

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ Co(II), Ni(II), Cu(II) С НИКОТИНАМИДОМ

Баранцев Д.А., аспирант гр. ХННаз-161, I курс
Научный руководитель: Черкасова Т.Г., д.х.н., профессор
Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

Координационные соединения металлов-биоэлементов с амбидентатным лигандом никотиномидом представляют интерес как потенциальные биоактивные вещества [1].

Никотинамид – бесцветные кристаллы, $T_{пл.} = 131 - 132^{\circ}C$, растворим в воде, спирте и органических растворителях. Устойчив при хранении и выдерживает нагрев в водных растворах при $120^{\circ}C$, в растворах кислот и щелочей превращается в никотиновую кислоту [2]. Вещество относится к группе ниацина (витамин РР), который широко распространен в растительном и животном мире, главным образом в виде сложных соединений – нуклеотидов [3].

Молекула никотинамида имеет три потенциальных донорных центра: азот пиридинового кольца, азот аминогруппы и кислород карбонильной группы [4]. Предпочтительно никотинамид координируется монодентатно через пиридиновый азот. Примером этому служат следующие координационные соединения, имеющиеся в Кембриджской базе структурных данных (КБСД), представленные на рисунках 1 (код Hit 34) и 2 (код Hit 101).

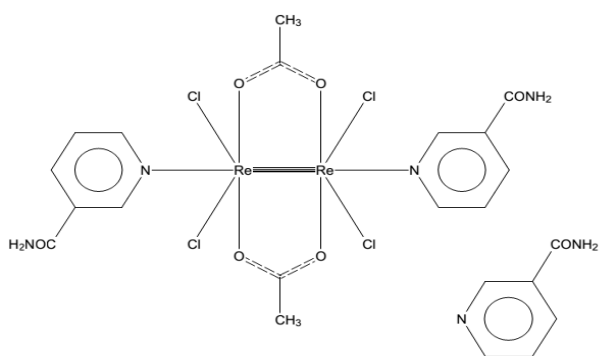


Рисунок 1. - Цис-бис(μ2-ацетато-О,О')-тетрахлоро-бис(никотинамид-Н')-ди-рения (код Hit 34) [7]

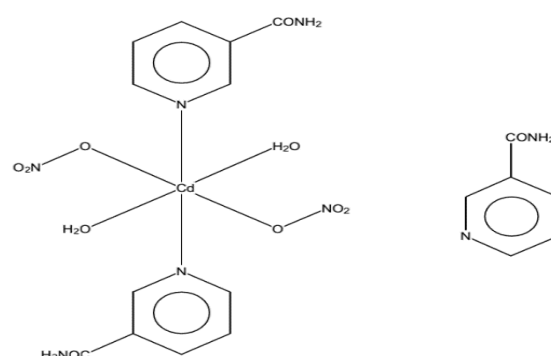


Рисунок 2. - Диаква-бис(никотинамид)-динитраткадмия(II) сольват никотинамида (код Hit 101) [8]

При разработке метода синтеза двойных комплексных солей в качестве аниона выбран тетрароданомеркурат(II) – ион $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$, в КБСД на данный момент насчитывается около 50 структур, включающих данный анион. Стоит отметить, что тетрароданомеркурат(II) при образовании связей может выступать в роли аниона, полимерного мостика или димера.

Из 0,1М водных растворов солей CoCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, никотинамида и $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ в соотношении 1:8:1 получены кристаллические осадки соединения I – красного цвета, соединения II – синего цвета и соединения III – зеленого цвета. Полученные соединения I, II и III малорастворимы в воде. Из растворов соединений I, II и III выделены кристаллы, фотографии которых приведены на рисунках 3-5.

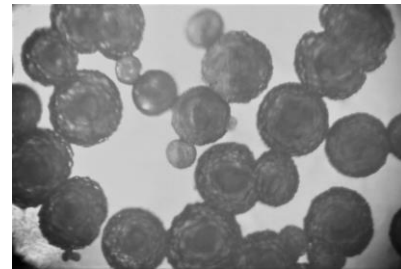
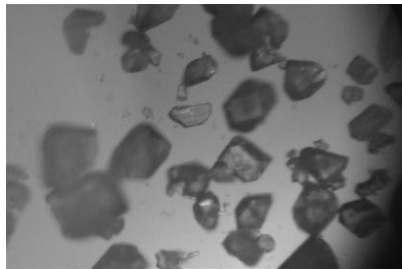
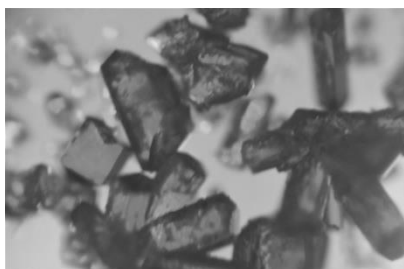


Рисунок 3. Соединение I Рисунок 4. Соединение II Рисунок 5. Соединение III

Полученные соединения I, II и III исследовали ИК – спектроскопическим методом. В таблице 1 приведены частоты полос поглощения и их интенсивности на ИК – спектрах соединений I, II, III, никотинамида и аниона.

Таблица 1.

Колебательные частоты ИК – спектров

Соединение	$\nu_{(\text{NH})}$	$\nu_{(\text{CO})}$	$\nu_{(\text{CN})}$	$\nu_{(\text{CN})}$	$\nu_{(\text{CN})}$
$\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$					2050-2130
Никотинамид	1532	1680	1612	1255	
Соединение I	1578 ср.	1662 оч.с.	1606 с.	1204 ср.	2131 оч.с.
Соединение II	1580 сл.	1667 оч.с.	1606 с.	1210 сл.	2147 оч.с.
Соединение III	1584 ср.	1679 оч.с.	1617 с.	1210 ср.	2119 оч.с.

Отнесение полос поглощения соединений I, II, III выполнено в соответствии с [5, 6]. Из анализа данных ИК – спектров следует, что в полученных соединениях I, II и III имеются полосы поглощения характерные для никотинамида и SCN^- -группы. Частоты полос валентных колебаний связи $\nu_{(\text{NH})}$ смещаются в высокочастотную область на 46 см^{-1} в I, на 48 см^{-1} в II, на 52 см^{-1} в III; частоты полос валентных колебаний связи $\nu_{(\text{CN})}$ смещаются в низкочастотную область на 51 см^{-1} в I, на 45 см^{-1} в II, на 45 см^{-1} в III по сравнению с никотинамидом, что

свидетельствует о взаимодействии катионов металлов с никотиномидом. Частоты полос валентных колебаний связи ν_{CN} аниона имеют обычные значения, равные 2050 – 2130 cm^{-1} .

Образование осадков в растворах, содержащих соли Co(II), Ni(II), Cu(II), никотиномид и тетраданомеркурлат(II) – ион и смешение полос поглощения ИК – спектров свидетельствует о взаимодействии катионов металлов с никотиномидом.

Список литературы:

1. Кристаллическая и молекулярная структура бис(формиато)-бис(амидоникотинато)-аquo меди(II) / А.С. Анцыпкина, М.А. Порай-Кошиц, М. Гандлович, М. Дунай-Юрчо, Г.Г. Садиков, Г.В. Цинцадзе // Координ. Химия. 1979. Т. 5, № 11. С. 1716 – 1722.
2. Координационные соединения 3d – металлов с никотиномидом / Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко, С. В. Курандо, Т. В. Мандзий // Вісник ОНУ Т. 14, вып. 12. 2009. С. 91 – 107.
3. Химическая энциклопедия. Т. 3. – М.: Научное издательство «Большая Российская энциклопедия», 1992. – С. 239, 248.
4. Dziejulska-Kulaczkoska A., Mazur L., Ferenc W. Thermal, spectroscopic and structural studies of zinc(II) complex with nicotinamide // J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies. – 2009. – Vol. 96, № 1. – P. 255 – 260.
5. C.S. Dilip, Thangaraj Vairamuthu, A. Paul Raj. Synthesis, spectroscopic characterisation, biological and DNA cleavage properties of complexes of nicotinamide. // Arabian Journal of Chemistry July 2011.
6. S.C. Jain, R. Rivest. Complexes of group IV halides with mercuric thiocyanate and mercuric cyanide as ligands. // Canadian Journal of Chemistry, 47, 2209, 1969.
7. J.K.Bera, T.-T.Vo, R.A.Walton, K.R.Dunbar, Polyhedron , 22, 3009, 2003.
8. Zhaoxun Lian, Ning Zhao, Fengxia Yang, Ping Liu Z.Kristallogr.-New Cryst.Struct., 226, 289, 2011.