

Шыйтыева Н.

**ИК-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПИРИДОКСИНА  
С НИТРАТАМИ БИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

*N. Shyityeva*

**IR ABSORPTION SPECTRA OF PYRIDOXINE COMPLEXES WITH  
DIVALENT METALS NITRATES**

УДК: 539.55(575.2)(04)

*Методом растворимости синтезированы комплексные соединения нитратов бивалентных металлов с пиридоксинам, в которых молекула пиридоксина выступает в качестве бидентатного лиганда.*

*Методом ИК-спектроскопии определено строение и состав синтезированных комплексов и установлено, что присоединение молекулы пиридоксина к иону марганца осуществляется через атомы кислорода 3-оксиметильных групп.*

*Complex compounds of divalent metals nitrates with pyridoxine with pyridoxine molecule as didentate ligand were synthesized by solubility method.*

*The structure and composition of synthesized complexes were determined by IR spectroscopy method and it was established that pyridoxine molecule joining to manganese ion is carried out through oxygen atoms of 3-ox methyl groups.*

В настоящей работе приведены результаты ИКС исследований комплексов пиридоксина с нитратами некоторых бивалентных металлов и их интерпретация.

ИК спектры комплексных соединений пиридоксина с нитратами Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) представлены на рис.1,2, основные колебательные частоты - в таблице 1.

Наблюдаемые в спектрах комплексов Zn(II) и Cd(II) состава 1:1 новые появившиеся интенсивные полосы при 1540, 1535, 1526см<sup>-1</sup> и широкое поглощение при 3450-2800см<sup>-1</sup>, характерные для иона-пиридиния (πNH<sup>+</sup>), свидетельствуют о протонировании гетероатома азота N(1). Сдвиг π(NH<sup>+</sup>) - в низкочастотную область в спектрах соединений Me(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·ПН можно объяснить образованием внутримолекулярных водородных связей спиртовых (ОН) групп.

Полоса валентных колебаний 4-оксиметильной группы ν(C-O), фиксируемая в спектрах при 1020см<sup>-1</sup>, расщеплена и претерпевает низкочастотное смещение до 995-1005см<sup>-1</sup>. Отсутствует полоса, характерная для колебания фенольной группы гетероцикла ν(C-O) при 1252см<sup>-1</sup>. Появляется полоса, обусловленная валентными колебаниями фенолят - иона при 1310-1350 см<sup>-1</sup>, а полоса поглощения валентного колебания ν(C-O) связей в первичной оксиметильной группе при пятом положении цикла остается неизменной.

Таблица 1

**Основные колебательные частоты, найденные в ИК спектрах пиридоксина  
и его нитратных комплексов (область 4000-400см<sup>-1</sup>)**

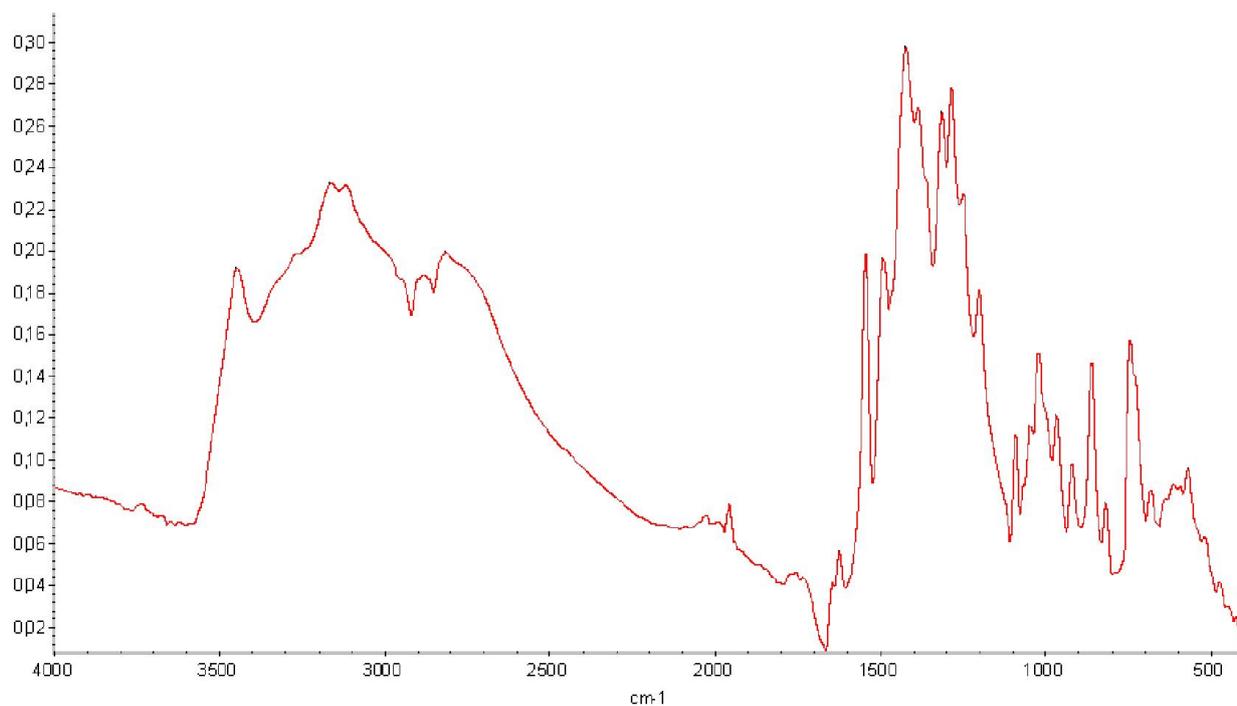
№	Соединение	Отнесения полос, см <sup>-1</sup>								
		ν(N <sup>π</sup> H) ν(OH <sup>+</sup> )	δ(N <sup>π</sup> H) ν(кольцо)	ν(C-O) Ag-OH	ν(C-O) CH <sub>2</sub> OH	δ(кольцо)	ν <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	ν <sub>1</sub> (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	ν <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	ν <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
1.	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N (пиридоксин)	--	--	1252	1020	1618-1379	--	--	--	--
2.	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N	3200-2600	1545	1314	1000	1493-1331	1423-1314	1023-967	860	744
3.	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N	3550-2650	1526	1350	1005	1423-1350	1423	1026-924	853	752
4.	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N	3550-2600	1535	1348	1003	1428-1348	1428-1311	1003-918	843	748
5.	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N	3475-2550	1520	1329	999	1455-1329	1455-1329	1091-999	863	749
6.	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N	3630-2550	1526	1381	1000	1381-1215	1381-1260	1021-986	859	686

Ввиду того, что в составе полученных комплексов имеется ацидолиганд - NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, его включение в координационную сферу приводит к появлению новых полос поглощения в спектрах Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·ПН и

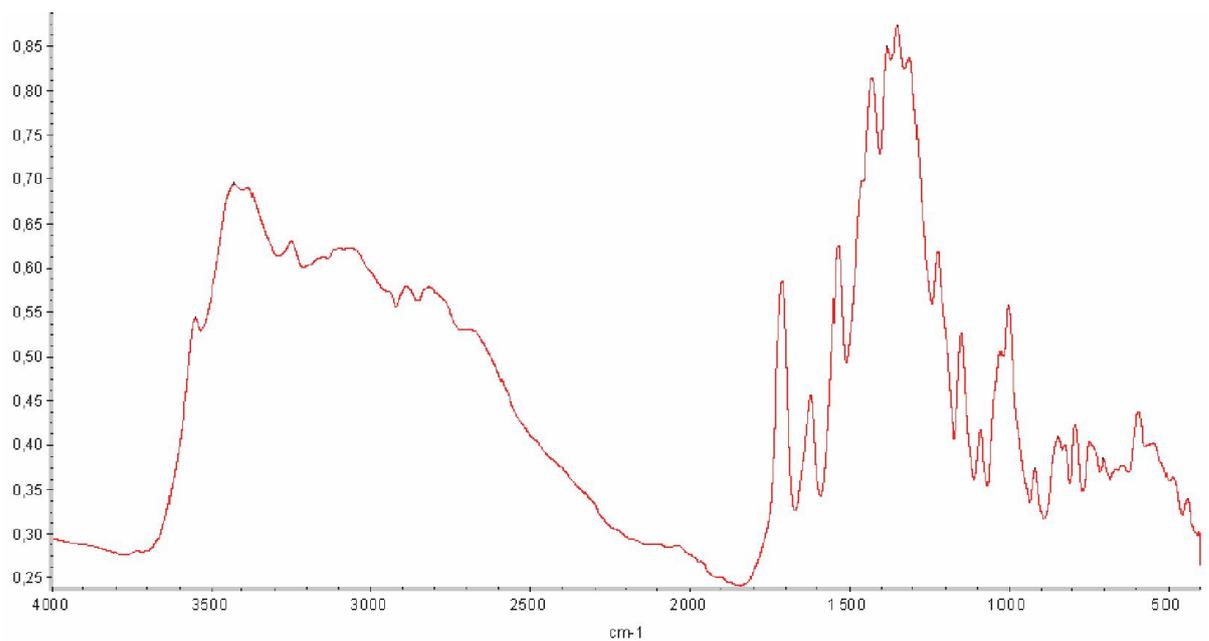
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ПН}$ . Но определить точно способ координации нитрат-ионов с металлом (как монодентатный, хелатный бидентатный и мостиковый бидентатный) по колебательным спектрам невозможно, т.к. в области  $1500\text{-}1300\text{см}^{-1}$ , характерно для полос  $\nu_3$  группы  $\text{NO}_3^-$ , особенно важной для установления типа её координации, поглощает сам пиридоксин.

Однако, на основе сравнения спектров некоординированного пиридоксина и его нитратных комплексов в областях, соответствующих колебательным частотам  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  и  $\nu_4$ -  $\text{NO}_3^-$  группы можно сделать следующие выводы: в спектрах комплексов  $\text{Me}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ПН}$ , где  $\text{Me} = \text{Zn}(\text{II})$  и  $\text{Cd}(\text{II})$  в области  $1525\text{-}1330\text{см}^{-1}$  наблюдаются серии узких и интенсивных полос поглощения очень сложной формы: две из них, более интенсивные, соответствуют колебательной частоте пиридинового цикла. Следующая полоса разделена на две компоненты с максимумами  $1380, 1360\text{см}^{-1}$  для комплекса  $\text{Cd}(\text{II})$ ,  $1323$  и  $1290\text{см}^{-1}$  для комплекса  $\text{Zn}(\text{II})$ . Интенсивные полосы при  $1380$  и  $1323\text{см}^{-1}$  уширяются, а в низкочастотной области появляются менее интенсивные полосы при  $1260\text{-}1290\text{см}^{-1}$ . Уширение вышеуказанных полос, изменение их формы связано с полосой поглощения нитрат-иона ( $\nu_3(\text{NO}_3^-)$ ). Иначе говоря, полоса высокочастотных колебаний  $\text{NO}_3^-$ -групп расщепляется ( $1455, 1350, 1329\text{см}^{-1}$ ) и разделение полос на  $\Delta\nu=126\text{см}^{-1}$ , а также расщепление  $\nu_1(999\text{-}986)$  свидетельствуют о хелатной бидентатной координации нитрат-ионов с металлами, что согласуется с литературными данными [1. 2], согласно которым в нитратных комплексах пиридоксина состава 1:1  $\text{Me}(\text{II})$  является шестикоординированным.

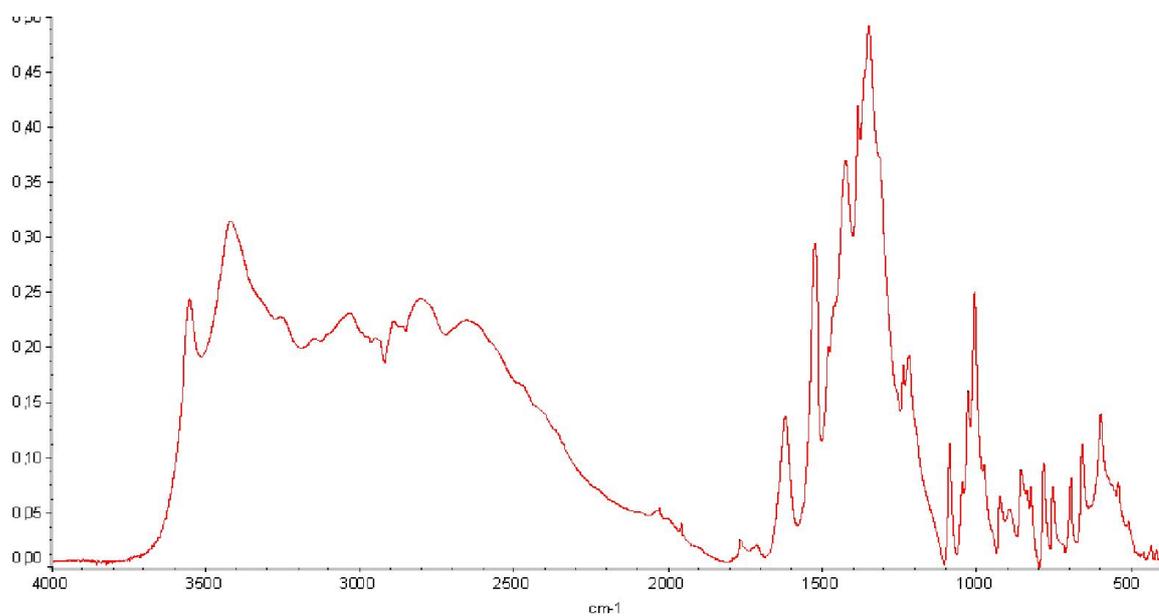
a)



b)



б)



**Рис. 1.** ИК спектры поглощения:  
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$  (а);  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$  (б);  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$  (в)

а)

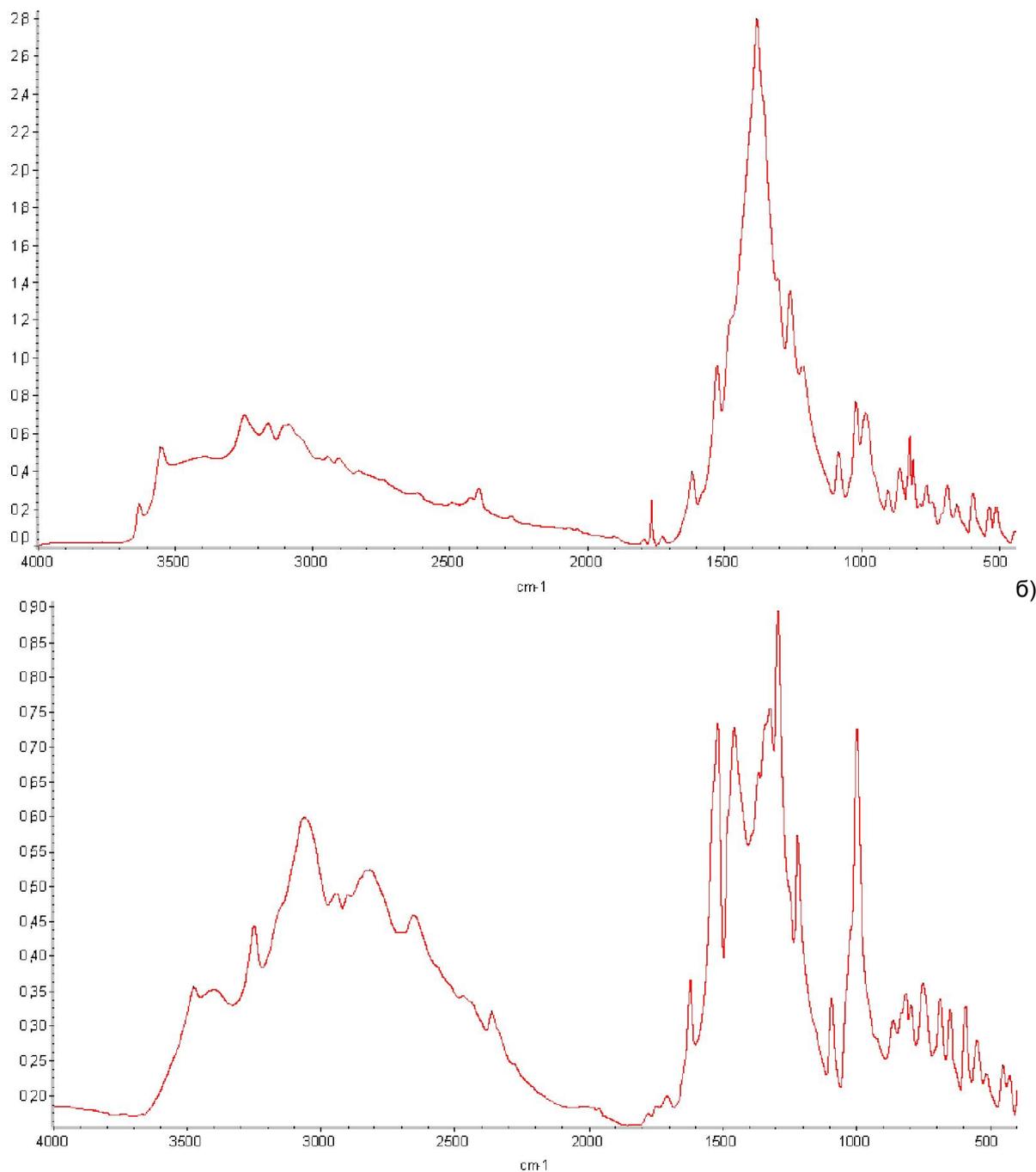


Рис. 2. ИК спектры поглощения:  $Zn(NO_3)_2 \cdot C_8H_{11}O_3N$  (а);  $Cd(NO_3)_2 \cdot C_8H_{11}O_3N$  (б).

Таким образом, на основании полученных результатов установлено, что в нитратных комплексах состава 1:1 центральный атом окружен двумя атомами кислорода молекулы пиридоксина и четырьмя атомами кислорода-бидентатно координированных двух нитрат ионов так, что весь полиэдр представляет собой октаэдр. Пиридоксин действует как бидентатный лиганд и координирует к атому металла посредством атомов кислорода фенольной группы в третьем положении и оксиметильной группы в четвертом положении, образуя шестичленный металлоцикл.

Предполагаемые структуры изученных комплексных соединений пиридоксина с нитратами  $Zn(II)$  и  $Cd(II)$  состава 1:1 представлены на рисунке 3.

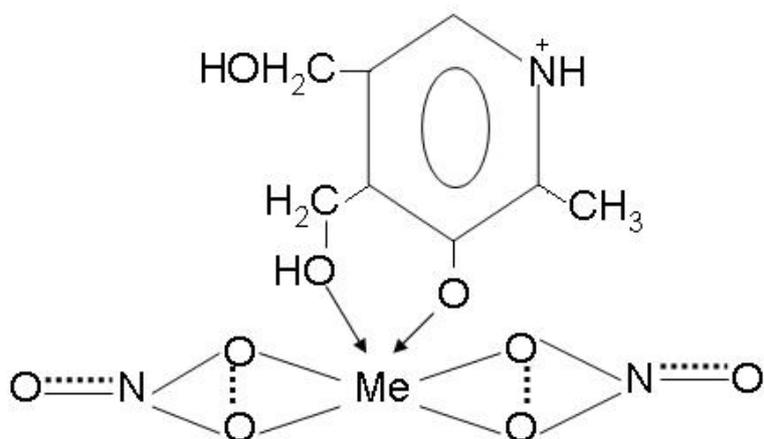


Рис. 3. Предполагаемая структура комплексов  $Zn(NO_3)_2 \cdot ПН$  и  $Cd(NO_3)_2 \cdot ПН$

ИК спектры нитратных комплексов:  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$  состава 1:1 и  $Cu(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$  состава 1:2 по общему характеру, в основном, схожи. Однако ИК спектры комплексов  $Me(NO_3)_2 \cdot 2ПН$  в области  $1500-1300\text{см}^{-1}$  имеют иной вид. В первую очередь, около  $1545\text{см}^{-1}$  проявляется узкая, интенсивная полоса с выступом с правой стороны при  $1493\text{см}^{-1}$ , которые однозначно обусловлены валентными колебаниями гетероцикла пиридоксина, а широкая полоса сложной формы (смешанных  $\nu(\text{цикл}) + \nu_3(\text{NO}_3^-)$  колебаний) наблюдается в области меньших частот и в менее широком диапазоне  $1423-1315\text{см}^{-1}$ . Полоса  $\nu_3(\text{NO}_3^-)$  групп также расщепляется, но разделение полос не большое ( $\Delta\nu=108,81,80\text{см}^{-1}$ , соответственно, для  $Cu(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$  комплексов), что указывает на монодентатную координацию нитрат ионов с выше перечисленными катионами.

Таким образом, на основании анализа ИК спектров  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2ПН$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 2ПН$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 2ПН$  сделан вывод, что в соединениях осуществляется бидентатная координация двух молекул пиридоксина через атомы кислорода 3-окси-, 4-оксиметильных групп. Координационный полиэдр достраивается до искаженно-октаэдрического за счет координации нитрат иона по монодентатному типу и структурно выглядит следующим образом (рис. 4).

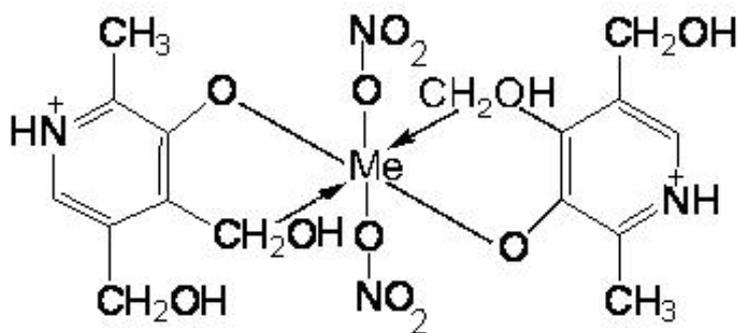


Рис. 4. Предполагаемая структура комплексов  $Me(NO_3)_2 \cdot 2ПН$ ,  $Me=Cu(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$

#### Литература:

1. Зайцев Б.У. Спектрохимия координационных соединений.- М.: Университет Дружбы народов, 1991.-С.12-14, 22-160.
2. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. -М.:Наука, 1973, с.56-76

Рецензент: д.хим.н., профессор Кыдынов М.К.