

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ФИТОТЕХНОЛОГИЙ**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ КЫРГЫЗСКОЙ
РЕСПУБЛИКИ
ОШСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ Д 02.17.561

На правах рукописи

УДК 547.298; 20:546'47'48'56'71'73'641'663-666.543.5(043.3)

ШАЙКИЕВА НУРЗАТ ТУРГАНБЕКОВНА

**Фазовые равновесия в тройных водно-солевых системах с
участием амидов кислот и формиатов двух- и трехвалентных
металлов при 25⁰С и синтез на их основе биологически активных
соединений**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

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

Бишкек– 2017

Работа выполнена в лаборатории неорганической химии Института химии и химической технологии НАН КР и на кафедре экологической инженерии Кыргызско-Турецкого Университета Манас

Научный руководитель: кандидат химических наук, старший научный сотрудник **Ахматова Жылдыз Токтосуновна**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Алтыбаева Дильбара Тойчиевна

кандидат химических наук, доцент
Алмакучукова Гулжамал Мукашевна

Ведущая организация: **АО Институт химических наук им. А.Б. Бектурова (г. Алматы)**

Защита диссертации состоится «17» ноября 2017 года в 10⁰⁰ часов на заседании межведомственного диссертационного совета Д 02.17.561 при Институте химии и фитотехнологий НАН Кыргызской Республики, Ошском государственном университете МОН КР по адресу: 720071, г. Бишкек, пр. Чуй, 267.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке Национальной академии наук Кыргызской Республики по адресу: 720071, г. Бишкек проспект Чуй, 265-а.

Автореферат разослан «17» октября 2017 г.

Ученый секретарь межведомственного диссертационного совета,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник



Камбарова Г.Б.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. В настоящее время синтез и изучение комплексных соединений на основе отдельных щелочноземельных, редкоземельных и переходных металлов с различными лигандами, в том числе амидами кислот (биурет, формамид) и формиатами имеют интенсивный характер, поскольку их биологическое действие в живых организмах вызывает определенный научный интерес. С другой стороны при образовании комплексных соединений с соответствующей структурой и заданными свойствами необходимо определение равновесных концентраций взаимодействующих частиц на границах раздела фаз с целью прогнозирования химизма протекания процессов в гетерогенных водно-солевых системах. При этом немаловажно установление оптимальных областей кристаллизации отдельных твердых фаз и изучение их свойств и строения. Полученные значения равновесных концентраций компонентов в твердых и жидких фазах полезны при получении конечных продуктов в виде биологически активных веществ, которые могут быть применены в качестве заменителя природного белка для сельскохозяйственных животных.

Именно такой подход определяет актуальность диссертационной работы, посвященной исследованию фазовых равновесий в тройных водно-солевых системах с участием амидов кислот и формиатов двух- и трехвалентных металлов при 25 °С.

Целью диссертации является исследование фазовых равновесий в тройных водно-солевых системах с участием амидов кислот и формиатов двух- и трехвалентных металлов при 25 °С и синтез на их основе биологически активных соединений; определение областей кристаллизации новых соединений; изучение свойств, строения и изыскание областей их применения.

Поставленная цель достигнута решением следующих научно-практических **задач исследования:**

- изучение фазовых равновесий в тройных водно-солевых системах из амидов кислот (биурет, формамид) с формиатами щелочноземельных, переходных и редкоземельных элементов при 25⁰С и определение равновесных концентраций компонентов;
- установление оптимальной области кристаллизации новых твердых фаз, изучение их свойств и строения с использованием химического, ИК – спектроскопического, рентгенофазового и термогравиметрического методов анализа;
- исследование острой токсичности и физиологической активности синтезированных новых комплексных соединений.

Связь темы с планом научно-исследовательских работ. Работа выполнена в соответствии с планами НИР Лаборатории неорганической химии ИХиХТ НАН КР по проекту «Создание новых материалов путем разработки инновационных технологий комплексной переработки минерального и

органического сырья Кыргызской Республики» (номер государственной регистрации 0007080; 0006132).

Научная новизна. Впервые, методом изотермической растворимости при 25⁰С, изучены восемь трехкомпонентных систем, содержащих амиды кислот (биурет, формамид), формиаты двух- и трехвалентных металлов, в которых установлено образование семи новых комплексных соединений. Определены равновесные концентрации компонентов в жидких и твердых фазах. Химическим методом и методами физико- химического анализа подтверждена индивидуальность новых комплексных соединений. Установлены концентрационные пределы выделения и тип растворимости комплексов, а также термическая устойчивость полученных соединений; выявлен характер координации лиганда с металлом- комплексообразователем, типы кристаллических решеток; определены параметры элементарной ячейки новых комплексных соединений; исследована биологическая активность соединения $Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ и показана возможность его использования в практических условиях.

Основные положения, выносимые на защиту.

- синтез семи новых комплексных соединений на основе амидов кислот (биурет, формамид) с формиатами двух- и трехвалентных металлов в водной среде при 25⁰С;
- равновесные концентрации компонентов в твердых и жидких фазах;
- экспериментальные данные термогравиметрического, денситометрического и рентгенофазового анализов, а также ИК- спектры исходных и полученных новых соединений;
- результаты испытаний новых комплексных соединений.

Практическая значимость работы. Результаты изучения острой токсичности и биологической активности показали, что соединение $Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ относится к препаратам умеренно токсичным (ЛД₅₀ – 1130 мг/кг) и оно может использоваться как компонент витаминно-минеральной добавки для стимуляции роста и развития молодняка сельскохозяйственных животных.

Личный вклад соискателя. Автор проанализировал и обработал обширный материал по химии комплексных соединений щелочноземельных, переходных и редкоземельных элементов с амидами кислот (биурет, формамид). Методом изотермической растворимости проведено систематическое изучение комплексообразования формиатов двух- и трехвалентных металлов с амидами кислот (биурет и формамид) и впервые определены составы, строение, физико-химические свойства полученных соединений.

Апробация. Результаты исследования докладывались на международных научно-практических конференциях «Насирдин Исанов – видный государственный деятель Кыргызской Республики» (г. Бишкек, 2013 г.) «Современное развитие химических и биологических наук и педагогическое образование» (г. Бишкек, 2014 г.), на Республиканской научно – практической

конференции «Химия. Химическая технология. Проблемы и перспективы» (г. Бишкек, 2013 г.).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 13 научных статьях; получен акт испытания нового комплексного соединения.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа объемом 119 страниц состоит из введения, литературной и экспериментальной частей, выводов, приложения и включает 46 рисунков, 27 таблиц. Список использованной литературы содержит 163 отечественных и зарубежных источника.

Методы исследований. Изучение растворимости в системах проводили изотермическим методом при 25°C в водном термостате с электрическим подогревом марки HAAKE DL30, в стеклянных сосудах, снабженных специальной мешалкой с масляными затворами. Колебание температуры не превышало $\pm 0,2$ °C. Равновесие в биуретовых системах устанавливалось в течение 7 - 8 часов, а в случае формамидных – 10-12 часов при непрерывном, энергичном перемешивании смесей. Точность термостатирования $\pm 0,5$ °C.

В качестве исходных веществ использованы $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Yb}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$, синтезированные в лабораторных условиях из оксидов и карбонатов соответствующих соединений металлов и муравьиной кислоты марки «хч» и «осч», биурета марки «ч», перекристаллизованного из водного раствора, а также формамида марки «чда». Синтезированные вещества были проверены химическим методом на содержание катионов и формиат- иона.

Твердые фазы в системах определяли по методу «остатков» Скрейнемакерса. По кинетическим кривым судили об установлении равновесия. Для определения содержания азота в жидких и твердых фазах применялся метод Кьельдаля.

В исследуемых жидких и твердых фазах анализировалось содержание Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Yb^{3+} , Ca^{2+} - ионов. Концентрация ионов металлов определялась методом комплексонометрического титрования. Ионы Zn^{2+} , Ba^{2+} определяли в среде аммиачного буфера при $\text{pH}=10$ с применением эриохромового черного в качестве индикатора, Cu^{2+} - в присутствии 1М NH_4Cl и разбавленного раствора NH_4OH при $\text{pH}=10$, в качестве индикатора использовался мурексид, Ca^{2+} - с индикатором мурексидом, в сильнощелочной среде ($\text{pH}=12$) в присутствии магния, ионы Yb^{3+} - в среде уротропина с участием индикатора ксиленолового оранжевого, Mn^{2+} - в присутствии гидроксиламина солянокислого, с добавлением аммиачного буфера. В качестве индикатора использовали эриохром черный. Относительная ошибка определения составила $\pm 0,5\%$.

ИК-спектры поглощения соединений в области 4000 – 400 cm^{-1} снимали на спектрофотометре FT-IR Model-400, Nicolet (USA), в образцах, таблетированных с KBr.

Дериватограммы новых соединений снимали на STA 449 F3-дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей (Германия) в воздушной

атмосфере в интервале температур 20–1000 °С со скоростью нагрева 10 град/мин. Масса навески – 100 мг. В качестве наполнителя служил Al_2O_3 .

Рентгенофазовый анализ порошков синтезированных веществ выполнен на порошковом дифрактометре ДРОН-3 (Россия), на кобальтовом излучении при напряжении 30 кВ и анодном токе 30 А. Скорость сканирования составляла 1 град/мин.

Основное содержание работы

Работа состоит из введения, двух глав, выводов и списка используемой литературы.

Во введении изложена актуальность поставленной задачи, сформулированы цель, практическая значимость и структура работы.

В первой главе приведен литературный обзор по структуре и физико-химическим свойствам амидов кислот (биурет, формамид), формиатов двух- и трехвалентных металлов. Проанализированы и обсуждены имеющиеся в литературе сведения о реакционной способности биурета и формамида, природа связей в образуемых ими комплексных соединениях с неорганическими солями различных металлов. Из обзора литературы видно, что амиды кислот действительно проявляют большую склонность к образованию координационных соединений различной стехиометрии.

Несмотря на детальное изучение литературных данных по взаимодействию биурета и формамида с неорганическими солями, по их кристаллическим структурам, ИК- спектрам и термическим свойствам, в литературе отсутствуют сведения о взаимодействии амидов кислот (биурет, формамид) с формиатами двух- и трехвалентных металлов, нет данных по закономерности образования новых фаз в системах, не определены условия кристаллизации фаз из растворов.

Во второй главе приведена методика эксперимента и результаты исследования изотермической растворимости и характера твердых фаз в тройных водно-солевых системах, содержащих биурет, формамид и формиаты двух- и трехвалентных металлов при 25⁰С, а также экспериментальные данные по определению физико-химических характеристик полученных комплексных соединений. Индивидуальность новых комплексных соединений определена методами ИК-спектроскопии, пикнометрического, термического и рентгенофазового анализов.

Результаты исследования

Исследование гетерогенных равновесий в тройных водных системах: $\text{Me}(\text{HCOO})_2$ - L- H_2O , где Me – Zn(II), Mn(II), Ba(II), Ca(II), Cu(II), Yb(III); где L - $\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$, HCONH_2 , проведено методом изотермической растворимости при 25⁰С.

Изучено 5 систем, состоящих из биурета, формиатов металлов и воды. Изотерма растворимости биуретовых систем $\text{Me}(\text{HCOO})_2$ - $\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ - H_2O (где Me – Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Yb^{3+}) характеризуется тремя ветвями

кристаллизации: крайние ветви соответствуют кристаллизации исходных компонентов. Средняя ветвь отвечает кристаллизации нового гидратированного соединения.

Изотерма растворимости системы биурет - формиат кальция - вода характеризуется полями кристаллизации биурета и формиата кальция (рис.1.). Растворимость формиата кальция составляет 14,1 масс.%, почти не изменяется под влиянием биурета. Растворимость биурета понижается с 5,25 до 2,23 масс.%, что указывает об отсутствии взаимодействия между биуретом и формиатом кальция. Эвтоническая точка соответствует следующему составу раствора: биурет - 3,99 масс. % и 13,03 масс. % формиата кальция.

В системе $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется конгруэнтно растворимое соединение $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис.2.). Данное соединение кристаллизуется в концентрационных интервалах по формиату цинка 5,79- 7,47 масс.% и по биурету 5,31 – 16,77 масс.%. Растворимость биурета под действием формиата цинка повышается почти в 4 раза, что косвенно свидетельствует об образовании нового химического соединения.

Изотерма растворимости системы $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ характеризуется тремя ветвями кристаллизации (рис.3.). Первая ветвь соответствует кристаллизации биурета. Вторая ветвь отвечает кристаллизации нового гидратированного соединения состава $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Данное соединение кристаллизуется в концентрационных интервалах по формиату марганца 5,00-5,44 масс.% и по биурету 3,63 - 9,32 масс.%. Установленное соединение в воде растворяется конгруэнтно, так как линия, соединяющая полюсы соединения и воды, пересекает линию насыщения комплекса. Третья ветвь соответствует кристаллизации дигидрата формиата марганца, растворимость которого при 25⁰С составляет 7,93 масс.%. Состав нового соединения, найденный по диаграмме: $\text{Mn}(\text{HCOO})_2$ - 39,27%; $\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ - 55,85%; H_2O - 4,88% хорошо согласуется с данными химического анализа: $\text{Mn}(\text{HCOO})_2$ - 39,29%; $\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ - 55,82%; H_2O - 4,87%.

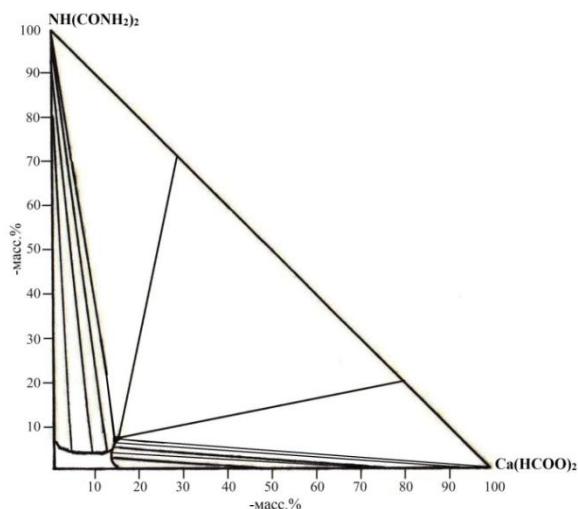


Рис.1. Диаграмма растворимости системы $\text{Ca}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25⁰С.

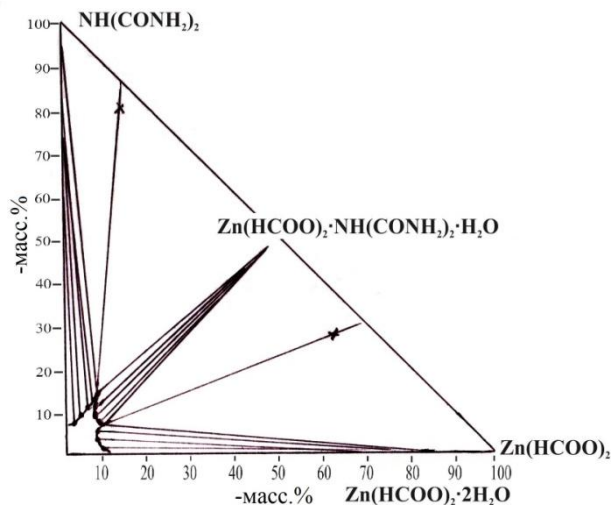


Рис.2. Диаграмма растворимости системы $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25⁰С.

Диаграмма растворимости системы $\text{Ba}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ состоит из трех ветвей кристаллизации (рис.4.). Первая ветвь соответствует выделению в твердую фазу исходного дигидрата формиата бария. Вторая ветвь изотермы растворимости отвечает за кристаллизацию нового комплексного соединения $\text{Ba}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с мольным соотношением, равным 1:1:5. Область кристаллизации нового соединения: по биурету от 9,84 до 30,61 масс %, по формиату бария от 8,86 до 16 масс %. Новое комплексное соединение в воде растворяется инконгруэнтно. В присутствии формиата бария растворимость биурета увеличивается примерно в 3 раза (с 3,1 масс.% до 9,32 масс.%), что указывает на комплексообразование в системе.

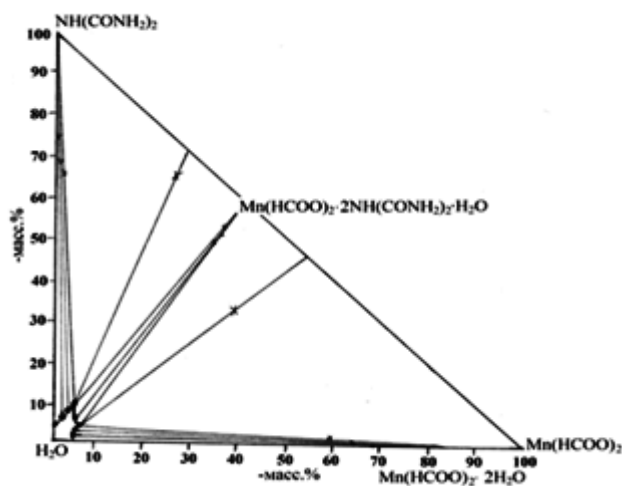


Рис.3. Диаграмма растворимости системы $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C .

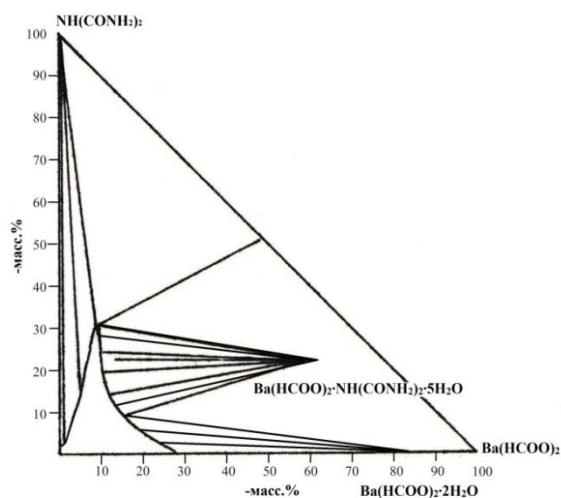


Рис.4. Диаграмма растворимости системы $\text{Ba}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C .

Исследованы 3 системы, состоящие из формамида, формиатов металлов и воды. Изотерма растворимости формамидных систем характеризуется двумя ветвями кристаллизации, отвечающих последовательному выделению из насыщенных водных растворов системы исходного компонента - формиатов металлов и нового комплексного соединения. Область кристаллизации формамида отсутствует, так как формамид при комнатной температуре - жидкость.

Изотерма растворимости системы $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ состоит из двух ветвей кристаллизации, отвечающих последовательному выделению из насыщенных водных растворов системы новой твердой фазы состава $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и дигидрата формиата цинка (рис.5.). Ветви изотермы растворимости характеризуются наличием экстремумов. Область кристаллизации конгруэнтно растворимого нового комплексного соединения расположена в концентрационных пределах по формиату цинка 5,42–11,7 масс.%, по формамиду 4,43–5,19 масс.%. При постепенном добавлении формамида наблюдается небольшое уменьшение растворимости формиата цинка, т.е. формамид высаливает формиат цинка. При комнатной температуре как жидкое вещество формамид не имеет ветви кристаллизации.

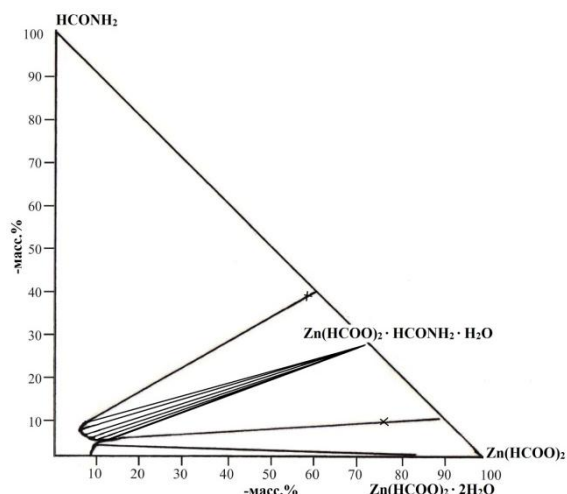


Рис.5. Диаграмма растворимости системы $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C .

Диаграмма растворимости системы $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ состоит из двух ветвей кристаллизации нового конгруэнтно растворимого соединения $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2$, кристаллизующегося между концентрационными пределами по формиату марганца 8,12-9,40 масс.% и поформамиду 2,64-6,81 масс.% и исходного компонента $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис.6.). При дальнейшем увеличении концентрации формамида из равновесных насыщенных растворов системы происходит кристаллизация дигидрата формиата марганца. Растворимость дигидрата формиата марганца в присутствии формамида повышается незначительно, в переходной точке достигает 8,76 масс.%. Результаты химического анализа соединения: масс%: $\text{Mn}(\text{HCOO})_2$ - 25,2; HCONH_2 - 74,8;

Изотерма растворимости системы $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ характеризуется двумя ветвями кристаллизации, пересекающимися в переходных точках (рис.7.).

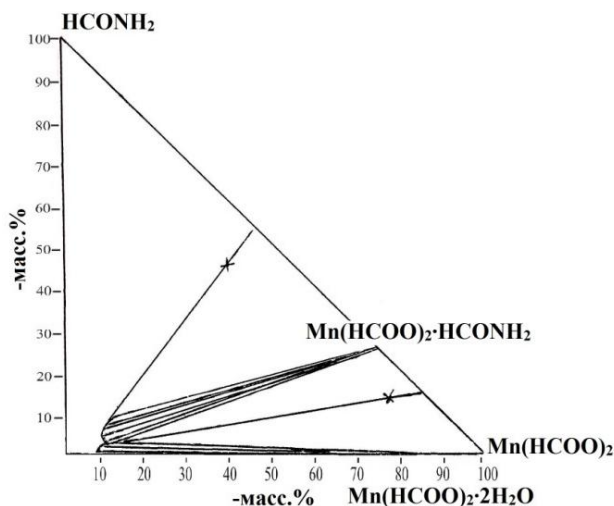


Рис.6. Диаграмма растворимости системы $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C .

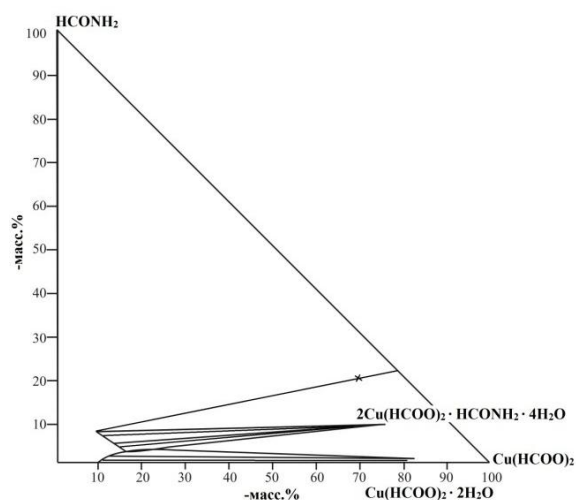


Рис.7. Диаграмма растворимости системы $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C .

Первая ветвь соответствует кристаллизации нового соединения $2\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Вторая ветвь отвечает кристаллизации из

насыщенных растворов дигидрата формиата меди, растворимость которого при данной температуре составляет 17,30 масс%. Новое соединение кристаллизуется в концентрационных интервалах по формиату меди 9,58-18,59 масс.% и по формамиду 6,3–3,65 масс.%. Установленное соединение в воде растворяется конгруэнтно, так как линия, соединяющая полюсы соединения и воды, пересекает линию насыщения комплекса.

Физико-химические характеристики синтезированных соединений

С целью подтверждения индивидуальности и подбора индифферентного растворителя для установления относительной плотности полученных кристаллов была определена их растворимость в органических растворителях. В результате было определено, что новые соединения малорастворимы в спирте, хорошо растворимы в воде, не растворимы в бензоле и гексане.

Определение относительной плотности полученных кристаллов проводили пикнометрическим методом по объему вытесняемой жидкости [Л.Мазор, 1986]. В качестве индифферентной жидкости был использован бензол марки «хч» ($n_d^{20}=1,5015$; $d^{20}=0,8792$) высокой степени чистоты. Определение относительной плотности полученных кристаллов показало, что кристаллы всех новых комплексных соединений по сравнению с исходными компонентами, имеют другие структуры, чем исходные компоненты. Исходя из значений относительной плотности были рассчитаны удельные и молекулярные объемы новых соединений (табл.1).

Для установления индивидуальности синтезированных соединений был проведен рентгенофазовый анализ. Индицирование рентгенограмм новых биуретовых и формамидных соединений и сопоставление интенсивностей с исходными компонентами показывает, что рентгенограммы новых соединений ни по интенсивности, ни по значениям межплоскостных расстояний не совпадают с набором линий исходных солей и амидов. Это свидетельствует об индивидуальности полученных соединений. Рассчитаны параметры элементарной ячейки и межплоскостные расстояния, интенсивности пиков дифрактограмм, число формульных единиц в элементарной ячейке, пространственная группа и значение рентгеновской плотности. По характеру отражения все новые комплексные соединения относятся к ромбической сингонии, что доказывает их изоструктурность. Результаты дифрактограмм приведены в табл.2.

ИК- спектроскопические исследования. С целью определения координации лиганда с металлом-комплексобразователем, а также характера взаимодействия амидов кислот с щелочноземельными, переходными и редкоземельными элементами было проведено ИК–спектроскопическое исследование. Сравнение ИК-спектроскопических данных новых комплексных соединений со спектрами лигандов показало, что координация амидов кислот с металлом-комплекс образователем вызывает изменения в ряду колебательных частот: C=O, CN, NH.

В ИК-спектре не координированного биурета в области 1740 и 1710 см^{-1} проявляются две интенсивные полосы поглощения, отнесенные валентным колебаниям $\nu_{a,as}(C=O)$ группы.

ИК-спектр комплексного соединения $Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ показывает, что отмечается изменение в спектрах поглощения: валентные колебания $\nu_{s,as}(C=O)$ в области 1740 и 1710 см^{-1} смещены в низкочастотную область на $58-50\text{ см}^{-1}$, а также наблюдается смещение в высокочастотную область полосы поглощения валентного колебания $\nu(C-N)$ в области 1411 см^{-1} на $34-30\text{ см}^{-1}$ (рис.8).

Такие изменения в спектре соединений вызваны координацией лиганда с ионом металла через атом кислорода карбонильной группы, подобный характер соответствует бидентатной координации биурета [M.R. Udupa, 1975].

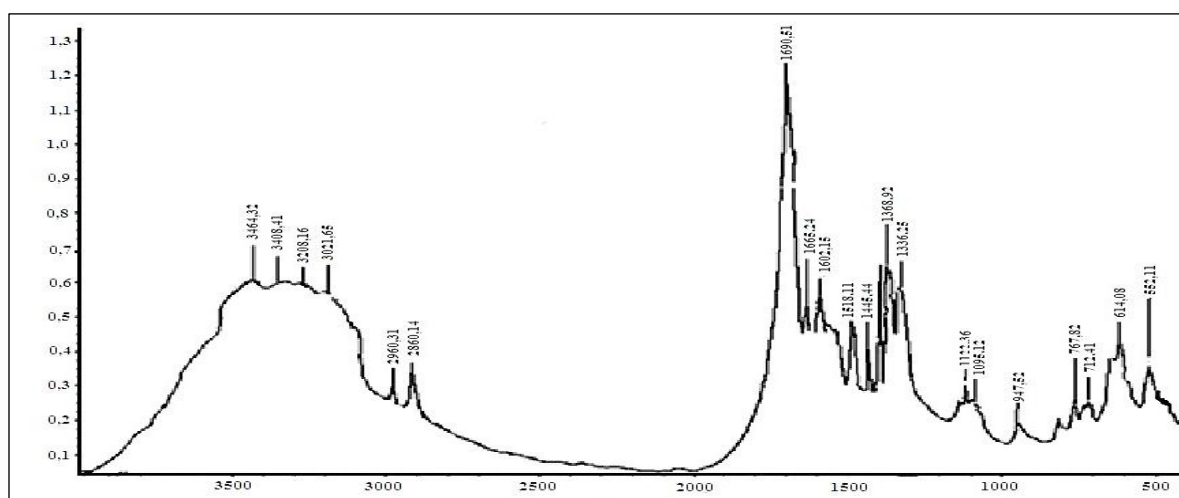


Рис.8. ИК-спектр соединения $Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$.

В спектрах новых комплексных соединений $Ba(HCOO)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot 5H_2O$, $Yb(HCOO)_3 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ (рис.9) в отличие от некоординированного биурета в области $1750-1650\text{ см}^{-1}$ вместо двух полос, отнесенных к валентным ассиметричным и симметричным колебаниям $\nu_{as,s}(C=O)$ вследствие их расщепления, обнаруживаются четыре интенсивные полосы поглощения. В комплексном соединении $Ba(HCOO)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot 5H_2O$ эти полосы поглощения проявляются при 1761 , 1722 , 1701 и 1695 см^{-1} , а в комплексе $Yb(HCOO)_3 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ при 1765 , 1698 , 1683 и 1672 см^{-1} .

Такое расщепление полосы «амид I», как отмечено в работе [И.Г.Литвяк,1979], может быть обусловлено наличием разнофункциональных карбонильных атомов кислорода.

В комплексных соединениях $Ba(HCOO)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot 5H_2O$ и $Yb(HCOO)_3 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ три полосы поглощения, отнесенные к $\nu_{as}(C=O)$, сдвинуты в низкочастотную область (1722 , 1701 , 1695 и 1698 , 1683 , 1672 см^{-1}), а четвертая $\nu_s(C=O)$ - в высокочастотную область (1761 , 1765 см^{-1}). Расщепление валентного колебания $\nu_{as,s}(C=O)$ и сдвиг $\nu_{as}(C=O)$ в низкочастотную область, а $\nu_s(C=O)$ в высокочастотную область объясняются тем, что координация лиганда с ионом металла происходит через атом

кислорода одной карбонильной группы, т.е. биурет выступает как монодентатный лиганд.

В ИК-спектре комплексных соединений в области $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ имеются широкие диффузные полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям $\nu(\text{NH}) + \nu(\text{OH})$, которые свидетельствуют о присутствии координированных молекул воды. В спектре цис- транс – изомера нескоординированного биурета полосы поглощения двух первичных $\nu(\text{NH}_2)$ и одного вторичного $\nu(\text{NH})$ наблюдаются при $3465, 3400, 3220$ и 3020 см^{-1} , а транс – транс изомера при $3402, 3250\text{ см}^{-1}$.

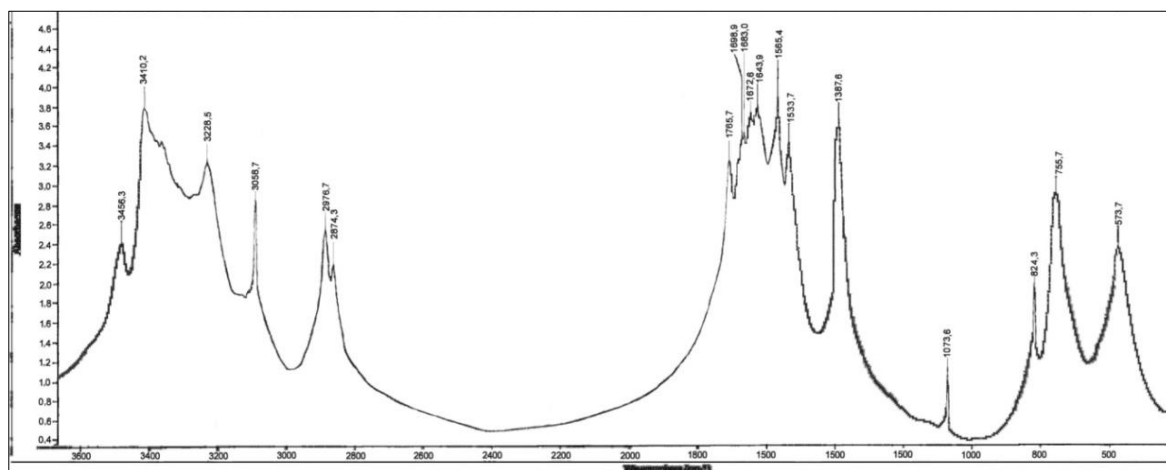


Рис.9. ИК-спектр соединения $\text{Yb}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В случае комплексных соединений $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Yb}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеются четыре полосы поглощения и эти полосы поглощения сохраняют примерно то же положение или незначительно смещены. Это объясняется тем, что атомы азота аминогрупп молекулы биурета не связаны непосредственно с атомом металла, в противном случае отмечалось бы понижение частот $\nu(\text{NH})$ в спектрах комплексов. В комплексных соединениях биурет выступает в форме цис-транс изомера.

В комплексе $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в области поглощения $\nu(\text{NH})$ группы проявляются две интенсивные полосы при $3390, 3248\text{ см}^{-1}$. Это подтверждает, что в комплексном соединении биурет выступает в форме транс-транс изомера.

Почти во всех комплексных соединениях полосы поглощения в области 1600 и 1353 см^{-1} , отнесенные к деформационным колебаниям $\delta(\text{NH}_2)$, смещены в высокочастотную область на $37\text{--}31\text{ см}^{-1}$, это объясняется укреплением C-N связи и разрывом внутри и межмолекулярной водородной связи.

ИК-спектры формамида и формамидных комплексов $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$. В спектре некоординированного формамида в области валентных колебаний $\nu(\text{NH})$ имеются две дублетные полосы поглощения, соответствующие валентным симметричным и антисимметричным колебаниям $\nu(\text{NH})$ при $3400; 3325\text{ см}^{-1}$, эти полосы в спектре комплекса $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ проявляются примерно в той же области

Таблица 1 - Физико-химические свойства исходных и полученных комплексных соединений

Комплексные соединения	Молекулярная масса, г/моль	Относительная плотность, г/см ³	Молекулярный объем, см ³ /моль	Удельный объем, см ³ /г	Растворимость*		
					вода, %	Спирт	Бензол
NH(CONH ₂) ₂	103,00	1,539	66,9265	0,6497	2,00	х.р	н.р
Mn(HCOO) ₂ · 2H ₂ O	180,97	1,953	92,6625	0,5120	7,90	н.р	н.р
Zn(HCOO) ₂ · 2H ₂ O	191,42	2,360	81,1101	0,4237	6,44	м.р	н.р
Ba(HCOO) ₂ · 2H ₂ O	263,33	3,210	82,0342	0,3115	26,83	н.р	н.р
Cu(HCOO) ₂ · 2H ₂ O	189,58	1,831	103,539	0,5461	9,46	х.р	н.р
Zn(HCOO) ₂ · HCONH ₂ · H ₂ O	218,42	1,290	169,226	0,7747	2,60	м.р	н.р
Mn(HCOO) ₂ · HCONH ₂	189,97	0,160	1184,35	6,2344	2,00	н.р	н.р
2Cu(HCOO) ₂ · HCONH ₂ · 4H ₂ O	424,16	2,615	162,146	0,3822	2,13	н.р	н.р
Zn(HCOO) ₂ · NH(CONH ₂) ₂ · H ₂ O	276,42	0,464	594,707	2,1514	2,86	м.р	н.р
Ba(HCOO) ₂ · NH(CONH ₂) ₂ · 5H ₂ O	420,33	1,930	217,708	0,5179	3,06	м.р	н.р
Yb(HCOO) ₃ · NH(CONH ₂) ₂ · H ₂ O	429,90	1,272	377,759	0,7856	3,13	м.р	н.р
Mn(HCOO) ₂ · 2NH(CONH ₂) ₂ · H ₂ O	368,97	1,430	257,930	0,6990	2,85	н.р	н.р

*Р - хорошо растворимые (более 1,0 г на 100 г растворителя);

М - малорастворимые (0,1 г - 1,0 г на 100 г растворителя);

Н - нерастворимые (менее 0,1 г на 100 г растворителя).

Таблица 2- Параметры кристаллической решетки новых комплексных соединений

Комплексные соединения	Параметры элементарной ячейки, Å			Объем ячейки	Число форм. един.	Рентген. плотность	Экспер. найден. плотность	Сингония
	a	b	c					
$Zn(HCOO)_2 \cdot HCONH_2 \cdot H_2O$	9,3408	9,8632	12,1122	1115	4	1,2971	1,2907	ромбическая
$Mn(HCOO)_2 \cdot HCONH_2$	18,3516	19,3638	21,9656	975,7	4	0,1616	0,1604	ромбическая
$2Cu(HCOO)_2 \cdot HCONH_2 \cdot 4H_2O$	9,3874	9,7798	11,6624	1070	4	2,6357	2,6159	ромбическая
$Zn(HCOO)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$	14,2758	15,2356	17,6286	3834	4	0,4779	0,4648	ромбическая
$Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$	10,6270	12,7370	18,8540	2552	6	1,4401	1,4305	ромбическая
$Ba(HCOO)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot 5H_2O$	10,6812	11,4830	17,4908	2145	6	1,9502	1,9307	ромбическая
$Yb(HCOO)_3 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$	15,5196	15,9270	18,1102	4476	8	0,6364	0,6236	ромбическая

с небольшими вариациями (рис.10). Это свидетельствует о том, что атом азота группы NH_2 не связан непосредственно с атомом металла, в противном случае отмечалось бы понижение частот $\nu(\text{NH})_2$ в спектрах комплексов.

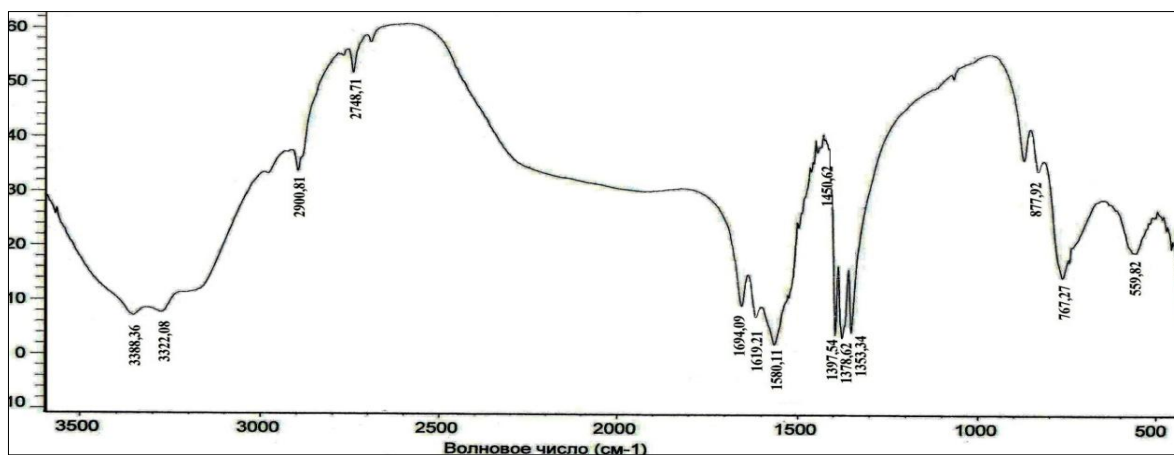


Рис.10. ИК-спектр соединения $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В комплексном соединении $2\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ область $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ оказалась неинформативной, так как полосы поглощения валентного колебания $\nu(\text{NH})_2$ перекрыты полосами валентных колебаний координированной воды, поэтому установить их смещение невозможно.

Во всех комплексных соединениях наблюдается понижение частоты валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ группы в области 1700 см^{-1} на $20\text{--}53\text{ см}^{-1}$. Так же отмечается смещение в высокочастотную область валентного колебания $\nu(\text{CN})$ в области 1400 см^{-1} на $69\text{--}38\text{ см}^{-1}$. Такие изменения свидетельствуют о координации лиганда с металлом через атом кислорода карбонильной группы. Упрочнение связи C-N подтверждается смещением в высокочастотную область деформационного колебания $\delta(\text{NH}_2)$ в области 1600 см^{-1} на $19\text{--}44\text{ см}^{-1}$.

В комплексном соединении $2\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в области 600 см^{-1} , соответствующей деформационному колебанию $\delta(\text{OCN})$ амида, наблюдается смещение в высокочастотную область (648 см^{-1}) (рис.11). Эти данные указывают на образование координационной связи формамида с металлом. Такие изменения описаны у авторов работ [Б.И. Иманакунов, 1986; Е.А. Константинова, 1991].

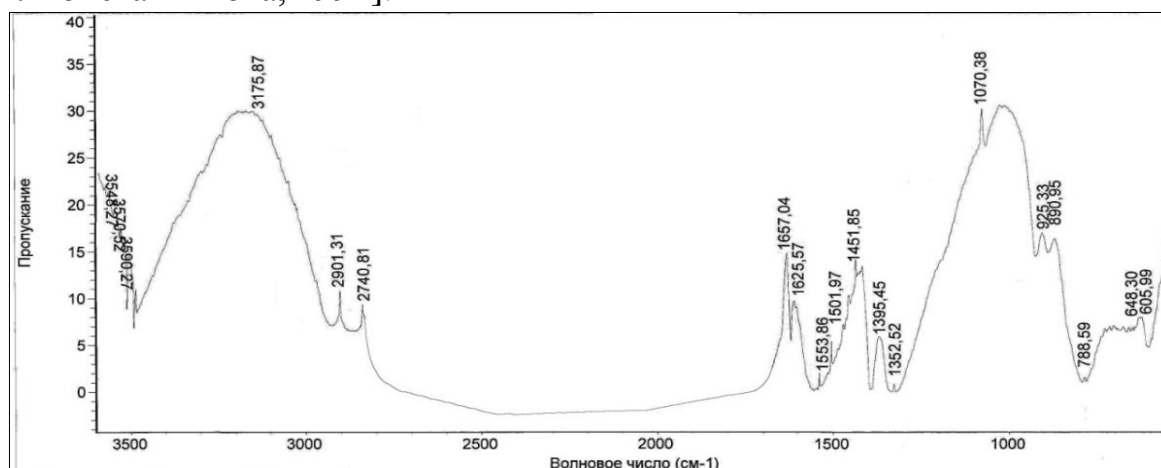


Рис.11. ИК-спектр соединения $2\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

В ИК-спектрах всех формамидных комплексов проявляются характерные полосы поглощения формиатных групп. В области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ полосы поглощения обусловлены валентными колебаниями $\nu_{s,as}(\text{CH})$ группы. В спектрах комплексов в области 1588 см^{-1} , 1367 см^{-1} , обнаружены частоты поглощения, обусловленные валентными колебаниями бидентатно-мостиковых формиат – ионов $\nu(\text{COO}^-)$, а при 1400 см^{-1} и средние интенсивные полосы при $797, 779\text{ см}^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям формиат ионов $\delta(\text{COO}^-)$. Появление полосы поглощения формиатных групп объясняется тем, что формиат- ионы находятся во внутренней координационной сфере.

Дериватографические исследования. Изучение термической устойчивости комплексных соединений показывает, что термическое поведение полученных комплексных соединений имеет более сложный характер, чем исходных компонентов. Все полученные комплексные соединения разлагаются предварительным плавлением, плавление комплексов сопровождается их частичным разложением, причем разложение начинается с органической части комплекса.

Биуретовые комплексные соединения начинают плавиться при температурах $110\text{--}115\text{ }^{\circ}\text{C}$, при $126\text{--}180\text{ }^{\circ}\text{C}$ теряют координационную воду. Дальнейшее повышение температуры до $340\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ведет к разложению молекулы лиганда с образованием аммелида, аммиака и CO_2 . Выше $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ в комплексных соединениях безводные соли разлагаются до оксидов соответствующих металлов.

В качестве характерного примера приводится термограмма $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис.12).

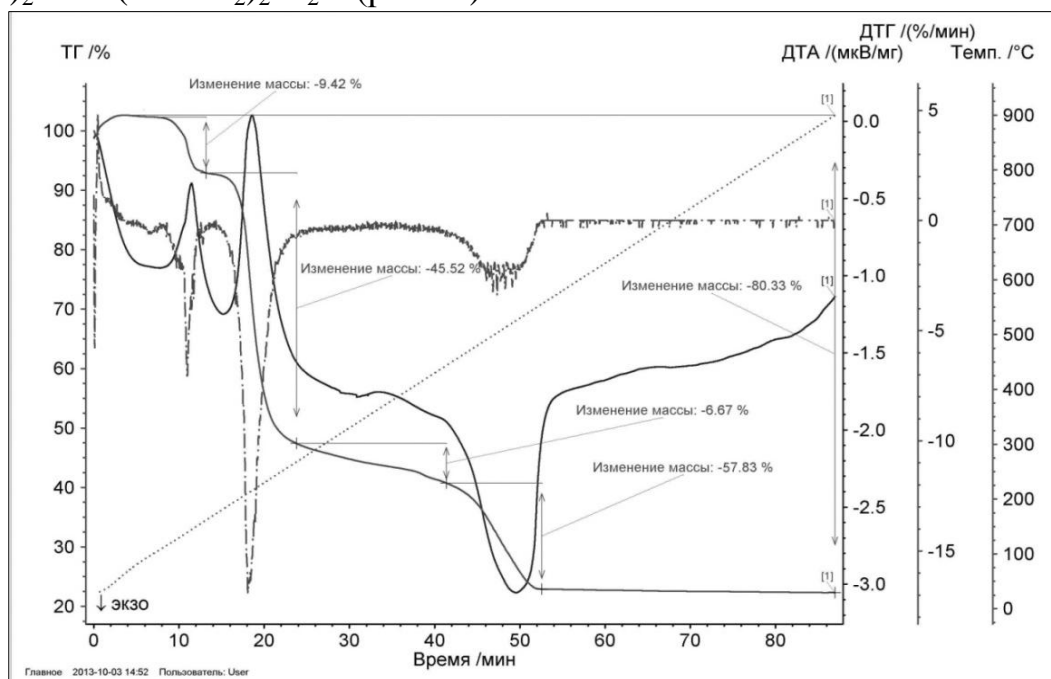


Рис.12. Дериватограмма соединения $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

На дериватограмме комплексного соединения имеются несколько термических эффектов при $110, 126, 220, 403, 427\text{--}552\text{ }^{\circ}\text{C}$. При температуре $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ комплексное соединение подвергается плавлению. Эндоэффект при

температуре 126 °С соответствует удалению одной молекулы воды, убыль массы составляет 9,42%. Последующие эндотермические эффекты при 220, 403 °С характеризуют различные этапы распада молекулы органической лиганда, убыль массы составляет 52,19 %. В интервале 427-552 °С отмечается широкий экзоэффект, соответствующий полному разложению двух молекул биурета с образованием меламина, аммиака и углекислого газа. Здесь же, одновременно, происходит разложение обезвоженного в процессе нагревания формиата марганца, конечным продуктом разложения является MnO, убыль массы по кривой термогравиметрии составляет 57,83 % (вычисленная убыль массы - 56,02 %). Остаток составляет 19,67 %, который соответствует оксиду марганца.

Формамидные комплексные соединения при температурах 105–110 °С начинают плавиться. В гидратированных формамидных соединениях отщепление молекулы воды происходит при температурах 120-156 °С и они начинают плавиться. При температуре 170–210 °С происходит плавление лиганда и выше 300 °С полное разложение лиганда. Разложение обезвоженной соли происходит выше 320 °С.

В качестве характерного примера приводится термограмма $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис.13). На дериватограмме $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ присутствуют несколько термоэффектов. Первый эндотермический эффект при температуре 110 °С, проявляющийся без потери массы, соответствует плавлению комплекса. Второй эндотермический эффект 156 °С соответствует удалению кристаллизованной воды, убыль массы составляет 18,59 % от первоначального количества. Следующий эндоэффект в интервале температур 270-325 °С соответствует полному разложению формамида до аммиака и оксида углерода (II), а также плавлению и разложению формиата цинка с образованием в качестве конечного продукта оксида цинка, убыль массы при этом составляет 52,86 %, что подтверждается теоретически рассчитанной убылью массы 51,30% . Остаток составляет 38,69%.

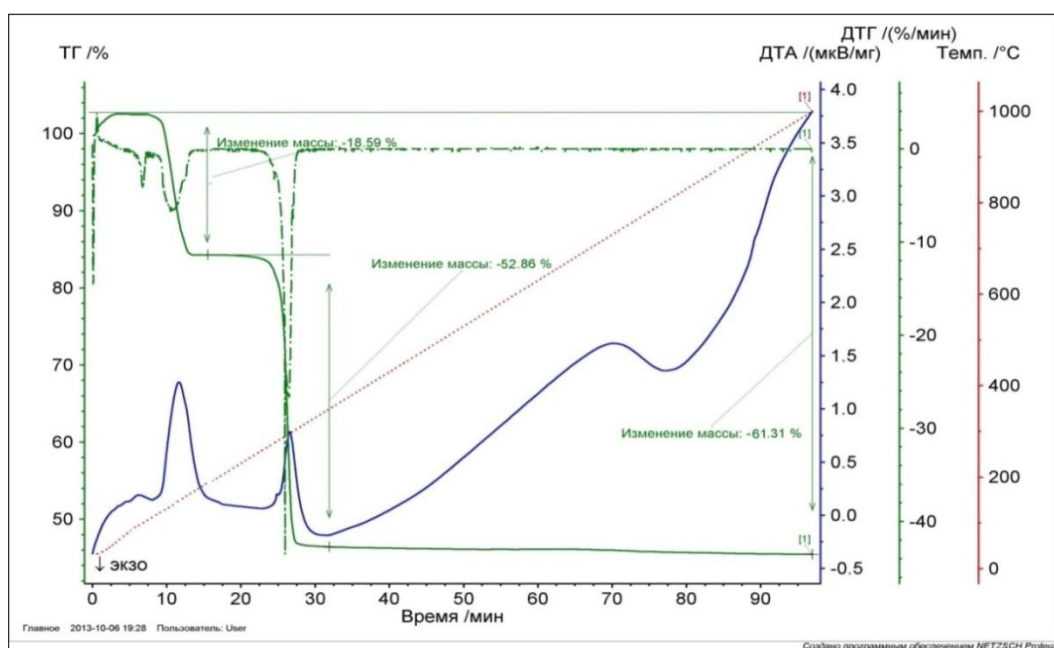


Рис.13. Дериватограмма соединения $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, результаты термического анализа новых комплексных соединений показывают, что все комплексные соединения имеют индивидуальную температуру плавления и термопревращений.

На основании ИК-спектроскопического, термогравиметрического методов анализа, а также согласно рентгеноструктурным расшифровкам комплексных соединений, можно утверждать об образовании комплексных соединений донорно-акцепторного типа, образующихся в результате координации лиганда с металлом комплексообразователем через атом кислорода карбонильной группы и предположить следующее строение:

В комплексном соединении $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ молекулы биурета проявляют по отношению к Mn бидентатность (рис.14). По данным ИК-спектроскопических исследований в комплексном соединении $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ молекулы лиганда имеют цис- транс конфигурацию и при соединении переходят в транс-транс положение, такие изменения были отмечены в работе [Т.Н.Сумарукова, 1982]:

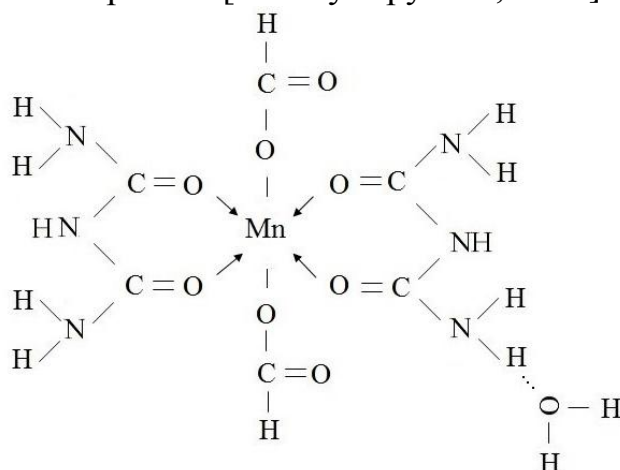


Рис.14. Предполагаемая структура комплекса $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В комплексном соединении $\text{Ba}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по данным ИК-спектроскопических исследований, молекулы биурета координируются монодентатно, соответственно биурет имеет цис- транс конфигурацию (рис.15).

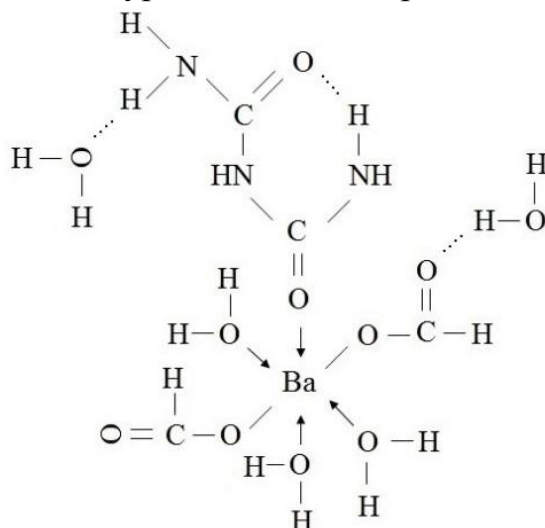


Рис. 15. Предполагаемая структура комплекса $\text{Ba}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

В комплексном соединении молекулы воды входят во внутреннюю сферу, так как в термограмме отщепление молекулы воды происходит при высокой температуре (200-235 °С).

Комплексы формамидных соединений имеют плоские квадратные структуры, координационное число комплексообразователя которых равно 4. Изучение термической устойчивости в комплексном соединении $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ показывает, что при температурном интервале 150-160 °С оно теряет кристаллизованную воду. Отщепление молекулы воды при высоких температурах объясняет, что молекула воды находится во внутренней сфере комплекса, предположительная структура которого имеет вид (рис.16):

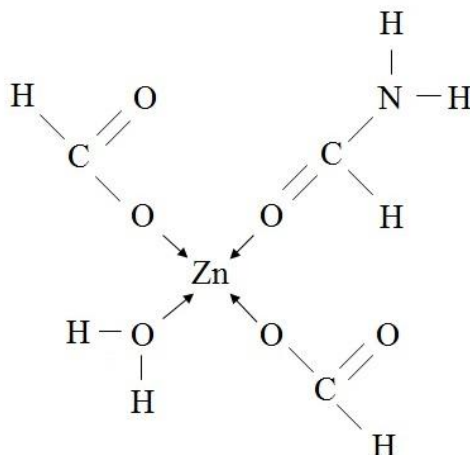


Рис.16. Предполагаемая структура комплекса $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В комплексном соединении $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2$ координационное число центрального атома равно 4 (рис.17). В ИК-спектре комплекса отмечается расщепление валентного колебания формиат- иона $\nu(\text{COO}^-)$ в области 1500 см^{-1} , эти полосы поглощения проявляются при 1555 и 1539 см^{-1} , как указано в работе [М.А. Порай-Кошиц, 1980], это позволяет предположить, что два иона формиата координируются по-разному: монодентатно и бидентатно.

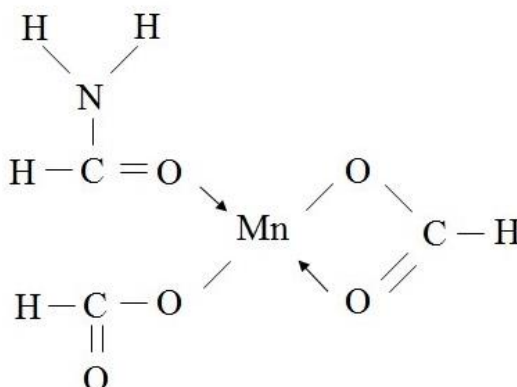


Рис. 17. Предполагаемая структура комплекса $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2$.

С целью реализации полученных результатов на практике были проведены испытания комплекса $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на биологическую активность.

Для определения показателей острой токсичности исследуемого вещества $Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ в качестве тест-объекта использовали клинически здоровых белых мышей: 21 самку и 21 самца с живой массой 18 - 20 г, полученных из вивария Кыргызского научно - исследовательского института ветеринарии и прошедших карантин в течение 14 суток.

Параметры острой токсичности гидрата дибиурета формиата марганца для белых мышей характеризовались следующими показателями: максимальная переносимая доза (LD_0)- 800 мг/кг; среднелетальная доза (LD_{50}) – 1130 ($926,2 \div 1378,6$) мг/кг; абсолютно смертельная доза (LD_{100}) – 1600 мг/кг живой массы. Это подтверждает, что по классификации опасности химиотерапевтических препаратов по степени воздействия на организм (ГОСТ 12.1.007 - 76) новое синтезированное вещество- гидрат дибиурет формиата марганца, относится к III классу умеренной опасности для животных, что является высоким показателем безопасности веществ. Данные исследований по острой токсичности представлены в табл.3.

Таблица 3 - Параметры острой токсичности $Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ для белых мышей при пероральном введении

№	Доза мг/кг	Количество мышей	Результаты		Параметры острой токсичности
			пало	выжило	
1	600	6	0	6	$LD_0 = 800$ мг/кг $LD_{16} = 850$ мг/кг $LD_{50} = 1130$ ($926,2 \div 1378,6$) мг/кг $LD_{84} = 1530$ мг/кг $LD_{100} = 1600$ мг/кг
2	800	6	1	5	
3	1000	6	1	5	
4	1200	6	3	3	
5	1400	6	5	1	
6	1600	6	6	0	
7	Контроль	6	0	6	

С целью исследования физиологической активности и влияния на организм животных нового комплексного соединения $Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$, опыты проводили на 30 головах молодняка белых крыс обоего пола с живой массой 32 – 34 г.

Для этого подопытных крыс по принципу аналогов разбили на 3 группы по 10 голов. Первую группу животных кормили измельченной зерносмесью с добавлением гидрата дибиурет формиата марганца из расчета 8 мг вещества на килограмм сухого корма. Вторая группа получала зерносмесь с добавкой пиридоксина в такой же дозе. Третья группа – контроль получала только зерносмесь.

Наблюдение за подопытными животными вели в течение 30 дней. На 31 день провели взвешивание крысят и забор крови для гематологических исследований.

Результаты опытов показывают, что за опытный период привес животных в первой группе составил $65,6 \pm 4,1$ г, во второй группе $61,1 \pm 3,2$ г, в третьей группе $59,2 \pm 4,3$ г.

Как видно из этих данных, добавление гидрата дибиурет формиат марганца в пищу повышало прирост крысят на 10,81% больше, чем в контроле,

а пиридоксин - всего на 3,20%. Различие статистически достоверно ($P \geq 0,05$). Также отмечено заметное улучшение гематологических показателей крови у крысят под влиянием изучаемого вещества (табл.4).

Результаты полученных данных показали, что гидрат дибиурет формиата марганца стимулирует рост и развитие молодняка белых крыс, увеличивает их привес и улучшает гематологические показатели крови.

Таблица 4- Влияние гидратадибиуретаформиата марганца на гематологическиепоказатели у белых крыс

Компоненты крови	Гематологические показатели		Р
	Контроль	Опыт	
Эритроциты, млн	$8,81 \pm 0,41$	$8,95 \pm 0,56$	$< 0,05$
Лейкоциты, тыс	$10,21 \pm 0,91$	$10,33 \pm 1,41$	$< 0,05$
Гемоглобин, г /%	$17,50 \pm 1,96$	$17,74 \pm 2,0$	$< 0,05$
Общий белок, мг/%	$5,55 \pm 0,26$	$5,74 \pm 0,34$	$< 0,05$

В результате исследования можно сделать вывод, что гидрат дибиурет формиат марганца может быть использован для стимуляции роста и развития сельскохозяйственных животных.

ВЫВОДЫ

1. Получено семь новых комплексных соединений на основе систематического изучения фазовых равновесий в восьми водно-солевых системах, состоящих из амидов кислот (биурета, формамида), формиатов двух- и трехвалентных металлов при 25 °С.
2. Индивидуальность синтезированных соединений установлена методами дериватографии, денситометрии, рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии.
3. Установлено, что формаимид и биурет в комплексах с формиатами двух- и трехвалентных металлов координируются через атом кислорода карбонильной группы, биурет в комплексах выступает в качестве бидентатного и монодентатного лиганда.
4. Вычислены межплоскостные расстояния, интенсивности пиков дифрактограмм, параметры элементарных ячеек, число формульных единиц в элементарной ячейке, пространственная группа и рентгеновская плотность. Установлено, что новые комплексные соединения имеют индивидуальную решетку и характеризуются собственным набором межплоскостных расстояний, отличающихся от исходных компонентов.
5. Установлена характерные температурные интервалы, фазовые переходы, эндо- и экзотермические эффекты комплексных соединений, определена термическая устойчивость синтезированных комплексов. Новые комплексные соединения биурета и формамида обладают более высокой термической устойчивостью, чем исходные компоненты.

6. Установлено, что соединение $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ относится к классу умеренно токсичных веществ и может использоваться как компонент витаминно-минеральной добавки для стимуляции роста и развития молодняка сельскохозяйственных животных.

Основное содержание диссертационной работы отражено в следующих публикациях:

1. **Шайкиева, Н.Т.** Фазовые равновесия в тройных водно - солевых системах с участием амидов кислот, карбоксилатов двухвалентных металлов [Текст]/ Н.Т. Шайкиева, С.О. Кадыркулова, Ж.Т. Ахматова // Вестник КНУ им.Ж. Баласагына. –Бишкек, 2010. –Сер.3.- В.1.–С.65-70.
2. **Шайкиева, Н.Т.** Равновесные составы и концентрации компонентов в системе: аллофанамида-формиата цинка-вода и их энергетические характеристики при $T=298\text{ К}$, $P=0,1\text{ Мпа}$ [Текст]/Д.А.Самбаева, Н.Т. Шайкиева, З.К. Маймеков // Известия ВУЗов. –Бишкек, 2010. -№5.-С.65- 69.
3. **Шайкиева, Н.Т.** Энергетические характеристики системы: аллофанамида - формиата бария - вода и равновесные составы компонентов при $T=298\text{ К}$, $P=0,1\text{ Мпа}$ [Текст] / Н.Т. Шайкиева, Д. А.Самбаева, З.К. Маймеков // Вестник КРСУ. – Бишкек, 2011. Т.11, №11.- С.137- 140.
4. **Шайкиева, Н.Т.** Фазовые равновесия в системе $\text{Ba}(\text{HCOO})_2 - (\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°С [Текст]/Ж.Т. Ахматова, Н.Т.Шайкиева // Известия НАН КР.– Бишкек, 2013.-№2. - С. 29-31.
5. **Шайкиева, Н.Т.** Исследование фазовых равновесий в тройной водно–солевой системе $\text{Mn}(\text{HCOO})_2\text{–NH}(\text{CONH}_2)_2\text{–H}_2\text{O}$ при 25°С [Текст] /Н.Т. Шайкиева, Ж.Т. Ахматова, С.О. Кадыркулова// Известия ВУЗов. –Бишкек, 2013. -№1. -С. 69-72.
6. **Шайкиева, Н.Т.** Взаимодействие формиата цинка с биуретом в водной среде при 25°С [Текст]/ Ж.Т. Ахматова, Н.Т. Шайкиева // Наука и новые технологии.– Бишкек, 2013.-№3. –С. 91-93.
7. **Шайкиева, Н.Т.** Синтез новых биологически активных соединений на основе карбоксилатов переходных металлов и амидов кислот [Текст]/ Ж.Т.Ахматова, Н.Т. Шайкиева, С.О. Кадыркулова //Вестник КГУСТА. – Бишкек, 2013. -№3 (41). -С.149-152.
8. **Шайкиева, Н.Т.** Исследование фазовых равновесий в тройной системе «формиат меди – формамид - вода» при 25 градусах Цельсия [Текст]/ Н.Т. Шайкиева // Вестник КазНУ. Серия химическая. –Алматы, -2014. -№ 2 (74). - С.87-92.
9. **Шайкиева, Н.Т.** Взаимодействие в системе $\text{Mn}(\text{HCOO})_2\text{–HCONH}_2\text{–H}_2\text{O}$ при 25°С [Текст]/ Н.Т.Шайкиева // Известия ВУЗов. –Бишкек, 2014.-№5. –С.93-95.
10. **Шайкиева, Н.Т.** Изучение комплексообразования в системе $\text{Yb}(\text{HCOO})_3 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°С [Текст]/ Н.Т. Шайкиева // Наука и новые технологии. –Бишкек, 2014. - №4.-С.162-164.

11. **Шайкиева, Н.Т.** 25 °C да $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ системасындагы фазалык тең салмактуулук [Текст]/ Н.Т. Шайкиева, Ж.Т. Ахматова // Наука и новые технологии. – Бишкек, 2015. - №2. - С.96-98.
12. Изучение острой токсичности и физиологической активности соединения $\text{Mn}(\text{HCOO}) \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [Текст]/ Н.Т. Шайкиева, Ж.Т. Ахматова, М.А. Арзыбаев и др. // Проблемы современной науки и образования. – Москва, 2016. - №11(53). – С.23-25.
13. **Шайкиева, Н.Т.** Физико-химическое исследование фазовых равновесий в системе $\text{Ba}(\text{HCOO})_2 - (\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH} - \text{H}_2\text{O}$ при 25° С [Текст]/ Н.Т. Шайкиева // Наука, техника и образование. – Москва, 2016. - №7(25). – С.31-34.

РЕЗЮМЕ

Шайкиева Нурзат Турганбекованын «25 °C амид кислоталары (биурет, формамид) эки жана үч валенттүү металлдардын формиаттарынын катышуусунда үчтүк суу туз системасындагы фазалык тең салмактуулукту изилдөө жана алардын негизинде биологиялык активдүү бирикмелерди синтездөө» деген темадагы 02.00.01 – органикалык эмес химия адистиги боюнча химия илимдери кандидаты окумуштуулук даражасына көрсөтүлгөн диссертациясына берилди

Негизги сөздөр: биурет, формамид, комплекс пайда кылуучу, лиганд, эригичтик методу, синтез, спектр, касиеттери, формиаттар, биологиялык активдүүлүк.

Изилдөө объектиси: биурет, формамид, жез(II), цинк(II), марганец(II), иттербий(III) туздарынын комплекстик бирикмелери.

Иштин максаты: Амид кислоталары (биурет, формамид) менен щелочтуу жер металлдары, өтмө жана сейрек жер элементтеринин туздарынын комплекс пайда кылуусун изилдөө, жаңы бирикмелердин концентрациялык чектерин, синтездөөнүн шарттарын, физика–химиялык касиеттерин жана биологиялык активдүүлүгүн аныктоо.

Изилдөө методу: химиялык, рентгенофазалык, термогравиметриялык, ИК- спектроскопиялык анализдер.

Аппараттар: Паулик-Паулик-Эрдей системасындагы дериватограф, STA 449 F3; спектрофотометр FT-IR Model-400, Nicolet; ДРОН-3 дифрактометри.

Бул эмгекте амид кислоталары (биурет, формамид) менен жез(II), цинк(II), марганец(II), иттербий(III) металлдарынын формиаттары менен суу чөйрөсүндө аракеттенүүсү 25°С да эригичтик методу менен изилденди. Изилдөөнүн натыйжасында жети жаңы комплекстик бирикмелердин пайда болуусу аныкталды. Пайда болгон бирикмелер кристалл түрүндө бөлүнүп алынып химиялык, термогравиметрдик, ИК-спектроскопиялык жана рентгенофазалык анализдердин негизинде алардын индивидуалдуулугу, түзүлүшү, курамы жана бирикмелердеги химиялык байланыштын табияты

аныкталды, ошондой эле курч токсикалдуулугу жана биологиялык активдүүлүгү изилденди.

Колдонуу аймгы: химия, малчарбасы, айыл-чарбасы.

РЕЗЮМЕ

диссертации Шайкиевой Нурзат Турганбековны на тему: «Фазовые равновесия в тройных водно-солевых системах с участием амидов кислот и формиатов двух - и трехвалентных металлов при 25 °С и синтез на их основе биологически активных соединений» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Ключевые слова: биурет, формамид, комплексообразователь, лиганд, метод растворимости, синтез, спектр, свойства, формиаты, биологическая активность.

Объект исследования: биурет, формамид, комплексные соединения солей меди(II), цинка(II), марганца(II), иттербия(III).

Цель работы: Изучение взаимодействия амидов кислот (биурет, формамид) с солями щелочноземельных, переходных и редкоземельных элементов, определение концентрационных пределов существования, условий синтеза, изучение физико-химических свойств и биологической активности синтезированных комплексных соединений.

Методы исследования: химический, рентгенофазовый, термогравиметрический анализ и ИК-спектроскопия.

Исследовательское оборудование: дериватограф системы Паулик-Паулик-Эрдей, STA 449 F3; спектрофотометр FT-IR Model- 400, Nicolet; дифрактометр ДРОН-3.

В работе исследовано взаимодействие амидов кислот (биурет, формамид) с формиатами меди (II), цинка(II), марганца(II), иттербия(III) в водной среде методом растворимости при 25 °С.

В результате исследования установлено образование семи новых комплексных соединений. Соединения выделены в кристаллическом виде, на основе химического, термогравиметрического, ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализов доказаны их индивидуальность и определены состав, строение и типы химических связей в них, а также изучены острая токсичность и биологически активные свойства.

Область применения: химия, животноводство и сельское хозяйство.

RESUME

of the dissertation of Shaykieva Nurzat Turganbekovna on the theme «Phase equilibria in ternary aqueous salt systems with acid amides and formates of two - and trivalent metals at 25 °C and synthesis on their bases of biologically active compounds» presented for candidate of chemical science degree on specialty 02.00.01 – inorganic chemistry

Key words: biuret, formamide, central ion, ligand, solubility method, synthesis, spectrum, properties, formates, biological activity.

Object of research: biuret, formamide, complex compounds of copper(II), zinc (II), manganese(II), ytterbium(III).

Purpose of research: The study of chemical interaction of amides (biuret, formamide) with alkaline earth elements, transition metals and rare earth elements salts, determination of concentration limits of existence, synthesis conditions, the study of the physical - chemical properties and biological activity of the synthesized complexes.

Method of investigations: chemical, X – ray, thermal gravimetry analysis and IR – spectroscopy.

Research equipment: derivatograph of Paulik – Paulik – Erdey system, STA 449 F3; Spectrophotometers FT-IR Model-400, Nicolet; DRON – 3 diffractometer.

In the work interaction of amides (biuret, formamide) with formates of copper (II), zinc (II), manganese (II), ytterbium (III) in aqueous medium was studied by solubility method at 25°C.

On research results the formation of 7 complex compounds was established. The compounds were isolated in the solid state. Individuality of them was proved on the basis of chemical, thermal gravimetric, IR- spectroscopy and X-ray analysis; composition, structure and chemical bonds type in them were determined, as well as acute toxicity and biological activity properties were investigated.

Field of using: chemistry, animal breeding and agriculture.



Подписано в печать 12.10.2017 г.
Формат 60х84 1/16. Объем 1,75 п.л. уч.-изд.л.
Печать офсетная.

----- Тираж 100 экз. Заказ №37 -----

Отпечатано в типографии Ч.П. «АязбековАлмазбек»
г. Бишкек пр.Чуй 215.
тел.:(+996554) 74-74-67.