

ŽARKO J. MITIĆ¹
GORAN S. NIKOLIĆ²
MILORAD D. ČAKIĆ³
RUŽICA S. NIKOLIĆ³
LJUBOMIR A. ILIĆ⁴

¹ Medicinski fakultet, Odsek za Farmaciju, Niš, Srbija

² Tehnološki fakultet, Leskovac, Srbija

³ Priridno-matematički fakultet, Niš, Srbija

⁴ Farmaceutsko-hemijska industrija "Zdravlje Actavis Co.", Leskovac, Srbija

STRUČNI RAD

546.732.001.5+547.917:543.4/5

ISPITIVANJE Co(II)-DEKSTRAN KOMPLEKSA

Kompleksna jedinjenja Co(II)-jona sintetisana su iz alkalnih rastvora redukovanog dekstrana (RD) korišćenjem $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ i izolovana u čvrstom stanju. Metodom UV-VIS spektrofotometrije analiziran je način vezivanja Co(II)-jona sa redukovanim dekstranom. Karakteristična batohromna pomeranja UV-VIS apsorpcionih maksimuma kompleksa u funkciji pH (7-13,5) posledica su interakcije elektronskih oblaka Co(II)-jona i O donor atoma liganda RD. Rezultati spektrofotometrijske analize ukazuju na mogućnost formiranja koordinacionih veza čije preuređenje započinje pri pH > 7,5. Spektrofotometrijski parametri ispitivanih kompleksa karakteristični su za Co(II)-jon u oktaedarskoj ili deformisanoj oktaedarskoj koordinaciji O donor atomina liganada. Vodeni rastvor kompleksa sa maksimalnim sadržajem Co(II)-jona od 12,8 %, sintetisan pri pH 13, pokazao je najmanju provodljivost.

Interakcija polisaharida sa jonima prelaznih metala je oblast bioneorganske hemije u stalnom razvoju, zahvaljujući prisustvu takvih interakcija u biološkim sistemima i mnogostрукim primenama koje one nude u oblastima važnim za poljoprivredu, veterinarsku i farmaceutsku industriju [1]. Potvrđeno je da dolazi do nastajanja kompleksnih jedinjenja između jona prelaznih metala i polisaharida [2].

Kobalt(II)-jon je deo vitamina B-12 (cijano- i hidroksikobalamina) i eritropoetina. Njegov deficit može da dovede do hipotiroidizma. Kobalt se nalazi u namirnicama u dovoljnim količinama, tako da se njegov nedostatak može pojaviti samo kod osoba na totalnoj parenteralnoj ishrani.

Dekstran, homopolisaharid koji se može dobiti mikrobiološkom sintezom, predstavlja molekularni lanac anhidro-D-glukopiranoznih jedinica, povezanih uglavnom α -(1→6) O-glikozidnim vezama. U makromolekulima dekstrana, osim α -(1→6) veza, prisutan je različit sadržaj α -(1→2), α -(1→3) ili α -(1→4) O-glikozidnih veza; stepen grananja je oko 5% (slika 1a).

Dekstran pripada klasi veoma fleksibilnih polimera i u rastvoru se ponaša kao spirala koja se širi [3]. 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 intramolekulske vodonične veze unutar kristala [4,5]. Predloženi model dekstrana trakaste konformacije sa uzastopnim jedinicama glukoze u skoro dvostrukom pužastom odnosu (jedinčna ćelija

sadrži dva antiparalelna lanca svake od dve jedinice glukopiranoze) prikazan je na slici 1b.

Jedinčna 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 [6]. 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 veća u ekvatorijalnom (*e*) nego u aksijalnom (*a*) položaju [3]. S druge strane, reaktivnost OH-2 grupe ka reagensima koji mogu da je alkiluju je viša nego kod OH-3 i OH-4. Za elementarni prsten amorfno dekstrana korišćenog u sintezi kompleksa sa kobaltom, iz podataka FTIR spektroskopske analize [7,8], utvrđena je šema fragmenata C-H grupa tipa (*eaaaa*), što odgovara C₁-konformaciji glukopiranoznog prstena. Kako su OH grupe na C-2, C-3 i C-4 atomima raspoređene ekvatorijalno, očekuje se kompleksiranje Co(II)-jona upravo na ovim pozicijama, a najverovatnije započinje na C-2 poziciji deprotonovane glukopiranozne jedinice dekstrana. Reaktivnost OH grupa glukopiranozne jedinice dekstrana, određena ¹³C-NMR spektroskopijom, kod sulfonovanja sa ClSO₃H/py je C-3 > C-2 > C-4 [9].

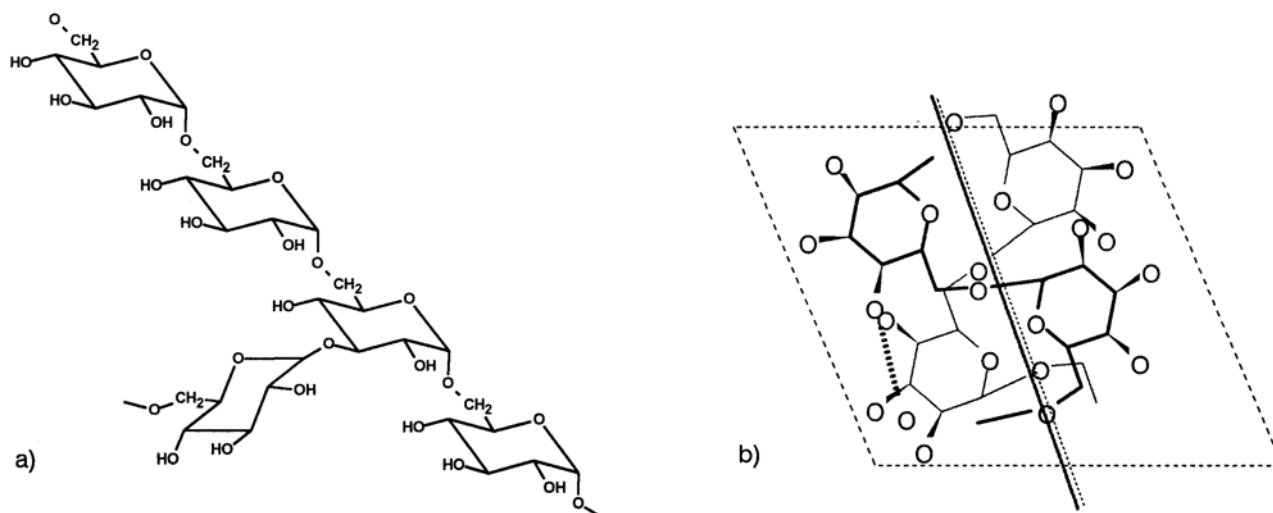
Polisaharid dekstran ima izvanrednu sposobnost formiranja u vodi rastvornih kompleksa sa različitim biometalima [10] (Fe, Cu, Co, Zn, Ca, Mg), kao i drugim elementima [11] (Tb, Al, Cd, Pb, Ni, Mn). Stabilnost, rastvorljivost, resorpcija i netoksičnost kompleksa važni su faktori koji moraju biti zadovoljeni sa stanovišta primene Co(II) kompleksa sa polisaharidima u veterini i medicini [12]. Navedena svojstva zavise od strukture i tipa samog kompleksa, tj. od načina vezivanja Co(II)-jona i dekstrana, kao i sadržaja

Adresa autora: G. Nikolić, Tehnološki fakultet, Bulevar Oslobođenja 124, 16000 Leskovac, Srbija

E-mail: goranchem_yu@yahoo.com

Rad primljen: april 07, 2007

Rad prihvaćen: maj 09, 2007



Slika 1. Struktura polisaharida dekstrana sa α -(1→6) O-glikozidnim vezama u osnovnom lancu; grananje bočnog lanca sa α -(1→3) O-glikozidnom vezom (a), jedinična ćelija dekstrana, sa dva antiparalelna lanca, po dve jedinice glukoze (b)

Figure 1. Structure of polysaccharide dextran with α -(1→6) O-glycosidic linkage in main chain; ramification of lateral chain with α -(1→3) O-glycosidic linkage (a), dextran monomer unit with two antiparallel chains and two glucose units (b)

Co(II)-jona u kompleksu. Prilikom formiranja kompleksa uključene su OH grupe na C-2 i C-3 atomima dekstran-monomerne jedinice (glukopiranoze) [13]. Pronađeno je da stepen vezivanja metala u kompleksu prvenstveno zavisi od pH rastvora, kao i učesća OH grupa liganda u koordinacionoj sferi centralnog metalnog jona.

Za karakterizaciju kompleksnih jedinjenja, primenjuju se različite spektroskopske tehnike [14]. Iz UV-VIS spektara mogu se dobiti relativno pouzdane informacije o rasporedu liganada u kompleksima prelaznih metala. Co(II)-jon gradi brojna kompleksna jedinjenja sa različitom geometrijskom strukturom (teraedarskom (T_d), kvadratno-planarnom (D_{4h}), oktaedarskom (O_h)). Od svih jona prelaznih metala I serije, Co(II)-jon gradi najveći broj tetraedarskih kompleksa, što je verovatno posledica samo neznatne razlike koja postoji u energiji stabilizacije u ligan-dnim poljima T_d i O_h simetrije za jon elektronske konfiguracije $3d^7$ [15].

O kompleksima Co(II)-jona sa derivatima dekstrana u literaturi postoji relativno malo podataka. Takođe, nema dovoljno podataka o strukturi i geometriji ovih kompleksa. Nastavljajući interes na polju primene ove grupe kompleksa, u radu je ispitivana interakcija Co(II)-jona sa redukovanim dekstranom (RD) srednje molarne mase $M_w = 5.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ i optimiziran način sinteze stabilnog kompleksa Co(II)-jona sa RD, fizičko-hemijska karakterizacija posebno primenom metode UV-VIS spektrofotometrije.

EKSPERIMENTALNI DEO

U eksperimentalnim ispitivanjima, iz razloga eliminisanja sporednih faktora (nečistoće, primese i dr.) na tok i ishod sinteze kompleksa, korišćeni su

uzorci dekstrana dobijeni strogim postupcima prečišćavanja (taloženje, frakcionisanje, dijaliza, jonizmenjivačka hromatografija): Niskomolarni dekstran (NMD). $M_w = 5.000, \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Farmaceutsko-hemijska industrija "Zdravlje Actavis Co.", Leskovac, Srbija) i $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a. (Merck, Darmstad, Germany).

Priprema reagenasa

Redukcija dekstrana vršena je pomoću NaBH_4 . Količina NaBH_4 (Q) potrebna za redukciju zavisi od sadržaja redukujućih grupa (RG %) i ukupne mase polisaharida (m) koju treba redukovati. Sadržaj redukujućih grupa određivan je Somogyi metodom [16]. U radu je korišćena empirijska formula (1) za izračunavanje potrebne količine NaBH_4 (sa 95% aktivnosti):

$$Q = 0,95 \cdot 10^{-3} \cdot \text{RG} \cdot m \quad (1)$$

Redukcija je vršena na vodenom kupatilu (40°C), uz intenzivno mešanje rastvora, dodavanjem NaBH_4 tokom 2 h u malim porcijama. Kraj reakcije redukcije proveravan je kvalitativnom probom na redukcione šećere pikrinskom kiselinom. Temperatura vodenog kupatila povećana je na 70°C i reakciona smeša intenzivno mešana još 30 minuta, da bi H_2 bio uklonjen iz rastvora. Reakciona smeša neutralisana je rastvorom HCl koncentracije 1 mol dm^{-3} . Uklanjanje glavne količine prisutnih borata vršeno je precipitacijom etanolom do koncentracije alkohola u smeši od 75% vol. Redukovani ligand je taložen 96% rastvorom etanola. Dobijeni talog rastvaran je u redestilovanoj vodi (vodi R) i uparavan u vakuumu do određene zapremine.

Sinteza kompleksa: Rastvor 100 g liganada (RD) u 700 cm^3 vode R zaalkališe se rastvorom NaOH kon-

centracije $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$. Uz intenzivno mešanje, postepenim ukapavanjem, u alkalni rastvor redukovano dekstrana dodaje se $126 \text{ mmol CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Sinteza kompleksa je vršena na temperaturi ključanja, pri željenoj pH vrednosti u intervalu 7,0–13,5 dodavanjem 10% rastvora NaOH. Završetak sinteze identifikuje se promenom boje rastvora. Reakciona smeša je nakon hlađenja neutralisana rastvorom HCl koncentracije 1 mol dm^{-3} . Rastvori kompleksa (ružičaste do tamno braon boje) filtrirani su, kompleksi taloženi 96% rastvorom etanola, rastvarani u vodi *R* i dijalizovani radi uklanjanja nepoželjnih jona Cl^- , Na^+ i nezvanih Co(II)–jona. Iz dijalizovanih rastvora kompleks je ponovo taložen 96% rastvorom etanola, a talog sušen u vakuum sušnici 2 h na 105°C .

Instrumentacija

UV–VIS spektrofotometrija: UV–VIS spektri sintetisanih kompleksa Co(II)–jona sa RD snimani su na spektrofotometru VARIAN Cary–100 Conc. UV–VIS, u intervalu 190–900 nm, u termostatisanim kvarcnim kivetama ($1 \times 1 \text{ cm}$), pri temperaturi 25°C , sa vodom *R* kao referentnim uzorkom.

Atomska apsorpciona spektrometrija (AAS): Sadržaj Co(II)–jona u kompleksu određivan je na atomskom apsorpcionom spektrometru AAS PHILIPS PYE UNICAM SP 9 (Co–lampa $\lambda = 240,7 \text{ nm}$, širina preseza $0,2 \text{ nm}$, plamen: acetilen/vazduh).

Provodljivost razblaženih vodenih rastvora sintetisanih kompleksa ($250 \text{ mg kompleksa u } 25 \text{ cm}^3 \text{ vode } R$) merena je na konduktometru HANNA HI 8020. Konduktometar je kalibrisan standardnim rastvorom HI 7031 ($1413 \mu\text{S cm}^{-1}$) na temperaturi od 25°C , sa temperaturnim koeficijentom $\beta = 2 \text{ \%}^\circ\text{C}$. Provodljivost rastvora merena je tri puta, uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici pri temperaturi od 25°C .

REZULTATI I DISKUSIJA

Podaci o uslovima sinteze kao i nekim fizičko-hemijskim osobinama sintetisanih kompleksa prikazani su u tabeli 1. Boja kompleksa se menja od bledo

ružičaste do tamno braon u intervalu pH od 7,5 do 13,5. Promena boje rastvora u toku sinteze, stoga, može poslužiti kao pokazatelj uspešnosti ishoda sinteze kompleksa. To potvrđuje braon boja rastvora najstabilnijeg kompleksa Co(II)–jona sa RD sa najvećim sadržajem Co(II)–jona (postupak 6, tabela 1), u poređenju sa alkalnim rastvorom tamno zeleno boje nekompleksiranog Co(II)–jona za pH 14,0 kada počinje razgradnja sintetisanih kompleksa i u rastvoru dominira $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{2-}$ –jon [17].

Rastvorljivost sintetisanih kompleksa Co(II)–jona sa RD u vodi je različita. Najrastvorljiviji u hladnoj vodi *R* je kompleks dobijen pri pH 13,5 (postupak 6, tabela 1). Rastvor je postojan i stabilan i posle dužeg vremenskog perioda (6 meseci). Rastvor kompleksa, dobijen po postupku 2 (tabela 1), pokazuje opalescenciju i stajanjem posle dužeg vremenskog perioda raslojava se i taloži.

Ispitivanjem uticaja primenjenih reakcionih parametara na sadržaj Co(II)–jona u kompleksima utvrđeno je da temperatura sinteze ima znatan uticaj. Ukoliko se posle dodavanja Co(II)–soli, rastvor zagreva do temperature ključanja u trajanju od 7 min (postupak 2, tabela 1), sadržaj vezanog Co(II)–jona u kompleksu se povećava skoro četiri puta (3,61%) u odnosu na postupak sinteze pri sobnoj temperaturi kada nije došlo do vezivanja Co(II)–jona. Ukoliko se vreme sinteze poveća na 15 min pri istom pH, procenat vezanog kobalta se neznatno menja i iznosi (3,96%) (postupak 1, tabela 1).

Kada se kao ligand za sintezu koristi alkalni rastvor RD, pH sredine koji se menja posle dodavanja Co(II)–soli ima znatni uticaj na količinu vezanog Co(II)–jona u kompleksu [1]. Sinteze koje su rađene pri istim temperaturama, a različitim pH i vremenu sinteze (postupak 3–6, tabela 1), pokazuju najveći sadržaj Co(II)–jona pri pH 13,5 (tabela 1).

Električna provodljivost vodenih rastvora sintetisanih kompleksa opada sa povećanjem pH sinteze od 7,5 do 13,5, što je prikazano na slici 2.

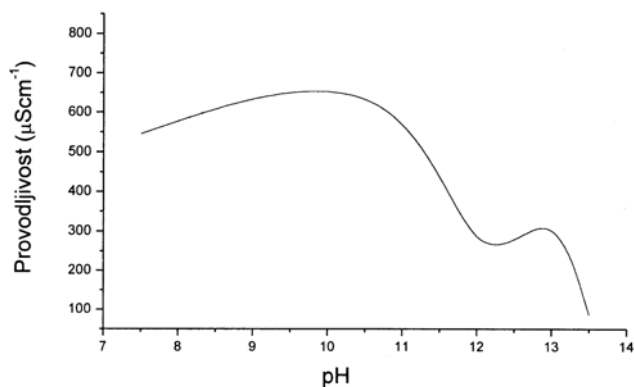
Smanjenje provodljivosti vodenih rastvora sintetisanih preparata sa povećanjem pH sinteze, može ukazati na smanjeni sadržaj forme slabo vezanog

Tabela 1. Reakcioni uslovi sinteze i fizičko–hemijska svojstva sintetisanih kompleksa Co(II)–jona sa RD

Table 1. Characteristic physicochemical properties of synthesized Co(II) ion complexes with RD

Postupak	pH	<i>T</i> , vreme	Boja	Sadržaj Co (%)	Rastvorljivost u hladnoj vodi	Stabilnost (posle 6 meseci)
1	7,5	Ključanje, 15 min	Oker žuta	3,96	dobra*	bistar rastvor, pokazuje opalescenciju
2	7,5	Ključanje, 7 min	Bledo ružičast	3,61	slaborast	raslojavanje rastvora, pokazuje opalescenciju
3	11,0	Ključanje, 15 min	Bledo oker žuta	3,90	dobra *	bistar rastvor, pokazuje opalescenciju
4	12,0	Ključanje, 7 min	Svetlo oker	10,07	dobra *	talog
5	13,0	Ključanje, 15 min	Svetlo ružičast	1,89	dobra *	bistar rastvor, pokazuje opalescenciju
6	13,5	Ključanje, 7 min	Tamno braon	12,89	vrlo dobra	stabilan bistar rastvor

* dobra rastvorljivost: $600 \text{ mg kompleksa u } 20 \text{ cm}^3 \text{ vode}$ na sobnoj temperaturi



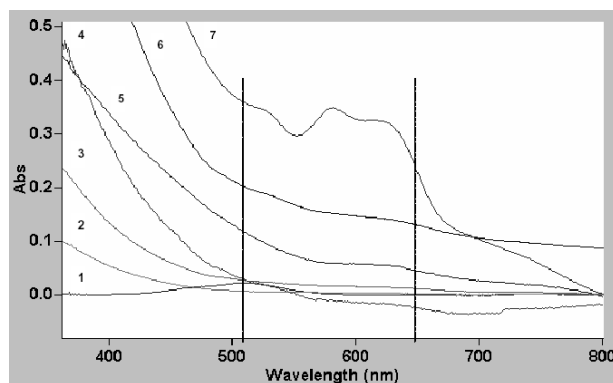
Slika 2. Provođljivost vodenog rastvora kompleksa Co(II)-jona sa RD u funkciji pH vrednosti sinteze

Figure 2. Conductivity of water solution Co(II) ion complexes synthesized with RD in pH synthesis solution function

Co(II)-jona u kompleksu. Vodeni rastvor dobijenih preparata je prethodno bio podvrgnut dijalizi, tako da su uklonjeni slobodni joni iz rastvora (Co^{2+} , Na^+ , Cl^-). Kod preparata koji je sintetisan u slabo alkalnoj sredini (pH 7,5) izmerena je vrednost električne provodljivosti od $545 \mu\text{S cm}^{-1}$, verovatno kao posledica prisustva slabije vezanog Co(II)-jona u kompleksu. Za kompleks koji su sintetisan na pH 11, vrednost električne provodljivosti naglo raste na $768 \mu\text{S cm}^{-1}$. U intervalu pH 11–13 vrednost električne provodljivosti naglo opada u intervalu od 768 do $406 \mu\text{S cm}^{-1}$. Za vodeni rastvor kompleksa, sintetisanog u jako alkalnoj sredini (pH 13,5), izmerena je najmanja vrednost električne provodljivosti od $86 \mu\text{S cm}^{-1}$, što verovatno ukazuje na najmanji sadržaj forme slabo vezanog Co(II)-jona u kompleksu sa RD. S obzirom da sa povećanjem pH sinteze kompleksa, raste sadržaj Co(II)-jona u kompleksu (prema AAS), smanjenje provodljivosti vodenih rastvora može ukazati na jaču koordinaciju Co(II)-ligand sa povećanjem pH. Vrednosti električne provodljivosti koje su izmerene za vodene rastvore sintetisanih kompleksa Co(II)-jona sa RD, znatno su niže u odnosu na izmerenu vrednost provodljivosti vodenog rastvora CoCl_2 ($2,50 \text{ mS cm}^{-1}$) iste koncentracije.

Vrednost pH rastvora u toku sinteze ima uticaj i na način vezivanja Co(II)-jona 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, pokazuju različito ponašanje kad je u pitanju talasna dužina na kojoj imaju maksimalnu apsorbciju u VIS spektrima. Tako se interval talasnih dužina u vidljivoj oblasti apsorpcionih spektara kod sintetisanih kompleksa kreće od 583 do 624 nm (slika 3).

Promene u apsorpcionim spektrima ukazuju na kompleksiranje Co(II)-jona sa dekstranom. Slabije apsorpcione VIS trake u odnosu na UV mogu se pripisati prelazima $d \rightarrow d$ tipa u centralnom metalnom



Slika 3. VIS Apsorpcioni spektri vodenog rastvora Co(II)-jona (1) i kompleksa Co(II) sa RD sintetisanim pri sledećim reakcionim uslovima: pH 7,5 na temp. ključanja (2); pH 11,0 na temp. ključanja (3); pH 12,0 na temp. ključanja (4); pH 13,0 na temp. ključanja (5); pH 13,5 na temp. ključanja (6); razgradenog kompleksa sa $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{2-}$ -jonima pri pH 14,0 (7)

Figure 3. Light absorption spectra of aqueous solutions Co(II) ion (1) and complex Co(II) with RD synthesized at pH: 7.5 and temperature of boiling (2), 11.0 and temperature of boiling (3), 12.0 and temperature of boiling (4), 13.0 temp. of boiling (5), 13.5 and temp of boiling (6) and complex $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{2-}$ at pH 14.0 (7)

jonu. Sa povećanjem pH vrednosti karakteristično je batohromno pomeranje traka u VIS spektrima kompleksa, uslovljeno najverovatnije ukidanjem degeneracije i smanjenjem energije cepanja d -podnivoa Co(II)-jona u okruženju donor atoma kiseonika ligandna. Ovo je posledica interakcija između elektronskih oblaka Co(II)-jona i O atoma RD 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 oko 500 nm registruju se apsorpcioni spektri niskospinskih kompleksa Co(II)-jona konfiguracije $t_{2g}^5 e_g^2$ sa koordinacionim brojem 6. Apsorpcioni maksimumi se zbog sinergističkog efekta pomeraju ka crvenoj oblasti VIS spektra [9]. Jačanje veze metal-ligand (Co-O) smanjuje energiju cepanja d -podnivoa, apsorpcioni maksimumi se pomeraju prema većim talasnim dužinama (krive 2–6, slika 3).

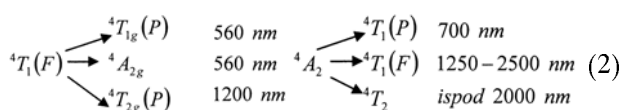
Porast i pojava većeg broja apsorpcionih maksimuma (510, 581 i 628 nm, kriva 7, slika 3) pri pH većim od 13,5 povezano je sa razgradnjom kompleksa do $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{2-}$ -jona. Imajući u vidu da vodeni rastvor Co(II)-jona ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -jon) apsorbuje na 512 nm (kriva 1, slika 3), a da rastvori sintetisanih kompleksa apsorbuju u oblasti λ od 583 do 624 nm (krive 2–6, slika 3), ovi spektroskopski podaci mogu poslužiti kao dobar kriterijum za potvrdu uspešnog ishoda sinteze kompleksa.

U oktaedarskom okruženju ligandima, Co(II)-jon gradi kompleksna jedinjenja sa koordinacionim brojem 6 koja mogu imati jednu od dve moguće kon-

figuracije jona d^7 i to: $t_{2g}^5 e_g^2$ u slabom ligandnom polju ili $t_{2g}^6 e_g^1$ sa ligandima jakog polja [18].

Pri dovoljno visokim vrednostima jačine ligandnog polja osnovno stanje ovog jona postaje 2E a nastalo je iz terma 2G slobodnog jona. To se dešava u slučajevima kada ligandi formiraju polje jače od 15.000 cm^{-1} , tako da u tim slučajevima nastaju niskospinski O_h kompleksi ovog jona. Odgovarajuća elektronska konfiguracija jona metala u takvim kompleksima $t_{2g}^6 e_g^1$ trpi jaku tetragonalnu deformaciju, tako da O_h kompleksi Co(II)-jona sa strukturom pravilnog oktaedra nastaju izuzetno teško [14,15].

U slučaju O_h i T_d kompleksa Co(II)-jona osnovna stanja jona d^7 su kvartetna i postoje tri po spinu dozvoljena prelaza d-elektrona (2):



Rastvori oba kompleksa (O_h i T_d) apsorbuju u VIS oblasti spektra i prema tome biće obojeni. Prema vrednostima molarnih koeficijenata apsorpcije oktaedarski kompleks je slabije obojen i to ružičastom bojom, a T_d kompleks ima intenzivnu plavu boju. Boja oktaedarskog kompleksa potiče od prelaza ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$. Prelaz u stanje ${}^4A_{2g}$, trebao bi da se ostvari za mnogo niže vrednosti energija u odnosu na prelaz ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$. Prelaz u stanje ${}^4A_{2g}$ u osnovi bi bio dvoelektronski, a takvi prelazi daju spektre slabijeg inteziteta, zbog blizine prelaza prelaz se u VIS spektru ne registruje. T_d kompleksi kobalta elektronske konfiguracije d^7 biće visokospinski nezvisno od jačine polja liganada i intezivnije obojeni od onih sa jonom d^7 u oktaedarskoj koordinaciji [19].

Karakteristična obojenost jedinjenja prelaznih metala potiče od prelaza d-elektrona, u ispitivanom kompleksu prisutan je Co(II)-jon sa elektronskom konfiguracijom Co^{2+} : $[Ar] 3d^7$. Apsorpciona traka u VIS oblasti javlja kao posledica $d \rightarrow d$ prelaza, za koje je dovoljna energija vidljive svetlosti. Po kvantnomehaničkim pravilima izbora $d \rightarrow d$ prelaz je zabranjen, činjenice pokazuju da on stvarno postoji. Do delimičnog odstupanja od zabrane dolazi kombinovanjem talasnih funkcija d- i p-orbitala, u slučajevima kada molekul kao celina nema centar simetrije, ali se njihova simetrija narušava uvođenjem talasnih funkcija koje se odnose na vibracije liganada. Ako pretpostavimo da verovatno dolazi do interakcije d-orbitala Co(II)-jona sa p-orbitalama liganada, onda je $d \rightarrow d$ prelaz ustvari $p \rightarrow d$ prelaz, koji je dozvoljen po kvantnomehaničkim pravilima izbora. Prema literaturnim podacima [15], što je veće mešanje odgovarajućih d- i p-atomskih orbitala ($p\pi-d\pi$ interakcija), to je i intezitet odgovarajuće apsorpcione trake veći. Elektronski prelazi koji su zabranjeni selekcionim

pravilima, često se ipak javljaju u spektru, zbog toga što su simetrijska svojstva koja ih striktno zabranjuju narušena molekulskim vibracijama, i/ili supstitucijom.

Iz VIS spektara kompleksa Co(II)-jona sa RD koji su sintetisani pod različitim reakcionim uslovima, u intervalu talasnih brojeva apsorpcionih maksimuma od 16.026 do 17.153 cm^{-1} , izračunate su energije cepanja kristalnim poljem (Δ) liganada (3):

$$\Delta = \bar{\nu} \cdot 1,2938 \cdot 10^{-4}, \Delta = 2,07 - 2,22eV \quad (3)$$

Izračunate vrednosti energija cepanja od 2,07 do 2,22 eV, prema literaturnim podacima [14,15] nalaze se u oblasti energija koje su karakteristične za cepanje oktaedarskim ili deformisanim oktaedarskim poljem (Δ_o). Ovo može ukazati da se u strukturi ispitivanog kompleksa, Co(II)-joni najverovatnije nalaze u deformisanom oktaedarskom okruženju atomima kiseonika, koji mogu poticati od liganada ili rastvarača [20,21].

Na osnovu spektrofotometrijske analize ispitivanih kompleksa, strukture liganada i koordinacione hemije Co(II)-jona mogu se pretpostaviti različiti modeli strukture kompleksa u zavisnosti od pH. Ako se ima u vidu da se promenom pH vrednosti (7-13,5) dobijaju kompleksi sa različitim sadržajem kobalta, da jedinična ćelija dekstrana sadrži dva antiparalelna dekstranska lanca i da u kompleksu kobalt može imati različitu koordinaciju liganom, moguća su dva modela: sa oktaedarskom (O_h) ili tetragonalnom (T_d ili D_{4h}) konfiguracijom. Ako se razmatra struktura kompleksa, Co(II)-jon verovatno interaguje sa sekundarnim OH grupama na C-2 i C-3 atomima glukopiranozne jedinice dekstrana. Pri tom Co(II)-jon ostvaruje vezu sa dve ili tri glukopiranozne jedinice pri čemu zauzima O_h ili deformisanu O_h koordinaciju (prema rezultatima UV-VIS).

U literaturi [22] je opisana struktura kompleksa Co(II)-jona sa D-manitolom u jako alkalnoj sredini, gde je Co(II)-jon koordiniran sa preko 6 donorskih O-atoma tridentatnog liganada u O_h koordinaciji. Yano i saradnici [23] opisali su hiralnu inverziju Co(II)-jona sa koordinacionim brojem 7 u N-glikozidnim kompleksima $[Co(Rham)_3Tren]^{2-}$.

ZAKLJUČAK

Sintetisani su i okarakterisani stabilni u vodi rastvorni kompleksi Co(II)-jona sa redukovanim dekstranom kao liganom. Variranjem pH sinteze (7-13,5), vremena i temperature reakcionog sistema podešavan je sadržaj vezanog kobalta u kompleksu (1-12%, AAS).

U zavisnosti od pH vrednosti, sintetisani kompleksi se razlikuju međusobno po stabilnosti, rastvorljivosti, provodljivosti vodenih rastvora i boji. Kompleks sa maksimalnim sadržajem Co(II)-jona od 12,89% (tabela 1), dobijen pri pH 13,5 pokazao je

najmanju provodljivost ($86 \mu\text{S cm}^{-1}$) vodenog rastvora kompleksa.

Kompleksi su uspešno okarakterisani metodom UV-VIS spektrofotometrije. Činjenica da oktaedarski $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -jon apsorbira na 512 nm, a da sintetisani kompleksi sa različitim sadržajem Co(II)-jona u zavisnosti od pH absorbiraju u oblasti 583 do 624 nm, može ukazati na mogućnost stepenastog kompleksiranja i preuređenja kompleksnog jona, sa O_h ili deformisanom O_h simetrijom.

U intervalu pH 7–13,5 ne dolazi do formiranja kompleksa sa T_d koordinacijom, jer ne postoje apsorpcioni maksimumi preko 700 nm, a koji ukazuju na prisustvo ovih kompleksnih jona. Kriterijum praćenja položaja apsorpcionog maksimuma na UV-VIS spektrima može poslužiti za potvrdu uspešnog ishoda sinteze kompleksa.

ZAHVALNOST

Rad je realizovan u okviru projekta TR.6708B., koji finansira Ministarstvo nauke Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] R. Bandwar, M. Sastry, R. Kadam C. Rao, Carbohydr. Res. **297** (1997) 333–339.
- [2] B. Gyurcsik, T. Gajda, L. Nagy, K. Burger, A. Rockenbauer, and L. Korecz Jr., Inorg. Chim. Acta **214** (1993) 57–66.
- [3] A.N. de Belder, Dextran, Pharmacia AB, Uppsala, Sweden, 1985, 12–48.
- [4] V.P. Kiselev, I.J. Carevskaja, A.D. Virnik, Z.A. Rogovin, Visokomolek. Soed. Serie A: **18** (1) (1976) 234–239.
- [5] H. Chanzy, G. Excoffier, C. Guyizard, Carbohydr. Polym. **1** (1981) 67–77.
- [6] C. Guyizard, H. Chanzy, A. Sarko, J. Mol. Biol. **183** (3) (1985) 397–408.
- [7] G. Nikolić, M. Cakić, Ž. Mitić, Lj. Ilić, 8th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Conference Proceedings, Vol. II, 2006, M12P, 722–724.
- [8] Ž. Mitić, G.S. Nikolić, M. Cakić, R. Nikolić, Lj. Ilić, G.M. Nikolić, Rus. J. Phys. Chem. **81** (9) (2007) 1–4.
- [9] C. Mähner, M. Dieter Lechner, E. Nordmeier, Carbohydr. Res. **331** (2001) 203–208.
- [10] V.N. Tolmachev, Z.A. Lugovaya, Vysokomol. Soedin., Serie B: **18** (1976) 548–549.
- [11] S.A. Soares, J.F. Rodrigues, A.F. Alario, J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics **31** (1993) 1611–1616.
- [12] Expert group on vitamins and minerals, Review of cobalt, EVM/99/19. Secretariat, UK Government, London, May 2002.
- [13] V.K. Homyakov, Usp Khim. **44** (7) (1975) 1280–1307.
- [14] R. Drago, Physical methods in chemistry, Mir, Moskva, 1981, 57–64.
- [15] A.P.B. Lever, Inorganic electronic spectroscopy, Mir, Moskva, 1987, 109–114.
- [16] M. Somogyi, J. Biol. Chem. **160** (1945) 61–68.
- [17] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann, Advanced Inorganic Chemistry, 6th Edition, Wiley, 1999, 1–1376.
- [18] R. Nikolić, Struktura i spektri kompleksa prelaznih metala, Tibet, Niš, 1999, 147–149.
- [19] N. Milić, Neorganska kompleksna i klasterna jedinjenja, PMF, Kragujevac, 1998.
- [20] Lj. Ilić, Ž. Mitić, G. Nikolić, M. Cakić, XVII Ulusal Kimya Kongresi, Istanbul, Book of works, AN-P49, 2003, 190.
- [21] Lj. Ilić, M. Cakić, G. Nikolić, Ž. Mitić, VII Savjetovanje hemičara i tehnologa Republike Srpske, Banja Luka, 2003, 96.
- [22] B. Gyurcsik, L. Nagy, Coord. Chem. Rev. **203** (2000) 81–149.
- [23] T. Tanase, M. Nakagoshi, A. Teratani, M. Kato, Y. Yamamoto, S. Yano, Inorg. Chem. **33** (1994) 5.

SUMMARY

THE INVESTIGATION OF Co(II)-DEXTRAN COMPLEXES

(Professional paper)

Žarko J. Mitić¹, Goran S. Nikolić², Milorad D. Cakić², Ružica S. Nikolić³, Ljubomir A. Ilić⁴

¹Faculty of Medicine, Department of Pharmacy, Niš, Serbia

²Faculty of Technology, Leskovac, Serbia

³Faculty of Sciences and Mathematics, Niš, Serbia

⁴Pharmaceutical and Chemical Industry "Zdravlje Actavis Co.", Leskovac, Serbia

Co(II) ion complex compounds were synthesized with reduced dextran (RD) in alkali solutions using $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and isolated in the solid state. UV-VIS spectrophotometric investigations of Co(II) complexes with reduced dextran showed that the complexation of Co(II) ions begins at pH over 7. The formation of Co(II) ion complexes with dextran monomer units was observed at pH 7–13. With increase in solution pH the light absorption maximum of complex solutions shifts to longer wavelengths (bathochromic shift) compared with $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ion. Dextran complexes with Co(II) ion are formed by the displacement of water molecules from the coordination sphere of cobalt by the OH ligand groups. The spectrophotometric parameters of the investigated complexes are characteristic of a Co(II) ion in octahedral or distorted octahedral coordination with O ligand atoms.

Key words: Cobalt(II) • Dextran • Complex • UV-VIS Spectrophotometry •

Ključne reči: Kobalt(II) • Dextran • Kompleks • UV-VIS spektrofotometrija •