

IZOMERIA STRUCTURALĂ ÎN COMPUȘII COORDINATIVI AI COBALTULUI (III) CU MONOETANOLAMINA. RELAȚIA STRUCTURĂ – ACTIVITATE BIOLOGICĂ

Aliona COTOVAIA

Catedra Chimie Anorganică și Fizică

Two new crystalline modifications of cobalt *tris*-(β -aminoethylate) with composition $[\text{Co}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3] \cdot 5.44\text{H}_2\text{O}$ (**II**) and $[\text{Co}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**III**) have been separated from basic solutions at different pH. On the basis of physico-chemical investigations, it has been established, that in compounds **II** monoethanolamine coordinated to cobalt atom in the facial mode similar to compound **I** described in the periodic literature [4]. It has been found that this is a pseudo-polymorph modification of compound **I**, the only difference being the different number of water molecules, meanwhile compounds is the meridional isomer. As a result of the synthesis condition modifications the compound $[\text{Co}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)](\text{NO}_3)_2$ (**IV**) has been isolated, a specie that contains two protonated and one deprotonated monoethanolamine molecules. Biological activity study of the synthesized compounds revealed that the algal biomass, obtained in nutritive media with coordination compounds as additional agents, is differently affected and depends on structural characteristics of cobalt complexes.

Compușii complecși octaedrici ce conțin liganzi bidentați cu setul de atomi donori O,N pot forma izomeri geometrici cu aranjare facială sau meridională a atomilor donori, precum și diferite modificații polimorfe și complecși ce conțin număr diferit de molecule de apă de cristalizare.

Monoetanolamina, $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ (MEA), coordinează la atomul central prin intermediul atomului de oxigen al grupei hidroxil și al atomului de azot al grupei amine, formând în rezultat cicluri chelante stabile, alcătuite din cinci atomi. Cobaltul (III) formează cu monoetanolamina compusul cu compoziția $[\text{Co}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]$ [1], care cristalizează în formă de trihidrat și pentahidrat [2], iar trihidratul, la rândul său, din soluții apoase cristalizează sub formă de două modificații cristaline: roșu-violetă și albastru-violetă [3]. Analiza cu raze X ale cristalelor aciforme roșii-violete [4] a demonstrat, că acestea reprezintă izomerul cu configurație facială (Fig.1a), iar configurația meridională (Fig.1b) a modificației albastru-violete a fost confirmată prin metoda roentgenostructurală în [5,6].

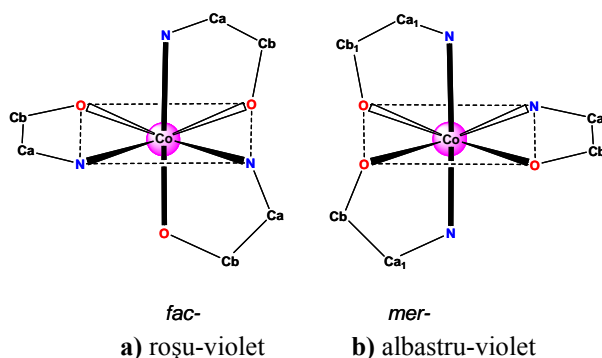


Fig.1. Izomerii *fac*- $[\text{Co}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]$ (a) și *mer*- $[\text{Co}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]$ (b).

Scopul lucrării de față constă în separarea noilor modificații cristaline ale *tris*- β -aminoetilatului de cobalt (III), stabilirea compoziției lor și a modului de coordinare a ligandului la atomul central, precum și studierea proprietăților lor fizico-chimice și biologice.

Partea experimentală

La etapa inițială a fost sintetizat *tris*- β -aminoetilatul de cobalt (III) (**I**) după metoda descrisă în [3] sub formă de cristale aciforme roșii-violete.

Sinteza *fac*- $[\text{Co}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3] \cdot 5.44\text{H}_2\text{O}$ (**II**) 2 g *tris*- β -aminoetilatul de cobalt (III) se dizolvă la o încălzire ușoară în cantitate minimală de apă distilată, apoi prin adăugarea soluției concentrate de hidroxid de potasiu

pH-ul soluției se mărește până la 10,5. Soluția obținută se încălzește la baia marină timp de 5-10 minute, apoi se filtrează și se lasă pentru cristalizare. Peste 3-4 zile din soluție se separă cristale cubice de culoare roșie-violetă, care se usucă la aer.

Sinteza mer-[Co(OCH₂CH₂NH₂)₃].3H₂O (III) este efectuată în mod identic, însă pH-ul soluției se aduce până la valoarea 11-12. Cristalele obținute au formă prismatică și nuanță albastră-violetă.

Sinteza fac-[Co(HOCH₂CH₂NH₂)₂(OCH₂CH₂NH₂)](NO₃)₂ (IV). Înlocuirea clorurii de cobalt (II) din metoda descrisă în [3] prin nitrat de cobalt(II) duce la obținerea cristalelor hexagonale de culoare roșie-violetă, în a căror compoziție intră un singur rest de monoetanolamină deprotonizat și două molecule de monoetanolamină protonizate în sfera internă.

Pentru stabilirea compoziției compușilor sintetizați a fost efectuată analiza elementelor. Cobaltul a fost determinat prin metoda gravimetrică, azotul – prin metoda Dumas. Derivatogramele au fost înregistrate la derivatograful Paulic-Paulic-Ardei, în intervalul de temperatură 20-1000°C. Proba (100 mg) a fost luată în creuzet de platină; viteza încălzirii 2,5 grad/min.; sensibilitatea DTG – 1/3, DTA – 1/5.

Rezultate și discuții

În baza datelor din literatură, reieșind din nuanța diferită a compușilor obținuți, s-a presupus că în compușii I, II și IV ligandul coordinează facial la atomul de cobalt, iar în compusul III se realizează configurația meridională. Respectiv, deoarece forma albastră-violetă se separă din medii cu pH mai mare, rezultă că mediul alcalin favorizează cristalizarea formei meridionale.

Rezultatele analizei elementelor (Tab.1), precum și scăderile de masă diferite din curbele TG și forma diferită a curbelor DTA și DTG în domeniul etapei de deshidratare a compușilor, permit să presupunem că numărul moleculelor de apă de cristalizare în compușii II și III este diferit, adică compusul II reprezintă o modificare pseudopolimorfă a compusului I.

Tabelul 1

Rezultatele analizei elementelor

Nr. d/o	Compusul	%Co		%N	
		teor.	exp.	teor.	exp.
I	[Co(OCH ₂ CH ₂ NH ₂) ₃].3H ₂ O (roșii, aciforme)	20,14	19,96	14,33	14,12
II	[Co(OCH ₂ CH ₂ NH ₂) ₃].5H ₂ O (roșii, cubice)	17,93	17,49	12,76	12,39
III	[Co(OCH ₂ CH ₂ NH ₂) ₃].3H ₂ O (albastre, prismatice)	20,14	19,86	14,33	13,94
IV	[Co(HOCH ₂ CH ₂ NH ₂) ₂ (OCH ₂ CH ₂ NH ₂)](NO ₃) ₂ (roșii, hexagonale)	16,16	15,92	19,18	19,07

Datele analizei termice sunt prezentate în Tabelul 2. Descompunerea termică a compușilor studiați decurge în câteva etape. La început, în intervalul de temperaturi 45-130°C are loc procesul endotermic de deshidratare, apoi în intervalul 170-420°C are loc destrucția termooxidativă a compușilor. Se observă că procesul de deshidratare a cristalelor cubice de culoare roșie începe la temperaturi mai joase (are loc în două etape), iar scăderea de masă corespunde pentru cinci molecule de apă de cristalizare.

Tabelul 2

Rezultatele analizei termice

Nr. d/o	Compusul	N _{etape}	T _{inc.}	T _{sf.}	Scăderea masei	Procesul
II	[Co(OCH ₂ CH ₂ NH ₂) ₃].5H ₂ O (roșii, cubice)	1	45	90	30	deshidratare
		2	90	120		deshidratare
		3	180	420	55	termoliză
III	[Co(OCH ₂ CH ₂ NH ₂) ₃].3H ₂ O (albastre, prismatice)	1	70	130	16	deshidratare
		2	170	420	60	termoliză

Analiza roentgenostructurală a stabilit că compusul **II** cristalizează în singonia cubică și conține doi complecși asimetrice (A și B) (Fig.2). Fiecare atom de cobalt este înconjurat de trei liganzi organici, formând un octaedru puțin deformat. Valoarea medie a unghiului chelat alcătuiește $86,1(2)^\circ$.

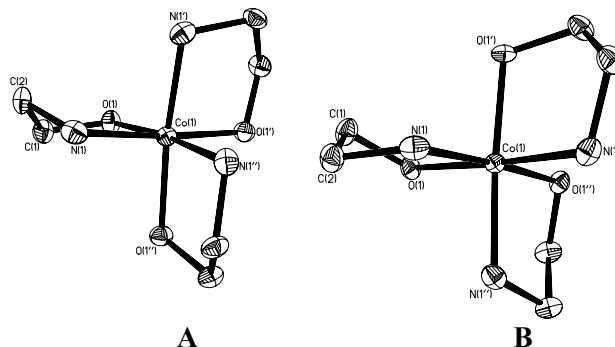


Fig.2. Structura moleculară a complecșilor $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3]$ (A și B) în structura $\text{fac}-[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3] \cdot 5,44\text{H}_2\text{O}$.

Parametrii poliedrului de coordinare a cobaltului și ligandului sunt apropiați de parametri descriși în [4] pentru compusul **I**. În organizarea structurii cristaline rolul de bază îl au legăturile de hidrogen N – H ... O și O – H ...O între moleculele ligandului (Fig.3), cu participarea moleculelor de apă de cristalizare, care unifică lanțurile infinite într-un carcas tridimensional.

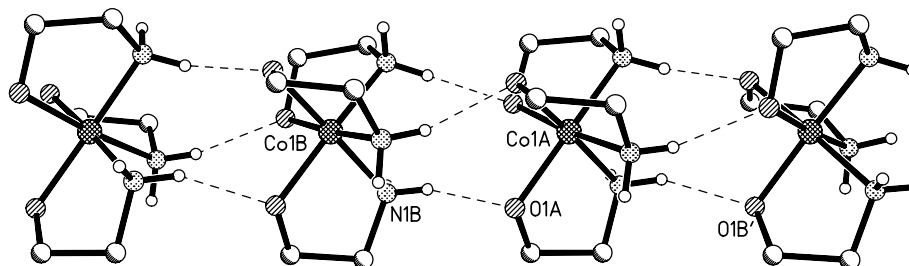


Fig.3. Lanțul de complecși moleculari $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3]$, legați prin legături de hidrogen în structura cristalină a $\text{fac}-[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3] \cdot 5,44\text{H}_2\text{O}$.

Proiecția structurii cristaline de-a lungul axei 3 este prezentată în Figura 4.

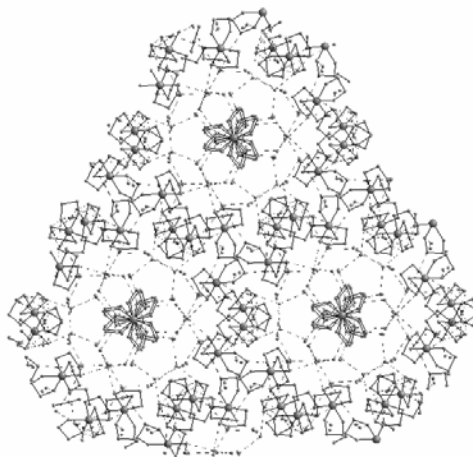


Fig.4. Proiecția structurii cristaline de-a lungul axei 3 pentru compusul $\text{fac}-[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3] \cdot 5,44\text{H}_2\text{O}$.

În izomerul meridional (**III**) la fel se păstrează configurația octaedrică a atomului de cobalt (Fig.5) și se observă tendința formării lanțurilor de complecși neutri legați prin intermediul legăturilor de hidrogen (Fig.6).

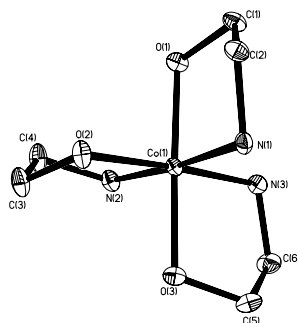


Fig.5. Structura complexului $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3]$ în cristallul $\text{mer}-[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

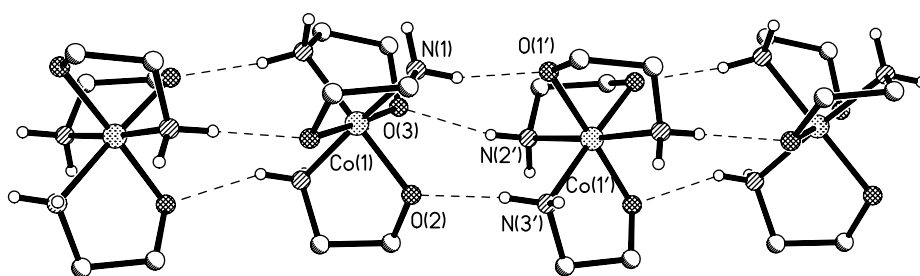


Fig.6. Lanțul de complecși moleculari $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3]$, legați prin legături de hidrogen în cristallul $\text{mer}-[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Analiza cu raze X a complexului IV a confirmat compoziția $[\text{Co}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)](\text{NO}_3)_2$. Compusul se cristalizează în sistemul spațial trigonal și conține două molecule protonate de monoetanolamină (ca rezultat, legătura cu ionul de cobalt este mai slabă, iar lungimile legăturilor Co-O sunt mai mari) și o moleculă deprotonată (Fig.7). Ca rezultat, două legături Co-O sunt de origine donor-acceptor, iar a treia – covalentă.

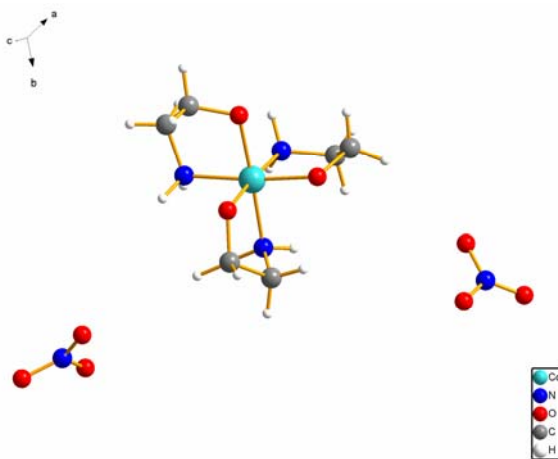


Fig.7. Structura complexului $[\text{Co}(\text{MEAH})_2(\text{MEA})](\text{NO}_3)_2$ în cristallul $\text{fac}-[\text{Co}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)](\text{NO}_3)_2$.

Rezultatele studiului activității biologice a compușilor descriși sunt prezentate în Tabelul 3. Datele cuprinse în el permit să conchidem că biomasa algală obținută în mediile nutritive cu adaos de compuși complecși este influențată diferit și depinde de particularitățile structurale ale complexului de cobalt. Aceste particularități se răsfrâng și asupra sporirii conținutului de porfirine, unde s-au stabilit deosebiri esențiale în dependență de natura izomerului studiat.

Analiza comparativă a schimbărilor cauzate de compușii coordinativi atestă o diminuare a valorii procentuale a cantității de porfirină în cazul izomerului meridional, față de aceeași valoare în cazul izomerului facial [7,8].

Tabelul 3

Conținutul de biomasă, porfirine și vitamină B₁₂ la cultivarea *Spirulinei Platensis* în prezența unor compuși coordinațivi ai Co(III)

Compusul	Concentrația, mg/ml	Biomasa		Porfirine		Vitamina B ₁₂	
		densitatea optică, nm	%K	densitatea optică, nm	%K	densitatea optică, nm	%K
<i>fac-II</i>	11,4	12,26	291,21	4,13	58,87	9,90	108,55
<i>mer- III</i>	11,4	12,41	294,77	2,46	35,05	9,47	103,84
<i>fac- IV</i>	12,43	12,90	306,41	2,58	36,76	9,73	106,65

Analiza comparativă a schimbărilor cauzate de compușii coordinațivi atestă o diminuare a valorii procentuale a cantității de porfirină în cazul izomerului meridional, față de valoarea în cazul izomerului facial [7,8].

Se observă, că toate modificările stimulează creșterea biomasei de *Spirulina platensis* și izomerii faciali sunt mai activi ca cel meridional.

Referințe:

1. Brintzger H., Hesse H. // Z. anorg. u. allgem. chem. Preparation of tris-(monoetanolamine)cobalt(III). - 1941. - Bd.248. - No1. - P.35.
2. Евреев В.Н. О продуктах взаимодействия кобальта и его соединений с моноэтаноломином // Журнал неорганической химии. - 1967. - Т.12. - №8. - С.2111.
3. Удовенко В.В., Степаненко О.Н. О геометрических изомерах трис-(β-аминоэтилата)-кобальта(III) // Журнал неорганической химии. - 1969. - Т.14. - №6. - С.1581.
4. Гуля А.П., Кокунов Ю.В., Шова С.Г. и др. Полиэдрическая изомерия фас-(β-аминоэтилата)-кобальта(III) тригидрата // Доклады АН СССР.- 1989. - Т.303. - №3. - С.627.
5. Потаскалов В.А., Рейтер Л.Г., Потаскалова Н.И. и др. Кристаллическая структура и свойства реберного трис-(аминтэтилата) кобальта(III) // Журнал неорганической химии. - 2005. - Т.50. - №3. - С.431.
6. Котовая А.С., Шова С.Г., Симонов Ю.А., Рошу Т., Гуля А.П. Строение и свойства новых кристаллических форм трис-(аминоэтанолата-О,N) кобальта(III) // Координационная химия. - 2006. - Т.32. - No11. - С.874-880.
7. Рудик В.Ф., Грамма С.Б., Гуля А.П. Влияние координационных соединений металлов на продуктивность и биохимический состав *Dunaliella Salina meog*. // Альгология. - 1995. - Т.5. - №1. - С.93-101.
8. Rudic V. Aspecte noi ale biotehnologiei moderne. - Chișinău: Știința, 1993, p.147.

Prezentat la 15.02.2007