

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ
кафедра органической и экологической химии

Заведующий кафедрой
доктор химических наук
Т.А. Кремлева

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
магистра

КОМПЛЕКСЫ СОЕДИНЕНИЙ БИДЖИНЕЛЛИ С ГАЛОГЕНИДАМИ
МЕДИ(I)

04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнила работу
студентка 2 курса
очной формы обучения

Дектерева Анна Валерьевна

Научный руководитель
к.х.н.

Кузовлев Андрей Сергеевич

Рецензент
к.х.н., научный сотрудник
ИФХЭ РАН

Соловов Роман Дмитриевич

Тюмень
2020

Реферат

С. 101, рис. 47, табл. 14, библи. 44

Пиримидиновый цикл является базовым структурным фрагментом азотистых оснований нуклеиновых кислот. Интерес к исследованиям производных пиримидина и координационных соединений на их основе лишь возрастает, поскольку данные соединения обладают высокой биологической активностью и могут применяться в качестве лекарственных препаратов. В данной работе в качестве лигандов использовались фенилзамещенные пиримидинтионы, а в качестве комплексообразователя выступают ионы меди(I). Строение полученных координационных соединений было доказано с помощью ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: пиримидин-2-тионы, комплексы, тиомочевина, медь, гетероциклы, тиокарбамид.

Список сокращений

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ИК – инфракрасная область

УФ – ультрафиолетовая область

РСА – рентгеноструктурный анализ

L¹ - 5-ацетил-4-(4-метоксифенил)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион

L² - 5-ацетил-4-(4-фторфенил)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион

L³ - 5-ацетил-4-(3-нитрофенил)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион

ДМСО – диметилсульфоксид

ИПС, IPA – изопропиловый спирт

КЧ – координационное число

PBT – 1-фенил-3-бензоилтиомочевина

3,5-DCPBT - 1-(2,5-дихлорфенил)-3-бензоилтиомочевина

3-CPBT - 1-(3-хлорфенил)-3-бензоилтиомочевина

Оглавление

Введение	6
1. Литературный обзор.....	8
1.1. Пиримидины и их производные	8
1.1.1. Структура и свойства пиримидинов.....	8
1.1.2. Классическая реакция Биджинелли.....	12
1.2. Комплексные соединения меди	13
1.3. Комплексные соединения меди с производными тиомочевины	18
1.4. Методы исследований	31
1.4.1. Температура плавления.....	32
1.4.2. ИК-спектроскопия	32
1.4.3. УФ-спектроскопия.....	34
1.4.4. ЯМР-спектроскопия	35
1.4.5. РСА.....	36
2. Синтез лигандов и координационных соединений.....	37
2.1. Синтез лигандов	37
2.1.1. Синтез 5-ацетил-4-(4-метоксифенил)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тиона	37
2.1.2. Синтез 5-ацетил-4-(4-фторфенил)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тиона	38
2.1.3. Синтез 5-ацетил-4-(3-нитрофенил)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тиона	40
2.2. Синтез целевых комплексных соединений	41
2.2.1. Синтез бромобис(5-ацетил-4-(4-метоксифенил)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион)меди(I)	41
2.2.2. Синтез йодобис(5-ацетил-4-(4-метоксифенил)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион)меди(I)	43
2.2.3. Синтез хлоробис(5-ацетил-4-(4-метоксифенил)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион)меди(I)	44

2.2.4. Синтез бромобис(5-ацетил-4-(4-фторфенил)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион)меди(I)	45
2.2.5. Синтез йодобис(5-ацетил-4-(4-фторфенил)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион)меди(I)	46
2.2.6. Синтез хлоробис(5-ацетил-4-(4-фторфенил)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион)меди(I)	48
2.2.7. Синтез бромобис(5-ацетил-4-(3-нитрофенил)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион)меди(I)	49
2.2.8. Синтез йодобис(5-ацетил-4-(3-нитрофенил)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион)меди(I)	50
2.2.9. Синтез хлоробис(5-ацетил-4-(3-нитрофенил)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион)меди(I)	51
3. Обсуждение результатов	52
3.1. ИК-спектроскопия.....	52
3.1.1. ИК-спектры комплексных соединений меди(I) с L ¹	53
3.1.2. ИК-спектры комплексных соединений меди(I) с L ²	56
3.1.3. ИК-спектры комплексных соединений меди(I) с L ³	58
3.2. ЯМР-спектроскопия.....	61
3.2.1. ЯМР ¹ H-спектроскопия	61
3.2.2. ЯМР ¹³ C-спектроскопия	63
3.3. УФ-спектроскопия	64
3.3.1. УФ-спектры L ¹ и его комплексных соединений	64
3.3.2. УФ-спектры L ² и его комплексных соединений	65
3.3.3. УФ-спектры L ³ и его комплексных соединений	66
3.4. Рентгеноструктурный анализ.....	67
3.4.1. Структура 5-ацетил-4-(3-нитрофенил)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тиона	67
3.4.2. Структура хлоробис(5-ацетил-4-(3-нитрофенил)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион)меди(I)	68

3.4.3. Структура бромобис(5-ацетил-4-(3-нитрофенил)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион)меди(I)	70
Выводы	73
Список литературы.....	74

Введение

Данная работа посвящена синтезу и изучению свойств координационных соединений производных 1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тионов с галогенидами меди(I). В связи с разными подходами к составлению названий, в научной литературе 1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тионы также называют 3,4-дигидропиримидин-2-тионами и 5,6-дегидропиримидин-2-тионами.

Повышенный интерес к синтезу пиримидинтионов(онов) и комплексов на их основе связан с широкими возможностями применения данных соединений в различных областях науки и техники. Помимо препаративной доступности соединений (реакция Биджинелли) данные вещества проявляют колоссальный спектр биологической активности – противоопухолевая, антимикробная, противораковая, противогрибковая, анальгетическая, антигипертензивная, противодиабетическая и многие другие. Они могут применяться в качестве катализаторов различных органических реакций, как источники серы в синтезе наноразмерных сульфидов.

Исследования координационных соединений меди практически важны, поскольку медь входит в состав фермента тирозиназы, который катализирует синтез коллагена, меланина и миелина, обеспечивает клетки кислородом, участвует в процессах метаболизма и влияет на все виды обмена веществ, улучшает функцию щитовидной железы.

Целью данной работы является исследование комплексообразующей способности арилзамещенных пиримидин-2-тионов с солями одновалентной меди.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

1. Синтез лигандов по реакции Биджинелли трёхкомпонентной конденсацией ацетилацетона, тиомочевины и ароматических альдегидов с различными заместителями в ароматическом ядре: 5-ацетил-4-(4-

метоксифенил)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тиона, 5-ацетил-4-(4-фторфенил)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тиона, 5-ацетил-4-(3-нитрофенил)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тиона.

2. Синтез целевых комплексов галогенидов меди(I) на основе полученных лигандов.
3. Изучение состава и строения выделенных координационных соединений спектральными методами исследования (ИК-, ЯМР-, УФ-спектроскопия).
4. Выявление координационной сферы меди(I) и способа координации лигандов в составе полученных комплексов.
5. Получение кристаллических структур выделенных лигандов и координационных соединений.