

**2,4-ДИАМИНО-6-(АЦЕТОГИДРАЗИДОМЕТИЛСУЛЬФИНИЛМЕТИЛ)-1,3,5-ТРИАЗИН.
СОСТОЯНИЕ В РАСТВОРЕ, КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ
И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА**

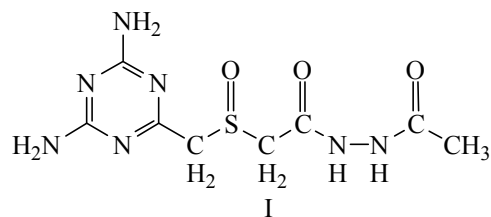
© В. В. Неклюдов,¹ Г. А. Боос,¹ С. Г. Фаттахов,² Г. А. Чмутова,¹
М. М. Шулаева,² Ю. И. Сальников¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет
Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18;
e-mail: Jura.Salnikov@ksu.ru

²Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук, Казань

Проведено исследование в растворах нового препарата – 2,4-диамино-6-(ацетогидразидометилсульфинилметил)-1,3,5-триазина, обладающего антитуберкулезной активностью, методами рН-метрии, спектрофотометрии, математического моделирования равновесий (программа SPESSP) и молекулярной механики. В среде водного диметилсульфоксида (40 об% ДМСО) охарактеризованы протолитические свойства соединения. Определен состав и вычислены константы устойчивости комплексов соединения с медью(II). На основании спектров поглощения в УФ и видимой областях охарактеризована комплексообразующая способность 2,4-диамино-6-(ацетогидразидометилсульфинилметил)-1,3,5-триазина в отношении никеля(II) и кобальта(II) в сравнении с медью(II) в тех же условиях.

В литературе имеется много данных, свидетельствующих об интересных биологических свойствах некоторых производных симм-триазина [1]. 2,4-Диамино-6-(ацетогидразидометилсульфинилметил)-1,3,5-триазин (I) [2] является одним из новых противотуберкулезных препаратов, включающих триазиновый фрагмент. В отличие от 2,4-диамино-6-(карбаомилметилсульфинилметил)-1,3,5-триазина [2], свойства которого рассмотрены нами ранее [3], препарат содержит вместо амидной группы ацилированную гидразидную, что, как известно, в ряде случаев приводит к получению веществ с более сильным и продолжительным действием.



В настоящей работе исследовано состояние в растворе и кислотно-основные свойства соединения

(I), а также оценено возможное взаимодействие соединения (I) с типичными комплексообразователями – медью(II), кобальтом(II) и никелем(II).

В качестве растворителя использован 40%-ный водный раствор ДМСО. Соединение (I) практически не растворимо в воде и этаноле.

На рис. 1 приведены кривые рН-метрического титрования. Зависимость функции образования Бьеррума \tilde{n} [4] от рН раствора соединения (I) приведена на рис. 2.

Выявленные в результате моделирования экспериментальных данных характеристики протолитических равновесий в растворах вещества (I) приведены ниже. Здесь α_{\max} – максимальная доля накопления образующейся формы при рН_{max}.

Равновесие	lgK	α_{\max}	рН _{max}
$T + H^+ \rightleftharpoons [HT]^+$ (1)	2.35±0.02	0.38	2.56
$HT \rightleftharpoons [T]^- + H^+$ (2)	-8.93±0.03	0.53	8.98

Адекватное описание рН-метрических экспериментальных данных во всем исследованном диапа-

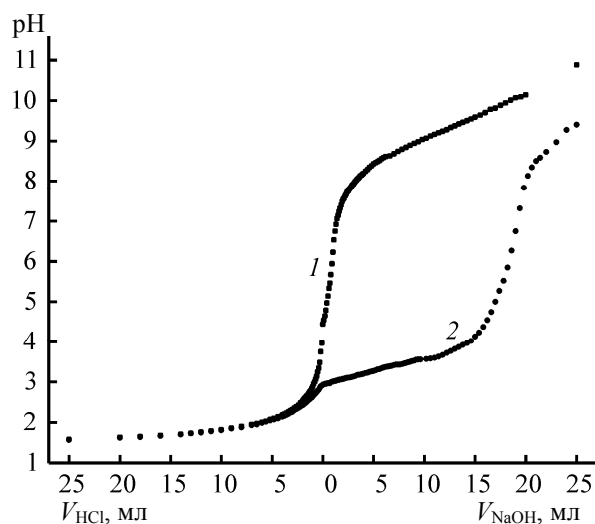


Рис. 1. Кривые pH-метрического титрования 2,4-диамино-6-(ацетогидразидометилсульфинилметил)-1,3,5-триазина в отсутствие (1) и в присутствии меди(II) (2). Концентрации реагентов, моль/л: $c_1 5.01 \cdot 10^{-3}$, $c_{\text{NaOH}} 5.30 \cdot 10^{-3}$, $c_{\text{HCl}} 5.00 \cdot 10^{-2}$, $c_{\text{Cu}^{2+}} 2.52 \cdot 10^{-3}$.

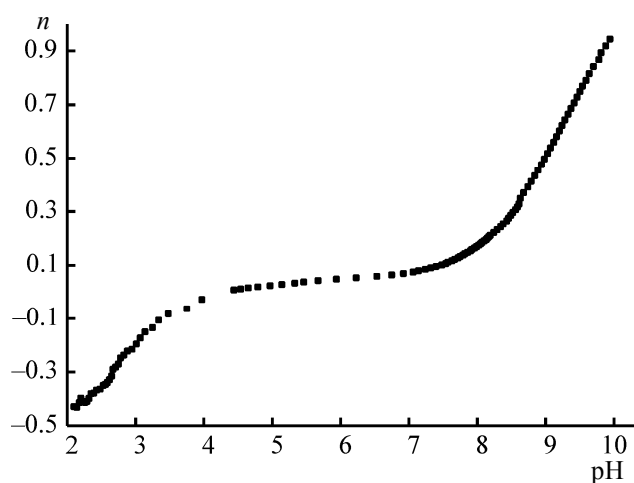
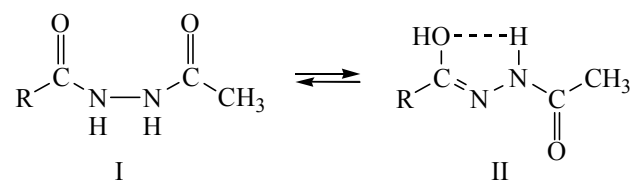


Рис. 2. Зависимость функции образования n Бьеррума от pH раствора соединения (I). Концентрации реагентов, моль/л: $c_1 5.01 \cdot 10^{-3}$, $c_{\text{NaOH}} 5.30 \cdot 10^{-3}$, $c_{\text{HCl}} 5.00 \cdot 10^{-2}$.

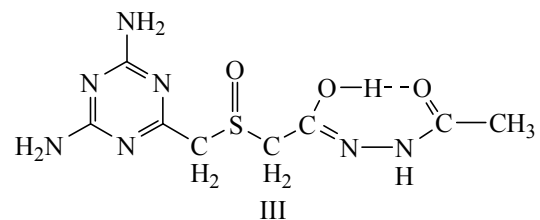
зоне значений pH (1.5–10.5) достигается при условии, что соединение (I) в области pH < 3.5 протонируется [равновесие (1)], а в щелочной среде (pH > 7.5) является донором протонов [равновесие (2)]. Нейтральная форма соединения (I) доминирует в интервале pH 2.5–8.0.

Депротонирование соединения (I) возможно, если содержащий ацетогруппу гидразидный фрагмент существует в имидольной форме (II). Согласно литературным данным, заметные количества имидольной (енольной) формы гидразидов кислот

обычно появляются в щелочной среде, в то время как в слабокислой среде (pH 3–5) гидразиды кислот находятся в растворе в молекулярной амидной форме [5]. Одним из факторов, влияющих на способность гидразидов кислот образовывать тот или иной тип соединений, является природа органического заместителя, соединенного с гидразидным фрагментом [6]. Присутствие органического фрагмента R с отрицательным индуктивным эффектом может привести в нашем случае к появлению имидольной формы в таутомерном равновесии.



Заслуживает рассмотрения еще одна конфигурация имидольной формы (III), которая также, в принципе, могла бы быть дополнительно стабилизирована за счет внутримолекулярной водородной связи при условии, что группы OH и C=O находятся в *цис*-положении. В итоге мог бы сформироваться семичленный цикл со своеобразной ароматической природой.



Оптимизация геометрии всех предполагаемых структур, проведенная методом молекулярной механики [7], показала, что вычисленные значения потенциальной энергии их заметно отличаются друг от друга.

Первоначально было предположено, что соединение (I), как и 2,4-диамино-6-(карбамоилметилсульфинилметил)-1,3,5-триазин, имеет «свернутую» конфигурацию [3] за счет того, что боковая цепь изогнута и ориентируется над плоскостью гетероцикла (рис. 3, а). Однако предпочтительнее оказалась «развернутая» амидная форма соединения (I) (рис. 3, б) со значением $E -0.76$ ккал/моль (против $E 1.66$ ккал/моль для «свернутой»).

Для имидольной формы соединения конфигурация (III) с семичленным циклом ($E 37.26$ ккал/моль) оказалась менее благоприятной, чем конфигурация (II) с $E 5.42$ ккал/моль ($\Delta E 31.8$ ккал/моль). С дру-

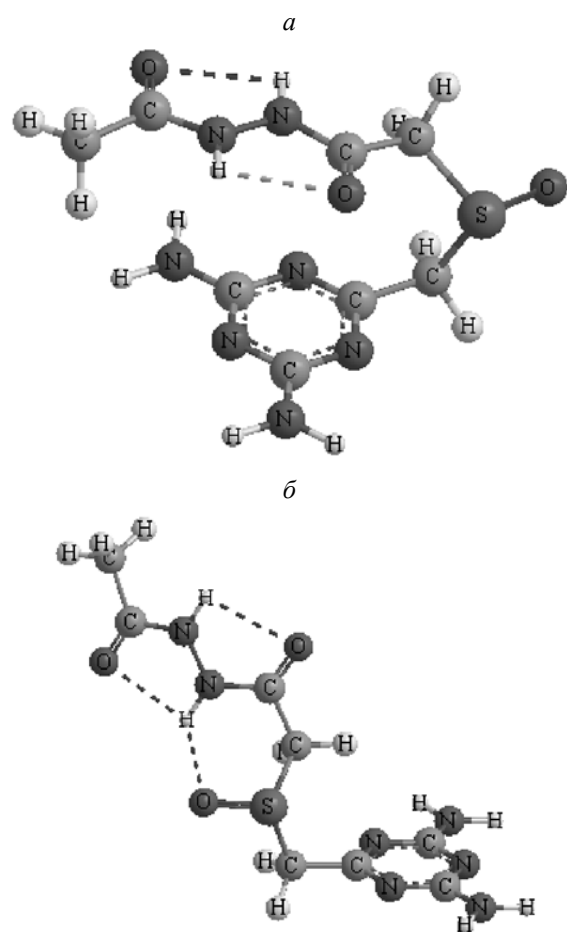


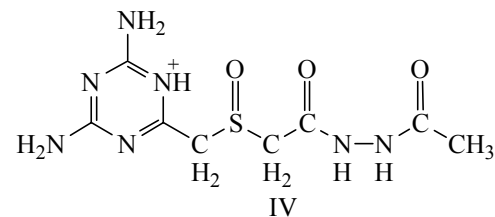
Рис. 3. Оптимизированная геометрия амидной формы 2,4-диамино-6-(ацетогидразидометилсульфинилметил)-1,3,5-триазина. *a* – «свернутая» конфигурация, *б* – «развернутая» конфигурация.

гой стороны, конфигурация (II) имидольной формы, в свою очередь, «проигрывает» в этом плане менее компактной амидной форме соединения (рис. 3, б).

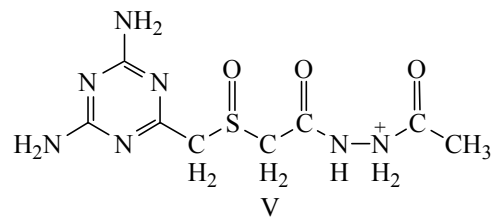
Экспериментальные данные подтверждают такой вывод. В ИК спектре данного соединения (КВг) присутствует интенсивная полоса поглощения валентных колебаний карбонильной группы 1664 см^{-1} . Наличие в спектрах ЯМР ^1H диметилсульфоксидного раствора соединения двух сигналов одинаковой интенсивности при 9.98 и 10.16 м. д., относящихся к двум NH-группам, свидетельствует о том, что соединение в растворе существует в амидной форме.

Заслуживают внимания результаты изучения кислотно-основных свойств соединения (I). Найденное значение константы образования монопротонированной формы исследуемого соединения ($\lg K$ 2.35) близко таковому ($\lg K$ 2.55) для 2,4-диамино-6-(карбамоилметилсульфинилметил)-1,3,5-триазина

(20%-ный водный раствор ДМСО) [3]. Это означает, что центром протонирования (1) может явиться гетероатом азота в положении 5 [структура (IV)].



С другой стороны, нельзя исключить из рассмотрения возможность протонирования аминогруппы гидразидного фрагмента [структура (V)], как это обычно имеет место в гидразидах кислот [5].



Судя по рассчитанным тем же методом молекулярной механики величинам потенциальных энергий соединения (I) [-48.63 и -16.13 ккал/моль для структур (IV) и (V) соответственно], протонирование атома азота гетероцикла в положении 5 предпочтительнее {как и в случае 2,4-диамино-6-(карбамоилметилсульфинилметил)-1,3,5-триазина [3]}. Существенный вклад в стабилизацию такой протонированной формы вносят, по-видимому, внутримолекулярные водородные связи с участием атомов кислорода сульфоксидной и ацетогрупп, атома водорода аминогруппы в положении 4 и самого протона.

Что касается равновесия (2), то его константа в логарифмических единицах (-8.93) меньше по модулю по сравнению со значениями констант диссоциации, например, имидольных форм гидразидов *n*-нитробензойной (-9.86 ± 0.07 , I 0.3, КС1) [8] и изоникотиновой кислот в составе тубофена (-10.34) в водном растворе [9].

В отношении комплексообразующих свойств соединения (I) следует обратить внимание на следующее. Из представленных на рис. 1 данных видно, что кривые рН-метрического титрования соединения (I) в отсутствие и в присутствии меди(II) сливаются вплоть до значения $\text{pH} \approx 2.0$. Признаки помутнения раствора, содержащего медь(II), появляются при $\text{pH} \approx 3.4$. В дальнейшем по мере добавления щелочи вплоть до $\text{pH} \approx 10.0$ к концу титрования

аморфный голубовато-зеленоватый становится обильным.

В УФ спектре соединения (I) наблюдается интенсивная полоса поглощения в области длин волн 260–262 нм (ϵ_{\max} $2.40 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹), как и для 2,4-диамино-6-(карбамоилметилсульфинилметил)-1,3,5-триазина (λ_{\max} 267 нм, A_{267} 0.500, ϵ_{\max} $2.50 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹) [3]. Полоса поглощения при 210 нм мало информативна и в работе обсуждаться не будет.

При добавлении меди(II) к водно-диметилсульфоксидному раствору соединения (I) последний приобретает голубовато-зеленоватую окраску. В зарегистрированном спектре имеются две полосы поглощения меди(II). Полоса поглощения соединения при 260 нм претерпевает изменения: она смещается в область коротких длин волн (λ_{\max} 250 нм), интенсивность ее возрастает почти в два раза (A_{260} 0.508, A_{250} 1.166). Такая видоизмененная за счет комплексообразования с медью(II) полоса поглощения лиганда (I) может быть охарактеризована как интралигандная [10].

В присутствии соединения (I) полоса поглощения меди(II) в видимой части спектра также смещается в коротковолновую область. Оптическая плотность раствора увеличивается (рис. 4). Эта полоса малой интенсивности и более растянутая, вероятнее всего, вызвана *d-d*-переходами в комплексе. В этой области длин волн поглощают сами диметилсульфоксидные комплексы меди(II). Так, в 40%-ном растворе диметилсульфоксид–вода максимальная доля накопления комплекса $[\text{Cu}(\text{DMCO})_2]^{2+}$ равна 0.30 ($\lg\beta$ 1.21, λ_{\max} 830 нм, ϵ 40 л·моль⁻¹·см⁻¹, β – константа устойчивости комплекса) [11].

Для определения состава и устойчивости комплексов, образующихся в системе медь(II)–соединение (I), использован метод сдвига равновесий. Измерены оптические плотности в двух сериях растворов с постоянными концентрациями комплексообразователя ($4.85 \cdot 10^{-3}$ и $9.69 \cdot 10^{-4}$ моль/л соответственно) и варьируемыми концентрациями лиганда. Максимально возможная концентрация вещества в растворе определяется его растворимостью в данном растворителе. Содержащие медь(II) растворы достаточно устойчивы: их оптическая плотность и pH практически не изменяются со временем (более 2 ч). Экспериментальные данные для одной из се-

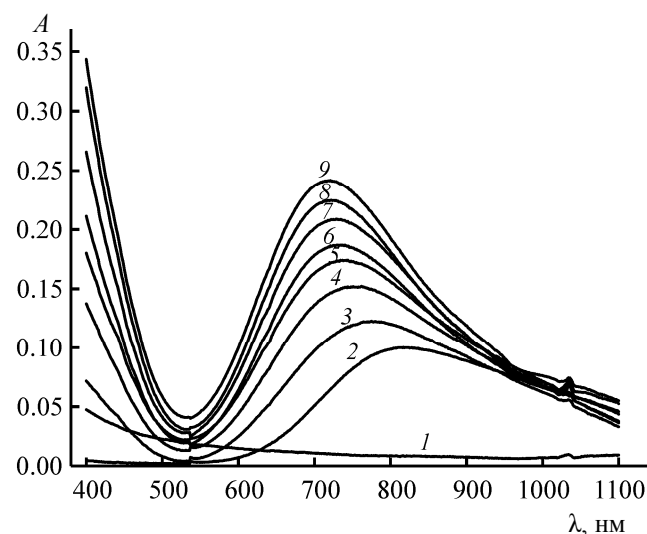


Рис. 4. Спектры поглощения растворов соединения (I) (1), Cu(II) (2), а также Cu(II) в присутствии соединения (I) (3–9). Концентрации, моль/л, c_1 : 1 – $7.31 \cdot 10^{-3}$, 3 – $8.0 \cdot 10^{-4}$, 4 – $1.84 \cdot 10^{-3}$, 5 – $2.51 \cdot 10^{-3}$, 6 – $3.79 \cdot 10^{-3}$, 7 – $4.87 \cdot 10^{-3}$, 8 – $5.88 \cdot 10^{-3}$, 9 – $6.61 \cdot 10^{-3}$; $c_{\text{Cu}^{2+}}$ $4.85 \cdot 10^{-3}$ (2–9); λ_{\max} , нм: 2 – 817, 3 – 775, 4 – 751, 5 – 744, 6 – 735, 7 – 729, 8 – 722, 9 – 721; ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹: 2 – ϵ_{817} 20.6, 3 – ϵ_{775} 25.3, 4 – ϵ_{751} 31.3, 5 – ϵ_{744} 35.9, 6 – ϵ_{735} 38.6, 7 – ϵ_{729} 43.1, 8 – ϵ_{722} 46.4, 9 – ϵ_{721} 49.9; pH: 1 – 4.01, 2 – 4.58, 3 – 3.03, 4 – 2.86, 5 – 2.81, 6 – 2.76, 7 – 2.74, 8 – 2.74, 9 – 2.75.

рий представлены на рис. 4. Как видно, увеличение концентрации лиганда сопровождается гипсохромным сдвигом максимума полос поглощения (от 775 до 720 нм) и остается практически постоянным для концентраций лиганда $6.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Далее рассмотрены зависимости светопоглощения растворов, содержащих медь(II) и вещество (I), при длинах волн 344 и 720 нм от концентрации вещества. Отметим, что процесс комплексообразования сопровождается подкислением растворов. Так, раствор, полученный при сливании растворов меди(II) и вещества (I) с близкими исходными значениями pH (4.58 и 4.01 соответственно), имеет pH 2.75. Последнее означает, что в комплексообразовании участвует имидольная форма соединения и в состав координационной сферы комплекса входит анион. Исследуемое соединение образует с медью (II) комплексы состава 1:1 и 1:2 [равновесия (3) и (4)].

Равновесие	$\lg K$	α_{\max}	ϵ_{344}	$\lg\beta$	pH _{max}
$\text{Cu}^{2+} + \text{HT} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{T})]^+ + \text{H}^+$ (3)	-0.56 ± 0.48	0.55	418	8.37	3.10
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{HT} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{T})_2] + 2\text{H}^+$ (4)	-1.75 ± 0.62	0.35	913	16.11	2.23

Константы устойчивости комплексов вычислены по соотношениям (5) и (6).

$$\lg\beta_1 = \lg K_3 - \lg K_2 \quad (5)$$

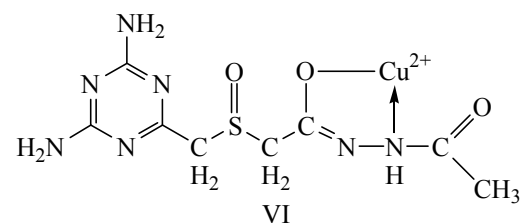
$$\lg\beta_2 = \lg K_4 - 2\lg K_2 \quad (6)$$

Как видно из представленных данных, соединение (I) образует с медью(II) прочные комплексные соединения. По устойчивости они сопоставимы с имидольными комплексами гидразидов нитробензойных [12] и бромбензойных кислот [13] в водном растворе [к примеру, для гидразида *n*-нитробензойной кислоты $\lg\beta_1$ 8.57, $\lg\beta_2$ 15.82 (I 0.1, $\text{HClO}_4/\text{KClO}_4$).

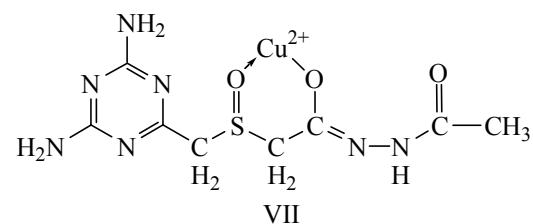
Таким образом, хотя для исследуемого соединения (I), как следует из представленного материала, амидная таутомерная форма и предпочтительна, комплексы меди(II) с этой формой соединения не выявлены. В то же время комплексы с имидольной формой (II) образуются уже в кислых растворах ($\text{pH} \approx 2.1-4.0$). Следует отметить, что примеры образования в кислой среде комплексов с депротонированной имидольной формой гидразидов кислот известны. Так, гидразид *o*-хлорбензойной кислоты образует комплекс такого типа с медью(II) при $\text{pH} \approx 5.4$ и для этого, как отмечают авторы [5], накопление в растворе заметных количеств енольной (имидольной) формы лиганда вовсе необязательно. Имидольная форма комплекса образуется за счет отщепления протона от амидной формы молекулы гидразида, уже в координационной сфере [5]. На факт смещения равновесия амидная \rightleftharpoons имидная форма лиганда под воздействием комплексообразователя обращалось внимание и ранее в работах [6, 12, 13].

Отличие в поведении исследуемого соединения (I) в том, что формирование его имидольных комплексов имеет место в еще более кислой среде ($\text{pH} \approx 2.2$), чем в случае подобных комплексов меди (II) с гидрамидами бромбензойных ($\text{pH} > 6$) [13] и нитробензойных кислот ($\text{pH} 4-6$) [12] в водном растворе. Тому может способствовать термодинамически более благоприятный процесс депротонирования имидольной формы соединения (I) ($\lg K -8.93$) по сравнению с таковым для гидразидов бромбензойных [13] ($\lg K -10.22 \div -12.16$) и нитробензойных [12] ($\lg K -11.08 \div -12.26$) кислот.

Было предположено, что в координации может участвовать имидольный гидразидный фрагмент с образованием пятичленного металлоцикла (VI).



Такой способ координации гидразидов кислот в имидольных комплексах является общепринятым (при условии, что нет иных участвующих в донорно-акцепторном взаимодействии с комплексообразователем групп) [5, 6]. В качестве альтернативы нами была также рассмотрена структура (VII) с участием в координации атома кислорода сульфоксидной группы.



Близкий этому (с участием атома кислорода группы S=O) способ координации характерен для исследованного нами ранее в качестве лиганда 2,4-диамино-6-(карбамоилметилсульфинилметил)-1,3,5-триазина [3].

Оптимизированная в рамках использованного метода [7] геометрия комплекса состава 1:1 (для способов координации VI и VII) приведена на рис. 5. Сопоставление значений потенциальных энергий структур (VI) и (VII) (38.96 и -1.55 ккал/моль соответственно) и с двумя лигандами (93.11 и 76.28 ккал/моль), позволяет сделать выбор в пользу структуры (VII), а именно – бидентатной координации соединения (I) через атомы кислорода сульфоксидной группы и депротонированного имидольного гидразидного фрагмента.

Комплекс состава 1:2 нейтрален. Именно он, по-видимому, выпадает в осадок (зеленовато-коричневатого, болотного цвета) из водно-диметилсульфоксидного раствора [$c_{\text{Cu}^{2+}} 3.49 \cdot 10^{-3}$, $c_{\text{I}} 7.01 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\text{pH} 2.96$] примерно через сутки после его приготовления. Раствор над осадком обесцвечивается. Длительное (более месяца) выдерживание осадка в маточном растворе с целью его выделения для дальнейших исследований сопровождается, по-видимому, частичным гидролизом соединения и его разложением.

Комплекс меди(II), состав которого, по данным элементного анализа, отвечает брутто-формуле

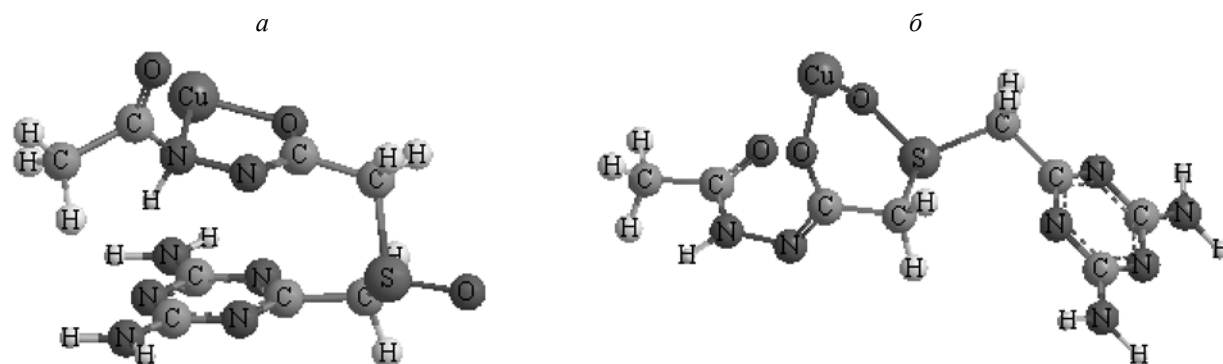


Рис. 5. Пространственная структура комплекса меди(II) с 2,4-диамино-6-(ацетогидразидометилсульфинилметил)-1,3,5-триазином состава 1:1. *a* – VI, *б* – VII.

$C_{16}H_{24}N_{14}O_6S_2Cu$, или $[Cu(T)_2]$, где T – 1,3,5-триазин, выделен нами из этанольного раствора в виде зеленовато-сероватого порошка. В ИК спектре этого вещества (KBr) наблюдаются значительные изменения по сравнению с исходным соединением. Интенсивность полосы поглощения карбонильной группы значительно уменьшается, сама полоса проявляется в виде плеча интенсивной полосы 1639 см^{-1} , относящейся к $\nu(C=N)$. В области 1384 см^{-1} появляется интенсивная полоса $\nu(C-O)$. Эти изменения свидетельствуют о том, что в координации участвует имидольный гидразидный фрагмент [5, 6]. Также наблюдается уширение полосы валентных колебаний $\nu(S=O)$ при 1029 см^{-1} по сравнению с таковой для исходного соединения, что может быть интерпретировано [14] в пользу участия в координации сульфоксидной группы.

Нами также получены качественные данные, свидетельствующие о комплексообразующей способности соединения (I) с никелем(II) и кобальтом(II). Так, интенсивность полосы поглощения соединения при 260 нм увеличивается [в присутствии никеля(II) приращение оптической плотности составило $\Delta A_{Ni^{2+}} 0.288$ ($c_{Ni^{2+}} 1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $c_I 2.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), в присутствии кобальта(II) $\Delta A_{Co^{2+}} 0.331$ ($c_{Co^{2+}} 1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $c_I 2.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)].

Выявлены изменения и в видимой области спектров поглощения растворов как кобальта(II), так и никеля(II), содержащих двукратный избыток лиганда (однако они менее выражены по сравнению с изменениями в УФ области). Так, в случае кобальта(II) несколько возрастает [$\Delta A_{Co^{2+}} 0.0042$] интенсивность полосы поглощения самого комплексообразователя при 515 нм [полоса октаэдрической (розовой) формы комплекса]. Для никеля(II) полоса при 397 нм приобретает форму плеча: $\Delta A_{Ni^{2+}} 0.0174$.

Экспериментальная часть

Значения pH растворов измеряли на pH-метре pH-673 М. В качестве индикаторного электрода использовали стеклянный электрод ЭЛС-43-07, электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод. Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов зарегистрированы относительно растворителя на спектрофотометре Shimadzu UV mini-1240 в кварцевых кюветах (1 см). Спектры ЯМР 1H записаны на спектрометре Bruker MSL-400, внутренний стандарт – тетраметилсилан. ИК спектры записаны на спектрометре Vector 22 Bruker в таблетках KBr.

Спектр ЯМР 1H 2,4-диамино-6-(ацетогидразидометилсульфинилметил)-1,3,5-триазина, δ , м. д. (d_6 -ДМСО): 1.87 с (3H, CH_3), 3.75, 3.77, 3.78, 3.80 (2H, CH_2 , АВ система), 3.92, 3.95, 4.07, 4.10 (2H, CH_2 , АВ система), 6.78 уш. с (4H, NH_2), 9.98 с (1H, NH), 10.16 с (1H, NH).

Растворы соединения (I) приготовлены по точной навеске. Соединение синтезировали и идентифицировали согласно способу [2]. Исследования выполнены в водно-диметилсульфоксидных растворах, содержащих 40 об% ДМСО. Диметилсульфоксид очищали перегонкой [15]. Стеклянный электрод калибровали для водно-органического растворителя [16]. Ионную силу растворов создавали за счет их компонентов, поскольку введение фонового электролита понижает растворимость соединений и может влиять на процессы ассоциации в растворе. Рабочие растворы бескарбонатного едкого натра, хлороводородной кислоты, нитратов меди(II), кобальта(II) и сульфата никеля(II) приготовлены из реактивов марки ХЧ. Концентрацию рабочих растворов устанавливали методами объемного анализа.

В ходе эксперимента растворы соединения (I) титровали рН-метрически растворами хлороводородной кислоты и щелочи. Титрование с непрерывным вводом титранта проводили в термостатируемой стеклянной ячейке (298 К) при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. При исследовании реакций комплексообразования титруемые растворы содержали дополнительно медь(II).

Воспроизводимые значения потенциалов стеклянного электрода устанавливались в течение 2–3 мин. Однако в области, близкой к точке эквивалентности, в исследованных растворах это время существенно увеличивалось. В таких случаях значения рН измеряли через 10 мин после добавления очередного количества титранта.

Экспериментальные данные, как и в работе [3], обрабатывали по программе SPSS [17]. Достоверность выбранных моделей охарактеризована факторами F и R [18, 19]. Средняя доля отклонений экспериментальных данных от расчетных (R-фактор [19]) составила менее 0.05 (5%).

Оптимизацию геометрии всех исследованных структур проводили с помощью метода молекулярной механики MM2 (программный пакет Chem Office 12.0) [7].

Синтез комплекса [Cu(T)₂]. К нагретой на водяной бане суспензии белого цвета, состоящей из $3.48 \cdot 10^{-4}$ моль (0.1001 г) 2,4-диамино-6-(ацетогидразидометилсульфинилметил)-1,3,5-триазина в 25 мл этанола, добавляли при интенсивном перемешивании вдвое меньшее количество нитрата меди(II) ($1.73 \cdot 10^{-4}$ моль) (в виде водного раствора). Суспензия приобретала сине-зеленоватый цвет. Через неделю осадок отделяли от бесцветного раствора над ним фильтрованием, промывали спиртом, высушивали и взвешивали. Выход 0.1103 г (95.5%). ИК спектр, ν , (КВт), см^{-1} : 3367, 3233, 3121 ш (N–H), 2925, 2854 (C–H), 1639 (C=N), 1545 ($\delta_{\text{N-H}}$), 1465, 1384 (C–O), 1277 ($\delta_{\text{N-H}}$), 1105, 1029 (S=O), 824 (триазинный цикл). Найдено, %: Cu 10.05; N 29.33; S 9.09. $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_{14}\text{O}_6\text{S}_2\text{Cu}$. Вычислено, %: Cu 9.99; N 30.83; S 10.08. *M* 636.1.

Содержание меди в образце (*m*, г) после растворения его навески в десятикратном избытке раствора комплексона III в присутствии аммиачно-хлоридного буфера (рН 9.60) определено спектрофотометрически с использованием построенного по стандартным растворам градуировочного графика. Условия приготовления стандартных растворов та-

кие же, как при выполнении анализа образца. Градуировочная функция для λ 725 нм имеет вид: $A - (3.43 \pm 2.22) \cdot 10^{-3} = (73.86 \pm 1.89)m$, r 0.99935.

Список литературы

- [1] Фельдман И.Х., Симонов С.С. // ХГС. 1969. № 1. С. 154.
- [2] Фаттахов С.Г., Валиев Р.Ш., Шулаева М.М., Сайфина Л.Ф., Честнова Р.В., Мингалеев Д.Н., Трмасов М.Я., Равилов Р.Х., Резник В.С. Пат. 2431633 (2011) РФ.
- [3] Сальников Ю.И., Боос Г.А., Фаттахов С.Г., Шулаева М.М., Чмутова Г.А., Хусаинова А.Р., Неклюдов В.В. // Учен. записки Казанск. унив. Сер. естеств. науки. 2011. Т. 153. Кн. 3. С. 48.
- [4] Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций. М.: ИЛ, 1967. 308 с.
- [5] Попель А.А., Щукин В.А. // ЖНХ. 1975. Т. 20. № 7. С. 1917.
- [6] Зуб В.Я., Бугаева П.В., Стрижакова Н.Г., Малетин Ю.А. // Коорд. хим. 2004. Т. 30. № 10. С. 792.
- [7] CambridgeSoft–ChemBioOffice Ultra, ver. 12.0 <http://www.cambridgesoft.com/software/chembiooffice>.
- [8] Попель А.А., Щукин В.А., Мустафина М.Л. // Исследования по электрохимии, магнетохимии и электрохимическим методам анализа. Казань: Изд. Казанск. унив., 1974. Вып. 4. Ч. 2. С. 110.
- [9] Сальников Ю.И., Боос Г.А., Фаттахов С.Г., Кузьмина Н.Л., Неклюдов В.В. // Учен. записки Казанск. унив. Сер. естеств. науки. 2009. Т. 151. Кн. 4. С. 29.
- [10] Спектроскопические методы в химии комплексных соединений / Под ред. В.М. Вдовенко. М.; Л.: Химия, 1964. 268 с.
- [11] Сальников Ю.И., Боос Г.А., Гибадуллина Х.В. // Изв. вузов. Сер. Хим. и хим. технол. 1991. Т. 17. № 5. С. 20.
- [12] Буев П.Н., Печурова Н.И. // ЖНХ. 1981. Т. 26. № 1. С. 133.
- [13] Буев П.Н., Печурова Н.И., Никитенко С.И. // ЖНХ. 1981. Т. 26. № 7. С. 1953.
- [14] Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 397 с.
- [15] Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
- [16] Александров В.В. Кислотность неводных растворов. Харьков: Вища школа, 1981. 152 с.
- [17] Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. Казань: Изд. Казанск. унив., 1989. 287 с.
- [18] Дюерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. 247 с.
- [19] Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.