrophoto-metry •

Ključne reči: Bakar • Dekstran • Kompleksi • UV-VIS spektrofoto-metrija •