

0000 777
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ Д.02.01.131

На правах рукописи

УДК 547.466.22 147 56 47 33 175 (043.3)

САРКЕЛОВ ЖАНЫШ

**СОЕДИНЕНИЯ МЕТИОНИНА, ГЛИЦИНА И МЕТИОНИНАТА
НАТРИЯ С СОЛЯМИ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
И ИХ СВОЙСТВА**

Специальность: 02.00.01-неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Бишкек-2002

Урматтуу Шарипа Жоробековна!
Сизге ден-соолук, илимий иштериниздеги
чоң ийгиликтерди каалап №.Саркелов.
Работа выполнена на кафедре неорганической химии и химической технологии
Кыргызского Государственного Национального университета

Научный консультант: академик НАН КР, доктор химических наук,
профессор Сулайманкулов К.С.

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Рысмендеев К.Р.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Кыдынов М.К.,
кандидат химических наук, доцент Балбаев М.

Ведущая организация: Институт химических наук им. А.Б. Бектурова МОН
Республики Казахстан

Защита диссертации состоится 14 июня 2002 г. в 13.00 ч. на заседании
Межведомственного диссертационного совета Д.02.01.131 при Институте химии
и химической технологии НАН КР и ОшГУ МОиК Кыргызской Республики по
адресу: 720071, г. Бишкек, пр. Чуй, 267

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке
НАН КР (г. Бишкек, пр. Чуй, 265а)

Автореферат разослан « 13 » мая 2002г.

Ученый секретарь
Межведомственного диссертационного
совета, кандидат химических наук

И.Ф. Стрельцова И. Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Химия координационных соединений переходных металлов получила широкое развитие в последние 50 лет в связи с тем, что комплексные соединения переходных металлов обладают уникальными физико-химическими свойствами, обуславливающими их широкое практическое применение во многих областях промышленности, сельского хозяйства, медицине и т.д.

Координационные соединения микроэлементов с азот-, кислород- и серусодержащими лигандами составляют обширный класс неорганических соединений. Установлено, что комплексные соединения переходных металлов с биологически активными лигандами обладают высокой активностью и малой токсичностью по сравнению с солями, из которых они синтезированы. Поэтому поиск и синтез новых биологически активных координационных соединений является актуальной задачей.

Некоторые биостимуляторы роста и развития живых организмов могут быть получены на основе метионина, глицина и солей переходных металлов. Метионин является одним из основных доноров метильных групп при синтезе углеводов в клетках растений, холина, адреналина, креатина, стеаринов и источником серы при образовании тиоамина. Из него могут образовываться и другие серусодержащие аминокислоты, такие как гомоцистеин, цистин, цистеин, адреналин и другие.

Глицин в живом организме участвует в образовании гемоглобина, пуринов и порфиринов и принимает активное участие в окислительно-восстановительных процессах, протекающих в организме.

Выбор неорганических компонентов был вызван тем, что соли двухвалентных «металлов жизни», в число которых входят Mn, Co, Cu, Zn и др., являются составной частью витаминов, гормонов, играющих важную роль в жизнедеятельности организма.

Выяснено, что ионы никеля принимают активное участие в ферментативных реакциях, в процессах кроветворения, а также в росте и развитии растительных и животных организмов.

Метионин и глицин, содержащие в молекуле две активные функциональные группы-аминную и карбоксильную, проявляют способность к образованию комплексных соединений.

Между тем еще недостаточна степень изученности условий образования и свойств комплексных соединений указанных выше лигандов с солями переходных металлов, особенно с солями микроэлементов, данные которых могут быть использованы для синтеза биологически активных соединений.

Настоящая работа преследовала следующие **цели и задачи** исследования:
– изучение комплексообразования глицина, метионина и метионината натрия с солями переходных металлов в насыщенных водных растворах в широком интервале температур;

Эрматтуу шарипа Жоробековна!
Сизге ден-соолук, ийгиликтүү иштериниздеги
жакшы ийгиликтерди каалайм *И.Саркелов.*
Работа выполнена на кафедре неорганической химии и химической технологии
Кыргызского Государственного Национального университета

Научный консультант: академик НАН КР, доктор химических наук,
профессор Сулайманкулов К.С.
Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Рысмендеев К.Р.
Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Кыдынов М.К.,
кандидат химических наук, доцент Балбаев М.
Ведущая организация: Институт химических наук им. А.Б. Бектурова МОН
Республики Казахстан

Защита диссертации состоится 14 июня 2002 г. в 13.00 ч. на заседании
Межведомственного диссертационного совета Д.02.01.131 при Институте химии
и химической технологии НАН КР и ОшГУ МОиК Кыргызской Республики по
адресу: 720071, г. Бишкек, пр. Чуй, 267

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке
НАН КР (г. Бишкек, пр. Чуй, 265а)

Автореферат разослан « 13 » мая 2002г.

Ученый секретарь
Межведомственного диссертационного
совета, кандидат химических наук

И.Ф. Стрельцова И. Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Химия координационных соединений переходных металлов получила широкое развитие в последние 50 лет в связи с тем, что комплексные соединения переходных металлов обладают уникальными физико-химическими свойствами, обуславливающими их широкое практическое применение во многих областях промышленности, сельского хозяйства, медицине и т.д.

Координационные соединения микроэлементов с азот-, кислород- и серусодержащими лигандами составляют обширный класс неорганических соединений. Установлено, что комплексные соединения переходных металлов с биологически активными лигандами обладают высокой активностью и малой токсичностью по сравнению с солями, из которых они синтезированы. Поэтому поиск и синтез новых биологически активных координационных соединений является актуальной задачей.

Некоторые биостимуляторы роста и развития живых организмов могут быть получены на основе метионина, глицина и солей переходных металлов. Метионин является одним из основных доноров метильных групп при синтезе углеводов в клетках растений, холина, адреналина, креатина, стеаринов и источником серы при образовании тиоамина. Из него могут образовываться и другие серусодержащие аминокислоты, такие как гомоцистеин, цистин, цистеин, адреналин и другие.

Глицин в живом организме участвует в образовании гемоглобина, пуринов и порфиринов и принимает активное участие в окислительно-восстановительных процессах, протекающих в организме.

Выбор неорганических компонентов был вызван тем, что соли двухвалентных «металлов жизни», в число которых входят Mn, Co, Cu, Zn и др., являются составной частью витаминов, гормонов, играющих важную роль в жизнедеятельности организма.

Выяснено, что ионы никеля принимают активное участие в ферментативных реакциях, в процессах кроветворения, а также в росте и развитии растительных и животных организмов.

Метионин и глицин, содержащие в молекуле две активные функциональные группы-аминную и карбоксильную, проявляют способность к образованию комплексных соединений.

Между тем еще недостаточно степень изученности условий образования и свойств комплексных соединений указанных выше лигандов с солями переходных металлов, особенно с солями микроэлементов, данные которых могут быть использованы для синтеза биологически активных соединений.

Настоящая работа преследовала следующие цели и задачи исследования:
– изучение комплексообразования глицина, метионина и метионината натрия с солями переходных металлов в насыщенных водных растворах в широком интервале температур;

- установление концентрационных пределов существования новых соединений, влияния зависимости растворимости их от температуры, а также влияния температуры на характер растворимости новых соединений, которые необходимы для построения политермических диаграмм растворимости тройных систем в широком интервале температур;
- выяснение влияния анионов на процессы комплексообразования в изучаемых тройных системах;
- установление способа координации лигандов (метионина, глицина, воды и анионов) вокруг ионов металлов;
- идентификация установленных комплексных соединений изучением их физико-химических свойств.

Связь темы с планом научно-исследовательских работ

Данная диссертационная работа является частью исследований, проводимых на кафедре неорганической химии и химической технологии КГНУ по теме: «Взаимодействие солей переходных металлов с кислород-, азот- и серусодержащими лигандами» (№ гос. регистрации-79073891).

Научная новизна. Нами изучена растворимость в 13-ти тройных системах (20 изотерм) с участием галогенидов и нитрата никеля, хлорида, бромида меди, метионина и воды, хлоридов никеля, меди и цинка с метионинатом натрия, а также бромидов никеля, меди и иодида цинка с глицином в водной среде при различных температурах. Установлено образование 17 соединений, из которых 15 соединений обнаружены нами впервые, для них

- изучены физико-химические основы образования и синтеза ранее неизвестных соединений метионина, метионината натрия и глицина с солями переходных металлов;
- определены концентрационные пределы существования новых соединений и установлены закономерности изменения характера растворимости от температуры;
- исследованы ИК и электронные спектры поглощения, на основе которых установлены способы координации и строение новых комплексных соединений и изучена их термическая устойчивость;
- определены их удельные массы, температуры плавления и растворимость в различных растворителях;
- проведен рентгенографический анализ новых соединений;
- на основе выявленных закономерностей непрерывных переходов от растворов к расплавам построены политермические диаграммы изученных тройных систем и определены температурные пределы существования образующихся комплексных соединений, что, в принципе, является основой технологии выделения новых комплексов из растворов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- синтез 15 новых координационных соединений на основе солей ряда переходных металлов с аминокислотами и их производными в резуль-

тате изучения равновесий в 13-ти тройных водных физико-химических системах;

- доказательство новизны и индивидуальности синтезированных соединений совокупностью современных физико-химических методов;
- новый способ перевода инконгруэнтно-растворимого соединения в конгруэнтное;
- установление природы химической связи и способа координации лигандов вокруг ионов металлов в комплексах;
- возможность использования комплексов на практике в качестве новых биологически-активных соединений.

Практическая значимость работы. Полученные результаты исследования тройных водных систем: соль-лиганд (метионин, глицин, метионинат натрия)-вода могут служить основой прогнозирования и получения метионинатных, глицинатных комплексов из водных растворов. Данные ИК-спектроскопических и рентгенографических исследований могут быть использованы для определения их строения. Комплексы метионина и глицина могут применяться в качестве микродобавок к основному рациону в животноводстве и птицеводстве.

Растворимость в тройных системах и физико-химические характеристики новых соединений могут быть использованы в качестве справочного материала.

Апробация работы. Материалы диссертации были доложены на IX межреспубликанской научной конференции молодых ученых (Фрунзе, 1988г.); физико-химические основы получения новых материалов (Баку, 1989г.); XVII Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Минск, 1990г.); научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава КГНУ по итогам НИР (Бишкек, 1996г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 13 научных статей.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературной и экспериментальных частей, обсуждения результатов, выводов и перечня использованной литературы, включающего 188 наименований. Работа изложена на 172 страницах машинописного текста, включает 31 таблицу и 51 рисунок.

Методы исследований. Изучение процессов взаимодействия в системах: неорганическая соль-метионин (глицин)-вода проводилось методом растворимости при различных температурах. Равновесие в системах устанавливалось в течение от 10 часов до 3-5 суток. Метионин, глицин определяли по количеству азота методом Кьельдаля, катионы (Ni, Cu, Zn)-трилонометрическим титрованием с применением в качестве индикаторов мурексида и эриохром черного. Галогенид-ионы - аргентометрически по методу Мора. Составы твердых фаз устанавливали графически по методу «остатков» Скрейнемакера.

Растворимость твердых фаз в растворителях определялось по методу «сухого остатка».

При идентификации полученных соединений использованы методы физико-химического анализа: пикнометрия, ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия, термогравиметрия и др.

ИК-спектры в области 4000-400 см^{-1} сняты на спектрометрах UR-20 и SPECORD IR-75. Образцы готовили либо в виде суспензий в вазелиновом масле, либо в виде таблеток с бромистым калием.

Термический анализ проводили на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей со скоростью нагрева 5°, 10°C в мин. до 1000°C в атмосфере воздуха, в стандартных платиновых тиглях.

Дифрактограммы метионина, глицина и соединений получены методом порошка на приборе ДРОН-3,0 с применением трубки с медным анодом. Все расчеты проводились на ВМАТ 286 с помощью программы «COMPHYS».

Основное содержание работы

Во введении изложены актуальность исследуемой проблемы, выбор объекта исследования, задача работы и защищаемые положения.

В первой части приведен литературный обзор по физико-химическим свойствам метионина, глицина и исходных солей, а также освещается современное состояние химии комплексных соединений солей двухвалентных металлов с метионином, глицином и метионинатом натрия.

Во второй части изложены методика эксперимента, результаты по растворимости в системах галогениды (нитраты) металлов-метионин-вода, галогениды металлов-глицин-вода и хлорид никеля (меди, цинка)-метионинат натрия-вода и методика построения политермы тройных систем на основе изотерм, изученных при 2-х и более температурах.

В третьей части приведены экспериментальные данные по определению физико-химических характеристик новых соединений.

Новые соединения охарактеризованы методами ИК и электронной спектроскопии, термического и рентгенографического анализов. Определены растворимость новых соединений в воде и органических растворителях, температура плавления и плотность кристаллов. Значения относительных плотностей комплексных соединений были использованы для расчетов удельных и молекулярных объемов новых соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изотермы тройных систем

Система: хлорид никеля - метионин - вода при 20, 30 и 40°C

Диаграммы растворимости данной системы аналогичны и состоят из трех ветвей кристаллизации (пример, рис. 1).

Первые ветви кривой растворимости характеризуют равновесные растворы, из которых выделяются в твердую фазу кристаллогидраты исходной соли.

Вторые ветви кристаллизации соответствуют насыщенным растворам, выделяющим в твердую фазу инконгруэнтно-растворимое соединение $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Третья ветвь кривой насыщения характеризуют растворы, из которых кристаллизуется чистый метионин.

Система: бромид никеля - метионин - вода при 20 и 40°C

Данная система изучена нами впервые и по полученным данным построены диаграммы растворимости двух изотерм в одной политермической диаграмме. Кривые растворимости обеих изотерм при изученных температурах состоят из трех ветвей кристаллизации.

Первый и третий участки изотерм соответствуют выделению из водных растворов исходных компонентов, а вторые характеризуют образование комплекса $\text{NiBr}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Система: нитрид никеля (нитрат никеля) - метионин - вода при 20°C

Изотермы растворимости данных двух систем подобны и состоят из трех ветвей кристаллизации, а крайние две ветви соответствуют выделению в твердую фазу исходных компонентов.

Средние ветви отвечают кристаллизации из равновесных растворов новых комплексных соединений $\text{NiI}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Все соединения растворяются в воде инконгруэнтно. Очень высокая вязкость растворов не позволила изучить данные системы при других температурах.

Система: хлорид меди - метионин - вода при 20 и 40°C

Данная система характеризуется тремя ветвями кристаллизации, две крайние из которых, отвечают выделению в твердую фазу исходных компонентов - соли и лиганда.

Вторые ветви кривой ликвидуса характеризуют насыщенные растворы, из которых в твердую фазу выделяются кристаллы нового соединения с молекулярным соотношением хлорида меди к метионину и воде - 1:1:1.

Система: бромид меди - метионин - вода при 20°C

Первая ветвь кривой растворимости на диаграмме растворимости характеризует равновесные растворы, из которых кристаллизуется в твердую фазу безводный бромид меди.

Следующая ветвь соответствует кристаллизации комплексного соединения $3\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащего 66,70% соли, 29,71% метионина и 3,58% воды, растворяющегося в воде конгруэнтно. Затем следует участок изотермы, характеризующий выделение из раствора кристаллов метионина.

Система: хлорид никеля - глицин - вода при 20, 30, 40 и 50°C

Диаграммы растворимости данной системы при всех изученных температурах характеризуются четырьмя ветвями кристаллизации.

Первые, более короткие ветви насыщения отвечают выделению из насыщенных водных растворов в твердую фазу хлорида никеля, а вторые

характеризуют насыщенные растворы, из которых в твердую фазу кристаллизуется химическое соединение с соотношением хлорида никеля к глицину и воде - 1:1:2. Это соединение, растворяется в воде конгруэнтно.

Третьи ветви кривой ликвидуса отвечают образованию ограниченных твердых растворов.

Последние ветви изотермы характеризуют выделение из равновесных растворов в донную фазу кристаллов глицина.

Система: бромид меди-глицин-вода при 20°C

Нами впервые изучена взаимная растворимость бромида меди с глицином в насыщенных водных растворах. Диаграмма растворимости этой системы состоит из четырех ветвей кристаллизации. Из насыщенных растворов выделяются, кроме бромида меди и глицина, два безводных конгруэнтно-растворимых соединения состава: $\text{CuBr}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ и $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$

Система: иодид цинка - глицин - вода при 20°C

Диаграмма растворимости этой системы состоит из трех ветвей кристаллизации. Первая, небольшая ветвь кривой насыщения, характеризует равновесные растворы, из которых выделяется в донную фазу исходный компонент - иодид цинка.

Вторая ветвь отвечает выделению конгруэнтно-растворимого в воде соединения $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$. Последняя ветвь принадлежит кристаллизации чистого глицина.

Система: хлорид никеля (меди или цинка) - метионинат натрия - вода при 20°C

Данные системы изучены нами впервые. Диаграммы растворимости характеризуются наличием 4-х ветвей кристаллизации.

Первые ветви соответствуют растворам, выделяющим в твердую фазу исходные соли.

Вторые принадлежат выделению из равновесных растворов одноптипных соединений: $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{SNNa}$, $\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{SNNa}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{SNNa}$, а третьи ветви указывают также на образование одноптипных новых соединений: $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{SNNa}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{SNNa}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{SNNa}$.

И, наконец, четвертая ветвь кристаллизации отвечает выделению из раствора чистого метионината натрия.

Политермические диаграммы растворимости тройных систем

Политерма системы: хлорид никеля-метионин-вода (пример, рис. 2)

Полученные нами экспериментальные данные по растворимости при 20, 30 и 40°C указанной системы использованы для построения политермической диаграммы в широком температурном интервале от 20°C до температуры плавления комплекса. Обсуждаемая диаграмма характеризуется наличием 4-х

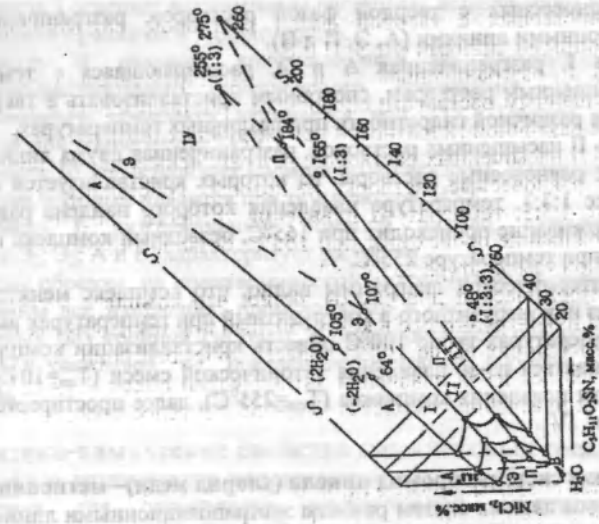


Рис. 2. Политермическая диаграмма системы хлорид никеля - метионин - вода

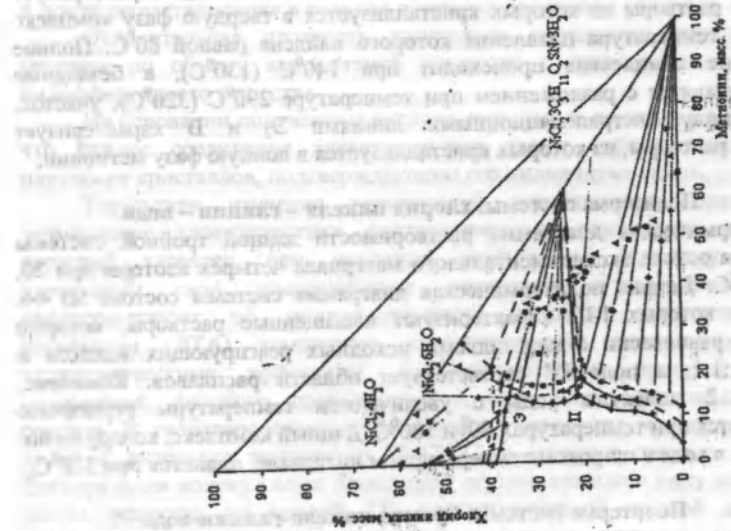


Рис. 1. Диаграммы изотерм растворимости тройной системы: хлорид никеля-метионин-вода при 20, 30 и 40°C

областей, равновесных с твердой фазой растворов, разграниченных 4-мя экстраполяционными линиями (А, Э, П и В).

Область I, разграниченная А и Э, расширяющаяся с температурой отвечает насыщенным растворам, способным кристаллизоваться в твердую фазу хлорид никеля различной гидратности при различных температурах.

Область II насыщенных растворов, разграниченная двумя линиями Э и П характеризует равновесные растворы, из которых кристаллизуется в твердую фазу комплекс 1:3:3, температура плавления которого найдена равной 48°C . Полное обезвоживание происходит при 165°C , безводный комплекс плавится с разложением при температуре 255°C .

Из политермической диаграммы видно, что комплекс меняет характер растворения из incongruentного в congruentный при температурах выше 80°C .

При температурах выше 100°C область кристаллизации комплекса 1:3:3 начинает суживаться из-за плавления эвтонической смеси ($T_{\text{m}}=107^{\circ}\text{C}$) вплоть до температуры плавления комплекса ($T_{\text{m}}=255^{\circ}\text{C}$), далее простирается область расплавов (обл. IV).

Политерма системы: бромид никеля (хлорид меди) – метионин – вода

Политермы данных систем разбиты экстраполяционными линиями А, Э₁, Э₂ и В на четыре области. Область I, разграниченная линиями А и Э₁, расширяющаяся с температурой отвечает насыщенным растворам, способным кристаллизоваться в твердую фазу бромид никеля (хлорид меди) различной гидратности при различных температурах.

Область II, разграниченная двумя линиями Э₁ и Э₂, характеризует равновесные растворы из которых кристаллизуется в твердую фазу комплекс 1:1:2 (1:1:1), температура плавления которого найдена равной 80°C . Полное обезвоживание комплексов происходит при 140°C (130°C), а безводные комплексы плавятся с разложением при температуре 290°C (320°C), участок, лежащий между экстраполяционными линиями Э₂ и В характеризует насыщенные растворы, из которых кристаллизуется в донную фазу метионин.

Политерма системы: хлорид никеля – глицин – вода

Политермическая диаграмма растворимости данной тройной системы рассчитана на основе экспериментального материала четырех изотерм при 20, 30, 40 и 50°C . Данная политермическая диаграмма системы состоит из 4-х областей, из которых I-III характеризуют насыщенные растворы, которые находятся в равновесии с кристаллами исходных реагирующих веществ и комплекса 1:1:2, а поле IV соответствует области расплавов. Комплекс, содержащий 2 молекулы воды с увеличением температуры ступенчато дегидратируется при температурах 80° и 180°C . Данный комплекс, конгруэнтно-растворимый в воде в широком температурном интервале, плавится при 320°C .

Политерма системы: бромид никеля-глицин-вода

Полученная диаграмма характеризуется наличием 4-х областей.

Область I отвечает насыщенным растворам, выделяющим в твердую фазу бромид никеля с различной гидратностью.

Область II отвечает кристаллизации из насыщенных растворов конгруэнтно-растворимого комплексного соединения 1:2:2. Плавление гидратированного комплекса начинается при 75°C . Полное обезвоживание происходит при температуре 235°C .

Область III характеризует насыщенные растворы, выделяющие в донную фазу глицин, который плавится при температуре 245°C .

Область I, разграниченная ломаной линией, связывающей точки плавления Э₁, Э₂, А и В, характеризует расплавы.

Таким образом, на политермической диаграмме растворимости наглядно представлены все изменения, происходящие в системе вплоть до плавления всех твердых фаз тройной системы, с разграничением областей насыщенных растворов и расплавов, т.е. показан непрерывный переход от растворов к расплавам.

Физико-химические свойства комплексных соединений

С целью установления индивидуальности и подбора индифферентного растворителя для определения относительной плотности кристаллов выделенных соединений была определена их растворимость в воде и органических растворителях. В качестве органических растворителей были использованы этиловый спирт, ацетон, четыреххлористый углерод, толуол. На основе полученных данных установлено, что все полученные соединения, как и следовало ожидать, хорошо растворяются в воде и спирте, умеренно - в ацетоне и почти не растворяются в толуоле и четыреххлористом углероде.

Относительная плотность кристаллов определена пикнометрическим методом по объему вытесняемой жидкости с применением толуола, как индифферентного вещества

На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что каждое соединение характеризуется своим определенным значением плотности кристаллов, подтверждающим его индивидуальность.

Результаты изучения термической устойчивости показывают, что термические характеристики синтезированных комплексов имеют более сложный характер, чем исходные компоненты. Каждому соединению характерны свои температурные интервалы существования, которые свидетельствуют об индивидуальности каждого соединения. Кривые нагревания (ДТА) комплексов характеризуются несколькими эндо- и экзотермическими эффектами, соответствующими процессу плавления, разложения, фазового превращения и окисления оставшихся продуктов распада. В гидратированных соединениях отщепление молекул воды происходит в интервале температур $75-170^{\circ}\text{C}$, а молекул лиганда – $235-395^{\circ}\text{C}$. Дегидратация молекул воды происходит ступенчато или в одну стадию. Убыль массы вещества по кривой ТГ, соответствующей полной дегидратации, подтверждается расчетами количества молекул воды в комплексах и

показаниями диаграмм растворимости. Конечными продуктами разложения комплексов являются соответствующие оксиды металлов. В качестве примера приведена дериватограмма соединения бромиды никеля (рис. 3), где отчетливо прослеживается ступенчатое разложение комплекса.

Исследованы электронные спектры поглощения исходных веществ и комплексных соединений (хлорида, бромиды и нитрата никеля с метионином и глицином) в водных растворах. Рассчитаны параметры кристаллического поля Δ и параметр Рака В. Расчеты показывают, что спектры поглощения типичны для октаэдрических комплексов Ni^{2+} и в пределах ошибки определения положения максимумов полос поглощения, совпадают с соответствующими значениями $\Delta=8500\text{ см}^{-1}$ и $B=940\text{ см}^{-1}$ для $Ni(H_2O)_6^{2+}$.

В спектрах кристаллов комплексных соединений наблюдаются полосы поглощения, связанные с электронными переходами ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ и ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(3F)$. Как и в исходных соединениях в комплексах уровень ${}^3T_{1g}(3F) \rightarrow$ расщепляется на 4 подуровня вследствие спин-орбитального взаимодействия. Величина силы кристаллического поля $\Delta=8760\text{--}8940\text{ см}^{-1}$ для комплексов галогенидов и нитрата никеля с метионином и глицином больше чем для исходных соединений ($\Delta=7530\text{--}8910\text{ см}^{-1}$), что связано с образованием координационного соединения и участием атомов кислорода карбонильной группы и азота группы NH_2 органической молекулы в координации с атомами металла.

Второй параметр химической связи β , характеризующий степень ковалентности связи в комплексных соединениях имеет большее значение (0,87-0,91), чем в исходных (0,77-0,9). Вместе с увеличением значения Δ это подтверждает образование связи атомов за счет неподеленной пары электронов с атомом металла.

Анализ структуры органических молекул метионина и глицина показывает, что они могут образовывать комплексы с переходными металлами, связываясь через кислород карбоксильной группы, через азот группы NH_2 или через атом серы. Поэтому были проанализированы положения полос поглощения в ИК-спектрах, связанных колебаниями групп NH_2 , COO^- и связи C-S.

В комплексных соединениях метионина с галогенидами и нитратом никеля смещение валентных колебаний $\nu(NH_2)$ составляет от 40 до 50 см^{-1} в сторону низких частот. Вторая полоса поглощения, связанная с колебаниями NH_2 в области 2747 см^{-1} , проявляется только в комплексе бромиды никеля с метионином.

Асимметричные и симметричные валентные колебания карбоксильной группы метионина расположены при 1628 и 1418 см^{-1} . Разность этих частот составляет 210 см^{-1} . Различие в асимметричных и симметричных колебаниях COO^- группы для хлорида и бромиды никеля с метионином составляет 187 и 177 см^{-1} соответственно, а для нитрата никеля с метионином 145 см^{-1} . Наблюдаемые смещения полос поглощения валентных колебаний аминогрупп NH_2 и изменения разностей частот ($\nu_{as}-\nu_s$) для карбоксильной группы свидетельствуют об образовании связей молекул метионина с металлом через атом азота NH_2 -группы и кислорода COO^- группы.

Аналогичные исследования ИК-спектров поглощения соединений хлорида (рис. 4.) и бромиды меди с метионином показали, что частоты валентных колебаний $\nu(NH_2)$ смещаются в хлориде меди с метионином на 37 см^{-1} , а в бромиде меди с метионином наблюдаются две полосы с разностью частот 39 см^{-1} . Разность характеристических полос поглощения карбоксильных групп $\nu_{as}(COO^-)-\nu_s(COO^-)$ составляет для $CuCl_2 \cdot C_5H_{11}O_2SN \cdot H_2O$ $\Delta\nu=238\text{ см}^{-1}$ и для $3CuBr_2 \cdot 2C_5H_{11}O_2SN \cdot 2H_2O$ $\Delta\nu=200\text{ см}^{-1}$.

В метионинате натрия $\nu(NH_2)$ составляет 3355 см^{-1} . На спектре соединения хлорида меди с метионинатом проявляется полоса с максимумом 3450 см^{-1} и сильная полоса при 3240 см^{-1} . В области 1200-1300 см^{-1} метионинат натрия имеет полосу поглощения с максимумом 1215 см^{-1} , а в спектре $CuCl_2 \cdot 2C_5H_{10}O_2SNNa$ эта полоса смещается до 1265 см^{-1} . Аналогичное смещение на 35 см^{-1} наблюдается и в спектре $ZnCl_2 \cdot C_5H_{10}O_2SNNa$, что характеризует связь метионината натрия с металлами через атомы азота. Для этих комплексов смещение полос поглощения $\nu_{as}(COO^-)$ и $\nu_s(COO^-)$ составляют 10-20 см^{-1} по сравнению с положением этих частот в спектре метионината натрия, что не дает достаточных оснований утверждать о связи группы COO^- с металлами Cu^{2+} и Zn^{2+} . Однако, это, по-видимому, связано с транс-положением COO^- в координации.

Проведен анализ и идентификация полос поглощения ИК-спектров соединения бромиды никеля с глицином. Сравнение ИК-спектров глицина и глицината бромиды никеля показывает, что полосы симметричных $\nu_s(COO^-)$ и асимметричных колебаний $\nu_{as}(COO^-)$ практически совпадают. Это позволяет предположить, что в комплексе два глицинат-иона находятся в транс-положении координирующими карбоксильными группами, а ион никеля является центром инверсии. Колебания таких систем являются, как правило, не активными в ИК-спектре. Также в транс-положении находятся, видимо, и аминогруппы координирующих молекул глицина.

Дифрактограммы комплексов сняты с целью установления их кристалличности. При этом наблюдается, что каждое новое соединение имеет свою характерную рентгенограмму, свидетельствующие об их индивидуальности и кристалличности.

Обсуждение

В результате исследования гетерогенного равновесия в 13 тройных системах изотермическим методом растворимости при различных температурах, были установлены и идентифицированы 17 соединений. Из них 7 соединений при изучаемых условиях растворяются в воде иконгруэнтно. Некоторые разногласия в составе соединений установленных разными авторами, по-видимому, связаны с использованием различных методов синтеза и малой протяженностью ветвей кристаллизации большинства соединений, образованных солями никеля, меди и цинка с метионином и глицином в насыщенных водных растворах тройных систем.

Характер изменения кривых ликвидуса новых твердых фаз с изменением температуры, их протяженность, характер растворения новых соединений в

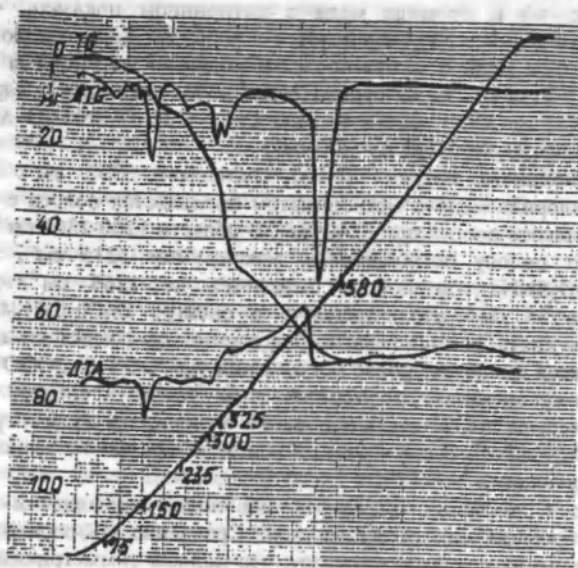


Рис. 3. Дериватограмма соединения $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

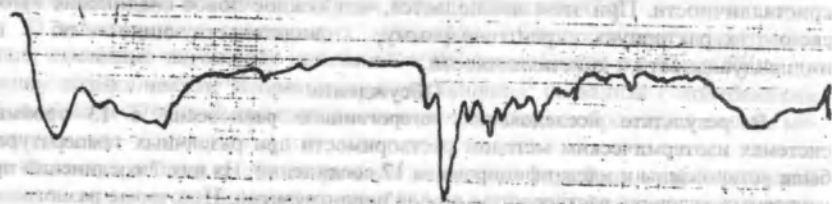


Рис. 4. ИК-спектр поглощения $\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$

воде и другие параметры позволяют сделать некоторые суждения о глубине взаимодействия между компонентами изученных тройных систем. Поскольку диаграмма растворимости тройной системы представляет собой геометрический образ физико-химического процесса, происходящего между реагирующими компонентами системы, то она должна отражать не только состав, число образующихся новых соединений, характер их растворения в воде, но и давать качественные указания относительно устойчивости образующихся новых твердых фаз. Это заключение можно сделать, во-первых, по протяженности кривой насыщения, из которых кристаллизуется новое соединение, по уклону отклонения ветви кристаллизации нового соединения от прямой линии, связывающей растворимость исходных реагирующих компонентов, а также по величине температуры перехода характера растворения новых соединений из инконгруэнтно-растворимого в конгруэнтно-растворимый.

На соответствующих диаграммах растворимости тройных систем ясно представлены концентрационные пределы существования новых соединений, что было использовано при синтезе инконгруэнтно-растворимых комплексов. Учитывая, что при смешивании исходных компонентов в соответствии со стехиометрическим составом из насыщенных водных растворов не выделяются инконгруэнтно-растворимые комплексные соединения, мы используя кривые ликвидуса данного соединения на диаграмме растворимости готовили смеси исходных компонентов, как правило, в присутствии некоторого избытка одного из исходных компонентов.

По данным выполненного исследования химизма взаимодействия метионина с галогенидами и нитратами никеля можно отметить, что на комплексообразующую способность катиона с одним и тем же лигандом в значительной степени влияет анион.

Так, хлорид никеля с метионином образует одно гидратированное соединение с молекулярным соотношением хлорида никеля к метионину и воде 1:3:3, а в случае бромид и нитрат никеля образуются 1:1:2, т.е. составы комплексов бромид и нитрата никеля с метионином аналогичны, а иодид никеля с метионином образует 1:4:4.

Экспериментальный материал показывает, что замена аниона в солях двухвалентной меди с метионином приводит также к образованию комплексов различного состава. Например, хлорид меди взаимодействуя с метионином в насыщенных водных растворах образует одно комплексное соединение с соотношением соли к метионину и воде 1:1:1, а бромид меди с метионином образует соединение другого состава - $3\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{Met} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Исходя из наших экспериментальных материалов и данных других исследователей можно заключить, что природа аниона соли оказывает значительное воздействие на процесс комплексообразования между метионином и солями никеля, меди и цинка. Образование комплексов с галогенидами и нитратами описываемых металлов и отсутствие соединений с сульфатами этих элементов объясняется, очевидно, строением и малой

склонностью к образованию водородных связей сульфат-иона по сравнению с галогенид-ионами.

Таким образом, когда речь идет о комплексобразовании какого-либо катиона, с тем или иным лигандом, необходимо учесть и тот факт, что на состав и строение новых соединений оказывают значительное влияние и анионы.

Глицин характеризуется высокой комплексообразующей способностью и образует с неорганическими солями отличающиеся по составу, строению, физико-химическим свойствам как внутрикомплексные так и молекулярные соединения. Так, хлорид никеля с глицином образует соединение, с молекулярным соотношением реагирующих компонентов 1:1:2, а бромид никеля с глицином - 1:2:2, тогда как бромид меди с глицином в той же водной среде формирует два безводных соединения: 1:1 и 1:3. Эти данные показывают, что с увеличением радиуса галогенид-ионов число координированных молекул лиганда вокруг иона комплексообразователя увеличивается, поскольку повышается их поляризуемость в этом ряду.

Иодид цинка с глицином образует одно соединение с соотношением соли к лиганду 1:2, конгруэнтно-растворяющееся в воде.

В системах, состоящих из хлорида никеля, меди или цинка, метионината натрия и воды образуется по два соединения сходного состава 1:1 и 1:2, причем во всех случаях эквимолекулярные соединения инконгруэнтно-растворяются в воде, тогда как соединения 1:2 растворяются конгруэнтно. Отсюда можно сделать предположение, что в соединениях 1:2 электровалентность катионов никеля, меди и цинка, возможно, достигли наивысшего уровня насыщения.

Анализ диаграмм растворимости изученных тройных систем, включающих соли переходных металлов, метионин и воду полученных нами, а также другими исследователями позволили расположить изучаемые катионы в следующий ряд по увеличению устойчивости комплексов их с метионином: $Mn^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} (Cd^{2+})$, т.е. по сравнению с комплексами других металлов комплексы Cu^{2+} и Cd^{2+} с метионином характеризуются гораздо большей протяженностью ветвей кристаллизации, конгруэнтным характером растворения и наибольшим отклонением кривой растворимости от прямой, связывающей эвтонические точки, а также более низкой температурой изменения характера растворимости комплексов, т.е. перехода из инконгруэнтного в конгруэнтно-растворимый. Справедливость этого положения подтверждается также тем, что в этом же ряду увеличивается тиофильность металлов, а в молекуле метионина содержится тиогруппа.

Несмотря на наличие большого числа материала по изучению растворимости тройных систем и существованию различных теорий растворимости до настоящего времени не существует общепринятой теории растворимости. Единственное термодинамическое уравнение, выражающее зависимость растворимости веществ от температуры - уравнение Шредера, как известно, не распространяется на насыщенные водные растворы. Для объяснения характера взаимодействия исходных реагентов, устойчивости образующихся новых соединений и связи между растворимостью и температурой

плавления мы избрали правило линейного изменения растворимости исходных компонентов и новых соединений при выражении концентрации в массовых процентах. Эти закономерности позволили нам построить политермы тройных систем, изученных при различных температурах (20-40°C). Располагая данными нескольких изотерм одной и той же системы, как было описано выше, нами построены политермические диаграммы следующих тройных систем: $NiCl_2 \cdot C_5H_{11}O_2SN \cdot H_2O$, $NiBr_2 \cdot C_5H_{11}O_2SN \cdot H_2O$, $CuCl_2 \cdot C_5H_{11}O_2SN \cdot H_2O$, $NiCl_2 \cdot C_2H_5O_2N \cdot H_2O$, $NiBr_2 \cdot C_2H_5O_2N \cdot H_2O$.

На диаграммах наглядно представлено изменение концентрационных пределов насыщенных растворов, образующих те или иные твердые фазы, их температуры плавления, а также изменения характера растворения комплексных соединений в воде (конгруэнтность и инконгруэнтность). Во всех случаях с повышением температуры ветви кривой насыщения инконгруэнтно-растворимых комплексов увеличиваются и при достижении определенной температуры соединения становятся конгруэнтно-растворимыми. Таким образом, понятия конгруэнтности и инконгруэнтности являются относительными и эти диаграммы растворимости указывают на возможность выделения кристаллов данного соединения при данной температуре из насыщенных растворов. Другими словами, для выделения соединения, растворяющегося в воде с разложением, необходимо поднять температуру до того предела, когда инконгруэнтное соединение превращается в конгруэнтное, затем уже его изолировать из раствора.

Результаты термического анализа соединений показали, что для гидратированных соединений обезвоживание происходит ступенчато или в одну стадию и характеризуется убылью массы веществ по кривой ТГ, согласующейся с результатами химического анализа и теоретически вычисленным содержанием воды в комплексах. Отщепление молекул лиганда от двухводного диглицината бромида никеля происходит ступенчатого.

Некоторые предположения о природе связи молекул кристаллизационной воды в комплексах можно сделать на основании термогравиметрических исследований. Так, молекулы воды, отщепляющиеся при более высокой температуре координированы к катиону соли, а удаляющиеся при более низкой температуре являются, вероятно, водородно-связанными с анионом.

Электронные спектры поглощения комплексных соединений Ni^{2+} с метионином и глицином показывают, что комплексообразующие ионы металла имеют высоко-спиновое состояние и находятся в шестерной координации. Значительно большую информацию о строении исследуемых соединений дают инфракрасные спектры поглощения. В комплексах Ni^{2+} и Cu^{2+} с метионином возможными координируемыми атомами могут выступать атомы N, S и O группы COO. Поэтому представляется необходимым подробнее рассмотреть поведение валентных колебаний групп COO⁻, NH₂ и CS. Значения волновых чисел для различных комплексных соединений Ni^{2+} и Cu^{2+} приведены в таблице.

Таблица

Координационные соединения	$\nu_{as}(\text{COO})$, см^{-1}	$\nu_s(\text{COO})$, см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}	$\nu(\text{NH}_2)$, см^{-1}	CS
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1630	1485	145	3390	780
$\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1630	1402	228	3465	735-795
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN}$	1628	1418	210	3428	781-706
$3\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1600	1400	200	3426 3387	747
$\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1610	1423	187	3380	
$\text{NiBr}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1602	1425	177	3420 3380	730-772
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$	1610	1415	195	3180	
$\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{SN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1618	1416	202	3105	

Анализ приведенных в таблице данных, даст возможность сделать ряд заключений:

1. Изменения частот асимметричных и симметричных колебаний группы $-\text{COO}^-$ указывают на то, что в комплексных соединениях указанная функциональная группа метионина принимает участие в координации с ионами металлов. При этом разница между частотами ν_{as} и ν_s для комплексов хлорида и бромида меди с метионином значительно больше разности ($\nu_{as} - \nu_s$) для $\text{NiBr}_2 \cdot \text{Met} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{Met} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, что указывает на более прочную связь $\text{Cu}-\text{O}$, чем $\text{Ni}-\text{O}$. Это хорошо согласуется с последовательностью расположения катионов по склонности к комплексообразованию: $\text{Mn(II)} < \text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)}$.

2. Полосы поглощения группы NH_2 на ИК-спектре располагаются в области 3200-3400 см^{-1} . Для комплексов бромидов Ni и Cu эта полоса поглощения расщепляется на две компоненты. Разность частот колебаний группы NH_2 в метионине и его комплексных соединениях составляет 37-48 см^{-1} , что значительно превышает ошибку эксперимента $\pm 6 \text{ см}^{-1}$. Это означает, что группа NH_2 молекул метионина также участвует в координации с катионами металлов.

3. Можно предположить, что атомы S группы $-\text{SCH}_3$ участвуют также в координации с ионами металлов в комплексах метионина, что должно было бы привести к растяжению связи C-S. Однако изменения частот колебаний C-S в метионине и его комплексах не выходят за пределы ошибок эксперимента. Поэтому, трудно предположить, что атомы S координируются ионами металлов. Помимо этого, без проведения рентгеноструктурного исследования строения комплексных соединений, трудно высказать суждение о роли и расположении анионов Br^- , Cl^- , NO_3^- в комплексах. Предположительно, конечно, анионы могут принимать участие в координации ионов металла, но, по всей вероятности, они связаны с ионами водорода соответствующих аминогрупп. Это же можно сказать и о молекулах воды. Поэтому, более вероятно, что координация ионами металлов молекул метионина осуществляется атомами N и двух атомов O группы COO^- , образующих мостиковую связь между молекулами.

Атомы никеля образуют комплексы с одной и тремя молекулами метионина, для которых разность частот $\nu_{as} - \nu_s$ укладывается в ряд 187, 145 см^{-1} ,

которые указывают на степень увеличения длины связи $\text{Ni}-\text{O}$ и соответственно уменьшение числа координируемых анионов.

В комплексе никеля с одной молекулой метионина лиганд связан ионом никеля бидентатно через атом азота аминогруппы (NH_2) и атом кислорода карбоксильной группы (COO^-), при этом, в координацию могут вовлекаться и анионы Cl^- , Br^- , NO_3^- , а также молекулы воды.

В соединениях двухвалентных металлов с двумя молекулами глицина, по-видимому, каждая молекула глицина выполняет роль тридентатного лиганда. По одному атому азота и по одному атому кислорода от каждого лиганда участвуют в координации металла, а атом кислорода группы COO^- , связанный двойной связью с углеродом участвует в координации соседнего иона металла, образуя таким образом, непрерывную полимерную цепочку из октаэдрических ячеек с расположенными в центре ионами металлов.

В комплексном соединении $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с тремя молекулами метионина лиганды связаны с ионами никеля бидентатно: одним атомом азота и одним атомом кислорода карбоксильной группы.

Сравнение параметров элементарной ячейки, межплоскостных расстояний и интенсивности линий показывают различность кристаллических структур как исходных компонентов, так и соединений.

Таким образом, следует отметить что метионин и глицин являются разными по природе лигандами, взаимодействуют с ионами металлов также по разному как по числу координируемых молекул, по структуре, по температуре плавления и другими характеристиками образованных новых комплексных соединений.

Выводы

1. Изучением взаимодействия в тройных системах, состоящих из хлоридов никеля, меди и цинка, бромидов никеля и меди, иодида и нитрата никеля с метионином и глицином при различных температурах установлено образование 17 соединений, 15 из которых нами обнаружены впервые: $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiBr}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiI}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $3\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuBr}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$, $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$, $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$, $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NSNa}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NSNa}$, $\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NSNa}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NSNa}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NSNa}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NSNa}$, определены концентрационные пределы существования и характер растворимости их в воде.
2. Синтезированные новые комплексные соединения идентифицированы изучением ряда физико-химических свойств: растворимости в растворителях с различной диэлектрической проницаемостью, плотности, по данным которых рассчитаны удельные и молекулярные объемы, а также температуры плавления, набором линий интенсивности и межплоскостных расстояний и др.
3. Построены политермические диаграммы растворимости тройных систем при 2-х и более температурах и определены температурные интервалы

термического и рентгенографического анализа.

- существования образующихся новых комплексных соединений, а также изменения характера растворения новых соединений с температурой на основе закономерностей непрерывных переходов от растворов к расплавам.
4. Определены термическая устойчивость новых соединений, температурные интервалы их существования, фазовые переходы, эндо – и экзотермические эффекты соединений.
 5. Установлено, что координация лигандов в новых соединениях может осуществляться разными способами:
 - в комплексах металлов (Ni и Cu) с метионином и глицином центральный ион металла находится в высокоспиновом состоянии и в октаэдрической координации;
 - координация ионов металлов с метионином и глицином осуществляется через атомы азота и кислорода группы COO⁻;
 - разница между асимметричными и симметричными валентными колебаниями карбоксильной группы увеличивается в силу образования связей металл-кислород, которая возрастает для метиониновых и глициновых комплексов согласно ряду Ирвинга-Вильямса: $Mn^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+}$.
 6. Показано, что политермические диаграммы тройных систем, построенных на основе использования линейной зависимости растворимости новых соединений и всех твердых фаз тройных систем принципиально могут служить основой технологического синтеза метионинатных, глицинатных и др. комплексов из водных растворов в широком температурном интервале.
 7. Подтверждена возможность использования синтезированных метионинатных и глицинатных комплексов в качестве микродобавок к основному рациону в животноводстве, лечебно-профилактических средств для домашних животных и птиц, о чем свидетельствует акт испытания новых соединений.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Саркелов Ж., Байдинов Т. Изучение растворимости в системе бромид никеля-метионин+вода при 20-40⁰С и свойства твердых фаз //Материалы X межреспубликанской научной конференции молодых ученых. -Фрунзе, 1988.-С.169-170.
2. Саркелов Ж., Рысмендеев К.Р., Байдинов Т., Муксумова З.С. О взаимодействии метионина и глицина с бромидом никеля в водной среде при 20⁰С //Физико-химические основы получения новых материалов. -Баку, 1989.-С. 11.
3. Саркелов Ж., Рысмендеев К.Р. О новых соединениях метионина с галогенидами цинка и никеля //Тез. докл. XVII Всесоюз. Чугаевского совещания по химии компл. Соед. -Минск, 1990.-С 71.
4. Саркелов Ж., Джумалиева Ч.И., Рысмендеев К.Р., Сулайманкулов К.С. Взаимосвязь между глубиной взаимодействия реагентов и видом диаграмм растворимости //Тез. докл. научн.-теорет. конф. КГНУ по итогам НИР, секц. хим. наук. -Бишкек, 1996.-С.8.

5. Саркелов Ж., Байдинов Т. Исследование взаимодействия ионов двухвалентного никеля и меди с аминокислотой и α-амино-γ-метилтиомасляной кислотой //Тез. докл. научн.-теорет. конф. КГНУ по итогам НИР, секц. хим. Наук. -Бишкек, 1996.-С. 9.
6. Саркелов Ж., Рысмендеев К.Р., Байдинов Т. Комплексообразование в системе бромид меди-метионин-вода при 20⁰С //Вестник КГНУ, сер. естеств.-техн. науки.-Бишкек, 1997.-С. 30-32.
7. Саркелов Ж., Рысмендеев К.Р., Орозбаева Н. Растворимость глицина в водных растворах бромида никеля при 20⁰С //Вестник КГНУ, сер. Естеств.-техн. науки.-Бишкек, 1997.-С. 38-41.
8. Саркелов Ж., Джумалиева Ч.И., Рысмендеев К.Р., Сулайманкулов К.С. Взаимосвязь между глубиной взаимодействия реагентов и видом диаграмм растворимости //Вестник КГНУ, сер. естеств. науки: химия и химич. технол. - Бишкек, 2000.-В.1.-сер.3.-С. 90-94.
9. Саркелов Ж., Рысмендеев К.Р. Исследование комплексов метионина с солями никеля методом термогравиметрии //Вестник КГНУ, сер. естеств. науки: химия и химич. технол. -Бишкек, 2000.-В.1.-сер.3.-С. 106-109.
10. Саркелов Ж., Джумалиева Ч.И., Рысмендеев К.Р. Взаимодействие бромидов некоторых переходных металлов с метионином в водной среде при 20⁰С //Ж. Наука и новые технологии.-Бишкек, 2000.-№2.-С. 90-93.
11. Саркелов Ж., Джумалиева Ч.И., Токтоматов Т.А., Рысмендеев К.Р. Растворимость метионина в насыщенных водных растворах нитратов некоторых переходных металлов при 20⁰С //Изв. НАН КР.-Бишкек, 2000.-№2.-С. 24-27.
12. Саркелов Ж., Джумалиева Ч.И., Токтоматов Т.А., Рысмендеев К.Р. ИК-спектры комплексных соединений галогенидов и нитрата никеля с метионином //Сб. научн. тр. НАН КР. -Бишкек: Илим, 2000.-Ч.II.-С. 29-34.
13. Саркелов Ж., Джумалиева Ч.И., Рысмендеев К.Р., Сулайманкулов К.С. Спектры поглощения водных растворов галогенидов и нитрата никеля с метионином и глицином //Ж. Наука и новые технологии.-Бишкек, 2001, - №4.-С.38-43.

Аннотация

Соединения метионина, глицина и метионината натрия с солями некоторых переходных металлов и их свойства

В работе исследовано комплексообразование в тройных системах, включающих галогениды, нитраты никеля, меди, цинка, метионин, глицин и метионинат натрия методом растворимости при различных температурах.

В результате исследований были построены диаграммы растворимости 20 изотерм, установлено образование 17 соединений, 15 из которых обнаружены нами впервые.

В работе построены политермические диаграммы ряда тройных систем.

Соединения выделены в твердом виде в условиях эксперимента, идентифицированы химическим анализом, определены их физико-химические константы и охарактеризованы данными ИК и электронной спектроскопии, термического и рентгенографического анализов.

Синтезированные новые биоактивные соединения могут применяться в качестве микродобавок к основному рациону питания в животноводстве, лечебно-профилактических средств для домашних животных и птиц, а также средств, улучшающих качество шерсти.

Аннотация

Метнионин, глицин жана натрийдин метнионинатынын кээ бир өтмө металлдардын туздары менен болгон бирикмелери жана алардын касиеттери

Бул эмгек никелдин, жездин, цинктин галогениддеринин, нитраттарынын метнионин, глицин жана натрийдин метнионинаты менен каныккан суу эритмесинде ар кандай температураларда комплекс пайда кылуу жөндөмдүүлүктөрүн изотермикалык эригичтик методу менен изилдөөгө арналган. Изилдөөнүн натыйжасында 20 изотерма түзүлүп, 17 бирикменин пайда болуусу аныкталып, алардын ичинен 15 и жаңы алынгандыгы белгилден.

Изилдөөнүн натыйжасында бир нече системалардын маанилери боюнча политермикалык диаграммалар түзүлгөн. Бөлүнүп алынган бирикмелердин өзгөчөлүктөрү химиялык анализдин, термогравиметриялык, ИК- жана электрондук спектроскопия, рентгенографиялык методдордун негизинде айкындалган.

Синтезделген жаңы бирикмелер мал чарбасында микрокошумча азыктандыруучу заттар, үй жаныбарлары жана канаттуулар үчүн алдын ала дарылоочу каражаттар катары колдонууга, жана ошондой эле малдын жүнүнүн сапатын жакшыртуучу препараттар катары сунуш кылынат.

Abstract

Methionine, glycine and sodium methionine compounds with some transition metals salts and their properties.

In the work the complex formation in triple systems, including nickel, copper, zinc halogenides, nitrates, methionine, glycine and sodium methionine, was studied by solubility isothermal method at different temperatures.

On researches results the solubility diagrams of 20 isotherms were buiet, the formation of 17 compounds was established, 15 from these were discovered at first.

In the work some triple systems polythermal diagrams were buiet.

The compounds were isolated in solid state under experiment conditions, were identified by chemical analysis, their physico-chemical constants were determined and they were characterized by IR and electronic spectroscopy, thermal and X-ray analysis data.

Sinthesized new bioactive compounds may be used as microadditives to main ration nourishment in stock-breeding, as medical prophylactic means for home animals and poultry and also as means for wool quality improvement.

144. Сопрун

Зак. 130. Тираж 100 экз.

Формат издания 60X84 1/16. Объем 1,25 п.л.

ОсОО Фирма «БИЛАД», ул. Л.Толстого, 100