

Цель работы Получение различных производных 6-метил-2-тиоурацила реакцией нуклеофильного замещения достаточно широко описано в литературных источниках [1-8]. Нуклеофильными агентами выступают тио- и окси-анионы, генерируемые из натриевых солей 6-метил-2-тио-, 2-алкил(аралкил)тиоурацилов [9-12]. В связи с этим представлялось необходимым исследовать влияния условий проведения реакции нуклеофильного замещения в галогенпроизводных и углеводородного радикала на изменение концентрации S-натриевой соли 6-метил-2-тиоурацила. Методическая и экспериментальная часть Для проведения исследования собирали установку, состоящую из трехгорлого реактора, снабженного мешалкой, термометром и горлом для отбора проб. Реактор помещали в ультра термостат. Количество моноватриевой соли 6-метил-2-тиоурацила определялось по следующей методике: через каждые две минуты из реактора отбиралась проба,  $V = 1$  мл и переносилась в стаканчик, содержащий 30 мл дистиллированной воды. Количество моноватриевой соли 6-метил-2-тиоурацила в пробе ( $\omega$ ) 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.  $\omega = V_k \cdot V_p \cdot 0.1 / 1000$ , где  $V_k$  - объем  $H_2SO_4$ , пошедший на титрование моноватриевой соли, мл;  $V_p$  - объем реакционной массы, мл. Концентрацию моноватриевой соли 6-метил-2-тиоурацила в каждый момент времени (С) определяли по формуле:  $C = \omega / V_p$ , где  $V_p$  - объем реакционной массы, л. По окончании опыта реакционную смесь охлаждали, продукты реакции отфильтровывали, промывали холодной водой и перекристаллизовывали. Опыт. Синтез 2-бензилтио-6-метилпиримидин-4(3Н)-она В 10 мл воды растворили 0.42 г (0.0106 моль) NaOH и 1.5 г (0,0106 моль) 6-метил-2-тиоурацила. S-натриевую соль 2-тиол-6-метилпиримидин4(3Н)-она выпаривали и перекристаллизовывали из этанола. В 10 мл воды растворили 1.7 г (0.0106 моль) S-натриевой соли 2-тиол-6-метилпиримидин4(3Н)-она, добавили 16 мл диоксана. Отбрали пробу объемом 1 мл для определения начальной концентрации моноватриевой соли 6-метил-2-тиоурацила и поместили ее в стаканчик, содержащий 30 мл дистиллированной воды. Полученный раствор загрузили в реактор, реактор поместили в термостат, нагретый до 50 0 С. После достижения реакционной массы заданной температуры, добавили 1.2 мл (0.0106 моль) бензилхлорида. Каждые две минуты отбирали пробу объемом 1 мл, переносили в стаканчик с дистиллированной водой, титровали моноватриевую соль 6-метил-2-тиоурацила 0.1 н раствором  $H_2SO_4$ . Через 15 мин выпавший в реакторе осадок отфильтровали, промыли холодной водой и перекристаллизовали из бензола. Получили 2.5 г (99 %) 2-бензилтио-6-метилпиримидин-4(3Н)-она, т. пл. 173 - 174 0С. Синтезы 2-бензилтио-6-метилпиримидин-4(3Н)-она при температурах реакции 40 и 30 0С походились

аналогично, результаты опыта приведены в табл. 1. По результатам опытов построены кривые (рис. 1) - зависимости изменения концентрации моносодовой соли 6-метил-2-тиоурацила от времени. Таблица 1 - Опыт 1. Исследование влияния температуры в реакции 6-метил-2-тиоурацила с бензилхлоридом, соотношение реагентов 6-метил-2-тиоурацил : бензилхлорид = 1 : 1

Температура, °С	Время, мин	Концентрация, моль/л
30	0	0.52
	4	0.21
	8	0.10
	12	0.052
40	0	0.53
	4	0.26
	8	0.18
	12	0.09
50	0	0.52
	4	0.29
	8	0.15
	12	0.075

Выход 2-бензилтио-6-метилпиримидин-4(3Н)-она 91.7 %  
 Выход 2-бензилтио-6-метилпиримидин-4(3Н)-она 87.4 %  
 Выход 2-бензилтио-6-метилпиримидин-4(3Н)-она 82.4 %

1 - Т = 30 °С, 2 - Т = 40 °С, 3 - Т = 50 °С

Рис. 1 - Зависимость изменения концентрации натриевой соли 6-метил-2-тиоурацила от времени реакции при температурах 30 - 50 °С. Натриевая соль : Бензилхлорид = 1 : 1 моль

По данным полученных зависимостей дифференциальным графическим методом были определены константы скорости реакции 6-метил-2-тиоурацила с бензилхлоридом при разных значениях температур. Как видно из рис. 2, с ростом температуры реакции от 30 °С до 50 °С константа скорости реакции растет:  $k(30\text{ °С}) = 0.0126\text{ л / моль}\cdot\text{с}$ ,  $k(40\text{ °С}) = 0.025\text{ л / моль}\cdot\text{с}$ ,  $k(50\text{ °С}) = 0.035\text{ л / моль}\cdot\text{с}$ .

1 - Т = 30 °С, 2 - Т = 40 °С, 3 - Т = 50 °С

Рис. 2 - Зависимость десятичного логарифма средней концентрации натриевой соли 6-метил-2-тиоурацила от десятичного логарифма изменения концентрации во времени для реакции 6-метил-2-тиоурацила с бензилхлоридом, при мольном соотношении 1 : 1, при разных значениях температур