Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1 (2019 12) 6-17
~ ~ ~

УДК 546.04:546.081:547.022.1:547-31/-39

Examination of Structural Parameters and Acid-Base Properties of Thiobarbituric Acid

Alexander P. Lakeev*,
Natalia M. Korotchenko and Edward R. Sayfulin
National Research Tomsk State University
36 Lenin, Tomsk, 634050, Russia

Received 12.10.2018, received in revised form 17.12.2018, accepted 29.01.2019

The stepwise proton-ligand stability constant of thiobarbituric acid (TBA) singly charged anion was determined in an aqueous solution via pH-metry and UV-spectrophotometry at ionic strength I = 0.1 (NaCl) and temperature T = 20 °C (25 °C). The values (lg æ$_2$) obtained by these methods show satisfactory convergence, namely, 2.30 ± 0.01 (20 °C), 2.16 ± 0.01 (25 °C) and 2.37 ± 0.06 (20 °C), respectively. Additionally, the UV-spectrophotometry results have shown that TBA could exist in the two conjugate forms within pH of 1.1–9.2. Quantum chemical calculations have confirmed that the keto-form is more thermodynamically stable than the enol one. The obtained values for geometric parameters and for the effective charges on Mulliken atoms make it possible to describe the structure of this tautomer and to argue that the acid mainly functions as an N- and/or O-donor ligand during the complexation with metal ions. IR-spectroscopy data have confirmed that the investigated solid thiobarbituric acid has represented mainly by ketone tautomer.

Keywords: thiobarbituric acid, acid-base equilibria, ligand, pH-metry, UV-spectrophotometry, IR-spectroscopy, quantum chemical calculations.

Citation: Lakeev A.P., Korotchenko N.M., Sayfulin E.R. Examination of structural parameters and acid-base properties of thiobarbituric acid, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2019, 12(1), 6-17. DOI: 10.17516/1998-2836-0104.

© Siberian Federal University. All rights reserved
* Corresponding author E-mail address: lakeevs@mail.ru

Изучение структурных параметров и кислотно-основных свойств тиобарбитуровой кислоты

А.П. Лакеев, Н.М. Коротченко, Э.Р. Сайфулин
Национальный исследовательский
Томский государственный университет
Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 36

Методами pH-метрического титрования и УФ-спектрофотометрии при ионной силе I = 0,1 (NaCl) и температуре T = 20 °C (25 °C) получены совпадающие значения ступенчатой константы протонизации (lg æ$_2$) однозарядного тиобарбитурат-аниона: 2,30 ± 0,01 при 20 °C и 2,16 ± 0,01 при 25 °C (pH-метрия), 2,37 ± 0,06 при 20 °C (спектрофотометрия). По результатам УФ-спектрофотометрии установлено существование в области pH 1,1–9,2 двух сопряженных форм тиобарбитуровой кислоты. Квантово-химическими расчетами подтверждено, что в водном растворе ее кето-форма является более термодинамически устойчивой, чем енольная. Полученные значения геометрических параметров и эффективных зарядов на атомах по Малликену для кето-изомера позволяют судить о его структуре и предполагать, что кислота при комплексообразовании с ионами металлов выступает преимущественно в роли N- и/или O-донорного лиганда. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что использованная в работе кристаллическая тиобарбитуровая кислота представлена главным образом кетонным таутомером.

Ключевые слова: тиобарбитуровая кислота, кислотно-основные равновесия, лиганд, pH-метрия, УФ-спектрофотометрия, ИК-спектроскопия, квантово-химические расчеты.

Введение

Тиобарбитуровая кислота (2-тиобарбитуровая кислота, 4,6-диокси-2-меркаптопиримидин, малонилтиомочевина, $C_4H_4N_2O_2S$, H_2thioBar) выступает ключевым соединением, применяемым при синтезе целого ряда ее производных, имеющих важное фармакологическое значение, например, тиопентала натрия [1], тиобутабарбитала, тиобарбитала, тиалбарбитала и метитурала. На практике она находит широкое применение в экспериментальной и клинической фармакологии при колориметрическом определении малонового диальдегида [2, 3], являющегося продуктом перекисного окисления липидов. Кроме того, данная реакция лежит в основе определения уровня окисления жирных кислот и масел при хранении различных пищевых продуктов [4]. При этом мерой количественной оценки служит так называемое тиобарбитуратное число, рассчитываемое при помощи методов высокоэффективной жидкостной хроматографии и спектрофотометрии в видимой области.

Помимо этого комплексные соединения, содержащие тиобарбитуровую кислоту в качестве лиганда, обладают специфическими биологическими свойствами. Установлено, что

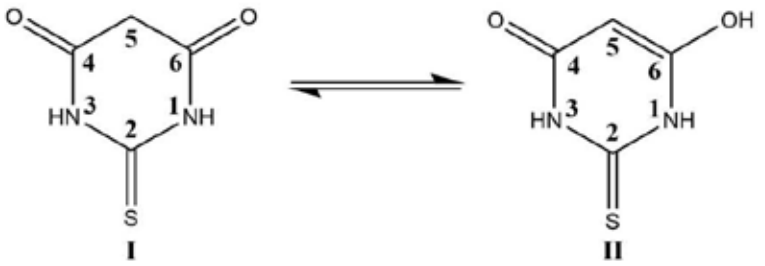

Рис. 1. Таутомерное равновесие форм малонилтиомочевины в растворе

Fig. 1. Tautomeric equilibrium in malonylthiourea solutions

ее комплекс с оловом(IV) проявляет антибактериальную и противораковую активность [5]. Поскольку данные соединения ярко окрашенные, кислота также предложена в качестве реагента для аналитического определения ряда ионов [6-9], таких как Pd^{2+}, Bi^{3+}, Ru^{3+}, Rh^{3+} и др.

Для малонилтиомочевины возможно существование большого числа таутомерных структур, являющихся результатом кето-енольной или лактим-лактамной таутомерии [10]. Такое разнообразие изомерных форм обусловлено тем, что в ее молекуле имеются три подвижных атома водорода (один метиленовой группы $>CH_2$ и два имидных групп >NH) и три потенциально способные к енолизации группы (две карбонильные >C=O и одна тионная >C=S). Однако в водных растворах при стандартных условиях экспериментально установлено, что тиобарбитуровая кислота представлена равновесной смесью преимущественно двух таутомеров – тиондиии тионмонокарбонильного (рис. 1) [10].

Наличие в молекуле кислоты электронодонорных атомов азота, кислорода и серы, входящих в состав различных по природе функциональных групп: имидной >NH, кетонной >C=O (гидроксильной –OH с учетом возможной енолизации) и тионной >C=S, определяет ее способность выступать в роли лиганда в процессах комплексообразования. Кислотные же свойства обусловлены атомами водорода первых двух групп (рис. 1, формы I и II, положения 1 и 6).

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

Объекты и методы исследования

В качестве исходного реагента использовали 2-тиобарбитуровую кислоту марки «ч.д.а.» отечественного производства. Рабочие растворы кислоты с заданной концентрацией готовили разбавлением исходных, полученных путем растворения ее точной навески в заданном объеме дистиллированной воды. Взвешивание проводили на аналитических весах марки «OHAUS».

Во всех исходных и рабочих растворах поддерживали постоянную ионную силу I = 0,1, создаваемую хлоридом натрия марки «х.ч.», и температуру T = 20 °C (25 °C).

Концентрацию кислоты уточняли методом pH-метрического титрования раствором предварительно стандартизированной бескарбонатной щелочи при непрерывном перемешивании смеси очищенным азотом.

Измерение pH проводили с использованием pH-метра-673 в концентрационной шкале, для чего стеклянный электрод предварительно калибровали по 0,1 М растворам (H, Na)Cl с различной концентрацией HCl.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) водных растворов 2-тиобарбитуровой кислоты снимали в УФ-области с использованием спектрофотометра ПЭ-5400УФ компании «Экрос» при длине кюветы, равной 1 см.

ИК-спектр кислоты в таблетках из KBr снимали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 6700» в интервале частот 4000–400 см$^{-1}$ в режиме пропускания.

Расчеты и статистическую обработку полученных результатов проводили по составленным Н.А. Скорик и Е.Б. Черновым программам [11].

Квантово-химические вычисления производили с помощью программного пакета GAUSSIAN'09 методом B3LYP/6-31G(d,p) [12].

Результаты и их обсуждение

Тиобарбитуровая кислота является двухосновной кислотой средней силы по первой ступени диссоциации. Об этом свидетельствуют величины pK_{a1}, изменяющиеся в пределах от 1,9 до 2,3 согласно известным литературным данным [10, 13, 14]. Существенный разброс значений, по-видимому, обусловлен различными условиями проведения эксперимента (температура, ионная сила), использованием реактивов разных марок чистоты, а также методами определения констант (спектрофотометрия, pH-метрия) и применением тех или иных способов аппроксимации и обработки полученной информации.

Нами по данным pH-метрии с использованием стеклянного электрода при постоянной ионной силе и различной температуре рассчитаны константы протонизации кислого тиобарбитурат-аниона æ$_2$, характеризующие равновесие:

$$\mathrm{HthioBar^- + H^+ \rightleftarrows H_2thioBar}, \qquad (1)$$

$$æ_2 = \frac{[\mathrm{H_2\ thioBar}]}{[\mathrm{H\ thioBar^-}][\mathrm{H^+}]}.$$

Их значения при 20 °C и 25 °C составляют соответственно 2,00 × 10^2 и 1,45 × 10^2.

Результаты расчетов и исходные данные представлены в табл. 1 и 2. Отметим, что lg æ$_2$ = pK_{a1}. Подробная методика эксперимента и расчета описана в [15].

Полученная кривая титрования (рис. 2) имеет лишь одну отчетливую точку эквивалентности с хорошо выраженной областью перегиба, что говорит о большом значении pK_{a2}. Действительно, согласно авторам работы [13], величина pK_{a2} составляет 10,55 (T = 18 °C, I = 0,1). Из чего следует, что по второй ступени диссоциации кислота является очень слабой и при ее титровании практически не наблюдается второй скачок на кривой.

Представленная в указанной работе температурная зависимость значений pK_{a1} соответствует установленной нами. Это позволяет сделать вывод о том, что с ростом температуры степень диссоциации тиобарбитуровой кислоты возрастает, а сам процесс является эндотермическим.

Ступенчатая константа протонизации однозарядного тиобарбитурат-аниона была также определена нами спектрофотометрически: lg æ$_2$ = 2,37 ± 0,06 (T = 20 °C, I = 0,1). Для этого были

Таблица 1. Данные pH-метрического титрования 5,00 мл 9,3 × 10^{-3} М раствора тиобарбитуровой кислоты щелочью (C_{NaOH} = 1,67 × 10^{-2} М); I = 0,1, T = 20 °C

Table 1. pH-metric titration data of 5.00 ml 9.3 × 10^{-3} M thiobarbituric acid solution with alkali (C_{NaOH} = 1.67 × 10^{-2} M); I = 0.1, T = 20 °C

$V_{щел}$, мл	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,10	1,20	1,30	1,40	1,60	1,80
pH	2,31	2,43	2,48	2,55	2,61	2,65	2,69	2,72	2,76	2,85	2,96
lg $æ_2$	2,26	2,30	2,28	2,30	2,29	2,31	2,32	2,30	2,30	2,31	2,33

lg $æ_2$ = 2,30 ± 0,01

Таблица 2. Данные pH-метрического титрования 5,00 мл 9,3 × 10^{-3} М раствора тиобарбитуровой кислоты щелочью (C_{NaOH} = 1,63 × 10^{-2} М); I = 0,1, T = 25 °C

Table 2. pH-metric titration data of 5.00 ml 9.3 × 10^{-3} M thiobarbituric acid solution with alkali (C_{NaOH} = 1.63 × 10^{-2} M); I = 0.1, T = 25 °C

$V_{щел}$, мл	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20	1,40	1,60	1,80	1,90	2,00
pH	2,33	2,37	2,43	2,49	2,55	2,61	2,69	2,76	2,86	2,91	2,97
lg $æ_2$	2,17	2,13	2,15	2,16	2,15	2,14	2,16	2,14	2,16	2,16	2,17

lg $æ_2$ = 2,16 ± 0,01

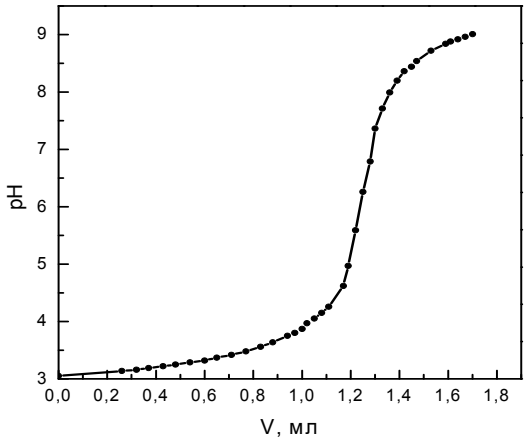

Рис. 2. Кривая титрования 10,00 мл 1,07 × 10^{-3} М раствора тиобарбитуровой кислоты раствором щелочи (C_{NaOH} = 1,67 × 10^{-2} М)

Fig. 2. Titration curve of 10.00 ml 1.07 × 10^{-3} M thiobarbituric acid solution with alkali (C_{NaOH} = 1.67 × 10^{-2} M)

сняты ЭСП 3,0 × 10^{-5} М растворов кислоты в ближней УФ-области при pH 1,05–9,20. Расчет проводили алгебраически методом изобестических точек [16] при длине волны λ = 205 нм, отвечающей наибольшему изменению оптической плотности при варьировании кислотности растворов, по следующей формуле:

$$æ_2 = \frac{(A_{HL} - A_{см})}{(A_{см} - A_{H2L})[H^+]}, \quad (2)$$

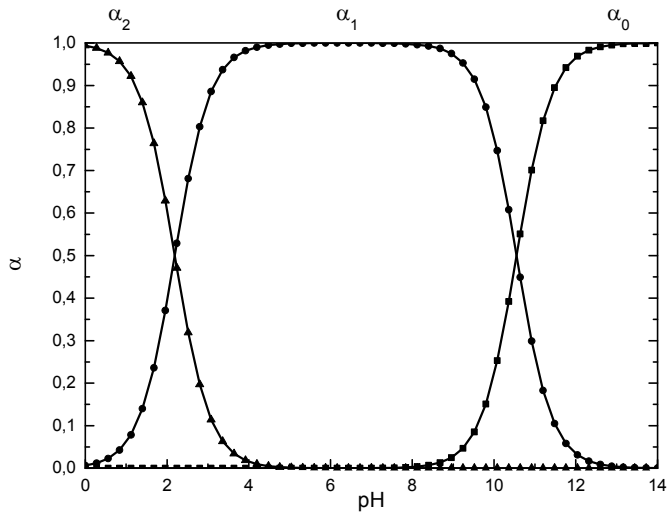

Рис. 3. Зависимость мольных долей различных форм тиобарбитуровой кислоты от pH:

$\alpha_0 = \frac{[\text{thioBar}^{2-}]}{C_L} = \frac{1}{f}$; $\alpha_1 = \frac{[\text{H thioBar}^{-}]}{C_L} = \frac{B_1 h}{f}$; $\alpha_2 = \frac{[\text{H}_2\ \text{thioBar}]}{C_L} = \frac{B_2 h^2}{f}$

Fig. 3. The mole fractions of various thiobarbituric acid forms as a function of the aqueous solution pH:

$\alpha_0 = \frac{[\text{thioBar}^{2-}]}{C_L} = \frac{1}{f}$; $\alpha_1 = \frac{[\text{H thioBar}^{-}]}{C_L} = \frac{B_1 h}{f}$; $\alpha_2 = \frac{[\text{H}_2\ \text{thioBar}]}{C_L} = \frac{B_2 h^2}{f}$

где A_{HL} – оптическая плотность раствора, содержащего только форму HthioBar$^-$; A_{H2L}– оптическая плотность раствора, содержащего только форму H_2thioBar; $A_{\text{см}}$ – оптическая плотность раствора, содержащего смесь двух форм – HthioBar$^-$и H_2thioBar; [H^+] – равновесная концентрация протонов в растворе, содержащем смесь двух форм.

Оптические плотности измеряли при заданном значении pH в соответствии с доминированием формы HthioBar$^-$ или H_2thioBar, либо их смеси согласно распределительной диаграмме (рис. 3). Так, при выбранном значении λ в кислом растворе, где доминирует частица H_2thioBar, оптическая плотность A = 0,498, а в щелочном растворе, где преобладает частица HthioBar$^-$, величина A = 0,774.

Результаты расчетов и исходные данные представлены в табл. 3.

Очевидно, что найденные нами константы при температуре T = 20 °C (25 °C) и ионной силе I = 0,1 методами pH-метрического титрования (2,00 × 10^2 и 1,45 × 10^2 соответственно) и УФ-спектрофотометрии при 20 °C (2,34 × 10^2) удовлетворительно согласуются между собой и со значениями, имеющимися на данный момент в литературе.

Вывод о доминировании трех основных форм кислоты в зависимости от кислотности раствора сделан на основании соответствующей распределительной диаграммы (рис. 3), построенной по известным значениям общих констант протонизации двухзарядного тиобарбитурат-аниона: lg B_1 = 10,55 (T = 18 °C, I = 0,1) [13], lg B_2 = 12,85 (T = 20 °C, I = 0,1). Вторая общая константа протонизации рассчитана с учетом найденной нами величины æ$_2$ при T = 20 °C методом pH-метрии, исходя из соотношения

$$\lg B_2 = \lg (B_1 \times æ_2) = \lg B_1 + \lg æ_2. \quad (3)$$

Таблица 3. Данные спектрофотометрического определения ступенчатой константы протонизации однозарядного аниона тиобарбитуровой кислоты (C = 3,0 × 10^{-5} M); λ = 205 нм, I = 0,1, T = 20 °C

Table 3. Spectrophotometric determination data of the stepwise proton-ligand stability constant of thiobarbituric acid singly charged anion (C = 3.0 × 10^{-5} M); λ = 205 nm, I = 0.1, T = 20 °C

A_{HL}	0,758	0,758	0,774	0,774	0,758	0,774	0,774	0,774	0,774	0,758	0,758
A_{H2L}	0,498	0,496	0,498	0,496	0,516	0,516	0,496	0.516	0,498	0,498	0,496
$A_{см}$	0,648	0,648	0,648	0,648	0,648	0,648	0,690	0,690	0,690	0,690	0,690
pH	2,42	2,42	2,42	2,42	2,42	2,42	2,84	2,84	2,84	2,84	2,84
lg $æ_2$	2,29	2,28	2,34	2,34	2,34	2,40	2,46	2,52	2,48	2,39	2,38

lg $æ_2$ = 2,37 ± 0,06

Приведенные константы являются равновесными и характеризуют протонирование двухзарядного аниона тиобарбитуровой кислоты:

$$\text{thioBar}^{2-} + \text{iH}^{+} \rightleftarrows \text{H}_{\text{i}}\text{thioBar}^{\text{i-2}}, \tag{4}$$

$$B_i = \frac{[\text{H}_i\,\text{thioBar}^{i-2}]}{[\text{H thioBar}^{2-}][\text{H}^+]^i}.$$

Величина f – функция протонизации двухзарядного тиобарбитурат-аниона – определяется соотношением:

$$f = 1 + \sum_{i=1}^{N} B_i\, h^i. \tag{5}$$

За величину h принята равновесная концентрация протонов [H^+].

Согласно диаграмме (рис. 3), в сильнокислой среде (pH < 2) превалирующей является форма H_2thioBar. В интервале pH 2–11 доминирует HthioBar$^-$, и только при pH > 11 – форма thioBar^{2-}.

Как видим на рис. 4, полученные ЭСП растворов малонилтиомочевины в интервале pH 1,05–9,20 содержат две изобестические точки при 235 и 270 нм, одна из которых отвечает равновесию:

$$\text{H}_2\text{thioBar} \rightleftarrows \text{HthioBar}^- + \text{H}^+. \tag{6}$$

Подтверждением того, что в указанных условиях присутствуют две частицы (ди- и монопротонированная формы аниона thioBar^{2-}), является и тот факт, что в соответствии с вышеприведенными общими константами протонизации тиобарбитурат-аниона выход депротонированной формы thioBar^{2-} достигает 10 % только при pH ≈ 9,6. Это видно на диаграмме выхода равновесных частиц кислоты (рис. 3).

Вторая изобестическая точка, предположительно, может соответствовать равновесию между нейтральной и катионной формами:

$$\text{H}_2\text{thioBar} + \text{H}^+ \rightleftarrows \text{H}_3\text{thioBar}^+. \tag{7}$$

Существование последней в сильнокислых средах не исключается некоторыми авторами [14].

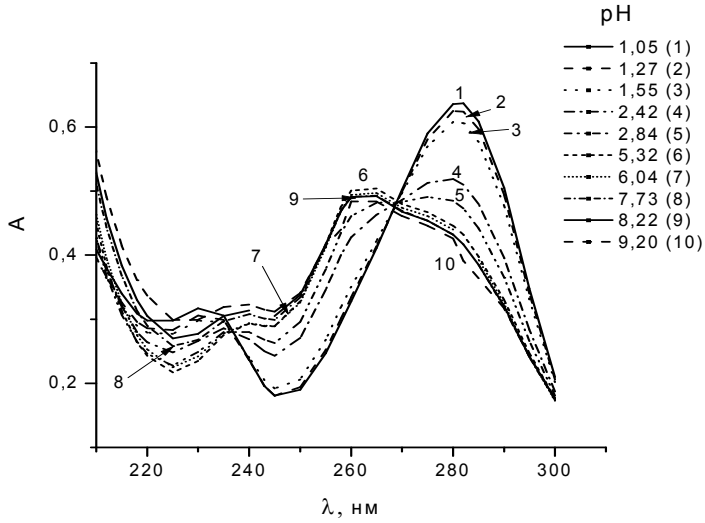

Рис. 4. Электронные спектры поглощения 3,0 × 10^{-5} М растворов тиобарбитуровой кислоты при различных значениях pH

Fig. 4. Electronic absorption spectra of 3.0 × 10^{-5} M thiobarbituric acid solutions at different pH values

Помимо этого анализ ЭСП в ближней УФ-области позволяет выделить характерные полосы поглощения, относящиеся к определенным частицам. Так, для H_2thioBar максимумы полос находятся при λ_1 = 230 нм и λ_2 = 282 нм, а для HthioBar$^-$ – при λ_1 = 240 нм и λ_2 = 265 нм, что согласуется с данными других авторов [10, 14]. Максимум полосы поглощения при λ = 235 нм (pH 2,42 и 2,84), вероятно, принадлежит протонированной катионной форме H_3thioBar$^+$. С повышением кислотности происходит смещение максимумов полос в коротковолновую область спектра, при этом уменьшается их интенсивность, т.е. наблюдаются гипсохромный и гипохромный эффекты соответственно.

Как было отмечено ранее, благодаря кето-енольной таутомерии в водном растворе малонилтиомочевины устанавливается равновесие (рис. 1) между тионди- (форма I) и тионмонокарбонильным (форма II) таутомерами. При этом по сравнению с енольным изомером большей термодинамической стабильностью обладает кето-форма [10], что подтверждается рассчитанными значениями свободной энергии Гиббса указанных таутомеров с учетом сольватации: $\Delta_{solv}G°$ = 13,047 кДж/моль (кето-форма), $\Delta_{solv}G°$ = 13,766 кДж/моль (енольная форма). Однако, изменяя полярность растворителя, температуру, кислотность среды и т.п., можно добиться существенного сдвига равновесия в сторону преобладания енольной формы [10].

Оценку структурных параметров проводили для тиондикарбонильного таутомера как наиболее термодинамически устойчивого в водном растворе при стандартных условиях. Строение молекулы тиобарбитуровой кислоты с нумерацией всех атомов изображено на рис. 5.

Результаты квантово-химических расчетов межатомных расстояний *d*, валентных углов ω и эффективных зарядов на атомах по Малликену с использованием программного пакета GAUSSIAN’09 представлены в табл. 4.

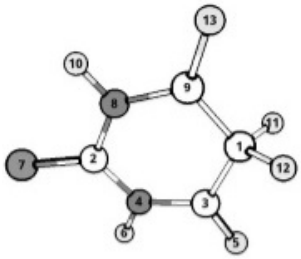

Рис. 5. Модель кето-формы молекулы малонилтиомочевины

Fig. 5. Keto-form model of malonylthiourea molecule

Таблица 4. Результаты квантово-химического расчета геометрических параметров и зарядов на атомах по Малликену

Table 4. Quantum chemical calculation results of geometric parameters and charges on atoms according to Mulliken

Связь	Межатомное расстояние *d*, Å	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 валентных углов хорошо согласуются с sp^3-гибридизацией метиленового атома углерода и с sp^2-гибридизацией всех остальных атомов в молекуле. Величины рассчитанных межатомных расстояний соответствуют известным справочным данным по различ-

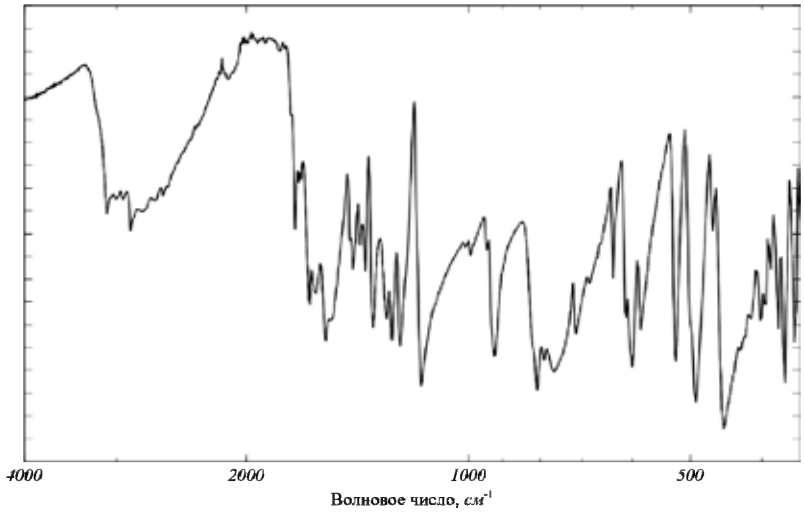

Рис. 6. ИК-спектр тиобарбитуровой кислоты

Fig. 6. IR-spectrum of thiobarbituric acid

ным алифатическим соединениям [17] и позволяют оценить кратность связей между теми или иными атомами. Из приведенных значений эффективных зарядов на атомах видно, что электронная плотность сосредоточена преимущественно не только на гетероатомах азота, кислорода и серы, но и на метиленовом атоме углерода. Это может быть объяснено ее делокализацией ввиду наличия сопряжения O(13)–C(1)–O(5) [10]. Можно ожидать, что координация комплексообразователей, относящихся к классу «А» по Арланду-Чатту (к жестким кислотам по Пирсону), а также катионов, занимающих промежуточное положение в указанных классификациях, будет преимущественно осуществляться через донорные атомы азота и кислорода по причине наибольшей локализации на них отрицательного заряда. Координация через атом серы, на котором хоть и в меньшей степени, но также сосредоточена электронная плотность, наиболее вероятна в случае катионов-комплексообразователей класса «Б», т.е. мягких кислот по Пирсону.

Данные ИК-спектроскопии позволяют судить о структуре кристаллической тиобарбитуровой кислоты. Наблюдаемые полосы в полученном ИК-спектре (рис. 6) подтверждают наличие тионной >C=S (ν = 1159 см$^{-1}$, ν = 1561 см$^{-1}$), карбонильной >C=O (ν = 1719 см$^{-1}$, ν = 1644 см$^{-1}$) и имидной >NH групп (ν = 3092 см$^{-1}$, δ = 1381 см$^{-1}$, δ = 1348 см$^{-1}$). Кроме того, имеется ряд интенсивных полос в области 1291–1238 см$^{-1}$, отнесенных нами к валентным колебаниям связи C–N и к деформационным колебаниям связи C–H.

Отметим, что в полученном ИК-спектре отсутствуют характерные для гидроксильной группы –OH валентные колебания в области 3600–3200 см$^{-1}$. Из чего можно предположить, что исследуемая нами тиобарбитуровая кислота в твердом виде представлена преимущественно тиондикарбонильным изомером.

Заключение

1. Методами pH-метрического титрования и УФ-спектрофотометрии при постоянной ионной силе I = 0,1 (NaCl) определена константа протонизации кислого тиобарбитурат-аниона,

значения которой составляют lg $æ_2$ = 2,30 ± 0,01 (T = 20 °C), lg $æ_2$ = 2,16 ± 0,01 (T = 25 °C) и lg $æ_2$ = 2,37 ± 0,06 (T = 20 °C) соответственно.

2. По результатам анализа ЭСП поглощения 3,0 × 10^{-5} М растворов кислоты в ближней УФ-области при pH 1,05–9,20 показано существование двух ее форм – ди-(H_2thioBar) и монопротонированной (HthioBar$^-$), сосуществующих в указанном диапазоне кислотности. Помимо этого не исключается существование и четвертой формы – катионной (H_3thioBar$^+$) – в сильнокислых средах. Доминирование депротонированной формы (thioBar^{2-}) в соответствии с распределительной диаграммой возможно лишь в сильнощелочной среде (pH > 11).

3. При помощи программного пакета GAUSSIAN'09 методом B3LYP/6-31G(d,p) рассчитаны значения энергии Гиббса с учетом сольватации для тионди- и тионмонокарбонильного таутомеров: $\Delta_{solv}G°$ = 13,047 кДж/моль, $\Delta_{solv}G°$ = 13,766 кДж/моль соответственно, свидетельствующие об относительно высокой термодинамической стабильности кето-формы по сравнению с енольным изомером.

4. Рассчитанные значения эффективных зарядов на атомах по Малликену, указывают на то, что в тиондикарбонильном таутомере электронная плотность сосредоточена преимущественно на атомах кислорода и азота, координация через которые к «жестким» ионам металла наиболее вероятна. Связывание через атом серы, на котором электронная плотность сосредоточена в меньшей мере, предпочтительно в случае «мягких» ионов металла.

5. Данные ИК-спектроскопии согласуются с наличием имидной >NH, карбонильной >C=O и тионной >C=S групп в кристаллической тиобарбитуровой кислоте, использованной в работе. Колебания гидроксильной группы –OH в полученном спектре не наблюдаются, что свидетельствует об отсутствии енольного таутомера.

Список литературы

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2012. 1216 с. [Mashkovskiy M.D. Medicinal products. Moscow: Publ. The New Wave, 2012. 1216 p. (In Russ.)]

2. Каган В.Е., Орлов О.Н., Прилипко Л.Л. Проблема анализа эндогенных продуктов перекисного окисления липидов. *Итоги науки и техники. Сер. Биофизика*. М., 1986. Т. 18, С. 1-135. [Kagan V.E., Orlov O.N., Prilipko L.L. The analysis problem of lipid peroxidation end ogenous products. *The results of science and technology. Ser. Biophysics*. Moscow, 1986. Vol. 18, P. 1-135. (In Russ.)]

3. Oldham K.M., Bowen P.E. Oxidative stress in critical care: is antioxidant supplementation beneficial. *Journal of the American Dietetic Association 1998*. Vol. 98. No. 9, P. 1001-1008.

4. Guillén-Sans R., Guzmán-Chozas M. The Thiobarbituric Acid (TBA) Reaction in Foods: A Review Crit. Rev. *Nutricion and Food Science. 1998*. Vol. 38(4), P. 315-330.

5. Balas V.I., Hadjikakou S.K., Hadjiliadis N. et al. Crystal Structure and Antitumor Activity of the Novel Zwitterionic Complex of tri-n-Butyltin(IV) with 2-Thiobarbituric Acid. *Bioinorganic Chemistry and Applications 2008*.

6. Karthikeyan J.P., Parameshwara P., Shetty F.N., Shetty P. Determination of palladium using 2-thiobarbituric acid as a releasing agent. *Indian Journal of Chemical Technology 2008*. Vol. 15, P. 186-189.

7. Morelli B. 2-Thiobarbituric Acid as a Reagent for the Determination of Bismuth (III) by Normal and Derivative Spectrophotometry. *Analyst 1982*. Vol. 107, P. 282-287.

8. Morelli B. Spectrophotometric Study of the Ruthenium (III) – 2 Thiobarbituric Acid System. *Analyst 1983*. Vol. 108, P. 386-394.

9. Morelli B. Spectrophotometric determination of Rhodium (III) in aqueous and alcoholic media using 2-thiobarbituric acid. *Analyst 1983*. Vol. 108, P. 959-965.

10. 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. [Golovnev N.N., Molokeev M.S. 2-thiobarbituric acid and its complexes with metals: synthesis, structure and properties. Krasnoyarsk: Publ. SibFU, 2014. 252 p. (In Russ.)]

11. Скорик Н.А., Чернов Е.Б. Расчеты с использованием персональных компьютеров в курсе химии комплексных соединений. Томск: ТГУ, 2009. 92 с. [Skorik N.A., Chernov E.B. Calculations using personal computers in the course of complex compounds chemistry. Tomsk: Publ. TSU, 2009. 92 p. (In Russ.)]

12. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 496 с. [Tsirelson V.G. Quantum Chemistry. Molecules, molecular systems and solid states. Moscow: BINOM. Laboratory of knowledge, 2010. 496 p. (In Russ.)]

13. Singh B.R., Jain R.K., Jain M.K., Ghosh R. Thermodynamics of the interaction of some transition metal ions with some N-substituted thiobarbituricacids. *Thermochimica Acta 1984*. Vol. 78(1-3), P. 175-180.

14. Ивин Б.А., Слесарев В.И., Сморыго Н.А. Прототропные превращения и кислотно-основные свойства 2-тиобарбитуровой кислоты. *Журнал органической химии. 1974*. Т. 10 (9), С. 1968-1973. [Ivin B.A., Slesarev V.I., Smorygo N.A. Prototropic transformations and acid-base properties of 2-thiobarbituric acid. Russian. *Journal of Organic Chemistry 1974*. Vol. 10(9), P. 1968-1973. (In Russ.)]

15. Кумок В.Н., Скорик Н.А. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1983. 140 с. [Kumok V.N., Skorik N.A. Laboratory work on the complex compounds chemistry. Tomsk: Publ. TSU, 1983. 140 p. (In Russ.)]

16. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. Под. ред. И.П. Алимарина. М.: Высшая школа, 1976. 280 с. [Peshkova V.M., Gromova M.I. Methods of absorption spectroscopy in analytical chemistry. Under Ed. By I.P. Alimarin. Moscow: Publ. The High School, 1976. 280 p. (In Russ.)]

17. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8-е. Под. ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с. [Brief handbook of physical and chemical quantities, the 8th edition. Under Ed. by A.A. Ravdel, A.M. Ponomareva. Leningrad: Chemistry, 1983. 232 p. (In Russ.)]