УДК 547.854.83:544.183.25

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

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И УГЛЕВОДОРОДНОГО РАДИКАЛА НА РЕАКЦИЮ 6-МЕТИЛ-2-ТИОУРАЦИЛА С *М*-ФЕНОКСИБЕНЗИЛХЛОРИДОМ

Ключевые слова: 6-метил-2-тиоурацил, м-феноксибензилхлорид.

Влияние температуры и углеводородного радикала на реакцию 6-метил-2-тиоурацила с м-феноксибензилхлоридом изучено кинетическим методом.

Keywords: 6-methyl-2-thiouracyle, meta-phenoxibenzilchloride.

Influence temperature and hydrocarbon radical on reaction 6-methyl-2-thiouracyle with meta-phenoxibenzilchloride was studied by kinetic method.

Цель работы

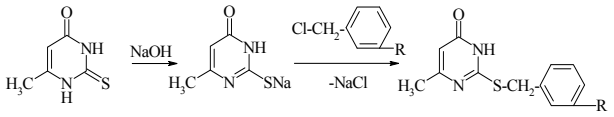
С целью поиска новых веществ, обладающих медико-биологической активностью, нами был осуществлен синтез S-монопроизводных 6-метил-2-тиоурацила (I) [1-8] 2-бензилтио-6-метилпиримидин-4(3H)-она (II) и 2-(*м*-феноксибензилтио)-6-метилпиримидин-4(3H)-она (III).

Методическая часть

Концентрацию мононатриевой соли тиоурацила определяли методом потенциометрического титрования раствором 0.1 н H_2SO_4. Поиск констант скоростей реакций можно осуществить интегральным и дифференциальным методом обработки результатов. В настоящей работе использовался дифференциальный графический метод.

Результаты исследований

Нами рассмотрен синтез веществ (II) и (III) реакцией нуклеофильного замещения хлора в бензилхлориде и *м*-феноксибензилхлориде 6-метилпиримидин-4(3H)-он-2-тиильным анионом в водно-диоксановой среде в присутствии натриевой щелочи.



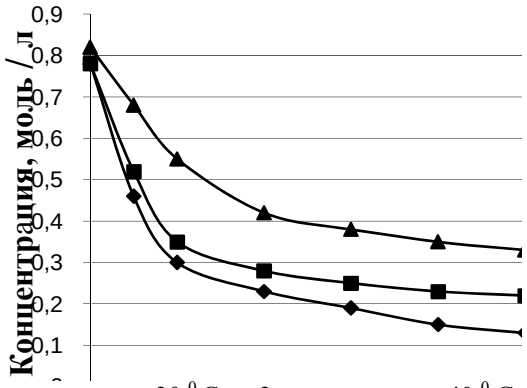
R=H (II), *м*-O-C_6H_5 (III)

Реакция идет в гомогенных условиях, при низких температурах (30 - 50 ^{0}C), в течение короткого промежутка времени (15 - 60 мин.), через стадию образования тиоаниона (I) [9-12]. Вещества получаются с хорошим выходом.

Представлялось интересным определить механизмы реакций, константы скоростей данных реакций и выявить оптимальные условия проведения синтеза.

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

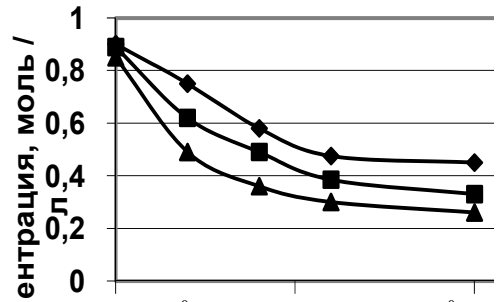
На рис. 1 представлены зависимости изменения концентрации мононатриевой соли (I) от времени для реакции с хлористым бензилом для трех значений температур.



1- температура 30 ^{0}C 2 – температура 40 ^{0}C
3 – температура 50 ^{0}C

Рис 1 - Кинетические кривые изменения концентрации мононатриевой соли (I) в реакции с бензилхлоридом от времени при различных температурах

На рис. 2 представлены зависимости изменения концентрации мононатриевой соли (I) от времени для реакции с *м*-феноксибензилхлоридом.



1 - температура 30 ^{0}C; 2 – температура 40 ^{0}C;
3 – температура 50 ^{0}C

Рис. 2 - Кинетические кривые изменения концентрации мононатриевой соли (I) в реакции с м-феноксибензилхлоридом от времени при различных температурах

Полученные результаты сведены в табл. 1.

Таблица 1 - Зависимость константы скорости реакции и выхода 2-бензилтио-6-метил пиримидин-4(3H)-она и 2-(м-феноксибензилтио)-6-метилпиримидин- 4(3H)-она от температуры реакции

Температура, ^{0}C	R			
	H		м-O-C_6H_5	
	К, л/моль с	Выход, %	К, л/моль с	Выход, %
30	0.0126	82.4	0.0015	74.6
40	0.025	87.4	0.004	80.7
50	0.035	91.7	0.006	84.6

Из таблицы 1 видно, что наибольшие скорость реакции и выход продуктов (II) и (III) достигаются при температуре 50 ^{0}C. Из таблицы также видно, что введение в *м*- положение бензольного кольца электронодонорного заместителя снижает скорость реакции в 6 раз.

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]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(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., Федунов 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., Федунов 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., Федунов 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., Федунов 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., Федунов 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., Федунов 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; **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. E-mail: 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. E-mail: organic@vstu.ru; **V. A. Babkin** – Doctor of Chemical Sciences, professor, academician of international academy “Contenant”, Head of Science department of Volgograd State Architecture Building University, Sebryakov’s Branch. E-mail: Babkin_v.a@mail.ru; **A. V. Ignatov** – student of Volgograd State Architecture Building University, Sebryakov’s Branch. E-mail: Bartsimpson35@yandex.ru; **G. E. Zaikov** – Doctor of Chemical Sciences, professor, academician of international academyof 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;