

DIOXIMAȚII DE NICHEL(III) CU PIRIDINA ȘI DERIVAȚII EI: PROPRIETĂȚI MAGNETICE ȘI CATALITICE

L. Chistruga, D. Batâr, V. Chistruga

Catedra Chimie generală USMF „Nicolae Testemițanu”

Institutul de Chimie AȘM,

Centrul Republican de diagnosticare medicală

Summary

Dioximates of nickel (III) with pyridine and its derivatives: magnetic and catalytic properties

The combinations of nickel(III) with composition $[\text{Ni}(\text{Diox})_2\text{L}_2]\text{X}\cdot\text{nHX}$ and $[\text{Ni}(\text{Diox})_2\text{PyL}]\text{X}\cdot\text{nHX}$ (L - derivatives of pyridine, Diox - monoanion of α -dioxime, x – Cl, Br) were obtained. Their magnetic properties and catalytic action in some reactions were studied.

Rezumat

S-au obținut compuși ai nichelului(III) cu componența $[\text{Ni}(\text{Diox})_2\text{L}_2]\text{X}\cdot\text{nHX}$ și $[\text{Ni}(\text{Diox})_2\text{PyL}]\text{X}\cdot\text{nHX}$ (L – derivații piridinei, Diox – monoanion de α -dioximă, X – Cl, Br). S-au studiat proprietățile lor magnetice și acțiunea catalitică în unele reacții.

În seria Fe, Co, Ni se observă tendința de micșorare a gradului de oxidare superior de la Fe spre Ni. Necătând la aceea că în condiții obișnuite pentru nichel e cunoscută doar starea de oxidare +2, chimia acestui element nu este chiar atât de simplă. Din compușii cu gradul de oxidare inferior (-1,0,+1) cea mai numeroasă clasă o prezintă compușii Ni(0), ca de exemplu, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{NiL}_x(\text{CO})_{4-x}$, NiL_4 , unde L este ligand acid, $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CH})_4]$ și alții. Compuși ai nichelului cu gradele de oxidare -1 și +1 se întâlnesc mai rar, de exemplu, anionul $[\text{Ni}_2(\text{CO})_6]^{2-}$ și respectiv complexul nestabil $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$. În seriile izoelectronice Ni(I), Co(0), Cu(II) chimia nichelului (1) este mai aproape de chimia Co(0). În majoritatea cazurilor compușii nichelului(1) au structură tetragonală sau trigonală.

Stările de oxidare +3 și +4 ale nichelului pot fi stabile doar la existența unei coordonări deosebite. La interacțiunea metalului cu liganzii are loc redistribuirea sarcinilor. Dacă metalul se află în stare de oxidare superioară apoi ligandul trebuie să posedă densitate electronică înaltă și una sau mai multe sarcini negative. În acest caz sarcina se deplasează de la ligand spre metal, însă acest proces nu trebuie să aibă un caracter nelimitat, ceea ce ar putea duce la oxidarea ligandului. Cu alte cuvinte, electronegativitatea ligandului trebuie să fie înaltă. Ca rezultat se formează legături σ trainice între metal și ligand. De aici devine clar de ce majoritatea complecșilor Ni(III) și Ni(IV) în sfera de coordinație primară conțin în calitate de donori de electroni atomi de N, O, F.

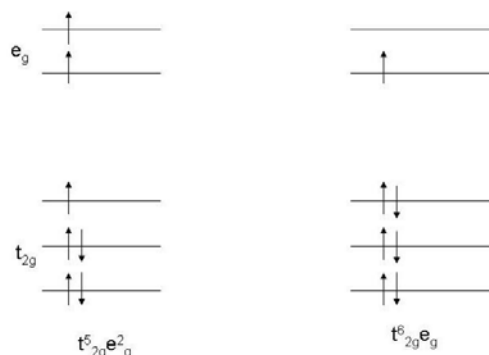
Sunt cunoscuți puțini compuși ai Ni(III), dar proprietățile unora din ei ($3\text{BaO}\cdot\text{NiO}_2\cdot 9\text{MoO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}(\text{K})\text{NiO}_6\cdot\text{nH}_2\text{O}$, K_2NiF_6) au fost destul de bine studiate. La oxidarea unor complecși ai Ni(II) se formează complecși ai Ni(III). Așa, la oxidarea cu oxigen a $[\text{Ni}(\text{Diars})_2\text{Cl}_2]$ într-un curent de ioni de clorură se obține $[\text{Ni}(\text{Diars})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$. La interacțiunea unor compuși de tipul $\text{Ni}(\text{R}_3\text{P})_2\text{X}_2$ (X = Cl, Br) cu ClNO și BrNO se formează compușii $\text{Ni}(\text{R}_3\text{P})_2\text{X}_3$, care au un electron necuplat.

În calitate de stabilizatori a gradelor de oxidare superioare ale nichelului (+3 și +4) sunt cunoscuți astfel de liganzi ca oximele. Însă metodele descrise în literatură [1, 2] permit de a obține un număr limitat de compuși ai Ni(III) cu oximele. De exemplu, la oxidarea cu brom a $\text{Ni}(\text{Hdf})_2$ se formează doar o singură substanță $\text{Ni}(\text{Hdf})_2\text{Br}$ (Hdf– anion de α - benzildioximă).

Oxidarea, însă, a dioximaților de nichel(II) în prezența aminelor heterociclice duce la formarea unei clase numeroase de compuși complecși, deoarece rolul liganzilor axiali în acest caz îl îndeplinesc bazele Lewis (piridina și derivații ei), care pot varia. Acești complecși au componența $[\text{Ni}(\text{Diox})_2\text{L}_2]\text{X}\cdot\text{nHX}$ și $[\text{Ni}(\text{Diox})_2\text{PyL}]\text{X}\cdot\text{nHX}$ și structură octaedrică (L – derivații piridinei, Diox – monoanion de α -dioximă, x – Cl sau Br) [3, 4].

Valorile momentelor magnetice a acestor compuși (1,73 – 1,83 M.B.) sunt caracteristice pentru ionul Ni^{3+} (d^7) în câmp octaedric și vorbesc despre aceea că acest ion în complexii studiați se află în stare cu spin minim. Ionul d^7 în câmp octaedric poate avea configurația $t_{2g}^5 e_g^2$ sau $t_{2g}^6 e_g$ (fig.1).

Fig.1 Stările cu spin maxim și spin minim pentru ionul d^7 în câmp cristalin octaedric



Energia diferitor stări se calculează de la valoarea energiei configurației inițiale, adică de la energia ionului introdus într-un înveliș sferic cu sarcina egală cu suma sarcinilor liganzilor. Această energie este egală cu suma valorilor $(-2/5\Delta_0)$ pentru fiecare electron t_{2g} , $(+3/5\Delta_0)$ pentru fiecare electron e_g și C pentru fiecare cuplu electronic care se află pe o orbitală (tab.1)

Tabelul 1. Energia stărilor cu spin maxim și minim (configurația d^7)

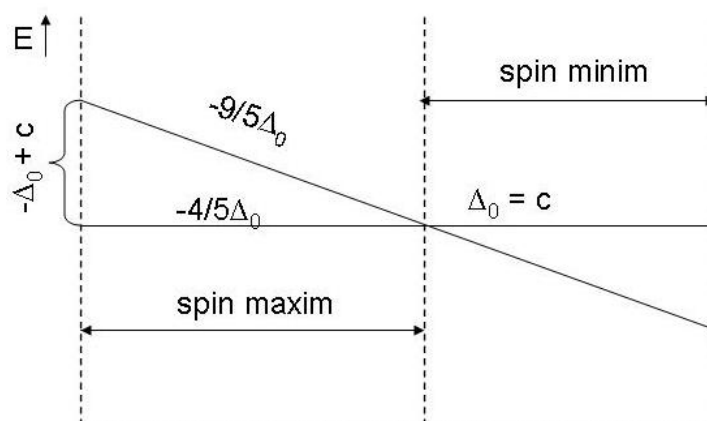
Configurația electronică	Numărul \bar{e} necuplați	Tăria câmpului	ESCC
$t_{2g}^5 e_g^2$	3	slab	$-4/5 \Delta_0 + 2C$
$t_{2g}^6 e_g$	1	puternic	$-9/5 \Delta_0 + 3C$

$$- \Delta_0 + C$$

Aici Δ_0 este energia de scindare în câmp cristalin octaedric; C – energia medie de cuplare pentru ionul dat. Cu cât e mai puternic câmpul cristalin din jurul ionului d^7 cu atât e mai mare probabilitatea că electronii acestui ion vor nimeri pe orbitalele mai stabile t_{2g} .

Din reprezentarea grafică a dependenței energiei de stabilizare în câmp cristalin (ESCC) de tăria câmpului (fig.2) se observă că panta drepte în câmp puternic este mai mare decât în câmp slab.

Fig.2 Variația ESCC în funcție de tăria câmpului (configurația d^7)



La intersecția celor două drepte efectele câmpului liganzilor și a repulsiei interelectronice sunt egale ($\Delta_0 = C$).

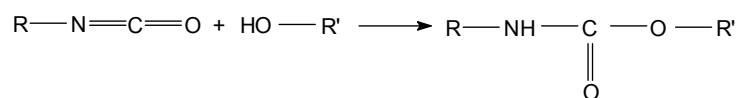
Necâtând la aceea că paramagnetismul dioximaților de nichel(III) se supune legii lui Curie - Weiss [5], totuși există o oarecare dependență de temperatură a momentelor magnetice (tab.2), care nu poate fi descrisă doar cu ajutorul constantei lui Weiss. E posibil că temperaturile înalte contribuie la schimbarea cu locul a liganzilor sferei interne și externe.

Tabelul 2. Dependența de temperatură a momentului magnetic al complexului $[\text{Ni}(\text{DH})_2(4\text{-COOC}_2\text{H}_5\text{-Py})_2]\text{Br}\cdot 2\text{HBr}$.

T, °K	$\chi_M \cdot 10^6$, cm ³ /mol	1/ χ_M , mol/cm ³	$\mu_{\text{ef.}}$, MB
274	1680,21	595,16	1,92
253	1780,17	561,74	1,90
202	2180,01	458,71	1,89
181	2388,26	418,71	1,86
164	2671,48	374,32	1,87
143	3013,01	331,89	1,86
131	3312,89	301,85	1,86
119	3646,08	274,27	1,86
99	4195,86	238,33	1,82

Studiul dioximaților de Ni(III) prin metoda RPE ($2 < g_{zz} < g_{xx} < g_{yy}$) dă posibilitatea de a presupune că electronul necuplat ocupă orbitala d_z^2 , ce se poate realiza în modelul câmpului cristalin pentru un octaedru întins [6].

Acțiunea catalitică a dioximaților de nichel(III) a fost cercetată în reacția de formare a poliuretanelor [7]



și în reacția de oxidare a tetralinei [8]. În reacția de formare a poliuretanelor acești complecși la temperaturi joase sunt inhibitori, iar la 50-80° C viteza reacției crește brusc în comparație cu reacția necatalitică (tab.3).

Reieșind din rezultatele obținute mecanismul catalizei poate fi prezentat astfel. La prima etapă are loc formarea dioximaturetanilor coordinativi, care la temperaturi joase sunt inerti față de sistemul reactant, prin ce se lămurește viteza mică a reacției de formare a uretanilor în condițiile date. La mărirea temperaturii are loc descompunerea dioximaturetanului și redistribuirea sarcinilor la atomii sistemului, din care cauză hidrogenul planului ecuatorial al carcasului dioximatic trece la alcool.

Tabelul 3. Constantele de viteză a reacției dintre 4,4'-difenilmetandiizocianat și polidietilenglicoladipinat în prezența unor dioximați ai Ni(III)

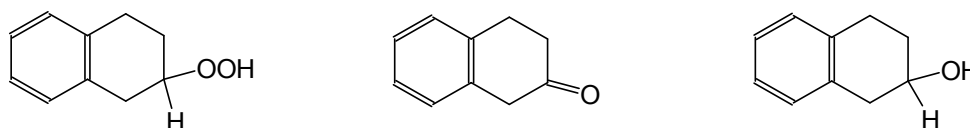
Dioximații de Ni(III)	$K \cdot 10^4$, l/mol·s		
	20°C	50°C	80°C
Fără catalizator	60	240	720
$[\text{Ni}(\text{Hdf})_2\text{Py}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{HCl}$	36	540	4352
$[\text{Ni}(\text{Hdf})_2(3\text{-CH}_3\text{-Py})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{HCl}$	27	250	1810
$[\text{Ni}(\text{Hdf})_2(4\text{-CH}_3\text{-Py})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{HCl}$	18	341	2415

Prin urmare atomii de oxigen ai grupeii oxime cu surplus de densitate electronică coordonează azotul 4,4'-difenilmetandiizocianatului. Restructurarea de mai departe în complexul

intermediar duce la formarea nodului polimeric. La etapa finală se formează produsele reacției de tipul metalopolimerilor, în lanțul molecular al cărora sunt incluse moleculele nicheldioximatețanilor.

Așadar, α -dioximații de nichel(III) pot fi considerați catalizatori principalii noi în reacția de formare a poliuretanilor, deoarece ei rămân în polimer nu în stare liberă, ci legată – de tipul metalopolimerilor.

În reacția de oxidare a tetralinei RH în prezența dioximaților de nichel viteza oxidării s-a calculat după formula $W_0 = 5,55 \cdot 10^{-4} (C_{ROOH} + C_{R_1R_2CO} + C_{ROH})$, unde C_{ROOH} , $C_{R_1R_2CO}$, C_{ROH} respectiv sunt concentrațiile hidroperoxidului tetralinei, tetralonului – 1 și tetralolului – 1:

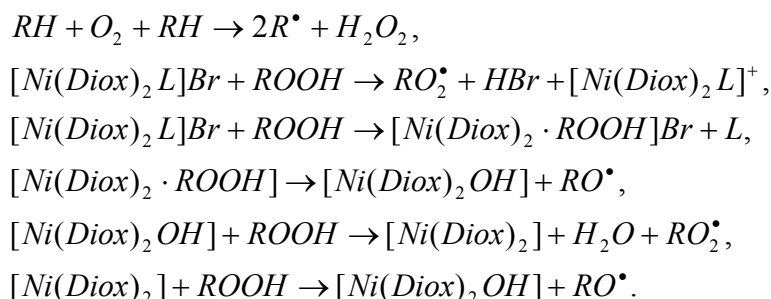


În tabelul 4 sunt prezentate vitezele reacției de oxidare a tetralinei la începutul reacției și la sfârșitul ei în prezența unor dimetilgloximați ai nichelului (III)

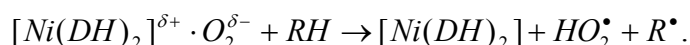
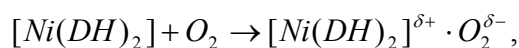
Tabelul 4. Viteza oxidării tetralinei în prezența dimetilgloximaților de nichel (III)

Dimetilgloximații de nichel (III)	$W_0 \cdot 10^5$, mol/l·s	
	inițială	finală
$[\text{Ni}(\text{HD})_2\text{Py}_2]\text{Br} \cdot 2,5\text{HBr}$	10,97	2,47
$[\text{Ni}(\text{HD})_2(3\text{-CH}_3\text{-Py})_2]\text{Br} \cdot 2,5\text{HBr}$	3,48	1,90
$[\text{Ni}(\text{HD})_2(4\text{-CH}_3\text{-Py})_2]\text{Br} \cdot 2,5\text{HBr}$	3,40	3,48
$[\text{Ni}(\text{HD})_2(3\text{-COOC}_2\text{H}_5\text{-Py})_2]\text{Br} \cdot 2\text{HBr}$	13,05	2,46
$[\text{Ni}(\text{HD})_2(4\text{-COOC}_2\text{H}_5\text{-Py})_2]\text{Br} \cdot 2\text{HBr}$	2,70	2,50
$[\text{Ni}(\text{HD})_2(3\text{-CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-Py})_2]\text{Br} \cdot 3\text{HBr}$	11,57	4,10
$[\text{Ni}(\text{HD})_2(3\text{-CONH}_2\text{-Py})_2]\text{Br} \cdot 2\text{HBr}$	2,82	1,60
$[\text{Ni}(\text{HD})_2(3\text{-CHO-Py})_2]\text{Br} \cdot 2\text{HBr}$	3,98	1,54
$[\text{Ni}(\text{HD})_2(4\text{-CHO-Py})_2]\text{Br} \cdot 2\text{HBr}$	2,96	2,40
Fără catalizator	0,13	-

În prezența dioximaților de nichel(III) are loc descompunerea activă a ROOH, iar inițierea radicalilor liberi poate decurge conform schemelor:

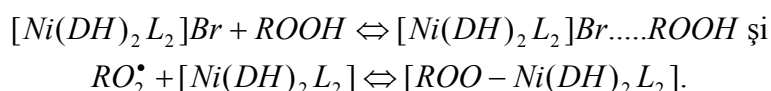


Cu totul în alt mod se comportă față de hidroperoxidul tetralinei complexul $[\text{Ni}(\text{DH})_2]$, în prezența căruia are loc cea mai mare acumulare a ROOH ($13,65 \cdot 10^{-2}$ mol/l), chiar mai mare decât în cazul oxidării necatalitice a tetralinei. Probabil, bis-(dimetilgloximato)-nichel(II) nu reacționează cu ROOH, iar generarea radicalilor liberi are loc în alt mod – pe calea activării oxigenului molecular:



Structura planară a complexului și lipsa liganzilor axiali, probabil, este una din cauzele activității slabe a $[Ni(DH)_2]$ în procesul oxidării tetralinei. În acest caz gradul de oxidare a nichelului nu se schimbă și nu se formează produsele interacțiunii dintre $[Ni(DH)_2]$ și ROOH, care ar putea duce la prelungirea lanțului, generând radicali noi tot mai activi.

Pe baza datelor obținute s-a propus mecanismul probabil de oxidare a tetralinei în prezența dioximaților de nichel(III). Din schema propusă reiese că catalizatorii participă în toate actele elementare a procesului radical-înlanțuit. La aceasta etapele de limitare sunt:



Bibliografie

1. Okac A., Simek M., Uber die Oxidationsprodukte des Nickel-Dimethylglyoxims. Chem. Analyt., V.3, Nr 3-4, 1958, p. 253-267.
2. Simek M., Oxidation von Nickel(II) salzen der α -dioxime mit brom und jod. Collect. Czech. Chem. Commun., V.27, Nr2, 1962, p.337-342.
3. Д.Г. Батыр, Л.Я. Киструга. α -Диоксимины никеля(III) с пиридином и некоторыми его производными. Ж. неорганической химии, V.XX, Nr 1, 1975, p. 126-130.
4. Д.Г. Батыр, Л.Я. Киструга. Координационные соединения никеля(III) с диметилглиоксимом и смешанными аксиальными лигандами. Корд. химия, V.7, Nr 2, 1981, p. 274-278.
5. Д.Г. Батыр, Л.Я. Киструга. О магнитных свойствах координационных соединений никеля (III) с α -диоксимами. Корд. химия, V.3, Nr 11, 1977, p. 1705-1709.
6. С.А. Лучкина, Г.Г. Боровиков, Ю.В. Яблоков, Д.Г. Батыр, Л.Я. Киструга. Спектры ЭПР диоксиминов никеля(III) с пиридином и некоторыми его производными. Корд. химия, V.2, Nr 1, 1976, p. 29-33.
7. Д.Г. Батыр, М.С. Федосеев, Л.Я. Киструга. Каталитическая активность диоксиминов никеля в реакции образования полиуретанов. Известия АН МССР, серия биол. и хим. наук, Nr 5, 1981, p. 61-65.
8. Д.Г. Батыр, Л.Я. Киструга, И.М. Рейбель, А.Ф. Санду. Жидкофазное окисление тетралина, катализируемое координационными соединениями никеля(III) с α -диоксимами. Нефтехимия, V.XXIV, Nr 1, 1984, p. 71-75.

COMPUȘII COMPLECȘI AI PLATINEI CU ACTIVITATE ANTITUMORALĂ

M. Anton, L. Chistruga

Catedra Chimie Generală USMF "Nicolae Testemițanu"

Summary

Complex platinum compounds with anti-tumor activity

A synthesis of existing literature about the structure and properties of platinum compounds as well as their action on the nucleic acids.

Rezumat

Aceste materiale prezintă o sinteză a literaturii existente privind structura și proprietățile compușilor platinei, precum și mecanismul lor de acțiune asupra acizilor nucleici.

Substanțele medicamentoase eficiente în neoplazmele umane și experimentale au, în general, proprietăți chelatoare sau sunt ușor metabolizate cu compuși cu astfel de proprietăți.