

Абдылдаева Н.Э.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ФОРМИАТ ЦИНКА АЛЛОФАНАМИД – ВОДА ПРИ 25°C

N.E. Abdylidaeva

RESEARCH FOR THE COMPLEX FORMATION IN SYSTEM OF FORMATE ZINCUM – ALLOFANAMIDE – WATER AT THE 25°C

УДК: 547.495.5.212:661.8...712(04)

В работе исследованы фазовые равновесия в тройной водной системы, включающие формиат цинка аллофанамида методом растворимости при 25°C. В результате исследований была построена диаграмма растворимости и установлено образование нового комплексного соединения $Zn(HCOO)_2 \cdot 2NH_2CONH_2$. Соединение выделено в твердом виде, охарактеризовано данными ИК, термогравиметрического, рентгенофазового и химического анализов.

Ключевые слова: аллофанамида, комплекс, цинк, метод растворимости, синтез, свойства.

Research of phase equilibria in triple system of allofanamide, some transition formate zincum at the 25°C and the synthesis of physiologically active compounds. In the work for the complex formation in triple system, including Zn(II) formate and allofanamide was studied by solubility method at the 25°C. On researches results of one solubility diagram were built, the formation of new compound was established. The compound 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.

Key words: allofanamide, complex, zincum, solubility, synthesis, properties.

Известно, что соединения аллофанамида с солями переходных металлов являясь стимуляторами роста, оказывают большое влияние на жизнедеятельность биологических организмов. Вследствие этого проблема регулирования их содержания с помощью

комплексобразующих веществ представляется актуальной.

Установление состава образующихся соединений, характера растворения в воде, концентрационных пределов образования и идентификация их с помощью современных методов физико-химического анализа.

Исследование проводили изотермическим методом в водяном термостате. Равновесие в системе устанавливалось при 25°C в течение 7-8 часов.

Состав твердых фаз определяли по методу «остатков» Скрейнемакера (1) и контролировали химическим анализом.

Для количественного определения азота в аллофанамида использован известный метод. Кьельдаля – отгонка азота в виде аммиака с последующим улавливанием титрованной серной кислоты (2).

В отобранных жидких фазах и «остатках» содержание иона цинка определяли трилометрически – титрованием 0,05 н. раствором ТБ с участием индикатора эриохрома черного Т.

Результаты изометрического исследования растворимости состава твердых фаз в системе $Zn(HCOO)_2 - NH_2CONH_2 - H_2O$ при 25°C представлены в табл. 1 и на рис.1. В системе наряду с кристаллизацией аллофанамида и дигидрата формиата цинка наблюдается выделение в твердую фазу нового комплексного соединения.

Таблица 1

Растворимость и твердые фазы в системе формиат цинка – аллофанамида – вода при 25°C.

Жидкая фаза, масс. %		Твердая фаза, масс. %		Кристаллизирующаяся фаза
Zn(HCOO) ₂	NH ₂ CONH ₂	Zn(HCOO) ₂	NH ₂ CONH ₂	
	3,62			NH ₂ CONH ₂
2,00	3,20	1,00	70,00	NH ₂ CONH ₂
5,00	3,00	2,00	62,00	NH ₂ CONH ₂
8,00	1,00	4,00	55,00	NH ₂ CONH ₂
12,00	3,00	6,00	51,00	NH ₂ CONH ₂
15,00	7,00	9,00	47,00	NH ₂ CONH ₂
15,00	7,00	18,00	45,00	NH ₂ CONH ₂ + Zn(HCOO) ₂ · 2NH ₂ CONH ₂
15,20	7,10	24,00	42,50	Zn(HCOO) ₂ · 2NH ₂ CONH ₂
21,00	3,00	26,00	36,50	Zn(HCOO) ₂ · 2NH ₂ CONH ₂
30,00	2,00	33,00	33,80	Zn(HCOO) ₂ · 2NH ₂ CONH ₂
38,00	4,00	37,00	37,50	Zn(HCOO) ₂ · 2NH ₂ CONH ₂
42,20	7,00	33,00	35,00	Zn(HCOO) ₂ · 2NH ₂ CONH ₂
48,00	15,00	43,00	32,00	Zn(HCOO) ₂ · 2NH ₂ CONH ₂
48,00	15,00	55,00	25,00	Zn(HCOO) ₂ · 2NH ₂ CONH ₂
48,00	15,00	59,00	11,50	Zn(HCOO) ₂ · H ₂ O
47,00	10,00	66,00	5,00	Zn(HCOO) ₂ · H ₂ O
49,50	3,00	68,20	2,00	Zn(HCOO) ₂ · H ₂ O

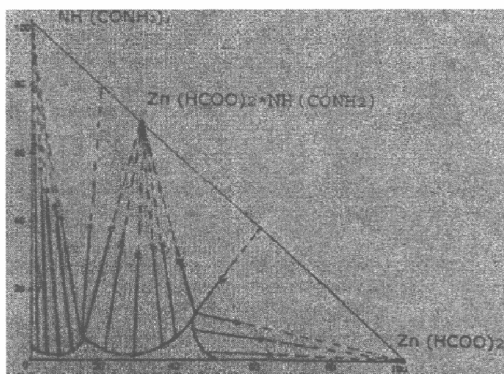


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы Zn(HCOO)₂·2NH(CONH₂)₂

Zn(HCOO)₂·2NH(CONH₂)₂ Первая ветвь изотермы растворимости до 7,00 масс.% аллофанамида и 15 масс.% формиата цинка отвечает выделению в твердую фазу аллофанамида. Дальнейшее прибавление к насыщенному раствору аллофанамида второго компонента приводит к кристаллизации в системе новой фазы состава

Zn(HCOO)₂·2NH(CONH₂)₂ была подтверждена различными методами физико-химического анализа: ИК – спектроскопии, ДТА и РФА.

Физико-химическая характеристика соединения.

Термический анализ проводился на дериватографе системы F. Paulik, L. Erdey при скорости нагрева 10 град. мин. От 20°C до 1000 °C. Дериватограмма комплексного соединения

Zn(HCOO)₂·2NH(CONH₂)₂ · 2NH(CONH₂)₂ характеризуется несколькими эндотермическими эффектами при 150, 225, 300, 365, 560, 680 °C (рис.2.). При 150 °C происходит удаление адсорбированной влаги и частичное плавление комплекса. Эндозффекты при 225, 300, 365 °C характеризуют различные этапы распада молекул аллофанамида с образованием меламина, аммиака и двуокиси углерода. При дальнейшем нагревании протекает окисление продуктов распада с убылью массы. Наблюдаемые эндо и экзоэффекты относятся, в основном, к распаду и окислению органической части.

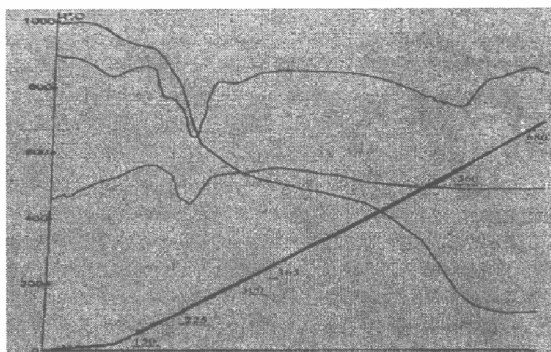


Рис. 2. Дериватограмма соединения n(HCOO)₂·2NH(CONH₂)₂

ИК – спектры регистрировались на инфракрасном спектрофотометре «ИКС-29» (ЛОМО) в интервале 4000-400 см⁻¹ с использованием методики растирания образцов с вазелиновым маслом и прессования таблеток с бромидом калия. С целью установления места локализации координационной связи аллофанамида в комплексе, изучения структуры синтезированного соединения были получены и проанализированы ИК – спектры поглощения комплекса в области 4000-400⁻¹.

В спектре поглощения комплекса встречается интенсивные полосы в диапазонах частот 3450-3180 см⁻¹ обусловленные колебаниями двух первичных и одного вторичного амина и состоят из трех полос (рис.3.). Полосы при 3315 см⁻¹ принадлежат валентному антисимметричному колебанию NH – групп, тогда как полоса при длине волны 3180 см⁻¹ соответствует симметричному колебанию этой же группы. Полосу поглощения в области 3290 см⁻¹ однозначно можно отнести к валентному колебанию вторичного амина.

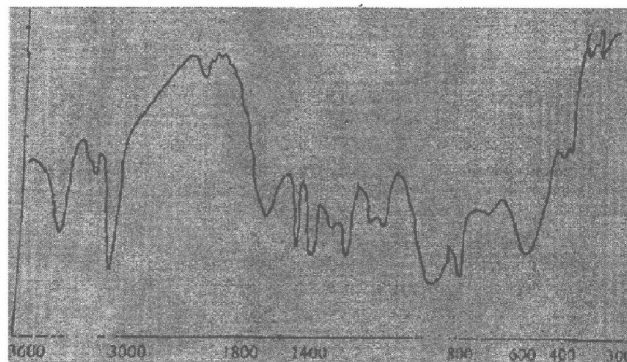


Рис. 3. ИК – спектры поглощения соединения Zn(HCOO)₂·2NH(CONH₂)₂

Полосы 3450-3180 см⁻¹ встречаются и у свободного аллофанамида с небольшими вариациями в положениях этих полос и можно предположить, что координация протекает через атом кислорода. Это подтверждается тем, что положение полос поглощения аминогрупп в спектрах этих соединений почти не изменяется.

Сравнение спектров исходного аллофанамида и спектров соединения показало, что изменения претерпевают в области 1725 и 1685 см⁻¹ – свободные и связанные валентные колебания карбонильной группы смещаются в область низких частот, а валентные колебания – в область высоких частот. Такое смещение основных колебательных частот C=O и C-N вызвано координацией лиганд через кислород карбонильных групп. Полосы деформационных колебаний NH – группы несколько смещены в область низких частот от 1600 см⁻¹ до 1635 см⁻¹, что объясняется упрочением связи C-N.

Для подтверждения индивидуальности синтезированного $Zn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2$ также был проведен рентгенофазовый анализ.

Дифрактограммы комплексных соединений и исходных компонентов были получены на дифрактометре ДРОН-3,0 (CuK α излучении) с никелевым фильтром. Для расчета применяли таблицы межплоскостных расстояний Я.Л. Гиллера (4). Определены интенсивности (I) найдены межплоскостные расстояния (da) (5). Анализ дифрактограмм показал, что структуры исходных компонентов и нового комплексного соединения различны.

Выводы:

1. В результате исследования системы $Zn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ при 25°C установлено образование нового комплексного соединения $Zn(HCOO)_2 \cdot 2NH(CONH_2)_2$.

2. Термический анализ аллофанамида и его соединения диаллофанамида формиата цинка показало, что комплексное соединение обладает меньшей устойчивостью.

3. Выяснено природа химической связи в синтезированном комплексном соединении с помощью инфракрасной спектроскопии и высказано предположение, что координация лиганда к иону цинка идет через кислород карбинильной группы.

4. Обработка дифрактограмм показало, что структуры исходных комплексов и нового соединения различны.

Литература:

1. Аносов В.Я. Озерова М.И., Фиалков Ю.А. Основы физико-химического анализа. М.: Наука. 1976: 504.
2. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексионметрическое титрование. М.: Химия. 1970.: 255.
3. Стоилова Д., Баларев Х., Василева В., и др. Растворимость формиатов в воде при 25°C. Журн. неорг. химии. 1981: 16-18.
4. Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. М.: Недра. 1982: 362.
5. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М.: Мир. 1972: 384.

Рецензент: д.хим.н., профессор Аденов Ж.А.