



УДК 535.33+543.4
ББК 22.344+24.461.31

ИК-СПЕКТР АМИДА β -ПИРИДИНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Р.Ш. Затрудина, К.С. Ивина

В данной работе приведены результаты измерений ИК-спектра амида β -пиридинкарбонистой кислоты, выполнено сопоставление спектра поглощения пиридина и амида β -пиридинкарбонистой кислоты, проанализированы различия в ИК-спектрах пиридина и амида β -пиридинкарбонистой кислоты.

Ключевые слова: амид β -пиридинкарбонистой кислоты, никотинамид, колебательный спектр, спектр пропускания, анализ спектра, характеристические частоты.

Введение

Амид β -пиридинкарбонистой кислоты (никотинамид) является активным компонентом важного кофактора окислительно-восстановительных реакций никотинамидадениндинуклеотида (NAD) и его фосфата (NADP). Восстановленные NAD и NADP, в свою очередь, вновь окисляются флавопротеинами; функции NAD и никотинамида тесно взаимосвязаны. NAD, NADP и их восстановленные формы необходимы, в частности, для гликолиза, окислительного фосфорилирования, многих синтетических и других процессов.

Недостаточность никотинамида является наиболее важным фактором, вызывающим клинический синдром пеллагры, и никотиновая кислота названа «фактором, предотвращающим пеллагру (PP)».

Никотинамид способствует восстановлению уровня адениловых нуклеотидов в условиях ишемии головного мозга. Профилактическое введение никотинамида при окклюзии сонных артерий предупреждает развитие некоторых нарушений в системе энергетического обмена [2].

Одним из эффективных способов исследования органических веществ является спектральный анализ. Определив характерные полосы поглощения отдельных веществ, можно судить о наличии их в смесях нескольких веществ, выделять их в этих смесях. Спектр вещества позволяет делать выводы о структуре вещества, наличии тех или иных связей, определенных фрагментов молекул и т. д. Такие исследования амида β -пиридинкарбонистой кислоты и NAD проводились в работах [3–6]. А поскольку такие вещества, как никотинамид и никотиновая кислота, мало изучены с точки зрения спектроскопии, исследование их спектральных зависимостей является актуальной задачей.

Никотинамид – амид β -пиридинкарбоновой кислоты, то есть производное от пиридина, который, в свою очередь, является *N*-замещенным бензола.

ИК-спектр пиридина приведен на рисунке 1. Измерения колебательных спектров проводились на приборе Nicolet Avatar 360 с помощью ATR-технологии (Horizontal Attenuated Total Reflectance) и в виде спрессованных с NaCl таблеток. Технология прессования таблеток была взята из [10]. 5 мг вещества смешивались с 150 мг NaCl [8].

В результате измерений спектров пиридина [9] было выявлено, что пиридин обладает большим количеством полос поглощения в диапазоне от 700 до 1 800 см^{-1} , а также ярко выраженной широкой полосой поглощения в области 3 000 см^{-1} (рис. 1).

Методика проведения эксперимента и полученные результаты

Авторами данной статьи были проведены измерения колебательных спектров никотинамида на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-1202. Суспензия никотинамида в вазелиновом масле двух различных (низкой и высокой) концентраций поочередно наносилась на KBr-подложку, и снимался ИК-спектр. Отдельно проводились измерения спектра пропускания подложки и подложки с вазелиновым маслом. Результаты представлены на рисунке 2.

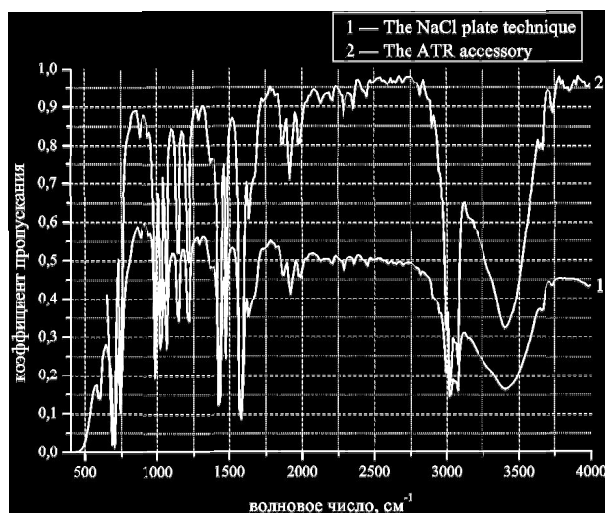


Рис. 1. Зависимости коэффициента пропускания от длины волны для двух образцов пиридина: 1 – в виде спрессованных с NaCl таблеток; 2 – с помощью ATR-технологии [9]

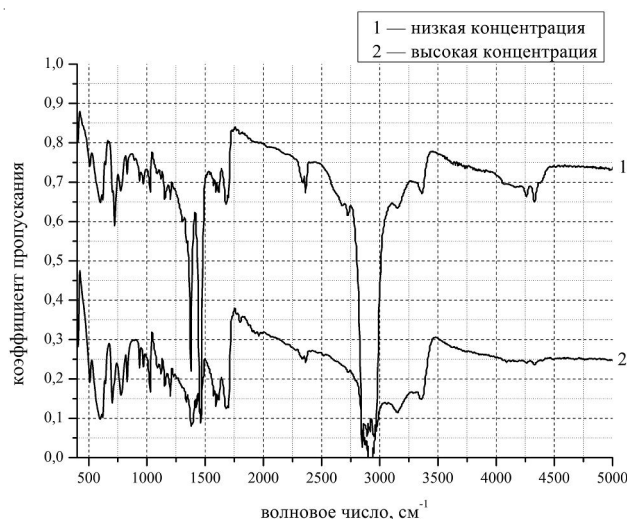


Рис. 2. ИК-спектр никотинамида: 1 – низкой концентрации; 2 – высокой концентрации, полученный на ФСМ-1202

В таблице 1 приведены экспериментально полученные колебательные частоты никотинамида, измеренные на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-1202.

Таблица 1

Колебательные частоты никотинамида

Никотинамид (низкая концентрация)		Никотинамид (высокая концентрация)	
частота, см ⁻¹	коэфф. пропуск.	частота, см ⁻¹	коэфф. пропуск.
408,93	0,802	408,93	0,286
509,23	0,741	509,23	0,192
601,82	0,649	597,96	0,098
621,11	0,657	621,11	0,103
644,25	0,745	644,25	0,190
705,98	0,675	702,12	0,141
775,42	0,678	775,42	0,159
829,43	0,723	829,43	0,196
891,15	0,757		
937,45	0,705	937,45	0,230
968,31	0,696	968,31	0,233
1 026,18	0,677	1 026,18	0,170
1 087,90	0,722	1 091,76	0,229
1 122,62	0,709	1 122,62	0,215
1 153,48	0,658	1 153,48	0,183
1 199,78	0,657	1 199,78	0,157
1 230,64	0,683	1 230,64	0,205
1 342,52	0,546	1 338,66	0,142
		1 423,53	0,128
1 519,98	0,720		
1 543,12	0,720		
1 573,99	0,692	1 573,99	0,158
1 593,28	0,676	1 593,28	0,132
1 616,42	0,675	1 616,42	0,147
1 682,01	0,645	1 682,01	0,125
1 697,44	0,662	1 697,44	0,128
		1 770,73	0,364
		1 801,60	0,344
		1 874,90	0,336
		1 905,76	0,320
		1 928,91	0,315
		1 959,77	0,310
		1 986,77	0,315
2 677,32	0,641		
2 850,92	0,027		
		2 854,78	0,052
2 866,35	0,041		
2 877,93	0,033		
2 897,22	0,016	2 893,36	0,055
2 908,79	0	2 908,79	0,073
		2 916,50	0,068
2 924,22	0		
2 935,79	0		
		2 939,65	0,059
2 947,37	0,014	2 947,37	0,055
		2 970,51	0,072
2 966,66	0,069		
3 151,83	0,634	3 151,83	0,115
		3 286,85	0,164
		3 348,58	0,149
		3 360,15	0,148
3 364,01	0,671		
		4 089,28	0,243

Поскольку молекула никотинамида содержит пиридиновое кольцо, было выполнено сопоставление спектров пиридина [9] и никотинамида. В спектре пиридина и никотинамида присутствуют одинаковые частоты, что хорошо видно из таблицы 2, где с – сильная линия, ср – средняя, сл – слабая.

Сравнение колебательных частот пиридина [9] и никотинамида, полученных в эксперименте

Пиридин ATR [9]		Никотинамид (низкая конц.)		Никотинамид (высокая конц.)		Пиридин NaCl [9]	
ν , 1/см		ν , 1/см		ν , 1/см		ν , 1/см	
		601,82	ср	597,96	с	605,57	с
686,57	с	705,98	ср	702,12	с	702,00	с
738,64	с	775,42	ср	775,42	ср	740,57	с
879,43	сл	829,43	сл	829,43	ср	881,36	сл
937,28	сл	937,45	сл	937,45	ср	939,22	сл
983,57	с	968,31	сл	968,31	ср	985,50	с
1 020,21	с	1 026,18	ср	1 026,18	ср	1 020,22	ср
1 066,50	с	1 087,90	сл	1 091,76	ср	1 066,50	ср
1 147,50	ср	1 153,48	ср	1 153,48	ср	1 147,50	ср
1 216,93	ср	1 199,78	ср	1 199,78	ср	1 216,93	ср
1 286,36	сл	1 230,64	ср	1 230,64	ср	1 286,36	сл
1 367,36	сл	1 303,94	ср			1 367,36	сл
1 425,22	с			1 423,53	с	1 438,72	с
		1 573,99	сл	1 573,99	ср	1 581,44	с
1 581,43		1 593,28	ср	1 593,28	с		
		1 616,42	ср	1 616,42	с	1 629,65	ср
				1 801,60	сл	1 814,80	сл
1 861,08	сл			1 874,90	сл	1 872,65	сл
1 918,94	сл			1 928,91	сл	1 918,94	сл
1 976,80	сл			1 986,77	сл	1 988,37	сл
		2 677,32	ср			2 647,91	сл
2 821,47	сл	2 850,92	с	2 854,78	с	2 821,47	сл
2 902,46	сл	2 866,35	с				
2 995,03	с	2 877,93	с			2 995,03	ср
3 018,17	с	2 935,79	с	2 939,65	с	3 018,17	с
3 076,02	с	3 151,83	ср	3 151,83	с	3 076,03	с
3 400,01	с	3 364,01	ср	3 360,15	с	3 400,01	с

Заключение

Как видно из представленных результатов, в экспериментально измеренных спектрах никотинамида и пиридина наблюдаются колебания, практически точно совпадающие по частоте (702 см^{-1} , 937 см^{-1}). Эти частоты соответствуют колебаниям С-Н-связей относительно плоскости пиридинового кольца в молекулах никотинамида и пиридина.

Частоты веерных колебаний С-С-Н-связей в пиридиновом кольце никотинамида смещены относительно частот тех же колебаний в пиридине. Так, колебания с частотой $1 153 \text{ см}^{-1}$ у никотинамида соответствуют колебаниям с частотой $1 147 \text{ см}^{-1}$ у пиридина; а колебания на частоте $1 199 \text{ см}^{-1}$ у никотинамида – колебаниям на частоте $1 216 \text{ см}^{-1}$ у пиридина.

В [7] приведены частоты колебаний пиридина, отсутствующие в [9]. Некоторые из этих частот хорошо коррелируют с полосами, наблюдаемыми в ИК-спектре никотинамида (табл. 1).

Так, в спектре никотинамида колебания на частоте 408 см^{-1} соответствуют колебаниям на частоте 405 см^{-1} в спектре пиридина [7]. На этих частотах наблюдаются колебания С-Н-связей относительно пиридинового кольца и изменения угла колебаний С-С-связей в пиридиновом кольце.

Частота колебаний 601 см^{-1} в спектре никотинамида соответствует частоте колебаний 604 см^{-1} в спектре пиридина [там же] и изменению угла N-C-C- и C-C-C-связей в пиридиновом кольце.

Колебания на частоте $1\ 026\ \text{см}^{-1}$ молекулы никотинамида относятся к колебаниям на частоте $1\ 030\ \text{см}^{-1}$ молекулы пиридина [7]. С такой частотой меняются длины С-С-связей и углы С-С-Н-связей в пиридиновом кольце.

Частота колебаний $1\ 230\ \text{см}^{-1}$ в спектре никотинамида соответствует частоте колебаний $1\ 226\ \text{см}^{-1}$ в спектре пиридина [там же] и изменению углов N-C-H- и С-С-Н-связей в пиридиновом кольце.

Колебания никотинамида на частоте $1\ 573\ \text{см}^{-1}$ соответствуют колебаниям пиридина на частоте $1\ 572\ \text{см}^{-1}$ [там же]. С такой частотой меняются длины С-С-связей и углы колебаний С-С-Н-связей в пиридиновом кольце.

Данное расхождение экспериментально полученных частот по сравнению с ранее известными обусловлено наличием у молекулы никотинамида группы CONH_2 , которая смещает частоты колебаний связей в кольце.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов, В. И. Расчет и интерпретация электронно-колебательных спектров пиридина и транс-1,2-ди(2'-пиридил)этилена во втором приближении параметрического метода / В. И. Баранов, А. Н. Соловьев // Оптика и спектроскопия. – 2008. – Т. 104, № 3. – С. 357–364.
2. Закиров, И. Р. Влияние никотинамида на энергетический обмен мозга в условиях острой церебральной ишемии / И. Р. Закиров, И. Р. Ягафаров, Н. Г. Сибатуллин // Казан. мед. журн. – 2010. – Т. 91, № 3. – С. 334–337.
3. Затрудина, Р. Ш. Изменение дипольного момента молекулы никотинамида в воде по данным полуэмпирических расчетов / Р. Ш. Затрудина, Е. П. Конькова // Лазеры. Измерения. Информация : сб. докл. 20-й Междунар. конф. Т. 2. – СПб., 2010. – С. 132–141.
4. Затрудина, Р. Ш. Изменение спектра поглощения никотинамида в водном растворе / Р. Ш. Затрудина, Е. П. Конькова // Вестн. ВолГУ. Сер. 1, Математика. Физика. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2010. – Вып. 13. – С. 98–101.
5. Затрудина, Р. Ш. Расчет электронных спектров амидов пиридинкарбоновых кислот и их конформационный анализ / Р. Ш. Затрудина, М. А. Корнаухова // Лазеры. Измерения. Информация : сб. докл. 22-й Междунар. конф. Т. 2. – СПб., 2012.
6. Затрудина, Р. Ш. Спектр поглощения NADH как суперпозиция спектров аденина и никотинамида / Р. Ш. Затрудина, Е. П. Конькова // Химическая физика и мезоскопия. – 2011. – Т. 13, № 3. – С. 425–431.
7. Сverdlov, L. M. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Сverdlov, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 560 с.
8. Chemistry Research Main Page. – Electronic text data. – Mode of access: <http://ed.augie.edu/~mahelber/ChemistryResearch/spectra.html>. – Title from screen.
9. Pyridine. – Electronic text data. – Mode of access: <http://ed.augie.edu/~mahelber/ChemistryResearch/Spectra/Pyridine.html>. – Title from screen.
10. Szafran, Z. Microscale inorganic chemistry: a comprehensive laboratory experience / Z. Szafran, R. M. Pike, M. M. Singh – N. Y. : John Wiley, 1991. – 363 p.

IR-SPECTRUM OF AMIDE OF β -PYRIDINECARBOXYLIC ACID

R.Sh. Zatrudina, K.S. Ivina

In this paper the results of experimental IR spectrum of amide of β -pyridinecarboxylic acid are presented. The spectra of pyridine and amide of β -pyridinecarboxylic acid are compared. Also the differences in IR spectra of pyridine and amide of β -pyridinecarboxylic acid are analyzed.

Key words: *amide of β -pyridinecarboxylic acid, nicotinamide, vibrational spectrum, transmission spectrum, analysis of the spectrum, characteristic frequencies.*