

2003 - 753

**МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ ДИССЕРТАЦИОННЫЙ
СОВЕТ Д 02.03.221**

**На правах рукописи
УДК**

541.123+547.495.5+546'73'74'56'48:546.121.13:547.291+577.15/17(043.3)

ТУРСУНАЛИЕВА КЛАРА САТЫБЕКОВНА

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ
ИЗ АЛЛОФАНАМИДА, СОЛЕЙ РЯДА ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ И СИНТЕЗ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

Специальность: 02.00.01 – неорганическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Бишкек - 2003

Работа выполнена в лаборатории неорганической химии Института химии и химической технологии Национальной академии наук Кыргызской Республики

Научные руководители: доктор химических наук, профессор, академик НАН КР, Сулайманкулов К.С.

кандидат химических наук, с.н.с. Ахматова Ж.Т.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Сатывалдиев А.С.

кандидат химических наук, с.н.с. Намазова Б.С.

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

Защита диссертации состоится "19" сентября 2003 года в 9 ч. на заседании Межведомственного диссертационного совета Д 02.03.221 (Соучредители: Институт химии и химической технологии НАН Кыргызской Республики и ОшГУ, МОиК Кыргызской Республики) в Институте химии и химической технологии НАН Кыргызской Республики по адресу: 720071, г. Бишкек, проспект Чуй, 267.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке НАН Кыргызской Республики (г. Бишкек, проспект Чуй, 265а)

Автореферат разослан "18" августа 2003 года.

Ученый секретарь
Межведомственного
Диссертационного совета,
доктор химических наук



Джунушалиева Т.Ш.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. На сегодняшний день становится важным создание новых комплексных соединений с высокой физиологической активностью. Интерес к таким соединениям обусловлен тем, что они стали интенсивно применяться в сельском хозяйстве в качестве удобрений, как заменители природного белка при выращивании и откорме животных. Кроме того, известно, что комплексные соединения, как правило, используются в химическом производстве, как катализаторы синтеза.

Огромный интерес вызывают соединения аллофанамида с солями переходных металлов, так как в настоящее время как источнику азота чаще отдают предпочтение аллофанамиду перед карбамидом. Это объясняется контролируемой скоростью высвобождения азота из аллофанамида (и в почве, и в организме животных) и его низкой токсичностью. Кроме того, содержание азота (35-38%) больше чем в карбамиде.

В литературе нет данных о существовании, и тем более, о физиологической активности комплексов аллофанамида с бромидами, йодидами, роданидами, формиатами таких "металлов жизни" как кобальт, никель, медь. Поэтому синтез и изучение физико-химических свойств таких комплексов актуально.

Кроме того, представляет теоретический интерес выяснение вопроса о способе координации катионов – комплексообразователей, например, в отличие от карбамида, который имеет один центр координации, в то время как аллофанамид таких имеет пять: два атома карбонильного кислорода, три атома азота - двух первичной и одного вторичной аминогрупп.

Цель и задачи исследования. Цель настоящей работы - исследование фазовых равновесий в тройных водных системах из аллофанамида, солей ряда переходных металлов и синтез физиологически активных соединений.

В связи с этим были поставлены следующие задачи:

- систематическое исследование фазовых равновесий в тройных водных системах аллофанамид – бромиды, йодиды, роданиды, формиаты, кобальта, никеля, меди, кадмия и стронция;
- синтез новых комплексных соединений, установленных в изученных системах;

- физико-химическое исследование полученных комплексных соединений с использованием ИК, ЭПР, оптической спектроскопии, рентгенофазового, химического и термогравиметрического методов анализа;

- исследование токсичности и физиологической активности комплексных соединений.

Связь темы с планом научно-исследовательских работ. Работа выполнена в соответствии с планами НИР НАН КР в лаборатории неорганической химии ИХ и ХТ НАН КР по теме: «Создание новых высококислотных веществ и материалов на основе синтеза и изучения аддуктов карбамида с солями металлов с целью применения в технологии, сельском хозяйстве и лазерной технике», № государственной регистрации 0000906.

Научная новизна. Впервые изучены изотермы растворимости при 25°C двенадцати трехкомпонентных систем, содержащих аллофанамида, бромиды, йодиды, роданиды, формиаты кобальта, никеля, меди, кадмия и стронция, в которых установлено образование 12 новых комплексных соединений различных стехиометрических составов. Подтверждена индивидуальность синтезированных комплексов методами химического и физико-химического анализа, определены концентрационные пределы выделения, а также тип растворимости. Установлены характеры координационной связи, типы кристаллических решеток новых комплексных соединений и рассчитаны параметры элементарных ячеек. Определено, что катионы комплексообразователей находятся в октаэдрическом поле лигандов. Установлено, что термическая устойчивость полученных соединений ниже, чем у исходных. В результате биологических испытаний выявлены два физиологически активных соединения: диаллофанамиды бромистого и йодистого кобальта

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности процессов комплексообразования в тройных водных системах аллофанамида - бромиды, йодиды, роданиды, формиаты кобальта, никеля, меди, кадмия и стронция.

2. Экспериментальные данные по физико-химическому исследованию синтезированных комплексов:

а) характер и тип координационной связи в комплексных соединениях;

б) теоретический расчет способа координации катионов - комплексообразователей в поле лигандов;

в) термическая устойчивость комплексных соединений;

г) данные рентгенофазового анализа.

3. Результаты испытаний токсичности и физиологической активности полученных соединений

Практическая значимость работы.

$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ и $\text{CoJ}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ могут быть использованы в качестве эффективных и малотоксичных стимуляторов роста и развития молодняка сельскохозяйственных животных.

Личный вклад соискателя. Автором поставлены и решены теоретические и практические задачи в области комплексообразования галогенидов, роданидов, формиатов ряда бивалентных металлов с аллофанамидом. Впервые проведено исследование гетерогенных равновесий в тройных водных системах, состоящих из аллофанамида и солей ряда бивалентных металлов (кобальта, никеля, меди, кадмия и стронция), установлены составы, физико-химические характеристики и предположительные структуры полученных комплексов. Изучена физиологическая активность и токсичность двух соединений (диаллофанамиды бромистого и йодистого кобальта).

Апробация работы. Материалы диссертационной работы были доложены на VIII Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (Саратов, 1991), Международной конференции молодых ученых и студентов (Бишкек, 1997), на совместном заседании лабораторий химии и технологии благородных металлов, физикохимии дисперсных систем и солей, неорганической химии, на Малом ученом совете ИХиХТ НАН КР (Бишкек, 2003г).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 11 научных статей, два тезиса докладов, получены два акта испытания.

Объем и структура работы: Диссертация состоит из введения, литературной и экспериментальной части, включающей описание методов исследований, результаты исследований диаграмм растворимостей в водных системах из аллофанамида и солей бивалентных металлов (кобальта, никеля, меди, кадмия и стронция), данные о физико-химических свойствах синтезированных соединений, результаты испытаний токсичности и физиологической активности и комплексных соединений аллофанамида с галогенидами кобальта, выводов, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста, содержит 31 рисунок и 17 таблиц, библиографию из 101 наименования.

Методы исследований. Исследование процессов комплексообразования в системах неорганическая соль - аллофанамида - вода проводилось методом растворимости при 25°C. Равновесие устанавливалось в течение 7-8 часов. Составы твердых фаз в масс.% определены по методу «остатков» Скрейнемакерса.

Для количественного определения азота в аллофанамиде использован известный метод Кьельдаля - отгонка азота в виде аммиака с последующим улавливанием титрованной серной кислотой.

Содержание катионов в жидких фазах и «остатках» определяли методом трилометрического титрования: ионы Co^{+2} и Ni^{+2} с участием индикатора ксиленолового оранжевого; ионы Cu^{+2} - мурексида; ионы Cd^{+2} - эриохрома черного Т; ионы Sr^{+2} - метилтимолового синего.

Термический анализ проводился на дериватографе системы F.Paulik, I.Paulik, L.Erdey при скорости нагрева 10град/мин. от 20°C до 1000°C.

ИК - спектры регистрировались на инфракрасном спектрофотометре «ИКС -29» (ЛОМО) в интервале 4000-400 см^{-1} и Specord M -80 в интервале 400-100 см^{-1} . Использована методика запрессовки образцов в таблетки с KBr и в вазелиновом масле на пленке из полиэтилена и из C sJ- микро.

Оптические спектры кристаллов и водных растворов аллофанамидных комплексов записывались на двухлучевом спектрофотометре "Specord UV VIS" в области 13000 - 50000 см^{-1} .

Спектр ЭПР соединения $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ снят на приборе ESR Spectrometer PS 100. X.

Дифрактограммы комплексных соединений и исходных компонентов были получены на дифрактометре ДРОН - 3.0 (CuK α - излучении) с никелевым фильтром.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложены актуальность поставленной проблемы, выбор объектов исследования, сформулированы цели и задачи исследования.

В литературной части обобщены известные данные по основным физико-химическим свойствам и структурам исходных веществ (аллофанамид, неорганических солей), по взаимодействию аллофанамид в водных растворах с некоторыми солями щелочных,

щелочноземельных, переходных и редкоземельных металлов. Описаны результаты ИК спектроскопических исследований ряда известных металло-аллофанамидных комплексов.

Информации по взаимодействию аллофанамид с бромидами, йодидами, роданидами и формиатами кобальта, никеля, меди, кадмия и стронция в публикациях других авторов отсутствуют.

В экспериментальной части изложены методика эксперимента и данные по изучению гетерогенных равновесий в тройных водно-солевых аллофанамидных системах из аллофанамид и солей ряда переходных металлов (Co, Ni, Cu, Cd и Sr), представлены результаты физико-химических исследований 12 синтезированных комплексных соединений, полученные с использованием ИК, и оптической спектроскопии, термического и рентгенофазового анализов, электронного парамагнитного резонанса.

Приведены результаты испытания физиологической активности и токсичности комплексных солей аллофанамид с галогенидами.

Результаты исследования

Изотермы тройных систем из аллофанамид, бромидов, йодидов, роданидов, формиатов кобальта, никеля, меди, кадмия и стронция

Диаграмма растворимости системы йодистый кобальт - аллофанамида - вода состоит из четырех ветвей, соответствующих последовательной кристаллизации аллофанамид, двух инконгруэнтно растворимых новых фаз ($\text{CoJ}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ и $\text{CoJ}_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и йодида кобальта (рис.1.).

Кривая растворимости систем бромид (роданид, формиат) кобальта - аллофанамида - вода и йодид (формиат) никеля - аллофанамида - вода представлена тремя ветвями кристаллизации: две крайние ветви соответствуют кристаллизации исходных компонентов, средние - выделению в твердую фазу инконгруэнтно растворимых соединений: $\text{MeX}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$, где Me - Co, Ni, X - CNS⁻, HCOO⁻, J⁻, Br⁻. Характер растворимости новых комплексов - инконгруэнтный. В качестве примера на рис.2 представлена диаграмма растворимости системы йодид никеля - аллофанамида - вода.

На диаграмме растворимости систем йодид (формиат) кадмия - аллофанамида - вода - две крайние ветви соответствуют

кристаллизации исходных компонентов, средняя ветвь соответствует выделению в твердую фазу новых соединений состава $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{NH}_2(\text{CONH}_2)_2$ и $\text{Cd}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}_2(\text{CONH}_2)_2$, которые растворяются в воде с разложением.

В системе $\text{CdBr}_2 - \text{NH}_2(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ образуется комплексное соединение $\text{CdBr}_2 \cdot 3\text{NH}_2(\text{CONH}_2)_2$, которое кристаллизуется в интервале от 7,25 масс.% до 32,69 масс.% CdBr_2 и от 1,15 масс.% до 1,70 масс.% $\text{NH}_2(\text{CONH}_2)_2$. Характер растворимости данного комплексного соединения – инконгруэнтный.

Известно, что стронций не относится к группе переходных металлов, поэтому диаграмма растворимости системы бромистый стронций – аллофанамида – вода изучена с целью сравнения комплексообразующей способности катионов главных и побочных подгрупп. Как и следовало ожидать, диаграмма состоит из двух ветвей кристаллизации, соответствующих кристаллизации исходных компонентов. На изотерме растворимости системы ветвь кристаллизации аллофанамида занимает более длинную часть кривой насыщения и простирается почти до концентрации соли, равной ее растворимости. Система простая эвтоническая.

Анализ диаграмм растворимости исследованных тройных систем позволил установить, что:

- в водных системах, состоящих из аллофанамида и неорганической соли (бромиды, йодиды, роданиды, формиаты кобальта, никеля, меди, кадмия), взаимодействие исходных компонентов приводит к образованию новых комплексных безводных соединений с мольным соотношением аллофанамида: неорганическая соль, равным 2:1;

- исключение составляют системы $\text{CoJ}_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$, в которой наряду с безводным соединением кристаллизуется еще один комплекс $\text{CoJ}_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

- во всех системах добавление соли металла к насыщенному раствору аллофанамида приводит к значительному повышению растворимости последнего, что является косвенным доказательством наличия взаимодействия между компонентами систем.

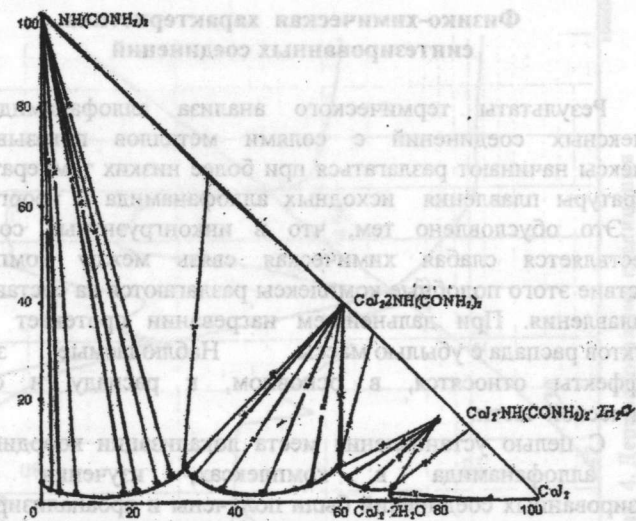


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы $\text{CoJ}_2 - \text{NH}_2(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$

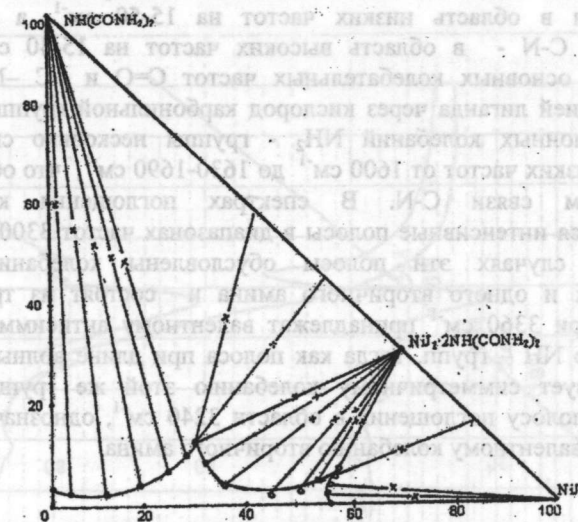


Рис. 2. Диаграмма растворимости системы $\text{NiJ}_2 - \text{NH}_2(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$

Вышеуказанные полосы встречаются и у свободного аллофанамида с небольшими вариациями в положениях этих полос. Из изложенного можно сделать вывод, что комплексообразование протекает через атом кислорода. Это подтверждается тем, что положение полос поглощения аминогрупп в спектрах этих соединений почти не изменяется.

Полосы, которые расположены в области $1120-1140 \text{ см}^{-1}$; 730 см^{-1} , и наконец пик при 610 см^{-1} , обусловлены тремя типами колебаний двух NH_2 – групп (вращательные колебания, колебания качания, колебания скручивания). По литературным данным интенсивная полоса поглощения $\sim 490 \text{ см}^{-1}$ интерпретируется как суперпозиция двух полос, положение этих полос зависит от природы металла и состоит из $\text{Me} \leftarrow \text{O}$ колебания и деформационного колебания C-N – групп. В комплексах полоса сдвигается и проявляется в области 460 см^{-1} . Другие чувствительные к изменению природы металла полосы находятся в диапазоне частот $320-280 \text{ см}^{-1}$. Тот факт, что все эти чувствительные полосы в аллофанамидных комплексах имеют тенденцию к сдвигу в сторону низких частот, в ряду $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$, обусловлен ослаблением связи $\text{Co} \leftarrow \text{O}$, $\text{Ni} \leftarrow \text{O}$, по сравнению с $\text{Cu} \leftarrow \text{O}$.

Результаты ИК - спектроскопических исследований в области $4000-100 \text{ см}^{-1}$ синтезированных комплексных соединений позволили установить образование координационной связи катиона-комплексообразователя с аллофанамидом через кислород карбонильных групп. В табл.1.приведены основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИК спектрах аллофанамида и его соединений с солями ряда переходных металлов и их отнесение.

Исследованы оптические спектры поглощения кристалла и водного раствора диаллофанамида бромистого кобальта с целью выяснения замещения лигандов во внутренней сфере комплекса и координацией ионов металла в поле лигандов. Интерпретация спектров позволила определить параметры кристаллического поля Δ и параметр Рака (В). Параметр β определяли как отношение V/V_0 комплекса и газообразного иона. Для водного раствора: $\Delta=8830 \text{ см}^{-1}$; $V = 853 \text{ см}^{-1}$ и $\beta = 0,83$, а для комплекса $\Delta=7300 \text{ см}^{-1}$; $V= 844 \text{ см}^{-1}$ и $\beta = 0,82$. Одновременно увеличение значения параметра Рака свидетельствует о том, что в водном растворе комплекса к иону кобальта координируются молекулы воды. Действительно, нефелоксетический параметр β , введенный Йоргенсенем, уменьшается при образовании комплексного соединения диаллофанамидбромистого кобальта из водного раствора и качественно характеризует увеличение степени делокализации электронов центрального атома и лигандов. С

уменьшением Δ степень ковалентности связи возрастает за счет π – донорного взаимодействия лиганд – металл. Участие $4s$ и $4p$ – орбиталей центрального атома в образовании ковалентной связи координационных соединений $3d$ – металлов за счет электронов лигандов и пустых орбиталей металла часто играет основную роль при комплексообразовании.

Из анализа спектра ЭПР диаллофанамидбромистой меди определены ширина индивидуальной линии между точками максимального наклона, величины магнитного поля, значения g – факторов: $\Delta H \approx 300$ эрст., $\Delta H \approx 62$ эрст., $g = 2,28$, $g = 2,07$, $H_{\parallel} = 2977$ эрст., $H_{\perp} = 3277$ эрст. Установлено, что для комплексного соединения $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ значения g – факторов близки к значениям g – факторов меди в стеклах, где ион меди находится в искаженном октаэдрическом окружении.

Для подтверждения индивидуальности синтезированных соединений был проведен рентгенофазовый анализ. Определены интенсивности, индексы (hkl) линий отражения, найдены межплоскостные расстояния. Рассчитаны параметры элементарных ячеек. Установлено, что кристаллические решетки всех полученных комплексных соединений относятся к моноклинной сингонии. Результаты обработки дифрактограмм некоторых из соединений приведены в табл.2.

Таблица 2

Результаты обработки дифрактограмм

Соединение	a	b	c	β	сингония
$\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	3,66	17,77	7,09	100°	моноклинная
$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	15,3114	11,2427	7,5575	$94^\circ 38'$	моноклинная
$\text{NiJ}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	13,4829	13,5535	7,8982	$119^\circ 95'$	моноклинная
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	13,7599	5,5065	4,8190	$93^\circ 96'$	моноклинная

Физиологическая активность аллофанамидных комплексов кобальта

Изучена физиологическая активность соединений $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ и $\text{CoJ}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$. Были проведены испытания по выяснению влияния этих комплексов на рост и развитие животных. Результаты испытаний этих препаратов на клинически здоровых беспородных белых крысах в течение одного месяца приведены в табл.3-4.

Таблица 3

Влияние $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ и $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ на систему крови белых крыс

Показатели крови	Результаты			Р
	Исходное состояние	Через месяц	Разница, %	
$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$				
Эритроциты, млн	7,4±1,6	8,2±2,4	+10,8±1,2*	>0,05
Лейкоциты, тыс.	9,5±1,0	12,4±0,9	+30,5±5,2	>0,05
Гемоглобин, г%	15,5±3,5	18,2±1,3	+17,4±2,8	>0,05
Общий белок, г%	6,5±0,4	7,0±0,7	+7,6±1,6	>0,05
$\text{CoI}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$				
Эритроциты, млн	7,6±0,8	8,5±1,3	+11,8±0,4*	>0,05
Лейкоциты, тыс.	9,4±0,7	11,9±0,8	+26,5±3,4	>0,05
Гемоглобин, г%	15,7±1,2	17,9±2,1	+14,0±2,4	0,05
Общий белок, г%	6,6±0,4	7,2±1,1	+9,1±0,7	0,05

Таблица 4

Влияние $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ и $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ на активность пищеварительных ферментов у белых крыс

Ферменты	Результаты			Р
	Контроль	Опыт	Разница, %	
$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$				
Амилаза, Е	3,54±0,04	4,02±0,03	+13,5±0,04*	0,01
Липаза, Е	1,22±0,02	1,47±0,02	+20,4±4,2	0,01
Щелочная фосфатаза Е	25,1±3,3	29,5±3,4	+17,5±2,9	0,01
$\text{CoI}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$				
Амилаза, Е	3,45±0,12	3,82±0,21	+10,7±1,9*	0,01
Липаза, Е	1,25±0,03	1,42±0,02	+13,6±2,1	0,01
Щелочная фосфатаза Е	25,7±4,2	28,1±6,1	+9,3±0,8	0,05

* - повышение активности ферментов

Таблица 1

Основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах аллофанамида и его соединений с солями ряда переходных металлов и их отнесение

Соединение	ν_{NH_2} , ас, ν_{OH}	ν_{NH_2} , с	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=O}}$	δ_{NH_2} δ_{OH}	δ_{NH} в плоск ости	$\nu_{\text{C-N}}$	$\omega_{\delta_{\text{NH}_2}}$ $\nu_{\delta_{\text{NH}_2}}$ $\nu_{\delta_{\text{NH}_2}}$	δ_{NH} вне плоско сти	$\delta_{\text{C-N}}$	$\text{Me} \leftarrow \text{O}$
$\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	3320	3180	3260	1680	1600	-	1425	1152; 1095	762; 720	-	-
$\text{CoI}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	3320	3175	3245	1700	1640	1500	1380	1152-1095	735; 660	460	350-240
$\text{CoI}_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3345	3200	3260	1700	1680	1500	1380	1160-1140	750; 660	480	-
$\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	3310	3165	3255	1700	1635	1490	1385	1130-1125	760; 720	480	355-220
$\text{Co}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	3315	3170	3265	1720	1635	1495	1380	1135-1140	780; 720	485	-
$\text{NiI}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	3325	3170	3250	1715	1645	1485	1375	1120-1140	760-740	465	-
$\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	3320	3165	3260	1725	1650	1495	1380	1152-11330	750; 740	470	310-240
$\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	3325	3167	3265	1720	1630	1485	1380	1100-1120	740; 620	490; 465	370-240
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	3315	3170	3260	1740	1690	1490	1385	1155-1520	735; 660	490; 460	320-220
$\text{CdBr}_2 \cdot 3\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	3320	3180	3260	1740	1650	1480	1385	1170-1135	740; 650	470; 460	-
$\text{CdI}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	3315	3175	3270	1730	1660	1495	1380	1020-1010	735; 630	480	-
$\text{Cd}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	3320	3170	3255	1730	1650	1495	1375	1160-11180	720; 620	445; 460	-
$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	3330	3170	3240	1700	1635	1500	1385	1150-1090	735; 650	475	340-215

Как видно из таблиц, диаллофанамидбромистый кобальт и диаллофанамидийодистый кобальт в качестве кормовой добавки приводит к увеличению веса, а также значительно стимулирует активность пищеварительных ферментов и улучшает показатели состава крови крыс. Испытания на токсичность данных соединений показали, что они относятся к классу малотоксичных веществ (LD_{50} диаллофанамид-бромистого кобальта для белых мышей - 1190 мг/кг, для белых крыс - 1185 мг/кг, диаллофанамидийодистого кобальта для белых мышей - 1325 мг/кг, для белых крыс - 1290 мг/кг).

Полученные новые комплексы $CoBr_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2$ и $CoI_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2$ могут быть использованы как стимуляторы роста молодняка сельскохозяйственных животных.

ВЫВОДЫ

1. Впервые установлено образование двенадцати новых комплексных соединений: $CoBr_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2$, $CoI_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2$, $CoI_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot 2H_2O$, $CuBr_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2$, $Co(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2$, $Co(CNS)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2$, $NiI_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2$, $Ni(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2$, $Cu(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2$, $CdBr_2 \cdot 3NH(CONH_2)_2$, $CdI_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2$ и $Cd(CNS)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2$

при изучении комплексообразования в двенадцати тройных водных системах, состоящих из аллофанамида и солей некоторых переходных металлов.

2. Установлено, что синтезированные комплексные соединения обладают меньшей термической устойчивостью, чем исходные компоненты, что объясняется образованием флюсоподобных смесей между распавшимися компонентами инконгруэнтноплавящихся комплексов или возникновением между ними дискретных эвтектических соотношений. Как и следовало ожидать конечным продуктом разложения неорганической части комплекса являются оксиды соответствующих металлов.

3. Выяснена природа химической связи в синтезированных координационных соединениях с помощью инфракрасной спектроскопии. Полосы поглощения в колебательных спектрах комплексов в $4200 - 100 \text{ см}^{-1}$, изменения валентных колебаний группы $C=O$, $C-N$ и NH_2 предполагают координацию лиганда к иону металла через кислород карбонильной группы.

4. Вычислены параметры химической связи Δ и β в комплексах на основе исследования оптических спектров поглощения кристаллов и водных растворов аллофанамидных комплексов бромиды кобальта.

5. Результаты анализа ЭПР спектра позволили выяснить, что ширина индивидуальной линии (ΔH) между точками максимального наклона, значения магнитного поля (H_{\parallel} и H_{\perp}) и значения g -факторов близки к таковым Cu^{+2} в стеклах, в которых ионы меди находятся в искаженной октаэдрической координации.

6. Определена физиологическая активность аллофанамидных комплексов кобальта, которые стимулируют деятельность пищеварительных ферментов (амилаза, липаза, щелочная фосфатаза) и значительно улучшают систему крови.

7. Установлено, что диаллофанамид бромистый и йодистый кобальт относятся к классу малотоксичных веществ. Рекомендуемые дозы указанных веществ в качестве стимулятора роста и развития безвредны для здоровья животных. Подтверждена возможность использования синтезированных комплексных соединений кобальта в качестве микродобавок к основному рациону корма животных.

Основное содержание диссертационной работы отражены в следующих публикациях:

1. Физико-химическое изучение взаимодействия хлоридов некоторых трехвалентных металлов с биуретом в водной среде / Ахматова Ж.Т., Юнусова З.Ю., Турсуналиева К.С., Давранов М.Д. // Тезисы докладов на VIII Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу. - Саратов. - 1991. - С.37.

2. Турсуналиева К.С., Ахматова Ж.Т., Зарылбекова Н. Комплексообразование солей кобальта в водных растворах аллофанамида // Тезисы докладов на IV международной конференции молодых ученых и студентов. - Бишкек. - 1997. - С.167.

3. Турсуналиева К.С., Ахматова Ж.Т. Фазовые равновесия в системе $CoI_2 - NH(CONH_2)_2 - H_2O$ // Сборник научных трудов ИХиХТ НАН КР. - Бишкек: Илим. - 1998. - Ч.2. - С.61-63.

4. Турсуналиева К.С., Ахматова Ж.Т., Сулайманкулов К.С. Комплексообразование бромидов переходных металлов в водных растворах биурета // Сборник научных трудов ИХиХТ НАН КР. - Бишкек: Илим. - 1998. - Ч.2. - С.64-68.

5. Турсуналиева К.С., Ахматова Ж.Т., Сулайманкулов К.С. Равновесие в системе формиат меди - биурет - вода при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ //

Сборник научных трудов Биолого-почвенного института НАН КР. «Исследование живой природы Кыргызстана». - Бишкек. - 2000. - С.160-164.

6. Турсуналиева К.С., Ахматова Ж.Т., Сулайманкулов К.С. Изучение комплексообразования в системе роданид кадмия - биурет-вода при 25 °С // Сборник научных трудов Биолого-почвенного института НАН КР. «Исследование живой природы Кыргызстана». - Бишкек. - 2000. - С.187-192.

7. Турсуналиева К.С., Ахматова Ж.Т., Сулайманкулов К.С. Изучение комплексообразования в системе формиата кобальта - биурет- вода // Известия НАН КР («Эхо науки»). - 2000.-№2. - С. 27-29

8. Физиологическая активность новых комплексных солей биурета с галогенидами кобальта / Арзыбаев М., Турсуналиева К.С., Ахматова Ж.Т., Сулайманкулов К.С. // Наука и новые технологии. - 2000. -Ч.2. -№6. - С. 161-163.

9. Спектры поглощения и параметры химической связи комплексного соединения бромид кобальта с биуретом / Турсуналиева К.С., Ахматова Ж.Т., Губайдуллин З.К., Сулайманкулов К.С. // Наука и новые технологии. - 2000. -№4. -С.103-105.

10. Изучение острой токсичности комплексных солей биурета с галогенидами кобальта / Арзыбаев М., Турсуналиева К.С., Ахматова Ж.Т., Сулайманкулов К.С. // Сборник научных трудов ИХиХТ НАН КР. - Бишкек: Илим. - 2000. -Ч.1. -С.115-119.

11. Турсуналиева К.С., Ахматова Ж.Т., Сулайманкулов К.С. Фазовые равновесия в системе бромид кадмия - биурет - вода при 25 °С // Известия НАН КР («Эхо науки»). -2001. - № 1-2. -С. 103 - 104.

12. Турсуналиева К.С., Ахматова Ж.Т., Сулайманкулов К.С. Фазовые равновесия в системе йодистый кадмий - биурет - вода при 25°С // Наука и новые технологии. - 2001. -№4. - С. 95 – 98

13. Спектр ЭПР ионов Cu^{+2} в комплексном соединении бромид меди с аллофанамидом / Турсуналиева К.С., Ахматова Ж.Т., Губайдуллин З.К., Сулайманкулов К.С. // Наука и новые технологии. - 2003. - №2. - С.19-22.

РЕЗЮМЕ

Турсуналиева Клара Сатыбековна

Аллофанамид менен өтмө металлдардын туздарын камтыган системалардагы фазалык тең салмактуулуктар жана физиологиялык активдүү бирикмелерди синтездөө.

Кесиби 02.00.01 – органикалык эмес химия

Негизги сөздөр: аллофанамид, комплекс пайда кылуучу, лиганд, эригичтик методу, синтез, касиеттери, физиологиялык активдүүлүк, уулуулук.

Изилдөө объектиси: аллофанамид, кобальт (II), никель (II), жез (II), кадмий (II) жана стронций (II) металлдарынын комплекстик бирикмелери.

Иштин максаты: аллофанамид менен өтмө металлдардын туздарынын комплексти пайда кылуусун изилдөө, концентрациялык чектерин аныктоо, синтездин шарттарын, физикалык, химиялык касиеттерин аныктоо, составын жана түзүлүшүн изилдөө, жана дагы комплекстик бирикмелердин физиологиялык жана уулуулугун аныктоо.

Изилдөөнүн ыкмалары: химиялык, термогравиметриялык жана рентгенофазалык анализ, ИК, оптикалык жана ЭПР спектроскопия.

Аппараттар: Паулик-Паулик-Эрдей системасындагы дериватограф, ИКС – 29 (ЛОМО), “Спекорд М – 80” жана “Спекорд УВ ВИС” спектрофотометрлери, ЕСП Спектрометр ПС 100. X прибору, ДРОН –3,0 дифрактометри.

Бул эмгекте кобальт, никель, жез, кадмий жана стронцийдин галогендеринин, роданиддеринин, формиаттарынын аллофанамид менен каныккан суу эритмесинде 25°С температурасында фазалык тең салмактуулуктарын изотермикалык эригичтик методу менен изилдөөгө арналган. Изилдөөнүн натыйжасында эригичтиктин 12 диаграммасы түзүлүп, 12 комплекстик жаңы бирикме алынган.

Комплекстик бирикмелер катуу абалында алынган, химиялык анализдин, ИК, оптикалык жана электрондук парамагниттик резонанстык спектроскопия, термогравиметриялык жана рентгенофазалык методдорунун маалыматтарынын негизинде айкындалган.

Синтезделген жаңы физиологиялык активдүү бирикмелер катары мал чарбасында колдонууга сунуш кылынган.

Колдонулуу аймагы: мал чарбасы.

РЕЗЮМЕ

Турсуналиева Клара Сатыбековна

Фазовые равновесия в тройных системах из аллофанамида, солей ряда переходных металлов и синтез физиологически активных соединений

Специальность: 02.00.01 – неорганическая химия

Ключевые слова: аллофанамид, комплексообразователь, лиганд, метод растворимости, синтез, свойства, физиологическая активность, токсичность.

Объект исследования: аллофанамид, координационные соединения солей кобальта (II), никеля (II), меди (II), кадмия (II), и стронция(II).

Цель работы: исследование фазовых равновесий в тройных водных системах из аллофанамида, солей ряда переходных металлов и синтез физиологически активных соединений.

Методы исследования: химический, термогравиметрический и рентгенофазовый анализ, инфракрасная, оптическая и ЭПР – спектроскопия.

Исследовательское оборудование: дериватограф системы Паулик-Паулик Эрдей, спектрофотометры ИКС-29 (ЛОМО) и Specord M – 80, двухлучевой спектрофотометр "Specord UV VIS", прибор ESR Spectrometer PS 100.X, дифрактометр ДРОН –3,0.

В работе исследованы фазовые равновесия в тройных водных системах, включающих бромиды, йодиды, роданиды, формиаты кобальта, никеля, меди, кадмия и стронция с аллофанамидом методом растворимости при 25°C.

В результате исследований были построены 12 диаграмм растворимости, установлено образование двенадцати новых соединений.

Соединения выделены в твердом виде, охарактеризованы данными ИК, оптической и ЭПР спектроскопии, термогравиметрического, рентгенофазового и химического анализов.

Синтезированные новые физиологически активные вещества могут быть использованы в животноводстве как белково-минеральные добавки пролонгированного действия к основному рациону животных.

Область применения: животноводство.

RESUME

Tursunaliyeva Klara Satybekovna

Phase equilibria in triple systems of allofanamide, some transition metal salts and synthesis of physiologically active compounds.

Speciality 02.00.01 – inorganic chemistry.

Key words: allofanamide, complexes, complex nuclear, ligand, solubility method, synthesis, properties, physiological activity.

Object of research: allofanamide complexes of cobalt(II), nickel (II), copper (II), cadmium (II) and strontium (II) salts.

Purpose of research: research of phase equilibria in triple systems of allofanamide, some transition metal salts and synthesis of physiologically active compounds.

Method of research: chemical analysis, thermal gravimetry, X-ray phase analysis, IR, electronic absorption, ESR spectroscopies.

Research equipment: derivatograph of Paulik- Paulik - Erdey system, "IRS - 29"(LOMO) and Specord M –80 spectrophotometre, "Specord UV VIS", ESR spectrophotometer PS 100.X, DRON-3.0 diffractometre.

In the work for the complex formation in triple systems, including cobalt (II), nickel (II), copper (II), cadmium (II) and strontium (II) halogenides, formates and allofanamide, was studied by solubility method at the 25 °C.

On researches results of 12 solubility diagrams were built, the formation of 12 compounds was established.

The compounds were isolated in solid state at experimental conditions, were identified by chemical analysis, were characterized by IR, electronic and ESR spectroscopy, thermal gravimetric and X – ray phase analysis.

The synthesized new physiologically active compounds can be used as protein- mineral additives of prolonged action to main foods of animals.

Field of using: cattle – breeding.

K. Satybekovna