

СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) С 2-ТИБАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2020 г. А. П. Лакеев^а, *, Н. М. Коротченко^а

^аНациональный исследовательский Томский государственный университет,
пр-т Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: lakeevs@mail.ru

Поступила в редакцию 03.02.2020 г.

После доработки 05.04.2020 г.

Принята к публикации 06.04.2020 г.

Методами спектрофотометрии и рН-метрии при $\text{pH} < 4$, $I = 0.1$ (NaCl) и $t = 20^\circ\text{C}$ изучено комплексобразование в системах, содержащих хлориды кобальта(II) или никеля(II) и 2-тиобарбитуровую кислоту ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, H_2L). Установлен состав протонированных комплексных частиц, определены их общие константы устойчивости ($\lg\beta_{11}$): $[\text{CoHL}]^+$ (3.69 ± 0.04), $[\text{NiHL}]^+$ (3.68 ± 0.08) и $[\text{M}(\text{HL})_2]$. Состав выделенных из исследуемых систем солей $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ подтвержден различными физико-химическими методами; при $I = 0.1$ (NaCl) и $t = 20^\circ\text{C}$ рассчитаны их константы растворимости ($\lg K_s$): -12.82 ± 0.22 и -12.30 ± 0.10 соответственно. Разработанная спектрофотометрическая методика определения тиобарбитурат-иона в водных растворах, основанная на поглощении комплекса железа(III) $[\text{FeL}]^+$, может быть рекомендована к использованию химиками-аналитиками и фармацевтами.

Ключевые слова: тиобарбитуровая кислота, кобальт, никель, комплексные соединения

DOI: 10.31857/S0044457X20080085

ВВЕДЕНИЕ

Тиобарбитуровая кислота ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{H}_2\text{thio-Bar}$, H_2L , 2-тиобарбитуровая кислота, малонилтиомочевина – производное барбитуровой кислоты) является родоначальником целого класса лекарственных препаратов – тиобарбитуратов, проявляющих выраженные седативные, анестезирующие, противосудорожные, антисклеротические и бактериостатические свойства. Наиболее известными из них являются тиопентал натрия, тиобарбитал, тиобутабарбитал, тиалбарбитал и метитурал [1, 2]. В практике экспериментальной и клинической фармакологии кислота находит широкое применение при определении малонового диальдегида [3], являющегося продуктом перекисного окисления липидов. Сотрудниками лаборатории биохимии и иммунологии больничного комплекса Сальпетриер (Париж, Франция) предложена методика колориметрического определения фосфогексоизомеразы с тиобарбитуровой кислотой для оценки содержания фруктозы, образующейся в результате ферментативных процессов [4]. Специфические цветные реакции, которые дает тиобарбитуровая кислота, обуславливают ее использование в качестве аналитического реагента для обнаружения ионов металлов *p*- и *d*-семейства (Bi^{3+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} и др.) [5]. Извест-

но также применение тиобарбитуратных комплексов редкоземельных элементов в качестве прекурсоров при получении соответствующих оксидов, сульфидов, оксисульфидов и оксисульфатов [6–8], находящих широкое применение в электротехнической промышленности и материаловедении. Помимо этого комплексные соединения, содержащие анионы кислоты в качестве лигандов, обладают биологическими и фармакологическими свойствами. Установлено, что ее комплекс с оловом(IV) проявляет антибактериальную и противораковую активность [9], а смешанолигандные соли тиобарбитуровой и производных арилиденантраниловой кислот с кобальтом(II), никелем(II), медью(II) обладают антимикробной активностью [10].

Для малонилтиомочевины возможно существование большого числа таутомерных структур, являющихся результатом кето-енольной или лактим-лактаманной таутомерии. Такое разнообразие изомерных форм обусловлено наличием в ее молекуле трех подвижных атомов водорода (один метиленовой группы $>\text{CH}_2$ и два имидных групп $>\text{NH}$) и трех потенциально способных к енолизации групп (две карбонильные $>\text{C}=\text{O}$ и одна тионная $>\text{C}=\text{S}$). Однако в водных растворах преимущественно устанавливается равновесие между

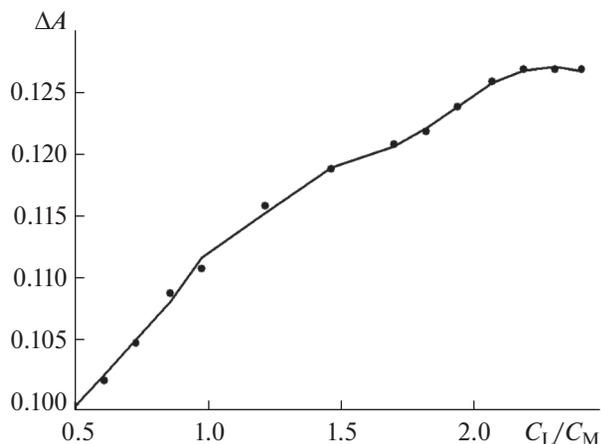


Рис. 1. Зависимость изменения оптической плотности ΔA ($\Delta A = A_{\text{комплекса}} - A_M$) от соотношения $C_L/C_{Ni^{2+}}$ ($\lambda_{\text{эф}} = 395$ нм, pH 2.7, $I = 0.1$ (NaCl), $t = 20^\circ\text{C}$).

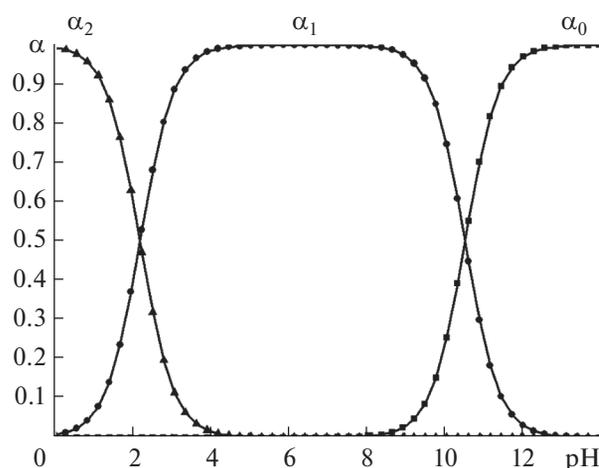


Рис. 2. Диаграмма выхода равновесных частиц малонилтиомочевины в зависимости от pH водного раствора: $\alpha_2 - \text{H}_2\text{thioBar}$, $\alpha_1 - \text{HthioBar}^-$, $\alpha_0 - \text{thioBar}^{2-}$ ($C_L = 0.01$ M, $\lg B_1 = 10.55$, $\lg B_2 = 12.85$; программа “Выход кислоты” [23]).

лов – прямым трилонометрическим титрованием по известным методикам [22].

Спектрофотометрические измерения в УФ- и видимой областях проводили с применением спектрофотометра ПЭ-5400УФ компании “Экрос” в кварцевых кюветах толщиной 10 мм. Измерение pH – с использованием pH-метра-673 в концентрационной шкале, для чего стеклянный электрод предварительно калибровали по растворам (H, Na)Cl с различной концентрацией соляной кислоты при постоянной ионной силе $I = 0.1$. Синхронный термический анализ (СТА) малонилтиомочевины и ее солей проводили на приборе NETZSCH STA 449 F1 в токе воздуха при неизотермическом нагреве от 30 до 600°C со скоростью 10 град/мин в предварительно прокаленных тиглях из оксида алюминия. Масса навесок составляла ~5 мг. ИК-спектры в диапазоне $4000\text{--}400$ cm^{-1} записывали для твердых образцов в таблетках из КВг в режиме пропускания с применением ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 6700 с алмазным анализатором. Расчет констант растворимости (K_S) синтезированных солей, а также констант устойчивости комплексов (β_{11}) осуществляли с учетом возможных процессов протонирования анионов лиганда и гидролиза катионов металла по первой ступени с использованием программ [23]. Подробные методики проведения экспериментов и расчетов представлены в [24].

Определение состава и устойчивости комплексных частиц. По данным спектрофотометрии и потенциометрического титрования раствором гидроксида натрия раствора тиобарбитуровой кисло-

ты предварительно была установлена константа протонизации ($I = 0.1$, 20°C) ее однозарядного аниона (α_2): $\lg \alpha_2 = 2.37 \pm 0.06$ и $\lg \alpha_2 = 2.30 \pm 0.01$ соответственно [14]. При дальнейших расчетах использовали величину, определенную по результатам pH-метрии. Общие константы протонизации двухзарядного тиобарбитурат-аниона были взяты из [15] для 18°C ($\lg B_1 = 10.55$, $\lg B_2 = 12.85$). Разница температур не учитывалась, поскольку была незначительной. При этом значение B_2 включает в себя найденную нами экспериментально величину α_2 ($\lg B_2 = \lg B_1 + \lg \alpha_2$).

Состав комплексных частиц, образующихся в исследуемых двойных системах, устанавливали спектрофотометрическим методом молярных отношений, а также на основании анализа результатов расчета по pH-метрическим данным. Ход зависимости оптической плотности A от соотношения C_L/C_M (рис. 1, кривая насыщения в системе $Ni^{2+}\text{--H}_2\text{thioBar}$) указывает на присутствие в растворе (pH 2.7) комплексов состава 1 : 2 – $[\text{M}(\text{HthioBar})_2]^0$ (аналогично для системы $\text{Co}^{2+}\text{--H}_2\text{thioBar}$). Вхождение протонированной формы лиганда в состав внутренней координационной сферы рассматриваемых комплексов представляется наиболее вероятным, поскольку, согласно диаграмме выхода равновесных частиц кислоты в зависимости от pH (рис. 2) при указанном значении кислотности раствора, доминирующей является форма HthioBar^- .

Общие константы устойчивости тиобарбитуратных комплексов определяли методом pH-мет-

Таблица 1. Результаты расчета константы устойчивости комплекса $[\text{CoHthioBar}]^+$ по данным рН-метрии ($V_M^\circ = V_L^\circ = 5.00$ мл, $C_L^\circ = 3.92 \times 10^{-3}$ М, $C_M^\circ = 5.67 \times 10^{-3}$ М с $C_{\text{HCl}} = 0.01$ М, $C_{\text{NaOH}} = 1.07 \times 10^{-2}$ М, $\lg K_{\text{H1}} = -9.76$, $\lg \alpha_2 = 2.30$, $I = 0.1$, $t = 20^\circ\text{C}$); $\lg \beta_{11} = 3.69 \pm 0.04$

$V_{\text{ш}}, \text{мл}$	рН	$\lg \beta_{11}$	$V_{\text{ш}}, \text{мл}$	рН	$\lg \beta_{11}$	$V_{\text{ш}}, \text{мл}$	рН	$\lg \beta_{11}$
0.60	2.30	3.68	2.00	2.47	3.75	3.80	2.76	3.72
0.80	2.33	3.60	2.20	2.50	3.72	4.00	2.81	3.64
1.00	2.36	3.52	2.40	2.52	3.81	4.40	2.89	3.72
1.20	2.38	3.58	2.60	2.55	3.70	4.60	2.94	3.72
1.40	2.41	3.52	2.80	2.58	3.70	4.80	3.00	3.68
1.60	2.43	3.60	3.00	2.61	3.82	5.00	3.06	3.68
1.80	2.45	3.68	3.40	2.68	3.78	5.40	3.18	3.90

Таблица 2. Результаты расчета константы устойчивости комплекса $[\text{NiHthioBar}]^+$ по данным рН-метрии ($V_M^\circ = V_L^\circ = 5.00$ мл, $C_L^\circ = 3.92 \times 10^{-3}$ М, $C_M^\circ = 6.03 \times 10^{-3}$ М с $C_{\text{HCl}} = 0.01$ М, $C_{\text{NaOH}} = 1.07 \times 10^{-2}$ М, $\lg K_{\text{H1}} = -9.70$, $\lg \alpha_2 = 2.30$, $I = 0.1$, $t = 20^\circ\text{C}$); $\lg \beta_{11} = 3.68 \pm 0.08$

$V_{\text{ш}}, \text{мл}$	рН	$\lg \beta_{11}$	$V_{\text{ш}}, \text{мл}$	рН	$\lg \beta_{11}$	$V_{\text{ш}}, \text{мл}$	рН	$\lg \beta_{11}$
2.00	2.46	3.87	3.00	2.61	3.81	4.00	2.81	3.64
2.20	2.50	3.72	3.20	2.65	3.74	4.20	2.86	3.59
2.40	2.52	3.81	3.40	2.69	3.69	4.40	2.91	3.56
2.60	2.55	3.80	3.60	2.73	3.71	4.60	2.98	3.43
2.80	2.58	3.80	3.80	2.77	3.65	4.80	3.04	3.40

рии титрованием смеси соли кобальта(II) или никеля(II) с известной свободной кислотностью и тиобарбитуровой кислоты раствором предварительно стандартизированной бескарбонатной щелочи, содержащей фоновый электролит, при перемешивании очищенным азотом. Так, в интервале рН 2.3–3.3 по данным рН-метрии с использованием программы “Бьеррум 1” [23] рассчитаны константы устойчивости протонированных комплексов $[\text{MnHthioBar}]^+$. Значения β_{11} , представленные в логарифмической форме, составляют 3.69 ± 0.04 и 3.68 ± 0.08 для кобальта(II) и никеля(II) соответственно. Необходимые экспериментальные данные, а также результаты расчета величин $\lg \beta_{11}$ представлены в табл. 1 и 2.

Синтез и анализ выделенных солей $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Синтез тиобарбитуратов кобальта(II) и никеля(II) осуществляли при рН 3.5–4.0 путем взаимодействия охлажденных насыщенных водных растворов хлоридов соответствующих металлов с малонилтиомочевой, раствор которой был частично нейтрализован гидроксидом натрия, в мольном соотношении компонентов $\text{M}^{2+} : \text{H}_2\text{thioBar} : \text{NaOH} = 1 : 2 : 1.2$. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промы-

вали этиловым спиртом с последующим их высушиванием в сушильном шкафу при 45°C до постоянной массы.

Выделенные тиобарбитураты представляли собой мелкокристаллические вещества розового и желтого цвета. Анализ синтезированных солей на содержание металла проводили гравиметрическим методом по остаткам соответствующих оксидов – Co_3O_4 и NiO , полученных после прокаливания образцов при 800°C в течение 3 ч в муфельной печи, а также прямым трилонометрическим титрованием [22], предварительно растворив соли в растворах (Н, Na)Cl. Концентрацию трилона Б устанавливали по растворам с известным содержанием металла(II) в присутствии тиобарбитуровой кислоты. Определение тиобарбитурат-иона в солях осуществляли по разработанной нами спектрофотометрической методике, аналогичной приведенной ранее для барбитурат-иона [11] и основанной на поглощении тиобарбитуратного комплекса железа(III) $[\text{FethioBar}]^+$ ($\lambda_{\text{эф}} = 490$ или 540 нм, $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0.01$ М, $C_{\text{HCl}} = 0.1$ М, $V_{\text{общ}} = 25.0$ мл, рН 2.3) при условиях, близких к его максимальному выходу (~76%, рис. 3). Закон Бугера–Ламберта–Бэра выполняется в интервале concentra-

ций тиобарбитурат-аниона $(0.5-2.5) \times 10^{-3}$ М. Полученные градуировочные характеристики при 490 и 540 нм имеют хорошие коэффициенты детерминации (0.9885 и 0.9919 соответственно). Их обработка методом наименьших квадратов ($t_\alpha = 2.57$) приводит к следующим значениям параметров уравнения прямой:

$$A = a + bC_L;$$

(коэффициент a в данном случае незначим, поэтому принимаем его равным нулю):

$$b = (130.0 \pm 18.0) \text{ при } \lambda_{\text{эф}} = 490 \text{ нм};$$

$$b = (100.9 \pm 12.9) \text{ при } \lambda_{\text{эф}} = 540 \text{ нм}.$$

Состав и устойчивость комплекса $[\text{FethioBar}]^+$ определяли предварительно методами спектрофотометрии и потенциометрии.

Содержание кристаллизационной воды и металла (в составе оксидов Co_3O_4 и NiO) оценивали по данным термогравиметрического анализа. Результаты химического анализа тиобарбитуратов кобальта(II) и никеля(II) представлены ниже (для металла приведены усредненные значения по данным гравиметрии, термогравиметрии и титриметрии).

	Co^{2+}	$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}^-$	H_2O
Найдено, %:	14.74;	65.13;	19.59.
Для $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			
вычислено, %:	14.12;	68.61;	17.27.
	Ni^{2+}	$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}^-$	H_2O
Найдено, %:	13.53;	62.70;	18.62.
Для $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$			
вычислено, %:	13.49;	65.81;	20.70.

Наличие кристаллизационной воды в солях также качественно подтверждено с помощью ИК-спектров, основные наблюдаемые частоты в которых представлены ниже:

ИК-спектр $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ν , см^{-1}): 3353 сл., 3106 сл., 3055 сл., 2662 сл., 1585 ос., 1551 ос., 1474 сл., 1392 ос., 1287 ос., 1230 с., 1190 ос., 1010 с., 944 ср., 886 ос., 811 ос., 731 сл., 697 ср., 627 ср., 606 с., 538 ос., 488 ос., 414 сл.

ИК-спектр $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ν , см^{-1}): 3392 сл., 3104 сл., 3065 сл., 2890 сл., 2668 сл., 1605 ос., 1540 ос., 1443 сл., 1406 с., 1295 с., 1250 сл., 1203 ос., 967 сл., 869 сл., 814 ср., 792 ос., 632 ср., 604 ср., 526 ос., 471 сл., 416 сл.

Определение растворимости синтезированных солей. Для синтезированных солей были определены величины их констант растворимости $K_S =$

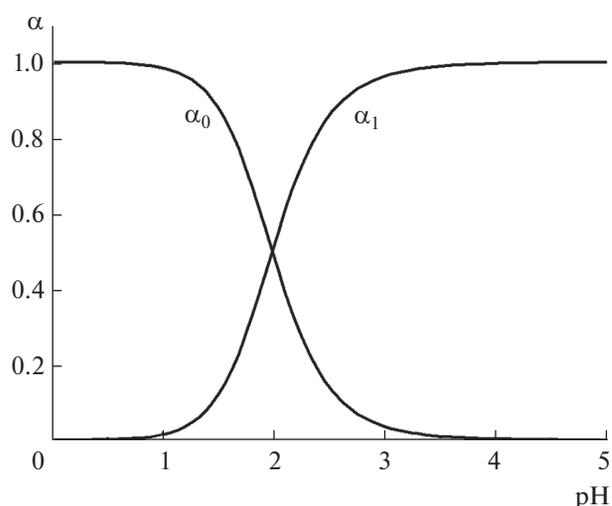
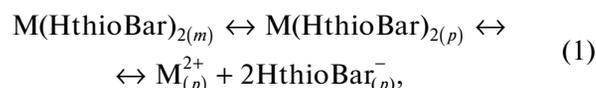


Рис. 3. Диаграмма выхода частиц Fe^{3+} (α_0) и FethioBar^+ (α_1) в зависимости от pH водного раствора ($C_L = 0.01$ М, $\lg \beta_1 = 11.05$, $\lg \beta_2 = 10.55$, $\lg \beta_3 = 12.85$; программа “Выход комплекса” [23]).

$= [\text{M}^{2+}][\text{HthioBar}^-]^2$ в интервалах pH 2.5–5.3 для $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 2.5–2.8 для $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при 20°C. Небольшое количество тиобарбитуратов кобальта(II) и никеля(II) помещали в 0.1 М растворы (H, Na)Cl. Суспензии периодически встряхивали в сосудах с притертыми пробками и несколько дней выдерживали до установления гетерогенного равновесия (постоянство значения pH). Насыщенные растворы отфильтровывали, измеряли в них величины pH и определяли трилометрическим титрованием концентрацию ионов M^{2+} . Равновесия, устанавливающиеся в насыщенных водных растворах солей без учета комплексообразования, и соответствующие им константы можно представить в виде:



$$K_S = [\text{M}^{2+}][\text{HthioBar}^-]^2;$$



$$\alpha_2 = [\text{H}_2\text{thioBar}]/([\text{HthioBar}^-][\text{H}^+]);$$



$$K_{h1} = ([\text{MOH}^+][\text{H}^+])/[\text{M}^{2+}].$$

Из равновесия (1) видно, что в насыщенном растворе $C_M = C_{\text{соли}}$ ($C_{\text{соли}}$ – растворимость соли, моль/л). Тогда уравнение материального баланса по иону металла примет вид:

Таблица 3. Результаты расчета констант растворимости синтезированных солей по данным их растворимости в растворах (H, Na)Cl ($\lg K_{h1}(\text{Co}^{2+}) = -9.76$, $\lg K_{h1}(\text{Ni}^{2+}) = -9.70$, $\lg \alpha_2 = 2.30$, $I = 0.1$, $t = 20^\circ\text{C}$)

№*	pH	$C_{\text{Co}} \times 10^3, \text{M}$	pK_S	pH	$C_{\text{Ni}} \times 10^3, \text{M}$	pK_S
	Co(C ₄ H ₃ N ₂ O ₂ S) ₂ · 4H ₂ O, $\overline{pK_S} = 8.27 \pm 0.31$			Ni(C ₄ H ₃ N ₂ O ₂ S) ₂ · 5H ₂ O, $\overline{pK_S} = 7.58 \pm 0.15$		
1	4.25	0.74	8.81	2.81	2.31	7.54
2	4.14	1.07	8.32	2.78	2.12	7.67
3	3.63	0.81	8.74	2.78	2.65	7.38
4	3.58	0.83	8.66	2.65	2.16	7.72
5	3.10	1.18	8.33	2.65	2.51	7.52
6	2.86	1.78	7.86	2.62	2.98	7.32
7	2.73	1.65	8.02	2.61	1.82	7.96
8	2.56	1.96	7.91	2.59	2.31	7.67
9	2.53	2.17	7.79	2.54	2.77	7.47

* Номер сосуда с насыщенным раствором соли.

$$C_M = C_{\text{соли}} = [\text{M}^{2+}] + [\text{MOH}^+] = [\text{M}^{2+}](1 + K_{h1}/[\text{H}^+]) = [\text{M}^{2+}]\omega \quad (4)$$

Величина $[\text{MOH}^+] = [\text{M}^{2+}]K_{h1}/[\text{H}^+]$ найдена из выражения (3) для K_{h1} ; $\omega = 1 + K_{h1}/[\text{H}^+]$ – функция гидролиза, K_{h1} – константа гидролиза ионов M^{2+} по первой ступени. Из уравнения (4) получаем, что $[\text{M}^{2+}] = C_{\text{соли}}/\omega$. Из уравнения (5) материального баланса по лиганду с учетом равновесия (1):

$$C_{\text{HthioBar}} = [\text{HthioBar}^-] + [\text{H}_2\text{thioBar}] = [\text{HthioBar}^-](1 + \alpha_2[\text{H}^+]) = [\text{HthioBar}^-]f = 2C_{\text{соли}}, \quad (5)$$

где $f = 1 + \alpha_2[\text{H}^+]$ – функция протонизации однозарядного тиобарбитурат-аниона (α_2 – константа протонизации ионов HthioBar^-), находим $[\text{HthioBar}^-] = 2C_{\text{соли}}/f$. Величина $[\text{H}_2\text{thioBar}] = [\text{HthioBar}^-][\text{H}^+]\alpha_2$ найдена из выражения (2) для α_2 . Подставив в выражение $K_S = [\text{M}^{2+}][\text{HthioBar}^-]^2$ соответствующие значения, получим:

$$K_S = (C_{\text{соли}}/\omega)(2C_{\text{соли}}/f)^2 = 4C_{\text{соли}}^3/(\omega f^2). \quad (6)$$

В табл. 3 приведены данные по определению растворимости тиобарбитуратов кобальта(II) и никеля(II) в 0.1 М растворах (H, Na)Cl, а также результаты расчета их констант растворимости без учета комплексообразования. Расчет констант растворимости солей с учетом возможного комплексообразования по программе “Растворимость” [23] приво-

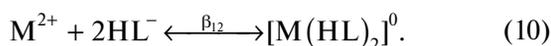
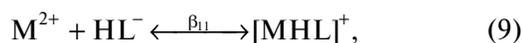
дит к следующим результатам: $pK_S = 12.82 \pm 0.22$ для $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $pK_S = 12.30 \pm 0.10$ для $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для катионов двухвалентных металлов M^{2+} с $\text{H}_2\text{thioBar}$ описаны комплексы состава $[\text{MthioBar}]^0$ и $[\text{M}(\text{thioBar})_2]^{2-}$, доминирующие в водных растворах при $\text{pH} > 6$ [15, 16]. Известно, что протонированные комплексные частицы характерны, как правило, для азотсодержащих лигандов [25]. Поэтому в кислой области следует ожидать образования различных протонированных тиобарбитуратов, поскольку электростатические характеристики ионов Co^{2+} и Ni^{2+} не позволяют им вытеснить второй протон из доминирующего в широком интервале pH однозарядного тиобарбитурат-аниона ($pK_{a2} = 10.55$).

Метод кривых насыщения (рис. 1) в системах $\text{M}^{2+} - \text{H}_2\text{thioBar}$ указывает на образование в них комплексов состава 1 : 2 при pH 2.7, что исключает координацию депротонированной формы лиганда при указанном значении pH. Полученные кривые титрования (рис. 4) щелочью растворов тиобарбитуровой кислоты и ее смесей с предварительно подкисленными ($C_{\text{HCl}} = 0.01 \text{ M}$) растворами хлоридов кобальта(II) или никеля(II) имеют различный ход, что свидетельствует о вытесне-

нии протона катионами указанных металлов и служит косвенным доказательством протекающих процессов комплексообразования в исследуемых системах. Экспериментальные значения эквивалентных объемов щелочи ($V_{\text{эксп}}$), составляющие 6.53 (Co^{2+}) и 6.41 мл (Ni^{2+}), удовлетворительно согласуются с теоретически ожидаемой величиной ($V_{\text{теор}} = 6.50$ мл), вычисленной с учетом нейтрализации одного высвобождающегося в результате взаимодействия протона. Согласно распределительной диаграмме (рис. 2), выход частиц кислоты в интервале pH 2.3–3.3 изменяется в диапазоне 46.6–92.0% для HthioBar^- и 53.4–8.0% для $\text{H}_2\text{thioBar}$. С учетом этого образование протонированных тиобарбитуратных комплексов кобальта(II) и никеля(II) можно представить в виде ионных равновесий:



Практически идентичное расположение кривых титрования систем M^{2+} – $\text{H}_2\text{thioBar}$, обусловленное близостью электростатических характеристик исследуемых ионов, позволяет предположить близкую устойчивость образующихся комплексов, что подтверждается рассчитанными по данным pH-метрии значениями их констант устойчивости ($\lg\beta_{11}$), равными 3.69 ± 0.04 и 3.68 ± 0.08 для $[\text{CoHthioBar}]^+$ и $[\text{NiHthioBar}]^+$ соответственно. В целом предложенная модель взаимодействия подтверждается экспериментально кривыми титрования, данными спектрофотометрических измерений и постоянством значений рассчитываемых констант устойчивости. При этом расчет с использованием программы “Бьеррум 2” [23] указывает на отсутствие одновременного доминирования в растворе комплексов $[\text{MHthioBar}]^+$ и $[\text{M}(\text{HthioBar})_2]^0$ в интервале pH 2.3–3.3, поскольку не выполняется условие $C_L > C_M$. В связи с этим наличие билигандных протонированных частиц при расчете величин β_{11} не учитывали.

Диаграмма выхода частиц кислоты (рис. 2) указывает на преобладание анионов HthioBar^- (94.1–98.3%) в интервале кислотности 3.5–4.0, в котором проводился синтез солей кобальта(II) и никеля(II). Поскольку первым в молекуле кислоты диссоциирует протон –ОН-группы ($\text{p}K_{a1} = 2.30$), следует ожидать прежде всего О-коорди-

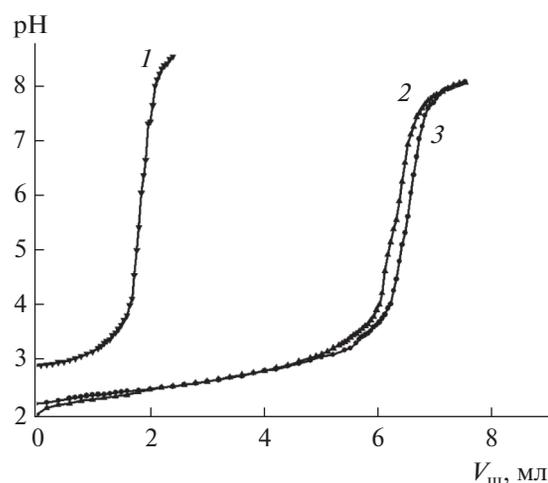


Рис. 4. Кривые титрования 10.00 мл раствора кислоты и ее смесей с растворами солей металлов щелочью ($C_{\text{NaOH}} = 1.07 \times 10^{-2}$ М): 1 – 1.96×10^{-3} М $\text{H}_2\text{thioBar}$; 2 – 1.96×10^{-3} М $\text{H}_2\text{thioBar}$ и 3.02×10^{-3} М NiCl_2 ($C_{\text{HCl}} = 0.01$ М); 3 – 1.96×10^{-3} М $\text{H}_2\text{thioBar}$ и 2.84×10^{-3} М CoCl_2 ($C_{\text{HCl}} = 0.01$ М).

нацию. Имидная группировка подвергается депротонированию в сильнощелочной среде ($\text{p}K_{a2} = 10.55$). В связи с этим можно исключить N-координацию ввиду того, что в HthioBar^- атом азота группы –NH– блокирован протоном. Неспособность исследуемых ионов при данных условиях вытеснить второй протон приводит к выпадению из насыщенных растворов тиобарбитуратов, содержащих протонированную форму лиганда. Согласно данным ИК-спектроскопии и [5, 21], в синтезированных $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ наблюдается O,S-координация. В спектрах исследуемых солей в области 3400 – 3300 cm^{-1} присутствуют полосы низкой интенсивности, относящиеся к $\nu(\text{O}–\text{H})$ связанных молекул воды. Наблюдающиеся смещения характеристических полос $\nu(>\text{C}=\text{O})$ по сравнению с таковыми в $\text{H}_2\text{thioBar}$, лежащими в диапазоне 1720 – 1640 cm^{-1} , в область более низких частот подтверждают участие атомов кислорода в координации лиганда. Исчезновение пика в интервале 1165 – 1145 cm^{-1} , отнесенного к $\nu(>\text{C}=\text{S})$, указывает на S-координацию [5], что также согласуется с наличием полос слабой интенсивности при 1551 cm^{-1} в случае соли кобальта(II) и при 1540 cm^{-1} для никеля(II), имеющих более низкие частоты валентных колебаний по сравнению с аналогичными в самой кислоте, которые наблюдаются при 1561 cm^{-1} . Указанные сигналы принадлежат циклической тиоамидной структуре –NH–(–C=S) и свидетельствуют о том, что координированный лиганд

находится в тионной форме. Незначительные отличия ($\sim 10 \text{ см}^{-1}$) в области колебаний $\nu(>\text{N}-\text{N})$ связаны с участием этих групп в образовании водородных связей. По данным СТА, отщепление двух молекул воды в солях наблюдается в высокотемпературной области ($t > 200^\circ\text{C}$), что может указывать на их внутрисферный характер (в случае тетрагидрата тиобарбитурата кобальта(II) и пентагидрата тиобарбитурата никеля(II) две и три молекулы воды соответственно теряются при более низких температурах). Совпадение основных частот ИК-спектров, а также близкие интервалы термической деструкции синтезированных нами солей с приведенными авторами [5, 21] позволяют утверждать об их аналогичном составе.

Авторы [20] указывают на отсутствие в области $3200\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ полосы, отвечающей колебаниям $\nu(>\text{N}-\text{N})$, в комплексных солях цинка и кадмия подобного строения, что может указывать на участие атома азота имидной группы в связывании с ионами M^{2+} либо на таутомерное превращение лиганда перед координацией в енол-тиольную форму. Последний вариант является наиболее вероятным, поскольку, по их мнению, переход кето-формы кислоты в енол-тиольную форму путем таутомеризации служит неперемным условием связывания лиганда. В работе также предложена O,S-координация. При этом на наличие связи M—S указывают слабые колебания в области $430\text{--}410 \text{ см}^{-1}$, принадлежащие $\nu(\text{M}-\text{S})$. В полученных нами солях также наблюдаются сигналы в указанном диапазоне: при 414 см^{-1} для соли кобальта(II) и при 416 см^{-1} для соли никеля(II). Очевидно, что связь между металлом и кислотным остатком в синтезированных тиобарбитуратах характеризуется значительной долей ковалентности ввиду поляризующего действия катионов *d*-металлов, с одной стороны, и высокой поляризуемости кислотного остатка — с другой, что подтверждается их низкими значениями K_s : 5.40×10^{-9} и 2.63×10^{-8} без учета комплексообразования; 1.51×10^{-13} и 5.01×10^{-13} с учетом комплексообразования для солей кобальта(II) и никеля(II) соответственно. Кроме того, указанные структуры дополнительно стабилизированы внутри- и межмолекулярными водородными связями типа $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, а также π - π -взаимодействиями между лигандами NthioBar^- [5, 21], что также обуславливает их низкую растворимость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2012. 1216 с.
2. *Досон Р., Элиот Д., Элиот У., Джонс К.М.* Справочник биохимика. Пер. с англ. Мир, 1991. 544 с.
3. *Oldham K.M., Bowen P.E.* // J. Am. Diet. Assoc. 1998. V. 98. № 9. P. 1001.
[https://doi.org/10.1016/S0002-8223\(98\)00230-2](https://doi.org/10.1016/S0002-8223(98)00230-2)
4. *German A., Galli A., Maison C. et al.* // Clin. Chim. Acta. 1968. V. 22. № 4. P. 551.
[https://doi.org/10.1016/0009-8981\(68\)90103-4](https://doi.org/10.1016/0009-8981(68)90103-4)
5. *Головнев Н.Н., Молокеев М.С.* 2-Тиобарбитуровая кислота и ее комплексы с металлами: синтез, структура и свойства. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2014. 252 с.
6. *Golovnev N.N., Molokeev M.S.* // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 9. P. 648. [*Головнев Н.Н., Молокеев М.С.* // Журн. коорд. химии. 2014. Т. 40. № 9. С. 564.]
<https://doi.org/10.7868/S0132344X14090035>
7. *Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N. et al.* // J. Coord. Chem. 2015. V. 68. № 11. P. 1865.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1031119>
8. *Golovnev N.N., Molokeev M.S., Sterkhova I.V. et al.* // Russ. J. Struct. Chem. 2017. V. 58. № 3. P. 539. [*Головнев Н.Н., Молокеев М.С., Стерхова И.В. и др.* // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58. № 3. С. 567.]
<https://doi.org/10.15372/JSC20170315>
9. *Balas V.I., Verginadis I.I., Geromichalos G.D. et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2011. V. 46. P. 2835.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2011.04.005>
10. *El-Gahami M.A., Ibrahim S.A., Salman H.M.A.* // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 1991. V. 21. № 10. P. 1497.
<https://doi.org/10.1080/15533179108020625>
11. *Korotchenko N.M., Skorik N.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. № 12. P. 2099. [*Коротченко Н.М., Скорик Н.А.* // Журн. неорганической химии. 2000. Т. 45. № 12. С. 2099.]
12. *Korotchenko N.M., Skorik N.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. V. 47. № 5. P. 790. [*Коротченко Н.М., Скорик Н.А.* // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 5. С. 790.]
13. *Korotchenko N.M., Skorik N.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 1. P. 133. [*Коротченко Н.М., Скорик Н.А.* // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 1. С. 141.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023612010135>
14. *Lakeev A.P., Korotchenko N.M., Sayfulin E.R.* // J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2019. V. 12. № 1. P. 6. [*Лакеев А.П., Коротченко Н.М., Сайфулин Э.Р.* // Журн. Сиб. Фед. ун-та. Химия. 2019. Т. 12. № 1. С. 6.]
<https://doi.org/10.17516/1998-2836-0104>
15. *Singh B.R., Jain R.K., Jain M.K. et al.* // Thermochim. Acta. 1984. V. 78. № 1–3. P. 175.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(84\)87144-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(84)87144-0)
16. *Ahmadi F., Sarrafi A.H.M., Ghashghaee M.M.* // Eur. J. Chem. 2009. V. 6. № 1. P. 47.
<https://doi.org/10.1155/2009/965619>

17. *Murphy R.J., Svehla G.* // *Anal. Chim. Acta.* 1978. V. 99. № 1. P. 115.
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)84503-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)84503-7)
18. *Siddiqi K.S., Khan P., Khan S. et al.* // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 1982. V. 12. № 6. P. 681.
<https://doi.org/10.1080/00945718208082685>
19. *Masoud M.S., Heiba A.M., Ashmawy F.M.* // *Transition Met. Chem.* 1983. V. 8. P. 124.
<https://doi.org/10.1007/BF01036097>
20. *Zaki Z.M., Mohamed G.G.* // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2000. V. 56. P. 1245.
[https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(99\)00225-5](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(99)00225-5)
21. *Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N. et al.* // *Polyhedron.* 2014. V. 70. P. 71.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.12.021>
22. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
23. *Скорик Н.А., Чернов Е.Б.* Расчеты с использованием персональных компьютеров в курсе химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 2009. 90 с.
24. *Кумок В.Н., Скорик Н.А.* Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1983. 140 с.
25. *Smith R.M., Martell A.E.* *Critical Stability Constants.* V. 2. N.Y.-L.: Plenum Press, 1976.