

**ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ
ТИБАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ**

А.П. Лакеев, Э.Р. Сайфулин

Научный руководитель: доцент, к.х.н Н.М. Коротченко

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина,
36, 634050

E-mail: lakeevs@mail.ru

**EXAMINATION OF ACID-BASE PROPERTIES AND STRUCTURAL PARAMETERS OF
THIOBARBITURIC ACID**

A.P. Lakeev, E.R. Saifulin

Scientific Supervisor: Asst. Prof., PhD N.M. Korotchenko

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin ave., 36, 634050

E-mail: lakeevs@mail.ru

Abstract. *The stepwise proton-ligand stability constant of thiobarbituric acid anion was determined in an aqueous solution via pH-potentiometry at ionic strength $I = 0,1$ and temperature $T = 20^\circ\text{C}$. Based on the absorption spectra analysis of thiobarbituric acid (H_2L , $\text{H}_2\text{thioBar}$) solutions in the UV-region at different pH values, it was shown that $\text{H}_2\text{thioBar}$ could exist in di-, mono-, and deprotonated forms. This latter fact is reflected in the particle yield H_2L diagrams as a function of the aqueous solution pH. Besides, some geometric and physico-chemical characteristics of $\text{H}_2\text{thioBar}$ were described by means of quantum chemical calculations.*

Введение. Тиобарбитуровая кислота ($\text{H}_2\text{thioBar}$) является ключевым соединением, применяемым при синтезе целого ряда ее производных, имеющих важное фармакологическое значение, например, тиопентала натрия, тиобутабарбитала, тиобарбитала, тиалбарбитала и метитурала. Комплексные соединения, содержащие тиобарбитуровую кислоту в качестве лиганда, обладают специфическими биологическими свойствами. Установлено, что ее комплекс с оловом(IV) проявляет противораковую активность. На практике она находит широкое применение в экспериментальной и клинической фармакологии при колориметрическом определении малонового диальдегида, являющегося продуктом перекисного окисления липидов. Кроме того, $\text{H}_2\text{thioBar}$ предложена в качестве реагента для аналитического определения ряда ионов, таких как Pd^{2+} , Bi^{3+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} и др. за счет образования ярко-окрашенных соединений.

Для тиобарбитуровой кислоты наблюдается существование большого числа таутомерных структур, обусловленное тем, что в ее молекуле имеются три подвижных атома водорода (один – метиленовой группы $>\text{CH}_2$ и два – имидных групп $>\text{NH}$) и три потенциально способные к енолизации группы (две карбонильные $>\text{C}=\text{O}$ и одна тионная $>\text{C}=\text{S}$). Однако в водных растворах экспериментально установлено существование лишь двух таутомеров с преобладанием первого (рис. 1) [1].

Наличие в структуре молекулы тиобарбитуровой кислоты электронодонорных атомов азота, кислорода и серы, входящих в состав различных по природе функциональных групп: имидной $>\text{NH}$, гидроксильной $-\text{OH}$ и тионной $>\text{C}=\text{S}$, определяет ее способность проявлять кислотные свойства и

выступать в роли лиганда в процессах комплексообразования. Именно за счет атомов водорода двух первых групп (формы I и II; положения 1, 6) и проявляются кислотные свойства $H_2thioBar$ (рис. 1).

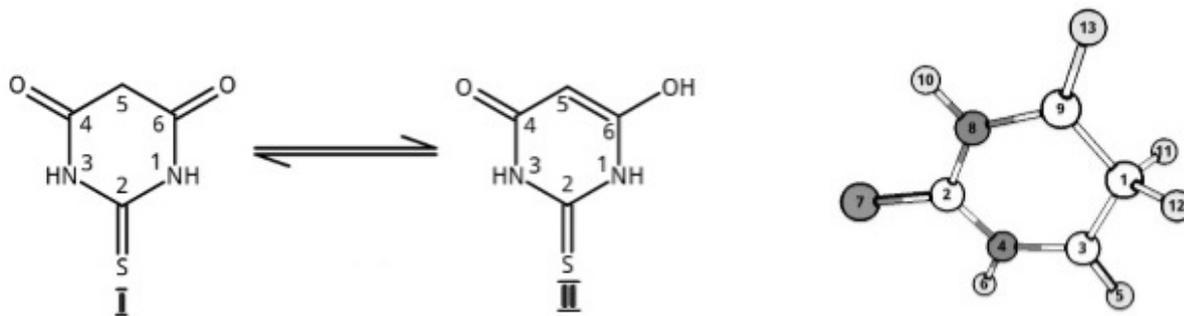


Рис. 1. Таутомерное равновесие форм $H_2thioBar$ в растворах

Рис. 2. Модель молекулы $H_2thioBar$

Цель настоящей работы – изучение кислотно-основных равновесий, устанавливающихся в водных растворах тиобарбитуровой кислоты, с оценкой ее возможности выступать в качестве лиганда в процессах комплексообразования с ионами металлов.

Экспериментальная часть. В качестве реактива использовали тиобарбитуровую кислоту марки «ч.д.а.», электронные спектры поглощения (ЭСП) $5,3 \times 10^{-6}$ М водных растворов которой снимали в УФ-области с применением спектрофотометра ПЭ-5400УФ компании «Экрос».

Ступенчатую константу протонизации ее депротонированного аниона определяли методом рН-потенциометрии с использованием рН-метра-673 в концентрационной шкале, для чего стеклянный электрод предварительно калибровали по 0,1 М растворам (Н, Na)Cl с различной концентрацией HCl. Раствор, содержащий кислоту, титровали раствором бескарбонатной щелочи при перемешивании смеси очищенным азотом при постоянной ионной силе $I = 0,1$, создаваемой NaCl, и температуре $T = 20^\circ\text{C}$. Расчеты проводили по составленным Н.А. Скорик и Е.Б. Черновым программам [2].

Квантово-химические расчеты проводили с помощью программного пакета GAUSSIAN'09 методом B3LYP/6-31G(d,p).

Результаты. С применением квантово-химических методов вычислены некоторые геометрические характеристики и эффективные заряды на атомах в молекуле $H_2thioBar$ (табл. 1), предварительно оптимизированная структура которой представлена на рис. 2.

Определенная нами ступенчатая константа протонизации аниона $thioBar^{2-}$ хорошо совпадает с данными работы [3] ($\lg \alpha_2 = 2,19 \pm 0,12$), откуда также были взяты значения общих констант протонизации по первой и второй ступеням для $T = 18^\circ\text{C}$ и $I = 0,1$ с учетом найденной величины α_2 ($\lg B_1 = 10,55$, $\lg B_2 = 12,74$). Разность температур при этом не учитывалась.

Анализ диаграммы выхода частиц кислоты и ЭСП позволяет сделать вывод о том, что $H_2thioBar$ присутствует в водном растворе при $\text{pH} < 1$ с характерной полосой при 282 нм, $HthioBar^-$ доминирует в области $4 < \text{pH} < 8$ с характерной полосой при 265 нм, а $thioBar^{2-}$ существует при $\text{pH} > 12$ с характерной полосой при 235 нм. При этом не исключается протонирование молекулы кислоты в сильноокислых средах с образованием иона $H_3thioBar^+$ [1].

Заключение. На основании полученных результатов можно утверждать, что $H_2thioBar$ является кислотой средней силы по первой ступени ($\text{pK}_{a1} = 2,19$), которая может существовать в водном растворе, как минимум, в трех формах: ди-, моно- и депротонированной.

Таблица 1

Результаты расчета геометрических характеристик и зарядов на атомах по Малликену

Связь	Межатомное расстояние d, А	Угол	Величина угла ω , град	Атом	Заряд
C(1)–C(3)	1.51	C(3)–C(1)–C(9)	117.2	C(1)	-0.375
C(1)–C(9)	1.51	C(3)–C(1)–H(11)	108.3	C(2)	0.375
C(1)–H(11)	1.09	C(3)–C(1)–H(12)	108.3	C(3)	0.631
C(1)–H(12)	1.09	C(1)–C(3)–N(4)	116.1	N(4)	-0.535
C(2)–N(4)	1.37	C(1)–C(3)–O(5)	123.4	O(5)	-0.496
C(2)=S(7)	1.67	C(9)–C(1)–H(11)	108.3	H(6)	0.324
C(2)–N(8)	1.37	C(9)–C(1)–H(12)	108.3	S(7)	-0.276
C(3)–N(4)	1.39	C(1)–C(9)–N(8)	116.1	N(8)	-0.535
C(3)=O(5)	1.22	C(1)–C(9)–O(13)	123.4	C(9)	0.631
N(4)–H(6)	1.01	H(11)–C(1)–H(12)	106.0	H(10)	0.324
N(8)–C(9)	1.39	N(4)–C(2)–S(7)	122.2	H(11)	0.214
N(8)–H(10)	1.01	N(4)–C(2)–N(8)	115.7	H(12)	0.214
C(9)=O(13)	1.22	C(2)–N(4)–C(3)	127.5	O(13)	-0.496
		C(2)–N(4)–H(6)	116.4		
		S(7)–C(2)–N(8)	122.2		
		C(2)–N(8)–C(9)	127.5		
		C(2)–N(8)–H(10)	116.4		
		N(4)–C(3)–O(5)	120.5		
		C(3)–N(4)–H(6)	116.1		
		C(9)–N(8)–H(10)	116.1		
		N(8)–C(9)–O(13)	120.5		

Полученные значения межатомных расстояний и валентных углов, а также рассчитанные эффективные заряды на атомах по Малликену позволяют судить о структуре наиболее устойчивой в растворе таутомерной формы – I (рис. 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головнев Н.Н., Молокеев М.С. 2-тиобарбитуровая кислота и ее комплексы с металлами: синтез, структура и свойства / Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2014.
2. Скорик Н.А., Чернов Е.Б. Расчеты с использованием персональных компьютеров в курсе химии комплексных соединений: учебно-методическое пособие. – Томск: ТГУ, 2009. – 92 с.
3. Singh B.R., Jain R.K., Jain M.K., Ghosh R. Thermodynamics of the interaction of some transition metal ions with some N-substituted thiobarbituric acid // *Thermochimica Acta*. 1984. V. 78. № 1–3. P. 175–180.