

Шыйтыева Н., Сулайманкулов К.С., Бердалиева Ж.И., Малабаева А.М., Аламанова Э.А.
ПИРИДОКСИН МЕНЕН ЭКИ ВАЛЕНТТҮҮ МЕТАЛДАРДЫН ХЛОРИДДЕРИНИН
КОМПЛЕКСТЕРИНДЕ ЭЛЕКТРОНДУК СПЕКТРЛЕРДИН СИҢИРИЛИШИ

Шыйтыева Н., Сулайманкулов К.С., Бердалиева Ж.И., Малабаева А.М., Аламанова Э.А.
ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИДОВ
ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПИРИДОКСИНОМ

Shyityeva N., Sulaimankulov K.S., Berdalieva Zh.I., Malabaeva A.M., Alamanova E.A.
ELECTRONIC SPECTRA OF ABSORPTION OF COMPLEXES OF CHLORIDES OF
BIVALENT METALS WITH PYRIDOXINE

УДК:547/288.536

В данной работе приведены результаты исследования электронных спектров поглощения комплексных соединений пиридоксина с хлоридами бивалентных металлов в органических растворителях. Установлено, что в комплексах степень ковалентности увеличивается при переходе от ацетоновых растворов к водным растворам.

In the given work pyridoxine with chlorides of bivalent metals results of research of electronic spectra of absorption of complex connections are conducted in organic solvents. It is established that in complexes covalence degree increases at transition from acetonic solutions to water solutions.

Было исследовано электронные спектры поглощения (ЭСП) комплексов $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ в растворах воды, спирта и ацетона с целью выяснения зависимости между электронным строением структурных элементов и координацией ионов металлов в поле лигандов.

ЭСП растворов соединений (I) и (II) в области $12500\text{--}25500\text{см}^{-1}$ приведены на рис.1.

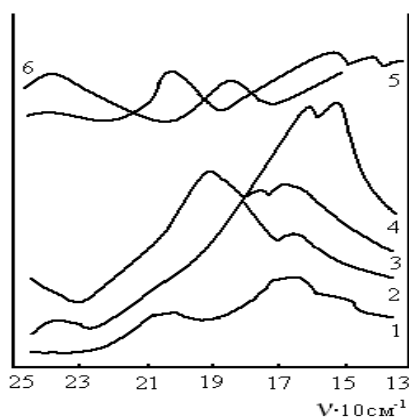


Рис.1. Спектры поглощения комплексных соединений (в области $12500\text{--}25500\text{см}^{-1}$)

1. $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (в ацетоне)
2. $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (в ацетоне)
3. $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (в спирте)
4. $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (в спирте)
5. $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (в воде)
6. $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (в воде)

В электронном спектре комплекса никеля наблюдаются две полосы поглощения, обусловленные переходами ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (P) = 24500см^{-1} (408нм) и ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (F) = $15\text{--}625\text{см}^{-1}$ (640нм). А электронный спектр комплекса $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ характеризуется двумя полосами поглощения при 16550 и 21400см^{-1} , соответствующих переходам ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{P})$ и ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}({}^2\text{G})$, соответственно.

Характер спектров поглощения соединений типичен для высокоспиновых соединений Co^{2+} и Ni^{2+} в октаэдрической координации, возможно несколько искаженный вследствие отличия координирующих лигандов. Это понижение симметрии комплексов отражается как на интенсивности полос поглощения, так и на их смещении в различных растворителях, что хорошо объясняет синюю (в случае Co^{2+}) и светло-зеленую (в случае Ni^{2+}) окраску комплексов в ацетоне, светло-розовую, светло-зеленую в спирте и воде, соответственно.

По величине Δ оценивается энергия стабилизации в поле лигандов. Для высокоспиновых октаэдрических комплексов Co^{2+} она равна $4/5\Delta$, что дает $9,2$ ккал/моль для I и II в ацетоне и около $17,3$ ккал/моль в спирте. Величина энергии стабилизации соединений в воде составляет $18,2\text{--}19,4$ ккал/моль. Сама по себе эта энергия составляет малую часть системы из иона переходного металла и лигандов, но ее величина того же порядка, что и значения энергии обычных химических реакций. Поэтому энергия стабилизации довольно чувствительна к изменению координации иона металла. Увеличение Δ при переходе от ацетоновых растворов к спиртовому, далее к водному, вероятно связано со структурой внутрисферных перегруппировок, т.е. с природой растворителя. Эти свойства определяют диэлектрическими постоянными, характеризующими степень полярности его молекул и способности к комплексообразованию ионов [1]. Диэлектрическая проницаемость

ацетона равняется 21,4, спирта-25 и воды – 80 [2]. Ионы металлов в поле полярных лигандов имеют более высокую энергию стабилизации. В водном растворе комплексов параметр имеет величину 9000см^{-1} (Ni^{2+}) и 9200см^{-1} (Co^{2+}).

При координации иона кобальта и никеля шестью молекулами воды $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ и $[\text{NiCo}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ $\Delta=9300$ и 9500см^{-1} , соответственно [3]. Если предположить, что молекула пиридоксина связана с ионами Co^{2+} и Ni^{2+} через атом азота, величина Δ должна быть не менее 9300см^{-1} , т.к. лиганды, связывающиеся через азот, расположены правее в электрохимическом ряду и оказывают возрастающее влияние на Δ . Подобное рассмотрение изменения параметра Δ для комплексных соединений I, II в спирте, ацетоне дают возможность

считать, что связь пиридоксина с ионами Co^{2+} и Ni^{2+} осуществляется через атом кислорода. Вторым параметром химической связи β качественно характеризует степень ковалентности связи лигандов с металлом: чем она меньше, тем выше степень делокализации электронов центрального атома и лигандов. Следовательно, увеличение β от 0,83 до 0,87 при переходе от ацетоновых растворов к водным при одновременном уменьшении Δ свидетельствует об уменьшении степени ковалентности связи за счет ослабления σ – компоненты в результате возрастания π – донорного взаимодействия металл-лиганд или $(\text{Me} \leftarrow \pi - \text{O})$. Найденные значения максимума полос, значения силы кристаллического поля Δ , параметра Рака и β приведены в таблице 1.

Таблица 1. Волновые числа максимумов полос поглощения и параметров химической связи Δ , β , B

№	Соединения	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$\Delta, \text{см}^{-1}$	$B, \text{см}^{-1}$	$\beta = B_{\text{комп.}}/B_0$
1	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (в ацет.)	17050	16600	4050	855	0,83
2	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (в ацет.)	16550	15750	3950	845	0,82
3	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (в спирте)	20120	17605	7500	870	0,84
4	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (в спирте)	20005	18600	7450	875	0,84
5	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (в воде)	24500	17800	8300	885	0,86
6	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (в воде)	21400	19700	9200	890	0,87

Таким образом, в рамках теории кристаллического поля рассчитаны параметры химической связи β , которые характеризуют степень ковалентности связи лигандов с металлом, энергии стабилизации Δ и электростатического взаимодействия B (параметр Рака).

Установлено, что в исследованных комплексах Co и Ni с пиридоксином степень ковалентности увеличивается от 0,83 до 0,87 при переходе от ацетоновых растворов к водным (при одновременном уменьшении энергии стабилизации, Δ). Это свидетельствует об уменьшении степени ковалентности связи за счет ослабления σ -связи в результате возрастания π -донорного взаимодействия металл-лиганд $(\text{Me} \leftarrow \pi - \text{O})$. Выше отмеченные утверждения хорошо согласуются с положением лигандов в

нефелоксетическом ряду, и рассмотренные полосы поглощения в оптических спектрах кристаллов комплексных соединений Co^{2+} , Ni^{2+} с пиридоксимом $[\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}]$ и $[\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}]$ хорошо согласуются с диаграммами энергетических уровней в искаженно-октаэдрических полях.

Литература

1. Краткий справочник физико-химических величин. – М.: Химия, 1967. – с.134.
2. Яцимирский, К.Б. Введение в бионеорганическую химию. - Киев: Наукового думка, 1976. – 143 с.
3. Берсукер, И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. - Л.: Химия, 1976. – 259 с.

Рецензент: к.х.н., Намазова Б.