

СИНТЕЗ 2-ТИБАРБИТУРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Кеврина Е.О.

научный руководитель д-р хим. наук, профессор Головнев Н. Н.
Сибирский Федеральный Университет, ИЦМиМ

2-тиобарбитуровая кислота (4,6 – дигидрокси-2-меркаптопиримидин, $C_4H_4N_2O_2S$, H_2TBA) и несколько ее производных давно используются благодаря их фармацевтическим свойствам [1]. Комплекс H_2TBA 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.

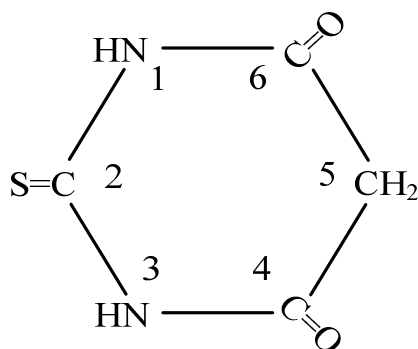


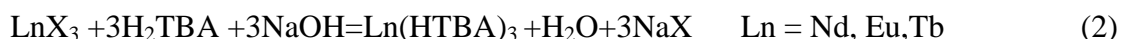
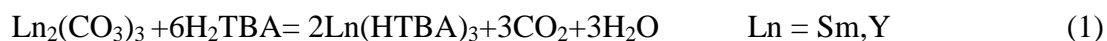
Рисунок 1 –Графическая формула H_2TBA .

В кристаллическом состоянии и в водном растворе 2-тиобарбитуровая кислота может существовать как в тиондикарбонильной (кетонной) так и в тионмонокарбонильной (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 H_2TBA определяет научный интерес к исследованию ее взаимодействия с металлами.

В последние 10-15 лет наблюдается большой интерес к металл-органическим гибридным материалам на основе лантаноидов. Их преимуществом является высокая монохроматичность люминесцентного излучения [5]. Люминесценция биопроб с использованием комплексов лантаноидов в качестве меток один из самых высокочувствительных методов биотестирования широко применяемых в клинической диагностике и биотехнологии. Комплексы также могут найти применение в высокотехнологичных устройствах: органических светодиодах, дисплеях, оптических усилителях, лазерах, люминесцентных панелях[6].

Данные по синтезу комплексов лантаноидов с 2-тиобарбитуровой кислотой в литературе отсутствуют. Цель настоящей работы – синтез, определение состава и структуры 2-тиобарбитуратных комплексов $Nd(III)$, $Sm(III)$, $Eu(III)$, $Tb(III)$ и $Y(III)$.

Синтез соединений проводили в водной среде с использованием стехиометрических количеств реагентов согласно реакциям:



Индивидуальность синтезированных веществ подтверждена методом рентгенофазового анализа. Основные кристаллографические параметры соединений приведены в табл. 1. Определены параметры элементарных ячеек полученных веществ (табл. 1).

Таблица 1. Кристаллографические параметры комплексов ТВАН₂

Соединение	Пр. гр.	a, Å	b, Å	c, Å	α, град.	β, град.	γ, град.	V, Å ³
Nd(HTBA) ₃ ·5H ₂ O	P-1	7.83	9.208	18.525	82.658	88.266	112.025	1223.5
Sm(HTBA) ₃ ·5H ₂ O	P-1	7.773	9.121	18.438	97.003	91.853	112.208	1196.9
Eu(HTBA) ₃ ·5H ₂ O	P-1	7.799	9.174	18.478	82.792	88.258	112.211	1209.8
Tb(HTBA) ₃ ·5H ₂ O	P-1	7.781	9.152	18.458	97.140	91.759	112.154	1204.0
Y(HTBA) ₃ ·5H ₂ O	P-1	7.810	9.186	18.480	97.3	91.7	112.1	1214

Как следует из табл 1 пять полученных соединений оказались изоструктурными. Методом термографического анализа установлено, что в потоке аргона при 200°C потеря массы веществами соответствует их составу Ln(ТВАН)₃·5H₂O. Для установления реальной структуры необходимо планировать рентгеноструктурное исследование.

При длительном испарении фильтрата выращен монокристалл комплекса Eu(III) состава Eu(ТВАН)₃·3H₂O и методом РСА установлена его структура (рис.1). Основные кристаллографические параметры соединения: a = 14.1033(4), b = 10.0988(4), c = 15.4061(5) Å, β = 110.003(1)°, V = 2061.9(1), пр. гр. P2/n, Z = 2.

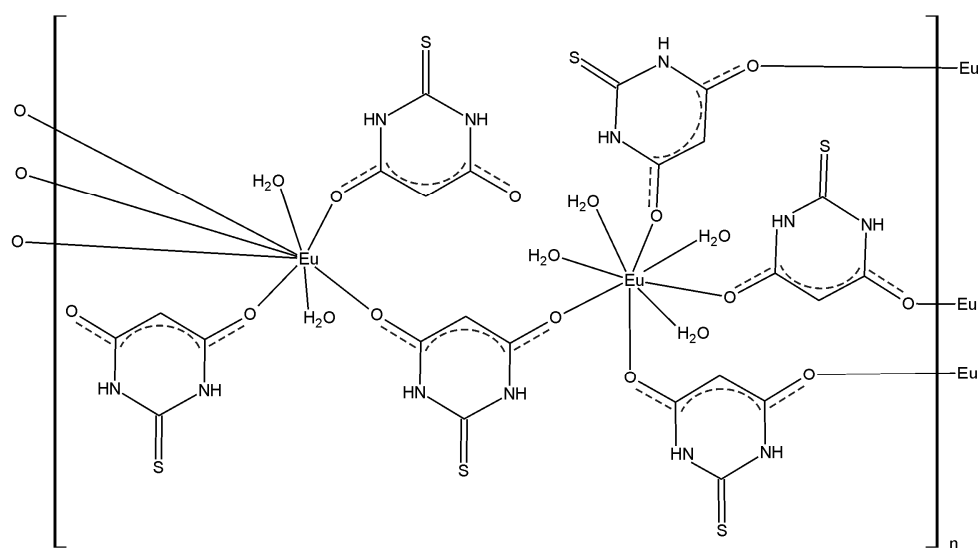


Рис. 1. Строение комплекса [Eu₂(HTBA)₄(HTBA)₂(H₂O)₆]_n.

Все три независимых иона НТВА⁻ координируются к Eu³⁺ через атомы кислорода. К одному из независимых ионов Eu³⁺ координированы шесть ионов НТВА⁻ (два терминальных и четыре мостиковых) и две терминальные молекулы воды, второй Eu³⁺ связан с четырьмя мостиковыми НТВА⁻ и четырьмя молекулами воды. Все длины связей Eu–O [2.330(2)–2.495(2) Å] типичны для комплексов Eu(III) [7]. В структуре представлены три независимых иона НТВА⁻, один терминальный (С) и два мостиковых (А и В). Их соответствующие геометрические параметры практически совпадают, например длины связей С–О [1.253(3)–1.267(3) Å], С4–С5 и С5–С6 [1.383(4)–1.393(4) Å] и С–S [1.676(3)–1.678(3) Å]. Значения длин связей свидетельствуют о делокализации электронной плотности в атомных группировках O=C–CH–C=O (рис. 1). Оба полиэдра Eu1O₈ и Eu2O₈ являются квадратными антипризмами. Они связаны друг с другом мостиковыми НТВА⁻ с формированием бесконечного слоя в плоскости перпендикулярной направлению а+с (рис. 2). В слое можно выделить 24-членный цикл γ(24), в котором содержатся оба атома Eu1 и Eu2. Строение комплекса соответствует формуле [Eu₂(НТВА–О,О')₄(НТВА–О)₂(H₂O)₆]_n и названию катена-[тетракис(μ₂-тиобарбитурано–О,О')-бис(тиобарбитурано–О)-гексааква-диевропий(III)] (рис. 1 и 2). Анализ структуры показал наличие двенадцати водородных связей типа N–H...O, N–H...S, O–H...O и O–H...S, в них участвуют все ионы НТВА⁻ и все молекулы воды. Водородные связи образуют трехмерный каркас, в котором можно выделить слой параллельный плоскости ab и супрамолекулярные мотивы R₂²(8), S(6), R₂²(28) и R₄⁴(26) (рис. 3). При помощи программы PLATON [8] определены параметры π-π взаимодействия между ионами НТВА⁻ типа «голова-хвост».

Таким образом, синтезированы шесть новых соединений их индивидуальность, и состав подтверждены методами рентгенографии и термографии, структура одного из них решена методом PCA.

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. // 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. Chierotti M.R., Ferrero L., Garino N., et al. 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.
7. Cambridge Structural Database. Version 5.34. Cambridge (UK): Univ. of Cambridge, 2012.
8. PLATON – A Multipurpose Crystallographic Tool. Utrecht University, Utrecht, The Netherlands (2008).