УДК 546.302: 547.854

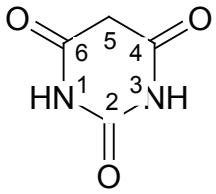
Т. В. Кокшарова
Одесский национальный университет,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина; tanya.koksharova@gmail.com

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3d-МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ БАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ

В обзоре проиллюстрированы различные аспекты химии координационных соединений 3d-металлов с барбитуратами и мочевой кислотой: состав, строение, физико-химические свойства, возможные области применения.

Ключевые слова: барбитураты, координационные соединения, 3d-металлы

Барбитуровая кислота – 2,4,6-пиримидинтрион, N,N-малонилмочевина.



Производные барбитуровой кислоты, у которых атомы H (один или оба) в положении 5 замещены на алкильный, циклоалкильный или арильный радикал, называются барбитуратами. Многие барбитураты угнетают центральную нервную систему и поэтому применяются как снотворные и противосудорожные средства, а также как средства для наркоза. Большие дозы могут быть смертельными вследствие угнетения дыхания. При длительном применении происходит привыкание к ним организма [1].

Барбитуровая кислота содержит пять (три O и два N) потенциальных донорных атомов, что делает ее полифункциональным лигандом с разнообразными возможностями связывания с металлами. Кроме того, она обладает многими центрами для образования нековалентных связываний, а именно водородных связей. Поэтому барбитуровая кислота может использоваться как строительный блок для конструкции супрамолекулярных ансамблей с интересными свойствами. С другой стороны, донорно-акцепторные свойства барбитуратов являются важными для кристаллического дизайна фармпрепаратов, молекулярного распознавания и катализа [2].

Высокая биологическая активность производных барбитуровой кислоты и их широкое применение в медицинской практике вызывает интерес к изучению условий образования, состава и свойств комплексных соединений этих лигандов с металлами [3]. В частности, способность 5,5-дизамещенных барбитуровых кислот образовывать комплексы металлов является важным основанием для идентификации и определения этих лекарственных средств [4]. Для анализа на барбитал (5,5-диэтил-барбитуровая кислота, 5,5-диэтил-2,4,6-пиримидинтрион) известна реакция Парри – реакция с солями Co^{2+} в присутствии оснований в неводной сре-

 © Т. В. Кокшарова, 2014

де [5]. Поэтому смешаннолигандные комплексы с органическими основаниями и барбитурат-анионами известны для большего числа d-металлов, чем аналогичные комплексы, содержащие в своем составе воду.

Из метанольного раствора были выделены комплексы с аммиаком, метиламином, этиламином и н-бутиламином в виде красно-фиолетовых кристаллических соединений общей формулы $[Barb_2CoB_2]$, где Barb – барбитал, B – основание. В частности, комплекс $[Barb_2Co(NH_3)_2]$, парамагнитен, m= 4,38 м.Б. и представляет собой октаэдрический комплекс ионного характера, где центральный атом кобальта имеет степень окисления +2. Течению реакции мешает присутствие воды в реакционной среде, которая при концентрации 5% вызывает образование гидролитических продуктов непостоянного состава. Получены аналогичные комплексы с Barb = анион барбитала, гексабарбитала, пентабарбитала, фенобарбитала, B = изобутиламин, изопропиламин, NH_3 [6], Barb = анион 1-метил-5-этил-5-фенилбарбитуровой кислоты (метилфенобарбитал), B = изопропиламин [4]. Комплексы состава, подобного указанному, получены и с азотсодержащими гетероциклами в качестве органического основания. Так, синтезирован и исследован бис-(5,5-диэтилбарбитурато)-бисимидазол-кобальт [7], а также другие комплексы кобальта (II) с барбитурат–анионами, имидазолом, пиридином [4].

Для других 3d-металлов практически все описанные в литературе барбитуратные комплексы также содержат наряду с барбитурат-анионом азотсодержащее органическое основание.

Для марганца (II) получен комплекс состава 1:2:2 с анионом фенобарбитала и имидазолом [4]. Для меди (II) известны соединения аналогичного состава с анионами люминала, веронала, циклобарбитала и такими азотсодержащими органическими основаниями, как α-пиколин, 2,4-лутидин, коллидин. Они были получены смешиванием водных растворов $CuSO_4$, органического основания и барбитуровой кислоты [8]. Бис(5,5-диэтилбарбитурат)-бис-пиридиновый комплекс двухвалентной меди был получен из смеси водных растворов барбитала натрия, пиридина и $CuCl_2$ в соотношении 2:2:1 при комнатной температуре и pH раствора 7,2 [9, 10]. В состав аналогичного комплекса с пиколином входят также две молекулы воды [11]. Известны комплексы меди (II) с барбиталом, фенобарбиталом, пентабарбиталом в качестве анионов и пиридином и имидазолом в качестве азотсодержащих оснований [4].

Взаимодействием $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ или ацетата меди (II) с натриевыми солями 5-этил-5-фенилбарбитуровой или 5-этил-5-изоамилбарбитуровой кислот в воде в присутствии или в отсутствии соответствующих азотсодержащих оснований (пиридин, имидазол) синтезированы комплексы состава 1:2:2 [12].

Авторы [13] изучили взаимодействие бис(5,5-диэтилбарбитурато)бис(пиридинато)меди(II) с тремя 2,6-бис(алканоиламино)пиридинами с возрастающей длиной алифатической цепи в растворе и в твердом состоянии. Межмолекулярные взаимодействия главным образом представляют собой гетеро- или гомомерное водородное связывание. В хлороформном растворе комплексы образуются со всеми тремя пиридинатами, тогда как в твердом состоянии образование гетеромерно связанных продуктов наблюдается лишь для двух пиридинатов с более короткими алифатическими цепями, что авторы объясняют увеличившимся влиянием дисперсионных сил более длинной алифатической цепи в твердом состоянии, что ингибирует ассоциацию за счет гетеромерной водородной связи в пользу «самоассоциации» взаимодействующих молекул.

Представляют интерес примеры анионных комплексов, содержащих производные барбитурата. Так, взаимодействием $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и 5-фенил-5-этил-барбитуровой кислоты (HL) в метаноле с последующим добавлением NaOH до pH 6,5 и выдерживанием раствора в течение недели был получен голубовато-зеленый комплекс $NaCuL_2(OH) \cdot 1{,}5H_2O$ [14]. При взаимодействии $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ с NaL в метаноле образуется сиреневый Na_2CuL_4. Смешением метанольно-диоксановых растворов (1:1) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и 1-метил-5-фенил-5-этилбарбитуровой кислоты (HQ) в присутствии KOH и выдерживанием раствора в течение 10-12 дней синтезирован голубой комплекс $KCuQ_2(OH) \cdot H_2O$. Аналогичной реакцией в небольшом избытке KOH получен сиреневый комплекс $K_2CuCl_4 \cdot 8H_2O$. Описан синтез комплекса динатрий бис(фенилбарбитурато) меди (2+) [15].

Для цинка синтезированы комплексы с 5,5-диэтилбарбитурат-анионом и имидазолом [7], пиколином [16].

В литературе мало сведений о барбитуратных комплексах железа. Взаимодействием водных растворов $FeCl_3$ и 5-(1-фенил-2,2-дицианоэтил)барбитуровой кислоты (HL) в отношении 1:3 был получен $FeL_3 \cdot H_2O$[17].

Ряд авторов изучали строение барбитуратных комплексов 3d-металлов. Для незамещенной барбитуровой кислоты соединение с медью(II) представляет собой нейтральный комплекс $[Cu(C_4N_2H_3)_2(H_2O)_3]$, где ион Cu(II) в слегка искаженной квадратно-пирамидальной геометрии координирован двумя атомами кислорода двух монодентатных барбитурат-анионов и тремя атомами кислорода трех координированных молекул воды. Средняя длина связи Cu – O 1,981 Å для барбитурат-аниона и 1,94 Å для Cu–O (H_2O) в основании пирамиды, что гораздо короче, чем остальные Cu–O (H_2O) – 2,175(11) Å. Кристаллическая структура характеризуется пространственной сетью водородных связей, которыми каждая структурная единица связана с шестью соседними связями O(C=O) ⋯ H–O(H_2O) [18].

В 5,5-диэтилбарбитурат-имидазольных комплексах кобальта(II) и цинка(II) атомы металлов тетраэдрически координированы депротонированными атомами азота двух барбитурат-анионов и атомами азота двух молекул имидазола [7]. Аналогичный, однако плоско-квадратный координационный узел имеет 5,5-диэтилбарбитурат-пиридиновый комплекс меди(II) [9]. Эти же авторы исследовали методом РСА аналогичные комплексы меди(II) и цинка с пиколином [11, 16, 19].

Реакция 5,5-диэтилбарбитурат-аниона (barb) с медью(II) в присутствии N,N-диметилэтилендиамина (dmen), бис(3-аминопропил)амина (bapa) и N,N-бис(3-аминопропил)этилендиамина (apen) приводит к образованию пятикоординационных комплексов $Cu(barb)_2(dmen) \cdot 0{,}5H_2O$, $Cu(barb)_2(bapa)$, and $Cu(barb)_2(apen) \cdot 2H_2O$. РСА показал, что в комплексе $Cu(barb)_2(dmen) \cdot 0{,}5H_2O$ один барбитурат-анион монодентатен, а второй бидентатен; в комплексе $Cu(barb)_2(bapa)$ оба барбитуратных лиганда координированы через азот; а в комплексе $Cu(barb)_2(apen) \cdot 2H_2O$ один барбитуратный лиганд координирован через азот, а другой выступает в качестве противоиона [20].

Смешаннолигандные комплексы никеля $[Ni(Barb)_2(H_2O)_4]$, $[Ni(Barb)_2(en)_2]$, $[Ni(Barb)_2(pn)_2]$ и $[Ni(Barb)_2(BPA)(H_2O)]$ (Barb = 5,5-диэтилбарбитурат, en = этилендиамин, pn = пропилендиамин, BPA = бис(2-пиколил)амин) были синтезированы и охарактеризованы методами спектроскопии (FTIR, КР, электронной), кондуктометрии и термогравиметрии [21]. По данным спектроскопии была предположена

октаэдрическая геометрия комплексов. Очень низкая электропроводность указывает на нейтральную природу, а электронные спектры – на мономерное строение. Для $[Ni(Barb)_2(en)_2]$ РСА показал, что барбитал N-координирован, а молекулы этилендиамина выступают как бисхелатирующие лиганды, что приводит к октаэдрической координации NiN_6. Молекулы комплекса связаны водородными связями N-H···O, в которые вовлечены и атомы барбитурата, и атомы этилендиамина.

Ряд комплексов Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), содержащих наряду с 5,5-диэтилбарбитурат-анионом имидазол, изобутиламин, пиридин, были исследованы методом ИК-спектроскопии [22]. Авторы [23] получили и изучили комплексы Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) с барбиталом и показали координацию металла с атомами кислорода и азота барбитала. Из электронных спектров и данных магнитной восприимчивости видно, что для Fe(III), Co(II), Ni(II) структура комплексов октаэдрическая, а для Mn(II), Cu(II), Zn(II) – тетраэдрическая.

В комплексе $Na_2[Cu(phenobarbiturate)_4]$ ион Cu(II) координирован с четырьмя атомами депротонированных фенобарбитуратных лигандов в симметричной плоско-квадратной геометрии. Четыре длины связей Cu-N составляют 1.96(1) Å, а все валентные углы NCuN по 90.0°. Ионы натрия окружены четырьмя карбонильными атомами кислорода четырех фенобарбитуратных лигандов и четырьмя молекулами воды в кубической геометрии [24].

Были изучены спектры ЭПР и магнитная восприимчивость некоторых комплексов меди, полученных из фенилазобарбитуровой и фенилазотиобарбитуровой кислот, содержащих 2,5-дихлоро- и 2,5-диметильные группы [25]. Тиокомплексы существуют в смеси димер-мономер. Соответствующие комплексы с кислородсодержащими гомологами не проявляют ассоциации. Диметил-кислородным комплексам приписана плоско-квадратная геометрия, тогда как остальные комплексы тетраэдрические. Комплексы с производными 2,5-дихлоро- и 2,5-диметилтиобарбитуровыми кислотами диамагнитные, на основании чего предположено образование комплексов меди(I).

Синтез 5,5-диэтилбарбитуратных комплексов 3d-металлов в присутствии азотодонорных нейтральных молекул позволяет выделять чистые координационные соединения, в том числе и в кристаллическом виде. Если же для синтеза взят только 5,5-диэтилбарбитурат, без дополнительных донорных молекул, процесс осложняется.

Авторы [3, 26, 27] выделили из водной среды продукты взаимодействия кобальта(II) и никеля(II) с 5,5-диэтилбарбитуратом натрия и приписали им формулы $Co[C_4N_2HO_3(C_2H_5)_2]_2 \cdot 2H_2O$ и $Ni[C_4N_2HO_3(C_2H_5)_2]_2 \cdot 2H_2O$. Однако обращает на себя внимание сохранение положения и формы полос поглощения карбонильных групп в ИК-спектрах этих соединений по сравнению с ИК-спектром 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты, а также наличие эффекта плавления этой кислоты на термограммах. Наличие полос в ИК-спектре и одновременно температуры плавления являются неопровержимым доказательством присутствия в испытуемом образце данного вещества в чистом виде.

Нами были исследованы продукты взаимодействия хлоридов 3d-металлов с 5,5-диэтилбарбитуратом натрия в водной среде [28]. Установлено, что все образующиеся осадки имеют стехиометрический состав, причем для хрома(III) и железа(II) формальный состав отвечает формулам $MOHBarb_2 \cdot H_2O$ (M = Cr, Fe), для железа(III) – $FeBarb_3 \cdot H_2O$, а для остальных металлов – $MBarb_2 \cdot nH_2O$ (n=2, M = Co, Ni, Cu; n=1, M = Zn). ИК спектры показали, что в состав продуктов входит

5,5-диэтилбарбитуровая кислота в свободном виде, а также присутствуют мостиковые гидроксогруппы. Наличие свободной кислоты, с одной стороны, и гидроксогрупп, с другой стороны, свидетельствует в пользу того, что полученные продукты представляют собой продукты гидролиза. Другим подтверждением этого является и характер термограмм полученных продуктов, где имеется эффект плавления свободной кислоты. Для никеля(II) и цинка(II) удалось получить кристаллы и провести их рентгеноструктурный анализ, который показал, что они являются тригональной полиморфной модификацией 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты. Поскольку для синтеза была взята натриевая соль, совершенно ясно, что свободная кислота могла образоваться исключительно в результате гидролиза, что подтверждает также наличие полос поглощения гидроксогрупп в ИК-спектрах. Схему взаимодействия можно представить следующим образом:

$$MCl_n + nNaBarb = MBarb_n + nNaCl;$$

$$MBarb_n + HOH = MOHBarb_{n-1} + HBarb.$$

Для $Co(OH)_2$ константа диссоциации K_{b2} $4 \cdot 10^{-5}$, для $Ni(OH)_2$ $2{,}5 \cdot 10^{-5}$, для $Cu(OH)_2$ $3{,}4 \cdot 10^{-7}$, для $Zn(OH)_2$ $4 \cdot 10^{-5}$ [29], и гидролиз в случае двухзарядных катионов солей останавливается на первой стадии. Для $Cr(OH)_3$ K_{b3} имеет значительно меньшее значение – $1{,}02 \cdot 10^{-10}$, и становится возможной следующая стадия гидролиза:

$$MOHBarb_{n-1} + HOH = M(OH)_2Barb_{n-2} + HBarb.$$

Для Fe(III), несмотря на еще более слабые основные свойства $Fe(OH)_3$ – K_{b2} $1{,}82 \cdot 10^{-11}$, K_{b3} $1{,}35 \cdot 10^{-12}$, второй стадии гидролиза не наблюдается, что, скорее всего, связано с низкой растворимостью продукта, получившегося на первой стадии.

В том случае, когда в качестве исходной соли был взят $FeCl_2$, очевидно, протекает следующий процесс:

$$4FeBarb_2 + O_2 + 2H_2O = 4FeOHBarb_2.$$

Из приведенных уравнений видно, что образуются два продукта: гидроксобарбитурат металла и свободная 5,5-диэтилбарбитуровая кислота. Кислота представляет собой кристаллы, а гидроксобарбитурат, очевидно, является аморфным. Одновременное их образование приводит к тому, что растущие кристаллы кислоты захватывают частицы аморфной основной соли, которые придают кристаллам окраску, но не изменяют кристаллическую структуру. Стехиометрическое соотношение металл : барбитурат при этом сохраняется таким же, как и в том случае, если бы гидролиз не происходил. Следовательно, можно предполагать, что продукты взаимодействия солей 3d-металлов с 5,5-диэтилбарбитуратом натрия в водной среде представляют собой такие агрегаты, где аморфная гидроксосоль адсорбирована кристаллом свободной 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты. Состав этих продуктов может быть описан следующими формулами: $[M(OH)_2Barb+HBarb]$ (M = Cr, Fe), $[FeOH(Barb)_2+HBarb]$, $[MOHBarb+HBarb+xH_2O]$ (x = 1, M = Co, Ni, Cu; x = 0, M = Zn).

Было изучено взаимодействие полученных 5,5-диэтилбарбитуратов 3d-металлов с тиосемикарбазидом (HTSC) [30]. Для меди реализуется соединение состава Cu(TSC)(HTSC)(Barb), для никеля – $Ni(HTSC)_2(Barb)_2(H_2O)_6$, для кобальта – $Co(HTSC)_3(Barb)_3$, при этом кобальт(II) окисляется кислородом воздуха до

кобальта(III). Для цинка выделяется осадок с очень высоким содержанием металла, очевидно, представляющий собой продукт гидролиза первоначально образовавшегося комплекса. Характер ИК спектров указывает на то, что тиосемикарбазид депротонирован, а отщепившийся водород присоединяется к карбоксильной группе с образованием группы COOH. Присутствие молекулярных форм 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты в составе тиосемикарбазидных комплексов наряду с данными ИК-спектроскопии подтвердили и результаты рентгенофазового исследования. Наборы межплоскостных расстояний барбитурат-тиосемикарбазидных комплексов соответствуют моноклинной модификации с призматическими кристаллами 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты. Следовательно, при взаимодействии с тиосемикарбазидом происходит переход тригональной модификации в моноклинную.

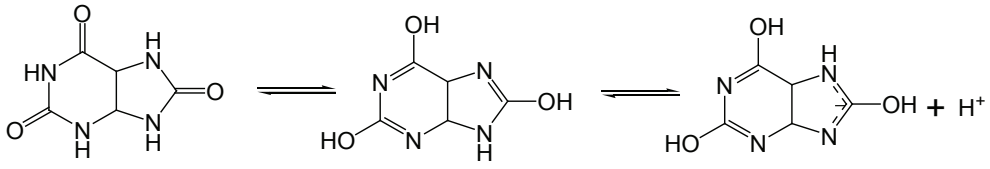
Результаты, полученные совокупностью методов рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии, позволяют предполагать, что продукты взаимодействия 5,5-диэтилбарбитуратов 3d-металлов с тиосемикарбазидом представляют собой такие агрегаты, где аморфная соль, в которой в качестве анионов выступают депротонированные молекулы тиосемикарбазида, адсорбирована кристаллом свободной 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты. Состав этих продуктов может быть описан формулами: $Co(TSC)_3 \cdot 3HBarb$, $Ni(TSC)_2 \cdot 2HBarb \cdot 6H_2O$, $Cu(TSC)_2 \cdot HBarb$.

Как и свободные барбитураты, их координационные соединения проявляют биологическую активность и могут найти применение в медицинской практике. Так, комплексные соединения меди с барбитуратами могут использоваться для лечения конвульсий и приступов эпилепсии [31, 32].

Комплексы $[Ni(Barb)_2(H_2O)_4]$, $[Ni(Barb)_2(en)_2]$, $[Ni(Barb)_2(pn)_2]$ и $[Ni(Barb)_2(BPA)(H_2O)]$ проявляют супероксиддисмутазную активность [21].

Важное биологическое значение имеет и мочевая кислота, которая также содержит в своей структуре барбитуратный фрагмент.

Мочевая кислота может существовать в двух таутомерных формах: оксо- (а), гидроксо- (б) и в диссоциированной форме (в) [33]:



(а) (б) (в)

Ураты – соли мочевой кислоты (пурин-2,6,8-трион) – для 3d-металлов до недавнего времени почти не исследовались. Изучались ураты щелочных металлов (Li^+, Na^+ и K^+) и было показано, что колебательные частоты в спектрах могут быть использованы для идентификации металлов, участвующих в образовании камней в живых системах [34].

Авторы [35, 36] реакцией гексагидрата биурата кальция $[Ca(H_2O)_6](C_5H_3N_4O_3)$ с ДМСО и ДМФА получили кристаллические, полностью безводные комплексы типа $Ca(C_5H_3N_4O_3)_2L_3$, L = $(CH_3)_2SO$, $(CH_3)_2NCHO$, чувствительные к влаге и не изоструктурные с исходным биуратом, для которых ИК-спектры доказывают коор-

динацию с атомом кальция и урат-анионов, и диметилсульфоксида или диметилформамида; а затем из этих комплексов синтезировали тригидрат биурата кальция $[Ca(H_2O)_3](C_5H_3N_4O_3)$, отличающийся термически, структурно и спектроскопически от гексагидрата и устойчивый на воздухе. Аналогичный кальциевому гексагидрат был описан для меди(II) [37].

В работе [38] описаны ураты Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, обладающие антимикробными свойствами.

Нами были получены ураты Mn(II), Fe(III), C(II), Ni(II) действием хлорида соответствующего 3d-металла на суспензию в воде предварительно полученного урата натрия [39]. Во всех исследованных случаях металл и анион мочевой кислоты входят в состав синтезированных соединений в соотношении 1:2, причем мочевая кислота полностью переходит в гидроксоформу. Качественные реакции показывают отсутствие хлорид-ионов во всех синтезированных соединениях, в том числе и в урате железа. Следовательно, ионом, компенсирующим заряд железа(III), является гидроксид-ион. Все синтезированные ураты содержат в своем составе молекулы воды, причем количество связанных молекул воды для уратов различных металлов неодинаково. В случае уратов кобальта(II) и никеля(II) в состав входит вода двух типов: координационно связанная и кристаллизационная, которая не имеет непосредственной связи с ионом металла. Для мочевой кислоты осуществляется биденатная координация за счет кислорода депротонированной гидроксогруппы, связанной с имидазольным кольцом, и атома N(9), входящего в это кольцо. Строение координациионных узлов тетраэдрическое для урата марганца(II), октаэдрическое для урата кобальта(II) и тетрагонально искаженное октаэдрическое для урата никеля. Урат железа(III) представляет собой димер, в котором имеет место обменное взаимодействие между ионами железа(III), осуществляемое через мостиковые гидроксид-ионы, что подтверждается данными спектроскопических и магнетохимических измерений.

Действием на водный раствор тиосемикарбазида сухого урата соответствующего 3d-металла при соотношениях металл : тиосемикарбазид 1 : 2, 1 : 3 и 1 : 4 были получены урат-тиосемикарбазидные комплексы [40]. Для марганца(II) реализуется соединение состава $[Mn(HTSC)_2](HUrat)_2 \cdot 2H_2O$. Кобальт(II) под действием кислорода воздуха окисляется в кобальт(III) и образует соединение $[Co(HTSC)_3](HUrat)_3 \cdot 3H_2O$. В случае никеля(II) зафиксировано образование двух продуктов, состав которых зависит от взятого соотношения исходных веществ. При соотношении 1 : 4 получается продукт розового цвета $[Ni(HTSC)_2](HUrat)_2 \cdot 2H_2O$, при соотношении 1 : 2 – голубого цвета $[Ni(HTSC)_2](HUrat)_2 \cdot 4H_2O$. То есть при большем соотношении реагентов никель : тиосемикарбазид содержание воды в продукте взаимодействия оказывается меньшим, нежели при меньшем соотношении реагентов. Это можно объяснить, если рассматривать взаимодействие исходного урата никеля с тиосемикарбазидом как конкуренцию тиосемикарбазида и воды за места в составе комплексов. При избытке тиосемикарбазида из исходного урата никеля частично вытесняется вода, а при стехиометрическом соотношении вся вода первоначально входившая в состав урата, сохраняется. При взаимодействии кислых уратов 3d-металлов с тиосемикарбазидом происходит вытеснение урат-анионов из внутренней сферы комплекса во внешнюю. Это можно объяснить тем, что исследованные металлы образуют гораздо более прочные связи с донорным атомом серы тиосемикарбазида, нежели с кислородом урат-аниона. Таким образом, взаимодействие кислых уратов 3d-металлов с тиосемикарбазидом приводит к вытесне-

нию урат-аниона из внутренней сферы во внешнюю и изменению координационных узлов MnN_2O_2 на MnN_2S_2, CoN_2O_4 на CoN_3S_3 и NiN_2O_4 на NiN_2S_2.

Действием на спиртовый раствор 4-фенилтиосемикарбазида сухого урата соответствующего 3d-металла при соотношениях металл : 4-фенилтиосемикарбазид 1 : 3 и 1 : 4 получили комплексы марганца(II), никеля(II) и кобальта(III) [41]. Для марганца(II) реализуется соединение состава урат : 4-фенилтиосемикарбазид 1:2, для никеля(II) – 1:4, кобальт(II) под действием кислорода воздуха окисляется до кобальта(III) и образует соединение состава 1:3. Для марганца(II) и кобальта(III) стехиометрия урат 3d-металла : тиосемикарбазид совпадает для незамещенного лиганда и его 4-фенилпроизводного, а для никеля(II) число координированных молекул 4-фенилтиосемикарбазида больше, чем для незамещенного лиганда. В отличие от координационных соединений кислых уратов с незамещенным тиосемикарбазидом, комплексы с 4-фенилтиосемикарбазидом не содержат в своем составе воды, но, как и в случае незамещенного тиосемикарбазида, происходит вытеснение урат-анионов из внутренней сферы комплекса во внешнюю, реализуются хелатные узлы MnN_2S_2, CoN_3S_3, NiS_4.

Соединения 3d-металлов на основе мочевой кислоты также могут представлять интерес с точки зрения биологической активности. В работе [39] описаны ураты Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, обладающие антимикробными свойствами.

Литература

1. Химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1988. – с.240.
2. *Mahmudov K.T., Kopylovich M.N., Maharramov A.M., Kurbanova M.M., Gurbanov A.V., Pombeiro A.J.L.* Barbituric acids as a useful tool for the construction of coordination and supramolecular compounds // Coord. Chem. Revs. – 2014. – Vol. 265. – P. 1-37.
3. *Ковальчукова О.В., Молодкин А.К., Гридасова Р.К., Вычужанин В.А.* Термическое разложение комплексных барбитуратов двухвалентных кобальта, никеля и палладия // Ж. неорган. химии. – 1985. – Т. 30, № 12. – С. 3134-3138.
4. *Bult A., Klasen H.B.* Infrared spectra of metal complexes of 5,5-disubstituted barbituric acids // Spectroscopy letters. – 1976. – № 9(2). – P.81-94.
5. Крамаренко В.Ф. Токсикологическая химия. Учебник. – Киев: Выща школа, Головное изд-во, 1989. – 447 с.
6. *Bult A.* The cobaltous amine reaction. II. Cobalt complexes of barbiturates, methimazole, methylthiouracyl, naphazoline, phenytoin, sulphathiazole and theophylline // Pharm. Weekbl. – 1976. – Vol. 111, N 17. – P. 385-393.
7. *Wang B. C., Craven B. M.* Synthesis and crystal structure determinations of the bis-(5,5-diethylbarbiturato)-bisimidazole complexes of cobalt(II) and zinc(II) // Chem. Communs. – 1971. – N. 7. – P. 290-291.
8. *Craciunescu D., Popa E., Fruma Al.* The coordinative chemistry of copper new Cu^{2+} complexes with barbituric acids and with pyridine derivatives // Isr. J. Chem. – 1970. – Vol. 8, N 1. – P. 93-96.
9. *Caira M. R., Fazakerley G. V., Linder P. W., Nassimbeni L. R.* Synthesis and crystal structure determination of the bis-(5,5/-diethylbarbiturato)bis-pyridine complex of copper(II) / // Inorg. Nucl. Chem. Lett. – 1973. – Vol. 9, N. 10. – P. 1101-1104.
10. *Caira M. R., Fazakerley G. V., Linder P. W., Nassimbeni L. R.* Crystal structure of the bis-(5,5-diethylbarbiturato) bispyridine complex of copper(II) // Acta crystallogr. – 1973. – Vol. B 29. N 12. – P. 2898-2904.
11. *Fazakerley G. V., Linder P. W., Nassimbeni L. R., Rodgers A. L.* Bis(5,5/-diethylbarbiturato)bis(picoline) copper(II) dehydrate $C_{28}H_{36}CuN_6O_6$ // Cryst. Struct. Commun. – 1973. – Vol. 2, N. 4. – P. 647-653.
12. *Pezeshk A., Greenaway F.T., Sorenson J.R.J.* Barbiturate copper complexes: preparation and spectral studies // Inorg. Chim. Acta. – 1983. – Vol. 80, N 4. – P. 191-195.
13. *Peppas E.,, Anastassopoulou J., Theophanides T.* Supramolecular interactions between a barbiturato copper(I) complex and 2,6-bis(alcanoylamino)pyridines // J. Mol. Struct. – 2001. – Vol. 559, N 1–3. – P. 219-225.
14. *Jimenez A., Jimenez H., Borras J., Ortiz R.* Copper(II) complexes with derivatives of barbiturate // Synth. and React. Inorg. and Metal-org. Chem. – 1984. – Vol. 14, N 8. – P. 1099-1109.

15. *Pezeshk A.* Drug-metal interaction: an unusual four-membered ring copper Phenobarbital complex // J. Amer. Chem Soc. – 1986. – Vol. 108, N 26. – P. 8285-8286.
16. *Nassimbeni L. Rodgers A.* The crystal structure of the bis-(5,5′-diethylbarbiturato)bispicoline complex of zinc(II) // Acta Crystallogr. – 1974. – Vol. B30, N. 8. – P. 1953-1961.
17. *Ramadan A.A.T., Tamman G.H.* 5-(1-phenyl-2,2-dicyanoethyl) barbituric acid (PDCEB) as chelating ligand complex with iron(III) and dioxouranium(VI) // Pakistan J. Sci. and Ind. Res. -1988. – Vol. 31,N 4. – P. 268-273.
18. *Ya Xiong, Chun He, Tai-Cheng An* An approach to the structure and spectra of copper barbiturate trihydrate // Trans. Met. Chem. – 2003. – Vol. 28, N. 1. – P. 69-73.
19. *Fazakerley G.V., Linder P.W., Nassimbeni L.R., Rodgers A.L.* The crystal structure of the bis-(5,5′-diethylbarbiturato)-bis-(picoline) dihydrate complex of copper(II) // Inorg. Chim. Acta. – 1974. – Vol. 9. – P. 193-201.
20. *Veysel T. Y., Aksoy M.S., Sahin O.* Different coordination modes of 5,5-diethylbarbiturate in the copper(II) complexes with some aliphatic amines: Synthesis, spectroscopic, thermal and structural studies // Inorg. Chim. Acta. – 2009. – Vol. 362, N. 10. – P. 3703-3708.
21. *Ibrahim M.M., Mersal G.A.M., Al-Juaid S., El-Shazly S.A.* Syntheses, characterization, and SOD activity studies of barbital-based nickel(II) complexes with different chelating amines: The X-ray crystal structures of Barb-H and $[Ni(Barb)_2(en)_2]$ (Barb = 5,5-diethylbarbiturate) // J. Mol. Struct. – 2014. – Vol. 1056–1057. – P. 166-175.
22. Bult A., Klasen H. B. Infrared spectra of metal complexes of 5,5-disubstituted barbituric acids // Spectrosc. Lett. – 1976. – Vol. 9, N. 2. – P. 81-94.
23. *Masoud M.S., Amira M.F., Ramadan A.M., El-Ashry G.A.* Synthesis and characterization of some pyrimidine, purine, amino acid and mixed ligand complexes // Spectrochim. Acta. A: Mol. and Biomol. Spectrosc. – 2008. – Vol. 69, N 1. – P. 230-238.
24. *Sevilla I., Ortiz R., Perelló L., Borrás J., García-Granda S., Aguirre A.* Phenobarbiturate complexes of copper(II). Crystal structure of $Na_2[Cu(phenobarbiturate)_4]$ complex: A symmetric square planar CuN_4chromophore // J. Inorg. Biochem. – 1995. – Vol. 57, N 2. – P. 147-155.
25. *Masoud M.S., Khalil E.A., Hafez A.M., El-Husseiny A.F.* Electron spin resonance and magnetic studies on some copper(II) azobarbituric and azothiobarbituric acid complexes // Spectrochim. Acta. A: Mol. Biomol. Spectrosc. – 2005. –Vol. 61, N 5, P. 989-993.
26. *Ковальчукова О. В., Молодкин А. К., Гридасова Р. К.* Синтез соединений кобальта(II) и никеля(II) с некоторыми производными барбитуровой кислоты // Журн. неорган. химии. – 1983. – Т. 28, № 4. – С. 1067-1068.
27. *Ковальчукова О. В., Зайцев Б. Е., Молодкин А. К., Гридасова Р. К.* Строение комплексов кобальта(II), никеля(II) и палладия(II) с 5,5-диэтилбарбитуровой кислотой // Журн. неорган. химии. – 1985. – Т. 30, № 7. – С. 1769-1773.
28. *Кокшарова Т. В.* Исследование продуктов взаимодействия солей 3d-металлов с 5,5-диэтилбарбитуратом натрия в водной среде // Укр. хим. журн. – 2003. – Т. 69, № 10. – С. 81-84.
29. *Рабинович В. А., Хавин З. Я.* Краткий химический справочник. – Л. : Химия, 1978. – 392 с.
30. *Кокшарова Т. В.* Взаимодействие 5,5-диэтилбарбитуратов 3d-металлов с тиосемикарбазидом // Укр. хим. журн. – 2007. – Т. 73, № 8. С. 71-76.
31. *Sorenson J.R.J.* // Method for treating convultions and epilepsy with organic copper compounds. Пат. США 4670428. Заявл. 15.08.84, опубл. 2.06.87.
32. *Sevilla I., Perelló L., Borrás J.* Metal complexes of phenobarbituric acid. Chelating behavior of the phenobarbiturate ring. Anticonvulsant properties of the $K_2[Cu(N\text{-methylphenobarbiturato})]_4 \cdot 8H_2O$ // J. Inorg. Biochem. – 1992. – Vol. 45, N 4, P. 221-229.
33. *Нейланд О. Я.* Органическая химия. – М. : В. школа, 1990. – 751 с.
34. *Allen R. N., Lipkowski P., Shukla M. K., Leszczynski J.* Vibrational analysis of complexes of urate with IA group metal cations (Li^+, Na^+ and K^+) / // Spectrochim. Acta. A: Mol. and Biomol. Spectrosc. – 2007. – Vol. 68, N. 3. – P. 639-645.
35. *Brničević N., Babić-Ivančić V., Füredi-Milhofer H.* Calcium hydrogenurate complexes of the type $Ca(C_5H_3N_4O_3)_2L_3$ with L = $(CH_3)_2SO$ or $(CH_3)_2NCHO$ // J. Inorg. Biochem. – 1991. – Vol. 43, N 4. – P. 771-778.
36. *Babić-Ivančić V., Brničević N., Trojko R., Füredi-Milhofer H.* $Ca(C_5H_3N_4O_3)_2(H_2O)_3$ – mixed-coordinated calcium hydrogenurate hydrate // J. Inorg. Biochem. – 1995. – Vol. 57, N. 1. – P. 33-42.
37. *Dubler E., Kopajtić Z., Jameson G.* Structural investigations of magnesium- and copper(II)-hydrogenurates // Rev. port. quím. – 1985. – Vol. 27, N. 1-2: Abstr. 2nd Int. Conf. on Bioinorg. Chem. – Algarve. – Apr. 15-19, 1985. – P. 304.

38. *Masoud M.S., Alaa E. A., Medhat A. S., Elasala G.S.* Synthesis, computational, spectroscopic, thermal and antimicrobial activity studies on some metal–urate complexes // Spectrochim.Acta. A: Mol. Biomol. Spectrosc. – 2012. – Vol. 90. – P. 93-108.
39. *Кокшарова Т. В.* Синтез и характеристика кислых уратов 3d-металлов // Коорд. химия. 2002. – Т. 28, № 7. – С. 539-543.
40. *Кокшарова Т. В., Васалатий Т. Н., Полищук В. Е.* Координационные соединения кислых уратов 3d-металлов с тиосемикарбазидом // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29, № 11. – С. 852-856.
41. *Кокшарова Т. В., Ярославская А. С., Полищук В. Е.* Координационные соединения кислых уратов 3d-металлов с 4-фенилтиосемикарбазидом // Коорд. химия. – 2005. – Т. 31, № 5. – С. 358-363.

Стаття надійшла до редакції 02.09.14

Т. В. Кокшарова
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна; tanya.koksharova@gmail.com

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ 3d-МЕТАЛІВ З ПОХІДНИМИ БАРБІТУРОВОЇ КИСЛОТИ

Резюме
В огляді проілюстровані різні аспекти хімії координаційних сполук 3d-металів з барбітуратами та сечовою кислотою: склад, будова, фізико-хімічні властивості, можливі області застосування.

Ключові слова: барбітурати, координаційні сполуки, 3d-метали

T. V. Koksharova
I.I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine; tanya.koksharova@gmail.com

3d-METAL COMPLEXES WITH BARBITURIC ACID DERIVATIVES

Summary
The various aspects of the 3d-metal complexes with barbiturates and uric acid chemistry such as composition, structure, physicochemical properties, possible fields of application – have been illustrated in this review

Keywords: barbiturates, complexes, 3d-metals.