

СИНТЕЗ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И АМИДОВ КИСЛОТ

Бул илимий иште суу чөйрөсүндөгү үчтүк системасында кобальт (II), марганец (II) ацетаттардын, цинктин формиаттын формамид жана аллофанамид менен болгон аракеттенүүсү эригичтик ыкмасы менен изилденди. Катуу фазалардын кристаллдаштыруунун аймактары жана индивидуалдуулугу аныкталды, кобальттын бирикмесинин биологиялык активдүүлүгү көрсөтүлдү.

В данной работе приводятся результаты исследования взаимодействия ацетатов кобальта (II), марганца (II), формиата цинка с формамидом и аллофанамидом в тройных водных системах методом изотермической растворимости. Установлены области кристаллизации и индивидуальность новых твердых фаз, выявлена биологическая активность соединения кобальта.

The interactions between cobalt (II), manganese (II) acetates, zinc formate and acid amides (formamide, biuret) in ternary aqueous systems were investigated by solubility method. Concentration limits of existence and identity of new solid phases were established, biological activity of cobalt compound was revealed.

Создание новых высокоэффективных биологически активных веществ на основе координационных соединений биометаллов является одной из актуальных задач современной химии. Перспективность данного направления работ вытекает из ряда принципиальных отличий в специфических свойствах комплексов и исходных компонентов. Хотя микроэлементы в составе неорганических солей проявляют относительно низкую биологическую активность, обладая при этом довольно выраженной токсичностью, в его координационных соединениях с биоактивными лигандами в формах существования, являющихся наиболее приближенными к их состоянию в живом организме, ионы металлов проявляют высокую специфическую активность. Выбор в качестве лигандов формамида и аллофанамида (биурета) обусловлен тем, что их молекулы являются биологически активными лигандами, а вторым компонентом систем выбраны соли металлов-микроэлементов.

Данная работа посвящена исследованию фазовых равновесий в водных системах, включающих амиды кислот, формиаты и ацетаты переходных металлов, с целью синтеза комплексных соединений, обладающих биологической активностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов использовались перекристаллизованные из водных растворов ацетаты кобальта, цинка и марганца марки «чда», а также амиды кислот (формамид и биурет) марки «ч». Формиаты металлов получены по стандартной методике из нитрата или оксида соответствующего металла и раствора муравьиной кислоты марки «хч». Изучение гетерогенных равновесий в системах неорганическая соль – амид – вода проводилось методом изотермической растворимости при 25⁰С. Равновесие в системах устанавливалось в течение 10—12 часов. Состав твердых фаз устанавливали по методу «остатков» Скрейнемакерса [1] и контролировали химическим анализом. Азот амида в жидких и твердых фазах определяли по методу Кьельдаля, содержание катионов в жидких и твердых фазах определяли комплексонометрически – обратным титрованием избытка трилона Б титрованным раствором сульфата цинка в среде уротропина (рН=5-6) с индикатором ксиленоловым оранжевым - Co^{2+} ; с индикатором эриохромовым черным в присутствии солянокислого гидроксиламина - Mn^{2+} ; с индикатором мурексидом в среде аммиачного буфера при рН=10 - Zn^{2+} [2].

ИК спектры соединений в области 4000 – 400 см⁻¹ снимали на спектрофотометре FT-IR Model-400 Nicollet в образцах, таблетированных с KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изотерма растворимости системы $Zn(HCOO)_2 - NH(CONH_2)_2 - H_2O$ (рис.1) состоит из трех ветвей кристаллизации, отвечающих последовательному выделению из насыщенных водных растворов системы формамида, новой твердой фазы состава $Zn(HCOO)_2 \cdot HCONH_2 \cdot H_2O$ и дигидрата формиата цинка. 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.%.

Изотермы растворимости систем $Me(CH_3COO)_2 - NH(CONH_2)_2 - H_2O$ ($Me = Mn^{2+}, Co^{2+}$) (рис.2) характеризуются наличием трех ветвей кристаллизации: крайние ветви отвечают выделению в твердую фазу исходных компонентов – биурета и ацетатов марганца и кобальта, а средние ветви – кристаллизации инконгруэнтно растворимых соединений с мольным соотношением компонентов $Me(CH_3COO)_2 : NH(CONH_2)_2$, равным 1:2.

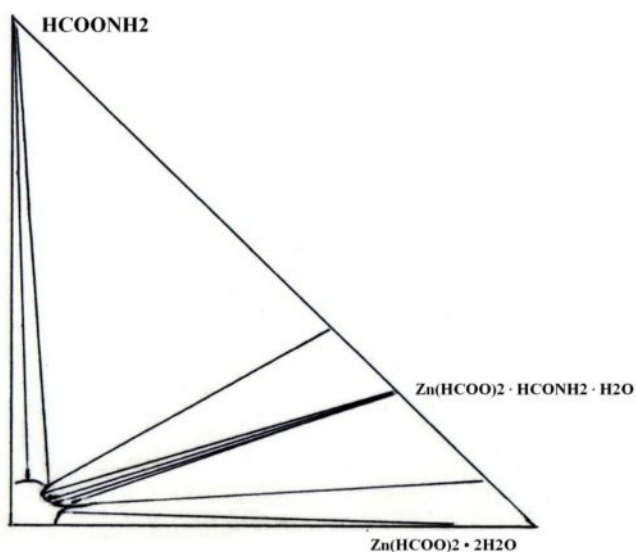


Рис.1. Диаграмма растворимости системы $Zn(HCOO)_2 - NH(CONH_2)_2 - H_2O$ при 25 °C

Соединение $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2$ кристаллизуется в интервале от 14,93 до 31,83 масс.% ацетата марганца и от 2,95 до 1,49 масс.% биурета. Область кристаллизации соединения $Co(CH_3COO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2$ составляет по соли - от 14,69 до 24,88 масс.%, по амиду - от 0,36 до 0,30 масс.%. Взаимное влияние компонентов на их растворимость в системе выражено незначительно.

Изотерма растворимости системы $Mn(HCOO)_2 - NH(CONH_2)_2 - H_2O$ (рис.3) состоит из трех ветвей кристаллизации: крайние ветви соответствуют кристаллизации исходных компонентов - дигидрату формиата марганца и биурета, средняя – новому комплексному соединению состава $Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$. В присутствии формиата марганца растворимость биурета увеличивается примерно в 3 раза (с 3,62 масс.% до 9,32 масс.%), что указывает на комплексообразование в системе. Кристаллизация из равновесных насыщенных растворов системы гидратированного дибиуретового комплекса начинается при содержании биурета 3,63 масс.% и

5,00 масс.% формиата марганца и продолжается до концентрационных пределов по биурету - 9,32 масс.% , а по формиату марганца - -5,44 масс.%.

Новые фазы, кристаллизующиеся в исследованных системах, были выделены из систем в твердом состоянии и изучены их физико-химические свойства. Изучение ИК спектров новых амидных комплексов показало, что координация лиганда к центральному атому осуществляется посредством кислорода карбонильной группы, причем в биуретовых соединениях $Co(CH_3COO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2$, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2$, $Mn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ биурет проявляет транс-транс конфигурацию,

выступает в роли бидентатного лиганда за счет атомов кислорода двух карбонильных групп, а в комплексе $Zn(HCOO)_2 \cdot HCONH_2 \cdot H_2O$ формамид проявляет координационную емкость, равную 1.

Испытания полученного комплекса $Co(CH_3COO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2$ на биологическую активность [3] показали возможность его применения в качестве кормовой добавки к рациону молодняка сельскохозяйственных животных.

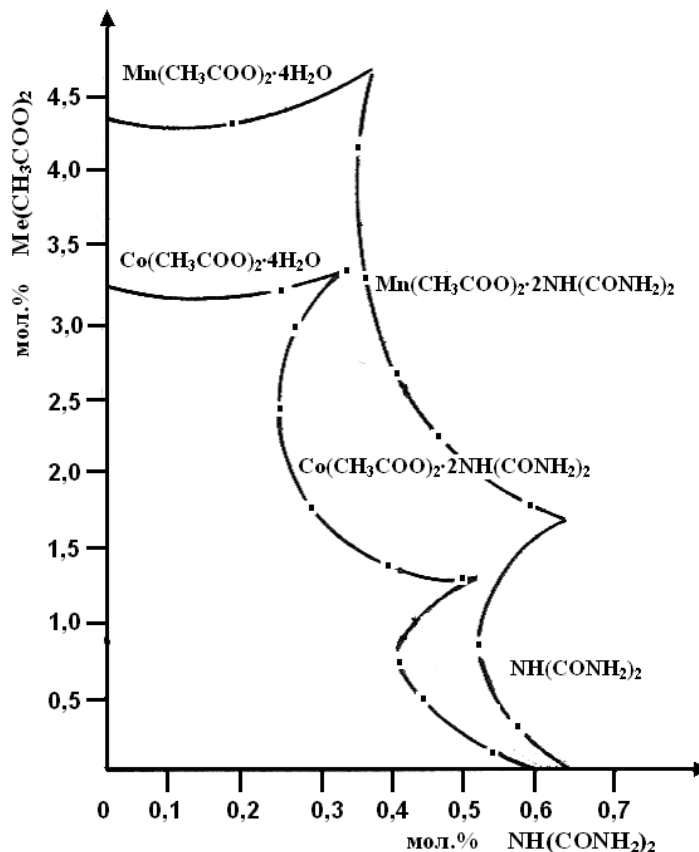


Рис.2. Изотермы растворимости систем $Me(CH_3COO)_2-NH(CONH_2)_2-H_2O$ ($Me - Mn, Co$) при $25^\circ C$

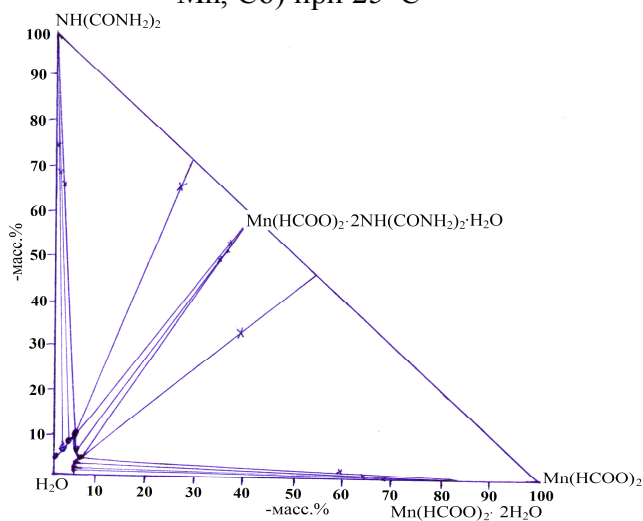


Рис.3. Диаграмма растворимости системы $Mn(HCOO)_2 - NH(CONH_2)_2 - H_2O$ при $25^\circ C$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе изучения фазовых равновесий в тройных водно-солевых системах с участием формиатов (ацетатов) биометаллов – цинка, кобальта и марганца, и амидов кислот – формамида и аллофанамида установлено образование четырех новых комплексных соединений, индивидуальность которых подтверждена методами ИК спектроскопии и выявлено биологически активное соединение.

Список литературы

1. Аносов В.Я., Озерова М.Н., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа// М.:Наука, 1976, 503 с.
2. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе // М.:Иностранная литература, 2 изд., 1980, 580с.
3. Изучение биологической активности дибидурет ацетата кобальта // Сб.науч.тр. Проблемы биологии и медицины. – Самарканд, 2006. – Т.46,№4. – С.63-65.