

СИНТЕЗ ТИОБАРБИТУРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Домнина Н. В.

научный руководитель д-р хим. наук. Головнев Н. Н.

Сибирский Федеральный Университет

Тиобарбитуровая кислота (4,6 – дигидрокси-2-меркаптопиримидин, $C_4H_4N_2O_2S$, $TBAH_2$) и несколько ее производных давно используются благодаря их фармацевтическим свойствам [1]. Комплекс $TBAH_2$ с оловом (IV) обладает противораковой активностью [2]. Она также применяется как аналитический реагент для определения малонового диальдегида, продукта перекисного окисления липидов [3], является перспективным реагентом для определения палладия, рутения и анализа смесей висмута и меди методом дифференциальной спектрофотометрии.

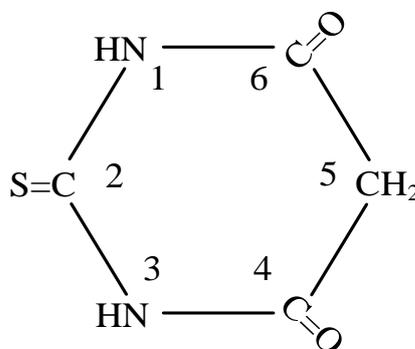


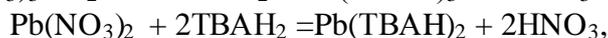
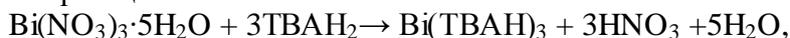
Рисунок 1 –Графическая формула $TBAH_2$

В кристаллическом состоянии и в водном растворе тиобарбитуровая кислота может существовать как в кетонной так и енольной форме [4]. Так как она является полифункциональным лигандом, то можно ожидать формирования комплексов различного строения в зависимости от природы центрального иона металла. Возможность конкурентной координации с участием разных электронодонорных центров $TBAH_2$ определяет научный интерес к исследованию ее взаимодействия с металлами.

Синтезированы комплексы $TBAH_2$ с рядом d-элементов. Данные о строении тиобарбитуратных комплексов непереходных металлов не приведены в КБСД [5].

В настоящей работе путем взаимодействия солей $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $Pb(NO_3)_2$ и $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ с гидратом тиобарбитуровой кислотой $TBAH_2 \cdot 1.5H_2O$ в водном растворе синтезированы комплексы $[Sn(H_2O)(TBAH_2)_2]$, $[Pb(H_2O)(TBAH_2)_2]$ и $[Bi(TBAH_2)_3] \cdot 2H_2O$. Изучены их термические свойства, ИК- и КР-спектры, а также рассмотрено возможное строение.

Синтез соединений проводили с использованием стехиометрических количеств реагентов согласно реакциям:



Полученные соли плохо растворимы в воде. Определены параметры элементарных ячеек полученных веществ (таблица 1).

Таблица 1. Кристаллографические параметры комплексов ТВАH₂

Соединение	Пр. гр.	a, Å	b, Å	c, Å	α, град.	β, град.	γ, град.	V, Å ³
Bi(TVAH ₂) ₃ ·2H ₂ O	$\bar{P}3$	20.025	20.025	4.541	90.00	120.00	90.00	1577
Pb(H ₂ O)(TVAH ₂) ₂	P-1	9.915	10.112	6.640	93.51	107.80	106.53	600
Sn(H ₂ O)(TVAH ₂) ₂	P-1	9.854	10.054	6.592	93.07	107.55	106.36	591

Для установления состава проведен их химический и термический анализ.

Массовую долю висмута (W_{Bi} , %) в препарате находили после разложения навески 0.1 г в 2 мл концентрированной азотной кислоты с последующим доведением 100 мл дистиллированной водой. Аликвоты анализируемого раствора 20 мл. Использовали методику обратного титрования избытка 0.01М трилона Б 0.01М стандартным раствором сульфата магния (рН=1-3) в присутствии пирокатехинового фиолетового.

Навеску комплекса свинца 0,02 г разлагали в азотной кислоте, создавали рН = 3-9 с помощью твердого КОН, вводили избыток 0.01М трилона Б, 10 мл H₂O и 2 мл ацетатного буферного раствора. Титровали не прореагировавший трилон Б 0.01М стандартным раствором сульфата магния в присутствии индикатора эриохрома черного Т.

Массовую долю ТВАH₂ (W_{TVAH_2} , %) находили спектрофотометрическим методом. В электронных спектрах поглощения (ЭСП) водных растворов ТВАH₂ при рН = 1 имеются два максимума поглощения при 235 и 280 нм [6], для которых нами получены молярные коэффициенты экстинкции, равные соответственно 8200 и 19700. Подготовку проб комплекса висмута проводили обработкой навески препарата (0.05 г) Bi(TVAH₂)₃·2H₂O растворяли в 9 мл конц. HCl, переносили раствор в колбу на 1 л и доводили объем до метки дистиллированной водой. Подготовка проб комплекса свинца Pb(H₂O)·TVAH₂: к навеске препарата (0.05 г) добавляли 1 г КОН и 5 мл H₂O, перемешивали до полного растворения и переносили раствор в колбу на 1 литр. Подготовка проб комплекса олова Sn (H₂O)·(TVAH₂)₂: к навеске соединения 0,05г Sn(H₂O)·(TVAH₂)₂ прибавляли 1 г КОН и растворяли в 10 мл H₂O, переносили раствор в колбу на 1 л и доводили объем до метки дистиллированной водой.

Аликвоту (5-10 мл) приготовленных растворов подкисляли 1.2 М HCl до рН 1, доводили водой объем до 25 мл и измеряли оптическую плотность относительно воды.

Для C₈H₈N₄O₅S₂Sn (найдено % / вычислено%): $W_{Sn} = 27.73 / 28.06$, $W_{TVAH_2} = 66.2 / 70.7$; для C₈H₈N₄O₅PbS₂ – $W_{Pb} = 40.4 / 40.5$, $W_{TVA} = 57.7 / 58.4$; для C₁₂H₁₃BiN₆O₈S₃ – $W_{Bi} = 27.3 / 30.1$, $W_{TVA} = 60.6 / 63.7$.

Данные термографического анализа также согласуются с предложенным составом соединений. Потеря массы при нагревании до 600°C с получением SnO составила 67.2%, вычислено для Sn(H₂O)(TVAH₂)₂ – 68.2%. Для разложения Pb(H₂O)(TVAH₂)₂ до PbO потеря массы составила 58.0 %, вычислено – 56.36 %. По данным кривой ТГ кристаллизационной воды в этих веществах нет. Потеря массы при нагревании Bi(TVAH₂)₃·2H₂O до 560°C с получением Bi₂O₃ (%): найдено – 59.3; вычислено – 65.4. По данным ТГ в соединении 2 молекулы кристаллизационной воды. Потеря массы (%) в диапазоне 70-120°C: найдено – 6.10; вычислено – 5.34. Конечные продукты термоллиза соответствующие оксиды. Состав промежуточных продуктов термоллиза не изучался.

Таким образом, синтезированы три новых соединения 2-тиобарбитуровой кислоты (ТВАH₂) состава: Bi(TVAH₂)₃·2H₂O, Pb(H₂O) (TVAH₂)₂, Sn(H₂O)(TVAH₂)₂. Индивидуальность соединений подтверждена методом рентгенографии. Состав

соединений установлен с использованием методов комплексонометрического титрования, спектрофотометрического и термографического анализа.

Список литературы:

1. Bondock S., Tarhoni A. El-Gaber, Fadda A. A. Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 2007. V. 182. P. 1915 – 1936.
2. Balas V. I., S. K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, N. Kourkoumelis, M. E. Light, M. Hursthouse, A. K. Metsios, S. Karkabounas. Crystal Structure and Antitumor Activity of the Novel Zwitterionic Complex of tri-n-Butyltin(IV) with 2-Thiobarbituric Acid // Bioinorg. Chem. and Appl. 2008, Article ID 654137, 5 pages doi:10.1155/2008/654137
3. Справочник биохимика: Пер. с англ. / Досон Р., Элиот Д., Элиот У., Джонс К. – М.: Мир, 1991. – 176 с.
4. M.R. Chierotti, L. Ferrero, N. Garino, R. Gobetto, L. Pellegrino, D. Braga, F. Grepioni, L. Maini. The Richest Collection of Tautomeric Polymorphs: The Case of 2-Thiobarbituric Acid // Chem. Eur. J. 2010, 16, 4347 – 4358
5. Cambridge Structural Database. Version 5.32. University of Cambridge. UK. November. 2010.
6. Morelli B. 2-Thiobarbituric Acid as a Reagent for the Determination of Bismuth(III) by Normal and Derivative Spectrophotometry // *Analys.* 1982. V. 107. P. 282-287

