

Е. С. Титова, А. И. Рахимов, В. А. Бабкин,
А. В. Игнатов, В. С. Белоусова, Г. Е. Заиков, В. Стоянов

О ФОРМИРОВАНИИ S-НАТРИЕВОЙ СОЛИ 6-МЕТИЛ-2-ТИОУРАЦИЛА

Ключевые слова: 6-метил-2-тиоурацил, ИК- и ПМР-спектроскопия.

Образование S-натриевой соли 6-метил-2-тиоурацила доказано методами ИК- и ПМР-спектроскопии.

Keywords: infrared and proton magnetic resonance spectroscopy, 6-methyl-2-thiouracil.

Formation S-sodium salt of 6-methyl-2-thiouracyle was proof by method infrared and proton magnetic resonance spectroscopy.

Цели и задачи

Синтез S-монопроизводных 6-метил-2-тиоурацила реакцией нуклеофильного замещения в галогенопроизводных углеводородов идет через стадию образования S-натриевой соли 6-метил-2-тиоурацила. Представлялось интересным доказать образование натриевой соли [1-8].

Методическая часть

Молекула 6-метил-2-тиоурацила существует в двух таутомерных формах: оксо-тионовой и гидроксо-меркапто. Наиболее стабильной является кето форма 2-тиоурацилов.

Для растворения 6-метил-2-тиоурацила необходимо перевести его из оксо-тионовой формы в оксо-меркапто форму. Мы использовали эквимольные соотношения 6-метил-2-тиоурацила и гидроксида натрия. При этом таутомерные превращения происходили только с участием атома серы тиоурацила.

Результаты исследования

При действии водного раствора гидроксида натрия на 6-метил-2-тиоурацил (рис.1.) происходит образование водорастворимой S-натриевой соли. Строение и состав S-натриевой соли 2-тиол-6-метилпиримидин-4(3Н)-она доказывали методами ИК, ПМР-спектроскопии (рис.2-3) и данными элементного анализа на азот. В ПМР-спектре соли отсутствует сигнал в области 2.3 м.д. характерный для NH-группы, находящейся в положении 1 гетероцикла 6-метил-2-тиоурацила.

Заключение

Таким образом, при взаимодействии 6-метил-2-тиоурацила с эквимольным количеством гидроксида натрия происходит образование S-натриевой соли, из которой в дальнейшем в водно-диоксановой среде генерируется тиоанион [9-12]. Образующийся анион взаимодействует с эквимольным количеством галогенпроизводного по механизму нуклеофильного замещения с образованием исключительно S-монопроизводных 6-метил-2-тиоурацила.

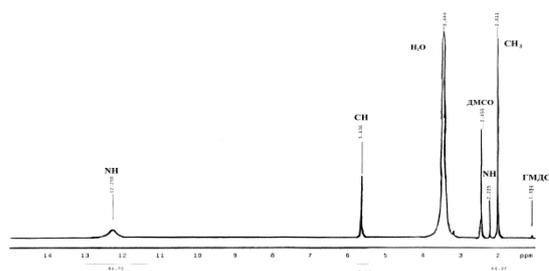


Рис. 1 - ПМР-спектр 6-метил-2-тиоурацила

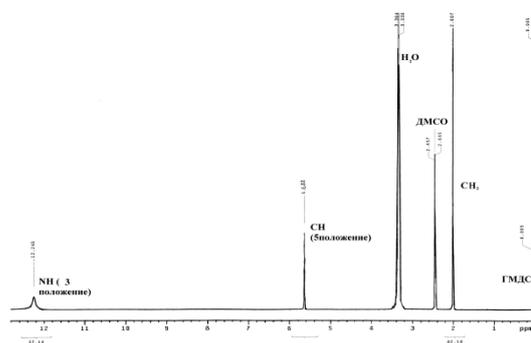


Рис. 2 - ПМР-спектр S-натриевой соли 2-тиол-6-метилпиримидин-4(3Н)-она

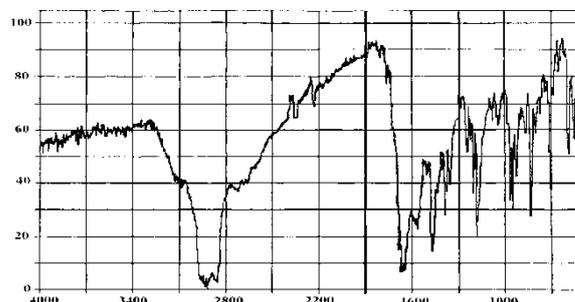


Рис. 3 - ИК-спектр S-натриевой соли 2-тиол-6-метилпиримидин-4(3Н)-она

Литература

1. S- и O-анионы, генерируемые из 6-метил-2-тио-, 2-алкил(аралкил)тиоурацилов, в синтезе S-моно- и S,O-диалкил-, бензилпроизводных. Титова Е.С. диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук/Волгоград, 2005.

2. Способ получения 1,3-ди[4-(6-метил-4-пиримидин-2-тио)метилфенил]адамантана. Рахимов А.И., Титова Е.С. патент на изобретение RUS 231141211.07.2006
3. Нуклеофильное замещение в бензил 1-(хлорметил)-3-феноксибензилхлоридах с участием 4-метил-6-оксо-1,6-дигидро-2-пиримидинтиолат аниона. Рахимов А.И., Попов Ю.В., Титова Е.С. Известия волгоградского государственного технического университета. 2005. № 1. С. 61 – 64.
4. Особенности синтеза 2-алкил(арилалкил)тио-6-метилпиримидин-4(3Н)-онов и 2-алкил(арилалкил)тио-4-алкил(арилалкил)окси-6-метилпиримидинов. Рахимов А.И., Титова Е.С. ЖОХ. 2007. Т. 43. № 1. С. 92-98.
5. Синтез симметричных и несимметричных S-,O-дипроизводных 6-метил-2-тиоурацила. Рахимов А.И., Титова Е.С. Известия волгоградского государственного технического университета. 2006. № 1. С. 66 – 72.
6. Особенности нуклеофильного замещения в алкил- и бензилгалогенидах анионами, генерируемыми из 4-гидрокси-2-меркапто-6-метилпиримидина. Рахимов А.И., Титова Е.С., Федун Р.Г., Бабкин В.А. Химия гетероциклических соединений. 2008. № 6. С. 874-883.
7. Квантово-химические исследования механизма синтеза 2-метил(бензил)тио-4-метил(бензил)оксипиримидина. Бабкин В.А., Рахимов А.И., Титова Е.С., Федун Р.Г., Решетников Р.А., Белоусова В. С., Заиков Г.Е. Химическая физика и мезоскопия. 2007. Т. 9. № 3. С. 263-275.
8. Synthesis of 2-alkyl(aralkyl)sulfanyl-6-methylpyrimidin-4(3h)-ones and 4-alkyl(aralkyl)oxy-2-alkyl(aralkyl)sulfanyl-6-methylpyrimidines. Rakhimov A.I., Titova E.S. Russian Journal of Organic Chemistry. 2007. Т. 43. № 1. С. 96-102.
9. Реакционная способность S- и O-анионов, генерируемых из 6-метил-2-тио-, 2-тиоалкил(аралкил)урацилов. Рахимов А.И., Титова Е.С., Федун Р.Г., Бабкин В.А., Белоусова В. С., Русанова С. Н., Заиков Г.Е. // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. - Т. 16, № 5. - С. 16-20.
10. Генерация S- и O-анионов из 6-метил-2-тио-, 2-алкил(аралкил)тиоурацилов в синтезе S-моно- и S-,O-дипроизводных. Рахимов А.И., Титова Е.С., Федун Р.Г., Бабкин В.А., Стоянов О. В., Заиков Г.Е. // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. - Т. 16, № 5. - С. 23-29.
11. Квантово-химический анализ реакционной способности S- и O-анионов, генерируемых из 6-метил-2-тио-, 2-алкил(аралкил)тиоурацилов. Рахимов А.И., Титова Е.С., Федун Р.Г., Бабкин В.А. Известия волгоградского государственного технического университета. 2008. Т. 1. № 5. С. 70 – 75.
12. Теоретический анализ реакционной способности s- и o-анионов, генерируемых из 6-метил-2-тио-, 2-тиоалкил(аралкил) урацилов. Рахимов А.И., Бабкин В.А., Титова Е.С., Федун Р.Г., Белоусова В.С., Заиков Г.Е.В сборнике: Теоретические и прикладные аспекты квантово-химических расчетов уникальных молекулярных систем сборник статей: к 59-летию со дня рождения профессора В. А. Бабкина. М-во образования и науки Российской Федерации, Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет, Серебряковский филиал, Кафедра математики и естественнонаучных дисциплин; под редакцией В. А. Бабкина. Волгоград, 2011. С. 41-50

© **Е. С. Титова** - к.х.н. доц. каф. органической химии Волгоградского госуд. технич. ун-та, titova0512@rambler.ru; **А. И. Рахимов** - д-р хим. наук, проф. той же кафедры, organic@vstu.ru; **В. А. Бабкин** — д-р хим. наук, проф., нач. научн. отдела Себряковского филиала Волгоградского госуд. ун-та; **А. В. Игнатов** - студ. того же вуза, bartsimpson35@yandex.ru; **В. С. Белоусова** - канд. мед. наук, Первый Московский госуд. ун-тет им. И.М. Сеченова, desdemosha@mail.ru **Г. Е. Заиков** - д-р хим. наук, проф., акад. Международной академии наук (Мюнхен, Германия), Институт биохимической физики, РАН, Москва, chembio@sky.chph.ras.ru; **О. В. Стоянов** - д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, stoyanov@mail.ru.

© **E. S. Titova** – Candidate of Chemical Sciences, prof. of department “Organic Chemistry” of Volgograd State Technical University, titova0512@rambler.ru; **A. I. Rakhimov** – Doctor of Chemical Sciences, prof., of Volgograd State Technical University, organic@vstu.ru; **V. A. Babkin** – Doctor of Chemical Sciences, prof., Head of Science department of Volgograd State Architecture Building University, Sebryakov’s Branch, Babkin_v.a@mail.ru; **A. V. Ignatov** – 4th year student of class “S41-d” of Volgograd State Architecture Building University, Sebryakov’s Branch, Bartsimpson35@yandex.ru; **V. S. Belousova** - Candidate of Medic Sciences, I.M. Sechenov First Moscow State Medical University, desdemosha@mail.ru; **G. E. Zaikov** – Doctor of Chemical Sciences, prof., academician of international academy of Science (Munich, Germany), Honored scientist of Russian Federation. Institute of Biochemical Physics, chembio@sky.chph.ras.ru; **O. V. Stoyanov** – Doctor of Engineering Sciences, professor of department “Technology of plastic masses” of KNRTU, stoyanov@mail.ru.