

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

## О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ 6-МЕТИЛ-2-ТИОУРАЦИЛА С БЕНЗИЛХЛОРИДОМ

Ключевые слова: 6-метил-2-тиоурацил, нуклеофильное замещение.

Механизм реакции 6-метил-2-тиоурацила с бензилхлоридом изучен кинетическим методом. Реакция идет по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения.

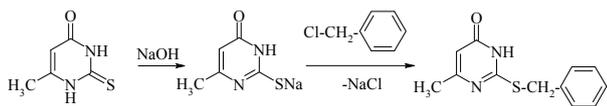
Keywords: 6-methyl-2-thiouracyle, nucleophilic substitution.

Mechanism reaction of 6-methyl-2-thiouracyle with benzyl chloride was studied by kinetic method. Reaction is going by mechanism  $S_N2$ .

### Цель работы

Ранее нами был осуществлен синтез S-монопроизводного 6-метил-2-тиоурацила (I) [1-8] 2-бензилтио-6-метилпиримидин-4(3H)-она (II).

Целью настоящей работы является синтез вещества (II) реакцией нуклеофильного замещения хлора в бензилхлориде 6-метилпиримидин-4(3H)-он-2-тиильным анионом в водно-диоксановой среде в присутствии натриевой щелочи



### Методическая и экспериментальная часть работы

Вышепредставленная реакция нуклеофильного замещения идет в гомогенных условиях, при низких температурах (30 — 50 °С), в течение короткого промежутка времени (15 — 60 мин.), через стадию образования тиоаниона (I) [9-11].

Представлялось интересным определить механизм данной реакции. Для этого из трехгорлого реактора, снабженного мешалкой и термометром, помещенного в термостат, через каждые две минуты отбирали пробу.

Количество моноватриевой соли 6-метил-2-тиоурацила в пробе определяли потенциометрическим титрованием стандартным 0.1 н раствором  $H_2SO_4$ , приготовленным из стандарт-титра, на приборе иономер универсальный ЭВ-74. В качестве электрода сравнения использовали каломельный электрод, в качестве измерительного (индикаторного) электрода – стеклянный.

### Результаты исследований

По данным изменения мольной концентрации моноватриевой соли тиоурацила строили кинетические кривые в зависимости от времени.

Графическим методом были определены порядок и энергия активации данной реакции. Порядок реакции равен  $n=2$ , энергия активации составила 88.05 кДж / моль · К.

Для подтверждения бимолекулярного механизма реакции экспериментально была проведена серия опытов с различными начальными концентрациями обоих реагентов для реакции (I) с бензилхло-

ридом при температуре 50 °С. Результаты сведены в табл. 1.

Таблица 1 - Влияние мольного соотношения реагентов на скорость реакции и выход 6-м-пиримидин-4(3H)-она

Мольное соотношение Бензилхлорид : 6-метил-2-тиоурацил	К, л / моль·с	Выход, %
1.0 : 1.0	0.03	91.7
1.2 : 1.0	0.12	93.4
1.0 : 1.2	0.08	92.3

Из приведенной таблицы видно, что скорость реакции зависит от концентрации обоих реагентов, и, следовательно, кинетическая модель данной реакции выражается уравнением

$$V = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (1)$$

где  $V$  - скорость реакции, моль / л · с;  $C_A$  - концентрация 6-метил-2-тиоурацила, моль/л;  $C_B$  - концентрация хлористого бензила, моль/л

Для выявления оптимальных условий синтеза, была проведена серия опытов с различным соотношением вода:диоксан в реакционной среде. Результаты сведены в табл. 2.

Таблица 2 - Влияние соотношения вода : диоксан на скорость реакции и выход 6-м-пиримидин-4(3H)-она

Вода : диоксан	К, л / моль·с	Выход, %
1 : 1	0.012	80.2
1 : 1,3	0.02	89.7
1 : 1.6	0.03	91.7

### Заключение

Увеличение скорости реакции с повышением содержания диоксана согласуется с  $S_N2$  механизмом реакции, поскольку при реакции по  $S_N1$  механизму ионизации галагенопроизводного с образованием карбониевого катиона способствует более полярная среда (вода). В тоже время диоксан, взаимодействуя с карбкатионами своей неподеленной парой электронов атома кислорода, блокирует реакционный центр, что должно снижать скорость  $S_N1$  реакции.

## 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-пиримидинон-2-тио)метилфенил]адамантиана. Рахимов А.И., Титова Е.С. патент на изобретение RUS 231141211.07.2006
3. Нуклеофильное замещение в бензил 1-(хлорметил)-3-феноксibenзилхлоридах 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(3H)-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. 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.
6. 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.
7. 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.
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. 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.
11. 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.
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, акад. РАЕН, organic@vstu.ru; **В. А. Бабкин** — д-р хим. наук, проф., акад. РАЕ, акад. Международной академии «Контенант», 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, professor of department “Organic Chemistry” of Volgograd State Technical University, titova0512@rambler.ru; **A. I. Rakhimov** – Doctor of Chemical Sciences, professor, academician of Russian Academy of Natural Sciences. Department “Organic Chemistry” of Volgograd State Technical University, organic@vstu.ru; **V. A. Babkin** – Doctor of Chemical Sciences, professor, academician of international academy “Contentant”, Head of Science department of Volgograd State Architecture Building University, Sebyakov’s Branch, Babkin\_v.a@mail.ru; **A. V. Ignatov** – 4<sup>th</sup> year student of class “S41-d” of Volgograd State Architecture Building University, Sebyakov’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, professor, academician of international academy of Science (Munich, Germany), Honored scientist of Russian Federation. Institute of Biochemical Physics, Moscow. E-mail: chembio@sky.chph.ras.ru; **O. V. Stoyanov** – Doctor of Engineering Sciences, professor of department “Technology of plastic masses” of KNRTU, stoyanov@mail.ru.