ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

Հայաստանի քիմիական հանդես
Химический журнал Армении **67, №1, 2014** Chemical Journal of Armenia

УДК 541.49:546.56

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Co^{2+}–ПИРИДОКСИН–ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФОНАТ НАТРИЯ–ВОДА

А. Г. КАЗАРЯН[1], Г. М. ЗЕЙТАГЯН[2], Л. С. НАВАСАРДЯН[1] и Р. С. АРУТЮНЯН[2]

[1] Ванадзорский государственный педагогический институт
Армения, 2001, Ванадзор, пр. Тигран Меци, 36
Факс: (374-322) 41856, E-mail: armash1974@mail.ru
[2] Ереванский государственний университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1

Поступило 2 VIII 2013

Методами УФ спектроскопии, изомолярных серий и соответственных растворов изучено комплексообразование кобальта(II) с пиридоксином (ПК) в водной среде в присутствии анионного поверхностно-активного вещества пентадецилсульфоната натрия (ПДСН). Определены составы комплексов и рассчитаны константы устойчивости в присутствии и в отсутствие ПДСН. Присутствие ПДСН в системе Co^{2+}— ПК —H_2O практически не изменяет состав комплекса Co^{2+} с ПК. Образуется новое комплексное соединение, в котором поверхностно-активные ионы ПДСН расположены во внешней сфере.

Рис. 6, табл. 1, библ. ссылок 11.

Для живых организмов кобальт является жизненно необходимым микроэлементом [1-3]. Он с различными лигандами образует комплексы, из которых существенны комплексы с витамином B_{12} и никотиновой кислотой [1]. Анализ литературных данных показывает, что практически отсутствуют работы по комплексообразованию кобальта с другими витаминами группы В в присутствии и в отсутствие поверхностно-активных веществ (ПАВ). Надо подчеркнуть, что в последнее время уделяется большое внимание вопросам комплексообразования в системе металл-ион—ПАВ—лиганд различной природы—вода, что имеет научно-практическое значение [4-5].

В настоящей работе изучено комплексообразование в системе кобальт(II)—пиридоксин (ПК)—ПАВ(пентадецилсульфонат натрия-ПДСН) —вода, определены составы и значения констант устойчивости образовавшихся комплексов.

Экспериментальная часть

В качестве комплексообразователя применен Co^{2+}, который вводился в систему в виде $CoCl_2$ ("х.ч."), в качестве лиганда—витамин B_6 (пиридоксин)—ПК фирмы "Aldrich" (с.ч.>99.5%), а в качестве ПАВ—анионный пентадецилсульфонат натрия ($C_{15}H_{31}SO_3Na$) фирмы "VEB-Leuna" (с.ч.>98%). Исследования проводились методом спектроскопии электронного поглощения на спектрофотометре "T60 U" в диапазоне волн 190-1000 *нм* с использованием кварцевых кювет (*l=10,1мм*). Для определения состава образующегося комплекса использован метод изомолярных серий, а для определения константы устойчивости – метод соответствующих растворов [6,7].

Результаты и их обсуждение

В связи со сложностью системы Co^{2+}—ПДСН—ПК—H_2O исследования проводились поэтапно для более простых систем: Co^{2+}—ПК—H_2O, Co^{2+}—ПДСН—H_2O, ПДСН—ПК—H_2O. Естественно, результаты этих исследований во многом помогут выявить суть взаимодействий между компонентами в системе Co^{2+}—ПДСН—ПК— H_2O.

Следует отметить, что компоненты изученной системы имеют характерные поглощения при различных длинах волн (λ), *нм*: для Co^{2+} при $\lambda_1=198$, $\lambda_2=511$, для *ПК*-$\lambda_1=290$, $\lambda_2=324$, для ПДСН—$\lambda=191$.

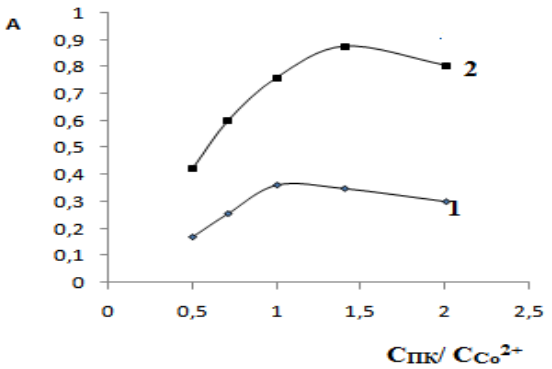
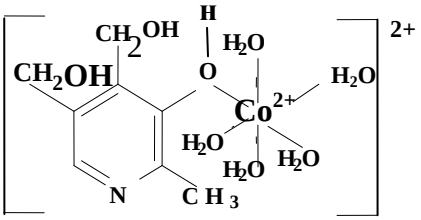


Рис. 1. Кривые зависимости оптической плотности системы Co^{2+}—ПК—H_2O от мольного соотношения ПК и Co^{2+}: *1)* $C_{Co^{2+}}=C_{ПК}=0.4\cdot10^{-4}$ *моль/л,* $\lambda=324$ *нм; 2)* $C_{Co^{2+}}=C_{ПК}=0.4\cdot10^{-3}$ *моль/л,* $\lambda=325$ *нм.*

Методом изомолярной серии изучался состав комплекса, образовавшегося в системе Co^{2+}—ПК—H_2O. Из данных рис.1 (кр.1) следует, что при сравнительно разбавленном растворе образуется комплекс, в котором νCo^{2+} : $\nu ПК = 1:1$.

Учитывая то обстоятельство, что в молекуле ПК группа ОН, непосредственно связанная с кольцом, по сравнению с другими ОН группами более склонна к координации с Co^{2+}, то примерную формулу комплекс-иона можно представить в следующем виде:



С увеличением начальных концентраций Co^{2+} и ПК ($C_{Co}{}^{2+} = C_{ПК} = 0.4 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*) максимум на кривой зависимости $A = f(C_{ПК}/Co^{2+})$ (рис. 1, кр. 2) перемещается к более высоким значениям $C_{ПК}/C_{Co}{}^{2+}$, т.е. в состав комплекса входит вторая молекула ПК. Это говорит о том, что, во-первых, комплексообразование идет ступенчато [8] и в данном случае связано с концентрациями компонентов. Во-вторых, с увеличением концентрации Co^{2+} и ПК уменьшается степень их гидратации и создается пространственная возможность для входа второй молекулы ПК в состав комплекса $[Co^{2+}(ПК)_2(H_2O)_4]^{2+}$. В пользу вышеизложенного говорит перемещение λ_{max} от 324 до 325 *нм*.

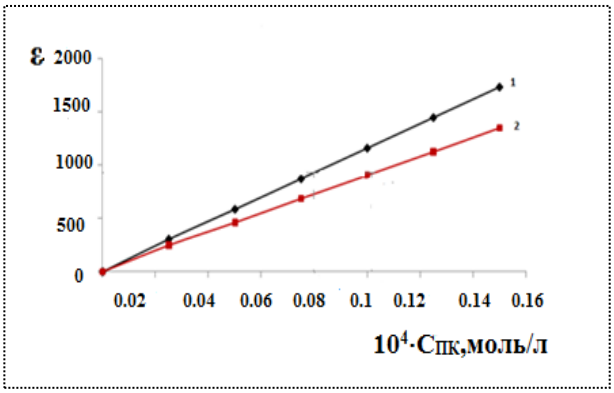


Рис. 2. Кривые зависимости коэффициента молярного поглощения систем Co^{2+}–ПК–H_2O от концентрации ПК: $C_{Co}{}^{2+} = 0.4 \cdot 10^{-4}$(1) и $0.4 \cdot 10^{-3}$(2) *моль/л.*

Важной величиной для комплексов является константа их устойчивости. Она определялась исходя из данных зависимости молярного коэффициента поглощения от концентрации ПК (рис. 2). Для одного и того же значения ε на кривых выбираются соответствующие концентрации лиганда (ПК), на основании которых рассчитывается равновесная концентрация ПК (метод соответствующих растворов) согласно (1) [6,7]:

$$[L] = \frac{C'_L \cdot C''_M - C''_L \cdot C'_M}{C''_M - C'_M}, \qquad (1)$$

где C_L' и C_L'' – концентрации ПК в соответствии с рис. 2 (кр.1 и 2); C_M' и C_M'' – концентрации Co^{2+} (рис. 2, кр.1 и 2). По формуле (2) рассчитываются значения функции образования (n)[9]:

$$n = \frac{C_L[C_L]}{C_M}, \quad (2)$$

где C_L и C_M — начальные концентрации ПК и Co^{2+}, соответственно; $[C_L]$ — равновесная концентрация ПК. Полученные значения [L] и ***n*** приведены в таблице, на основании которых строится график $n = f\lg[L]$, являющийся основой для определения констант устойчивости полученных комплексов. Константа устойчивости вычислена по формуле [9]:

$$\beta = \frac{1}{[L]_{ni}}, \quad (3)$$

где $[L]_{ni}$ — концентрация лиганда, соответствующая выбранным значениям функции образования. Для определения общей константы устойчивости комплекса выбраны значения функции 0.5 и 1.5. Получены следующие значения:

$$\beta_1 = \frac{1}{[L]_{0.5}} = \frac{1}{0.225 \cdot 10^{-3}} = 4.44 \cdot 10^4, \beta_2 = \frac{1}{[L]_{1.5}} = \frac{1}{0.275 \cdot 10^{-3}} = 3.63 \cdot 10^4,$$

$$\beta = \beta_1 \cdot \beta_2 = 16.12 \cdot 10^8$$

Таблица

Значения равновесных концентраций ПК ([L]) и функции образования (n) для систем Co^{2+}—ПК—H_2O (1) и Co^{2+}—ПК—ПДСН—H_2O(2)

1		2	
$10^4 \cdot$[L], *моль/л*	*n*	$10^4 \cdot$[L], *моль/л*	*n*
0.112	0.501	0.040	0.501
0.150	0.810	0.060	0.631
0.195	0.875	0.090	0.780
0.201	1.0125	0.158	0.924
0.212	1.370	0.163	1.070
0.225	1.502	0.250	1.203
0.235	1.750	0.301	1.350
0.261	1.890	0.315	1.501
0.275	2.060	0.345	1.650
0.325	2.121	0.359	1.804
0.337	2.302	0.365	2.005
0.368	2.440	–	–
0.387	2.625	–	–

Для систем ПК—ПДСН—H_2O зависимость величины абсорбции от концентрации ПДСН приведена на рис. 3, из которого следует, что при низких концентрациях ПДСН (домицеллярный, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) ПДСН = $1.5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*) величина аб-

сорбции уменьшается, что, по-видимому, связано с уменьшением степени упорядоченности системы, вследствие чего электронный переход π-π затрудняется [10]. С увеличением концентрации ПДСН ($0.4 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* и выше) образуются предмицеллярные ассоциаты, причем они, по-видимому, являются доминирующими. Становится возможным и адсорбция или абсорбция молекул ПК на этих ассоциатах. Вследствие этого увеличивается степень упорядоченности системы, приводящей к увеличению интенсивности поглощения (рис. 3).

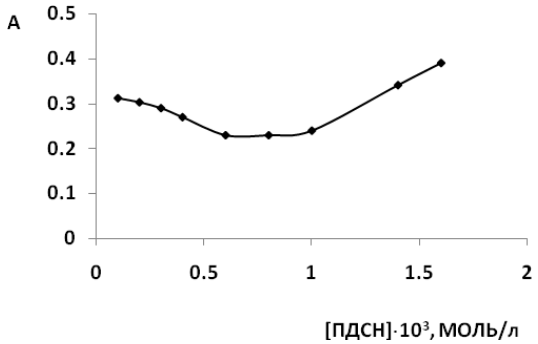


Рис. 3. Зависимость оптической плотности системы ПК—ПДСН—H_2O от концентрации ПДСН·$C_{ПК}$= $0.1 \cdot 10^{-3}$*моль/л, λ=324 нм.*

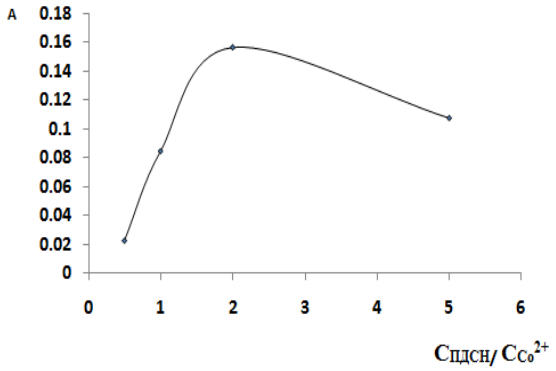


Рис. 4. Кривая зависимости величины абсорбции систем Co^{2+}—ПДСН-H_2O от мольного соотношения $C_{ПДСН}/C_{Co}{}^{2+}$. *λ=280нм.*

Определенные взаимодействия протекают и в системе Co^{2+}—ПДСН—H_2O. Для этой системы зависимость величины абсорбции от мольного соотношения $C_{ПДСН}/C_{Co}{}^{2+}$ приведена на рис. 4, из которого следует, что сравнительно устойчивое соединение образуется при соотношении νПДСН:νCo^{2+} = 2:1. Это следует и из данных рис. 5. При указанном соотношении образуются молекулы пентадецилсульфоната кобальта $[Co(C_{15}H_{31}SO_3)_2]$-ПДСК. В этой области концентрации ПДСН ($0.4 \div 0.7 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*) интенсивность поглощения системы мало изменяется (рис. 5). После образования молекул ПДСК с увеличением концентрации ПДСН упорядоченность системы увеличивается (в этом случае молекулы ПДСК вместе с ПДСН могут образовывать смешанные мицеллы). Увеличивается и интенсивность поглощения (рис. 5). Определена константа устойчивости комплекса ПДСК, которая равна $\beta = 7.9 \cdot 10^5$.

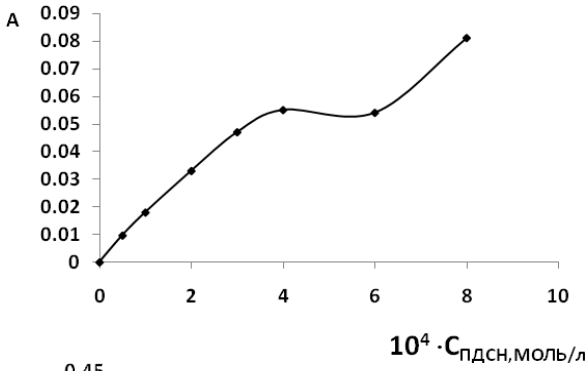


Рис. 5. Кривая зависимости величины оптической плотности системы Co^{2+}—ПДСН—H_2O от концентрации ПДСН·[Co^{2+}]=0.4·10^{-4} *моль/л.*

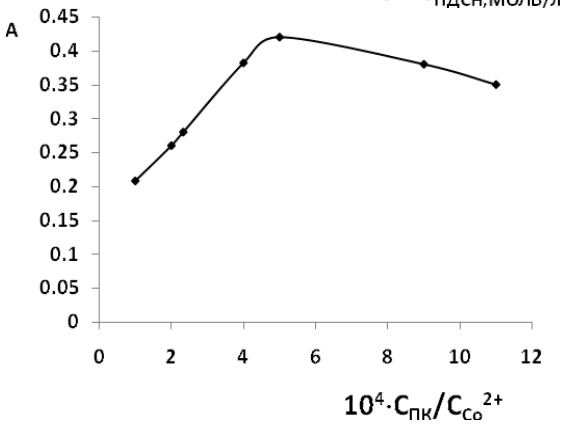


Рис. 6. Кривая зависимости оптической плотности системы Co^{2+}-ПК—ПДСН—H_2O от мольного соотношения ПК и Co^{2+}. λ=250 *нм*. $C_{Co^{2+}}$= $C_{ПК}$=0.4·10^{-3}*моль/л,* $C_{ПДСН}$=1·10^{-3}*моль/л.*

Полученные результаты позволили выбрать соответствующие условия для исследования системы Co^{2+}—ПК—ПДСН—H_2O.

Состав комплекса, образовавшегося в этой системе, как показывает сравнение данных рис.1 и 6, в присутствии ПДСН изменяется. Это может быть связано с тем, что в этой системе, по всей вероятности, параллельно идут две соперничающие реакции: образование молекул ПДСК и образование комплекса между Co^{2+} и ПК. Сравнение констант устойчивости ПДСК ($\beta = 7.90 \cdot 10^5$) и комплекса Co^{2+} с ПК($\beta = 16.12 \cdot 10^8$) подсказывает, что в этой системе вероятность образования комплекса больше, чем ПДСК.

По-видимому, молекулы (ионы) ПДСН не входят во внутреннюю сферу комплекса и более вероятно образование комплекса $[Co(ПК)_2(H_2O)_4]^{2+}\cdot$ ХПДСН. Подобное мнение существует и в литературе для других систем [4,5,11]. Так как поверхностно-активный ион ПДСН ($C_{12}H_{25}SO_3^-$) отрицателен, то, скорее всего, два иона участвуют в комплексообразовании. Из данных рис. 6 следует, что в системе Co^{2+}—ПДСН—ПК—H_2O на один моль иона кобальта приходится пять молей ПК. Как было показано выше, две молекулы ПК входят во внутреннюю сферу комплекса. Трудно представить, что еще три молекулы ПК дополнительно могут координироваться с Co^{2+}. Можно предположить, что

комплексное соединение $[Co(ПК)_2(H_2O)_4]\cdot 2C_{12}H_{25}SO_4$ входит в состав предмицеллярных ассоциатов ПДСН, на которых адсорбируются молекулы ПК. В итоге получается, что на один моль иона кобальта приходится пять молей ПК. Для этого комплекса значение константы устойчивости получается $\beta = 9{,}62\cdot 10^8$, что сопоставимо со значением β в отсутствие ПДСН.

Таким образом, присутствие ПДСН в системе Co^{2+}—ПК—H_2O практически не изменяет состав комплекс-иона Co^{2+} с ПК. В присутствии ПДСН образуется новое комплексное соединение, в котором поверхностно-активный ион ПДСН ($C_{15}H_{31}SO_3^-$) расположен во внешней сфере. Значение констант устойчивости этого комплекса мало отличается от значения константы устойчивости комплекса в отсутствие ПДСН.

ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ Co^{2+}–ՊԻՐԻԴՈՔՍԻՆ–ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՊԵՆՏԱԴԵՑԻԼՍՈՒԼՖՈՆԱՏ–ՋՈՒՐ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

Ա. Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Գ. Մ. ՋԵՅԹԱՂՅԱՆ,
Լ. Ս. ՆԱՎԱՍԱՐԴՅԱՆ և Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ուլտրամանուշակագույն սպեկտրոսկոպիայի, իզոմոլային շարքի և համապատասխան լուծույթների եղանակներով ուսումնասիրվել է կոմպլեքսագոյացումը կոբալտ (II)-ի և պիրիդոքսինի (ՊՕ) միջև ջրային միջավայրում անիոնային ՄԱՆ նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատի (ՆՊԴՍ) ներկայությամբ և բացակայությամբ: Որոշվել են կոմպլեքսների բաղադրությունը և հաշվարկվել կայունության հաստատունները ՆՊԴՍ-ի ներկայությամբ և բացակայությամբ: Co^{2+}—ՊՕ—H_2O համակարգում ՆՊԴՍ-ի ներկայությունը գործնականում չի փոխում Co^{2+} և ՊՕ-ի միջև առաջացած կոմպլեքս-իոնի բաղադրությունը, սակայն առաջանում է նոր կոմպլեքս միացություն, որում ՆՊԴՍ-ի մակերևույթային ակտիվ իոնը գտնվում է կոմպլեքսի արտաքին ոլորտում:

STUDY OF THE COMPLEX FORMATION IN THE SYSTEM Co^{2+}-PYRIDOXINE-SODIUM PENTADECYLSULFONATE-WATER

A. H. GHAZARYAN, G. M. ZEYTAGHYAN,
L. S. NAVASARDYAN and R. S. HARUTYUNYAN

Vanadzor State Pedagogical Institute
36, Tigran Mets Str., Vanadzor, 2001, Armenia
Fax (+374-322) 41856, E-mail: armash1974@mail.ru
Yerevan State University
1, A. Manoukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia

The complex formation between Co(II) and pyridoxine (PO) in the presence of anionic surfactant sodium pentadecylsulfonate (SPDS) in aqueous medium has been studied with the methods of UV-spectroscopy, isomolar series and corresponding solutions. The composition of complexes has been defined and the constants of complex stability have been determined in the absence and presence of SPDS. The existence of SPDS in the system Co^{2+}-PO-H_2O practically doesn't change the composition of complex ion, which is formed between Co^{2+} and PO, but in the formed new complex the surface active ion of SPDS is in the outer sphere.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Чистяков Ю.В.* Основы бионеорганической химии. М., Химия, Колосс, 2007, с.539.
[2] *Киселев Ю.М., Добрынина Н.А.* Химия координационных соединений. М., Academia, 2007.
[3] Бионеорганическая химия / под ред. Н. А. Добрынина, М., МГУ, 2007, с. 36.
[4] *Ибрагимова З.З.* Автореф. дисс. ''Процессы ассоциации и комплексообразования ряда переходных металлов с комплексонами, ароматическими кислотами и диаминами в растворах анионных и ионных ПАВ'' канд. хим. наук, Казань, 1998, с.23.
[5] *Скворцова Е.А.* Автореф. дисс. ''Реакции комплексообразования кобальта(II) и никеля(II) с участием гидрофобных лигандов в растворах мицеллообразующих поверхностно-активных веществ'' канд. хим. наук, Казань, 2001, с.164.
[6] *Булатов М.И., Каликин И.П.* Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрическим методам анализа. Л., Химия, 1982.
[7] Практическое руководство по химии комплексных соединений / под ред. А.А. Попель. Казань, 1979.
[8] Неорганическая химия / под ред. Ю. Д. Третьякова. М., Академия, 2007, т. 1, с. 352.
[9] *Бьеррум Я.* Образование аминов металлов в водном растворе. М., ИЛ, 1961,274с.
[10] *Багдасарян В.В.* // Информ. технологии и управление, 2002, №1, с.118.
[11] Чернова Р.К., Сухова Л.К., Амелин В.Г. // ЖАХ, 1978, т.33, №10, с.1934.