

Осмонова С.С., Сулайманкулов К.С., Байдинов Т.Б., Орозбаева Н.О.

**О СПОСОБЕ КООРДИНАЦИИ МОЛЕКУЛ НИКОТИНАМИДА
В КОМПЛЕКСАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

S.S. Osmonova, K.S. Sulaimankulov, T.B. Baidinov, N.O. Orozbaeva

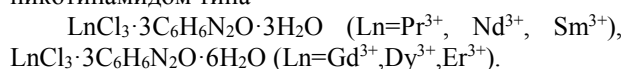
**THE METHOD OF COORDINATION OF MOLECULES OF NICOTINAMIDE
IN THE COMPLEXES OF RARE EARTH ELEMENTS**

УДК 543.545.2:661.8 (575.2)(04)

Изучены ИК-спектры поглощения комплексных соединений никотинамида с хлоридами редкоземельных металлов. Определен характер координации никотинамида и высказано предположение о строении новых соединений.

Infrared spectrums of absorption complex compounds nicotinamide with chlorides of rare-earth metals were studied. It was determined the character coordination of nicotinamide. The supposition structure of new compounds was spoken out.

С целью определения способа координации никотинамида и выяснения влияния природы металлов, а также ацидолиганда на строение соединений нами изучены ИК-спектры поглощения (в области 400–4000 см⁻¹) новых комплексных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) с никотинамидом типа



Указанные выше комплексные соединения получены при исследовании тройных водных систем изотермическим методом растворимости, методами физико-химического анализа подтверждены их составы, установленные по диаграммам, а также изучены их некоторые физико-химические свойства [1,2].

ИК спектры поглощения (400–4000 см⁻¹) записывали на ИК-спектрофотометре “Nikolet-IR-1200” в виде таблеток с бромистым калием. Волновые числа максимумов поглощения, найденные в ИК-спектрах исследованных комплексов и их предполагаемое отнесение сведены в таблицу 1, а полученные спектры приведены на рисунках 1-3.

Галогенидные комплексы переходных металлов с никотинамидом изучались во многих работах [3-5]. Анализ нормальных колебаний свободного и координированного никотинамида выполнен также в работах [6-8]. В этих работах показано, что никотинамид предпочитает координироваться к металлам через атом азота гетероцикла и является монодентатным лигандом.

О координации через гетероатом азота можно судить по увеличению частот валентных и некоторых деформационных колебаний кольца. В этом случае частоты $\nu(\text{кольца})$, $\delta(\text{CC})$ и $\delta(\text{CCH})$ повышены по сравнению с частотами свободного никотинамида, которые обусловлены преимуществом связей пиридинового кольца.

Колебания с частотами 1340, 829 условно отнесены к $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{CC})$ амидной группы и

являются сложными валентно-деформационными колебаниями, в которые существенные вклады вносят изменения некоторых связей и многих углов, в том числе амидо-, аминогрупп и внутренних углов кольца. С изменением углов амидной группировки и пиридинового кольца связаны также колебания с частотами 778, 645, 624, 604, 512 см⁻¹.

В ИК – спектрах поглощения никотинамидных комплексов хлоридов редкоземельных элементов наблюдается смещение валентного колебания $\nu(\text{C=O})$ в низкочастотную область от 1698 см⁻¹ до 1658 см⁻¹, а валентные колебания кольца смещения не испытывают.

Полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям $\nu(\text{C-N})$ смещены в сторону больших частот от 1340 см⁻¹ до 1402 см⁻¹, что свидетельствует о повышении кратности связи C–N и ослаблении связи C = O.

Полосы деформационных колебаний $\delta(\text{NH}_2)$ -группы несколько смещены в область низких частот от 1619 см⁻¹ до 1608 см⁻¹, что объясняется упрочнением связи C–N. Это свидетельствует о том, что координация никотинамида осуществляется через атом кислорода карбонильной группы.

Соединения хлоридов празеодима, неодима, самария, гадолиния, диспрозия, эрбия с никотинамидом содержат в своем составе от трех до шести молекул воды. ИК-спектры поглощения не всегда приводят к успеху при исследовании состояний воды в комплексных соединениях, так как в эти спектры в одинаковой мере дают вклад все группы атомов, входящие в состав исследуемых соединений. Молекулы кристаллизационной и координационно-связанной воды дают примерно в одних и тех же областях колебательного спектра: 3200–3500 см⁻¹ – валентные колебания, 1600–1630 см⁻¹ – деформационные ножничные, 200–600 см⁻¹ – либрационные колебания кристаллизационной воды и колебания металл-вода (9–10). В низкочастотную область спектра попадают также полосы колебаний многих анионов, входящих в состав кристаллогидратов, и полосы колебаний водородной связи (11), которые накладываются на полосы воды. Тем не менее, проявление частот в области валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ и (NH) позволяют судить о наличии связанной воды в составе соединений. Понижение этих частот в спектрах комплексов по сравнению со свободным лигандом и изменения в положениях полос «амид 1» и «амид 2» позволяют говорить о координации никотинамида к ионам редкоземельных элементов

через атом кислорода карбонильной группы и на присутствие молекул воды в составе соединений. В области валентных колебаний $\nu(\text{N-H})$ в спектрах комплексов наблюдается широкая полоса с нечетко выраженными максимумами при 3310, 3287, что также связано с наложением валентных полос $\nu(\text{O-H})$ и $\nu(\text{N-H})$ указывающего на гидратность соединений. Молекулы воды, по-видимому, находятся во

внутренней и внешней координационных сферах комплексов.

В области 1600–1630 cm^{-1} проявляются полосы $\delta(\text{H}_2\text{O})$. В ИК $\nu(\text{кольца})$ 1592 cm^{-1} , $\delta(\text{N-H})$ перекрывающиеся с интенсивными полосами $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{N-H})$ 1609 cm^{-1} вызывают перекрывание полос $\delta(\text{H}_2\text{O})$, что затрудняет идентификацию последнего.

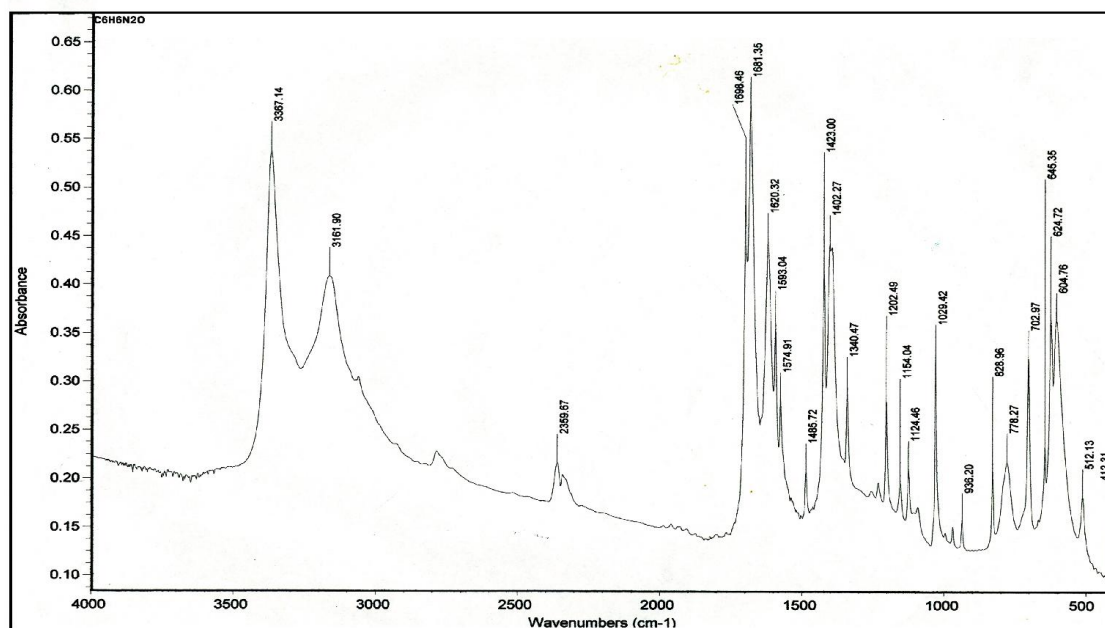


Рис. 1. ИК - спектры поглощения амида никотиновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$

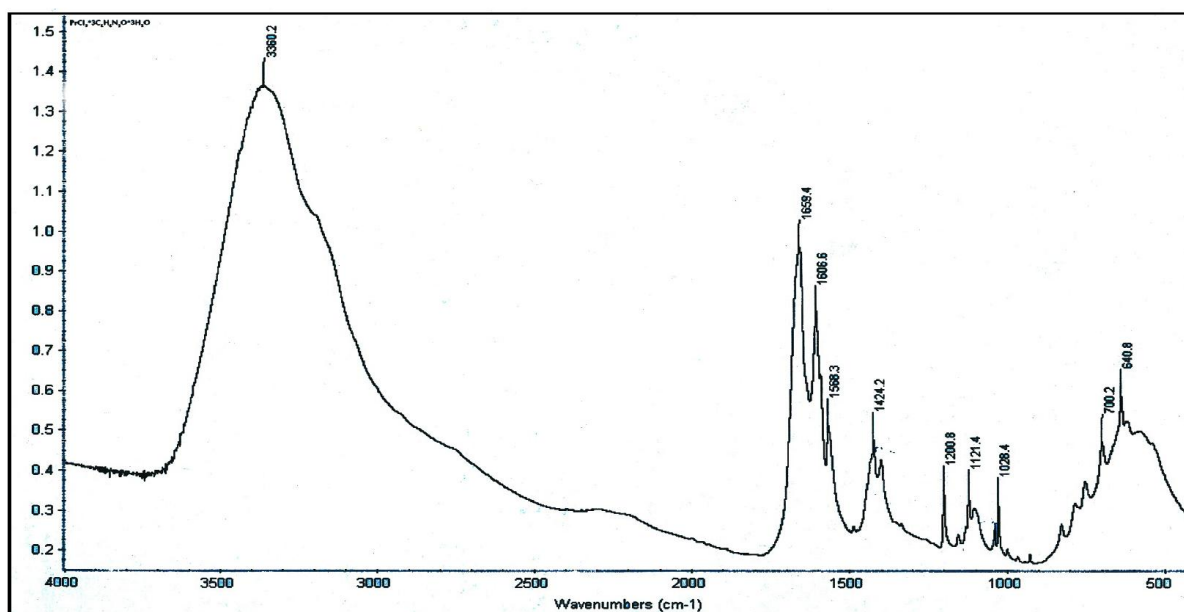


Рис. 2. ИК - спектры поглощения комплекса $\text{PrCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

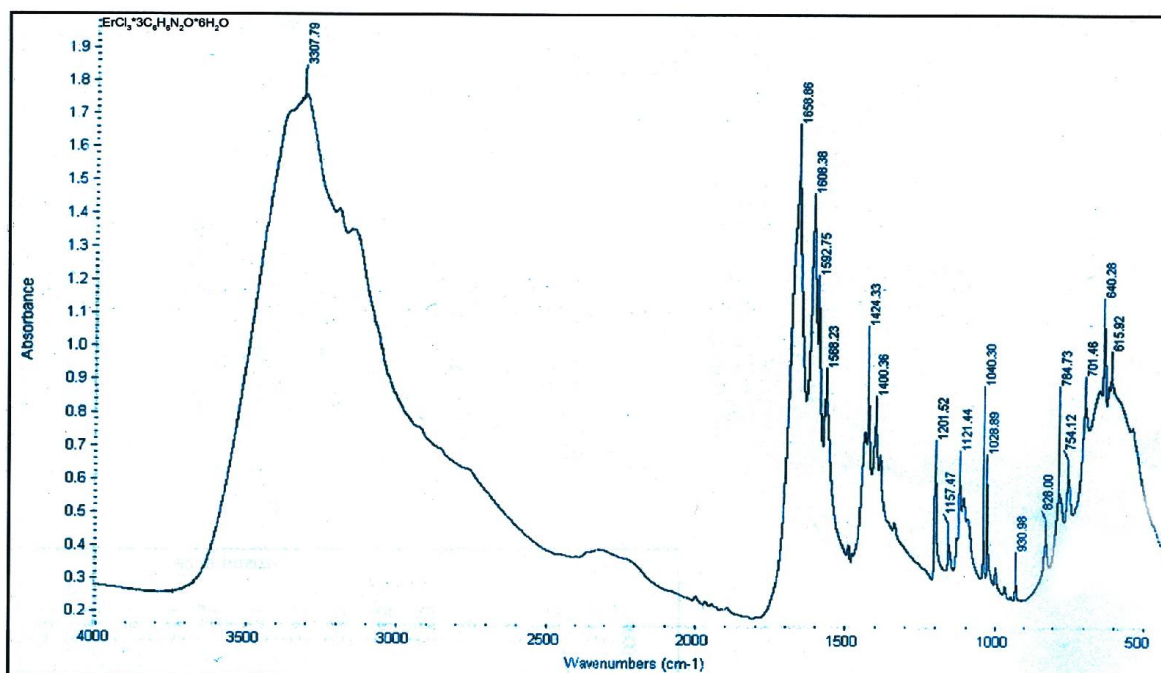


Рис. 3. ИК спектры поглощения комплекса $\text{ErCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Таблица 1

Экспериментально полученные частоты валентных и деформационных колебаний амида никотиновой кислоты и полученных соединений

Предполагаемое отнесение	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$	$\text{PrCl}_3 \cdot 3\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{SmCl}_3 \cdot 3\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{GdCl}_3 \cdot 3\text{L} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{DyCl}_3 \cdot 3\text{L} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{ErCl}_3 \cdot 3\text{L} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3367	3360	3310	3312	3310	3309	3308
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3164	-	-	3171	-	-	3129
$\nu(\text{CO})$	1698 1680	1659	1664	1659	1664	1663	1659
$\delta(\text{NH}_2)$	1619	1606	1610	1607	1612	1611	1608
ν (кольца)	1592 1574	1568	1593 1569	1592 1568	1593 1569	1593 1569	1593 1568
ν (кольца)	1485	-	-	-	-	-	-
$\delta(\text{CCH})$	1422 1395	1424	1424	1424	1424	1424	1424
$\nu(\text{CN})$	1340	1400	1402	1400	1402	1402	1400
$\delta(\text{CCC})$	1202	1201	1201	1201	1202	1202	1201
$\delta(\text{NH}_2), \nu(\text{CO})$	1154	-	-	1156	1156	1157	1157
$\delta(\text{CCH})$	1123	1121	1121	1121	1121	1121	1121
ν (кольца),	1029	1028	1028	1029	1029	1029	1029
$\nu(\text{CC})$	828	-	827	827	827	827	821
$\delta(\text{CO})\delta(\text{CNC})$	628	-	617	-	618	617	615
$\delta(\text{NCO})$	412	-	419	-	410	413	-

Где L - $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$

ИК-спектры поглощения разных металлов отличаются друг от друга некоторыми компонентами в области $3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, где лежат полосы $\nu(\text{NH}_2)$. В спектре комплекса самария высокочастотная полоса $\nu(\text{NH}_2)$ при 3164 см^{-1} смещается в высокочастотную область незначительно (3171 см^{-1}) по сравнению со спектром свободного никотинамида, в случае комплекса эрбия наблюдается смещение этой полосы в низкочастотную область на 35 см^{-1} . Асимметричное валентное колебание $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ смещается в низкочастотную область на $7\text{--}59\text{ см}^{-1}$ и указывает на то, что атомы азота аминогруппы образуют водородные связи. Смещение полос поглощения $\nu(\text{CO})$ по сравнению со свободным никотинамидом составляет для комплексов Nd, Gd, Dy – 34 см^{-1} , в то время как для комплексов Pr, Sm, Er – 40 см^{-1} .

Исходя из выше изложенного, предполагаемое строение комплексных соединений можно представить следующим образом (рис.4-5):

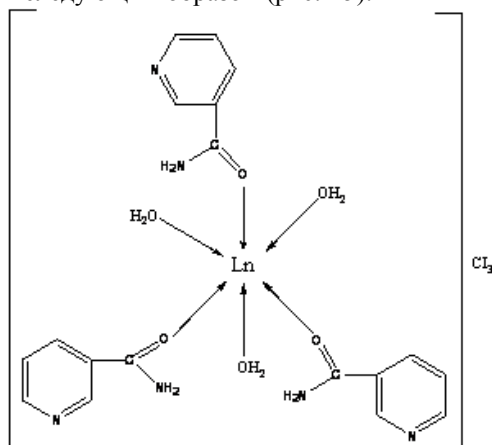


Рис. 4. $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln – Pr, Nd, Sm).

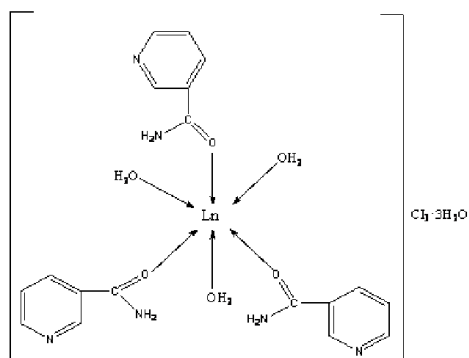


Рис. 5. $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ln – Gd, Dy, Er).

Таким образом, во всех изученных нами комп-

лексах РЗЭ с никотинамидом координация молекул лиганда осуществляется через атом кислорода карбонильной группы.

Литература

1. Комплексообразование в водной системе из никотинамида (витамин PP) и хлорида диспрозия / С.С.Осмонова, К.С.Сулайманкулов, С.Б.Бообекова, Н.О.Орозбаева // Вестник КНУ имени Ж. Баласагына. Сер.3. Естественно-технические науки. Выпуск 1: Химия. Химическая технология. – Б. 2010. – С. 87-91.
2. Взаимодействие амида никотиновой кислоты с хлоридами празеодима,неодима, самария, гадолиния, диспрозия и эрбия в водной среде при 30°C и свойства твердых фаз / С.С.Осмонова, К.С.Сулайманкулов // Тезисы докладов Первой международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых АСХим "Молодежь и инновации в области химии" - Алматы, 17-18 марта 2011г. – С. 134 - 135.
3. Инфракрасные спектры поглощения комплексных соединений меди с монопиридинкарбонowymi кислотами и их производными / М.А. Азизов., А.Л. Кац., П.П.Ларин., Ю.Т. Ташпулатов., Х.У. Усманов // Узб. хим. журн., 1964, - № 5. – С. 47 - 52.
4. Дилебаева А. Взаимодействие мочевины с хлоридами гадолиния, диспрозия и гольмия в водной среде при 30°C / А.Дилебаева, К.Ногоев, К.С.Сулайманкулов // Химия редкоземельных и цветных металлов. – Фрунзе: Илим, 1975. - С. 47 - 51.
5. Комплексы переходных металлов с циклическими амидами/ Под ред. Х.Х.Хакимова, Ф.Т.Ходжаева., Т.А. Азизова. – Ташкент: Фан, Узбекская ССР. 1984. – 136 с.
6. Псевдогалогенидные комплексы металлов с амидом никотиновой кислоты. / Н.П.Цинцадзе, Ю.Я.Гонгадзе, Ю.Я.Харитонов // Координационная химия. - 1975. – Т. 1. – Вып.9. – С. 1221 - 1228.
7. Инфракрасные спектры поглощения комплексов кобальта с некоторыми азотсодержащими соединениями / М.А.Азизов, Я.В. Рашкес // Труды Ташк.фарм. ин-та.– Ташкент, 1966. - Т. 4. – 549 с.
8. Нормальные колебания свободного и координированного амида никотиновой кислоты / А.Ю.Цивадзе, А.Н.Смирнов, Ю.А. Харитонов // Коорд.химия.-1977. - Т. 3. – С. 564.
9. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. –М.: Мир, 1991. – С. 252 - 254.
10. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. – С. 86.
11. Применение длинноволновой ИК спектроскопии в химии / А.Финч, П.Гейтс, К.Редклиф, Ф.Диксон, Ф.М. Бентли. М.: Мир, 1973. - С. 23, 108.

Рецензент: к.х.н., доцент Саркелов Ж.С.