

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

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ О-НАТРИЕВОЙ СОЛИ 6-МЕТИЛ-2-АЛКИЛ(АРАЛКИЛ)ТИОУРАЦИЛА С ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫМИ

Ключевые слова: константа скорости, 6-метил-2-тиоурацил.

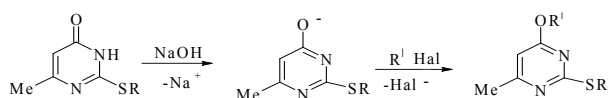
Влияние температуры на константу скорости реакции О-натриевой соли 6-метил-2-алкил(аралкил)тиоурацила с галогенпроизводными было изучено.

Keywords: rate constant, 6-methyl-2-thiouracil.

Influence temperature on rate constant of reaction O- sodium salt of 6-methyl-2-alkyl(aralkyl)thiouracyle with halogenderivative was studied.

Цель работы

Целью настоящей работы является изучение двухстадийного синтеза S,O-дипроизводных 6-метил-2-тиоурацила, идущего через стадию получения S-производных 6-метил-2-тиоурацила, являющихся в данной реакции промежуточными соединениями.



Образование S,O-дипроизводных 6-метил-2-тиоурацила идет через стадию образования S-монопроизводного [1-12]. По изменению концентрации О-натриевой соли 6-метил-2-алкил(аралкил)тиоурацила можно судить о кинетике процесса.

Экспериментальная и методическая часть

Нами были проведены опыты для определения влияния температуры на константу скорости данной реакции. Изменение концентрации О-натриевой соли 6-метил-2-алкил(аралкил)тиоурацила определялось методом отбора проб и определением концентрации натриевой соли потенциометрическим титрованием стандартным раствором 0.1 н H₂SO₄.

В 10 мл воды растворили 0.2 г (5.0 ммоль) NaOH и 1.0 г (4.4 ммоль) 2-бензилтио-6-метилпиримидин-4(3Н)-она. О-натриевую соль 2-бензилтио-6-метилпиримидин-4(3Н)-она выпаривали и перекристаллизовывали из этанола. В 7 мл воды растворили 0.63 г (2.5 ммоль) О-натриевой соли 2-бензилтио-6-метилпиримидин-4(3Н)-она, добавили 18 мл диоксана. Отобрали пробу объемом 1 мл для определения начальной концентрации О-натриевой соли 2-бензилтио-6-метилпиримидин-4(3Н)-она и поместили ее в стаканчик, содержащий 30 мл дистиллированной воды. Полученный раствор загрузили в реактор, реактор поместили в термостат, нагретый до 50 °С. После достижения реакционной массы заданной температуры, добавили 0.25 мл (2.2 ммоль) бензилхлорида. Каждые две минуты отбирали пробу объемом 1 мл, переносили в стаканчик с дистиллированной водой, титровали моносодиевую

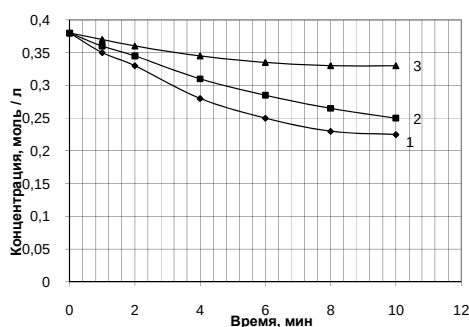
соль 6-метил-2-тиоурацила 0.1 н раствором H₂SO₄. Через 60 мин реакционную массу упарили в вакууме, выпавший осадок промыли холодной водой и перекристаллизовали из бензола. Получили 0.62 г (67 %) 2-бензилтио-4-бензилокси-6-метилпиримидин, т. пл. 59 – 61 °С.

Таблица 1 - Исследование влияния температуры в реакции 2-бензилтио-6-метилпиримидин-4(3Н)-она с бензилхлоридом, соотношение реагентов 2-бензилтио-6-метилпиримидин-4(3Н)-он : бензилхлорид = 1 : 1

T = 50 °C		T = 40 °C		T = 30 °C	
Время, мин	С, моль/л	Время, мин	С, моль/л	Время, мин	С, моль/л
0	0.38	0	0.38	0	0.38
1	0.35	1	0.36	1	0.37
2	0.33	2	0.345	2	0.36
4	0.28	4	0.31	4	0.345
6	0.25	6	0.285	6	0.335
8	0.23	8	0.265	8	0.33
10	0.225	10	0.25	10	0.325
Выход 2-бензилтио-4-бензилокси-6-метилпиримидина, %	67	Выход 2-бензилтио-4-бензилокси-6-метилпиримидина, %	54	Выход 2-бензилтио-4-бензилокси-6-метилпиримидина, %	41

Результаты исследований

По результатам экспериментальных данных построены зависимости изменения концентрации О-натриевой соли 6-метил-2-алкил(аралкил)тиоурацила от времени, представленные на рис. 1.

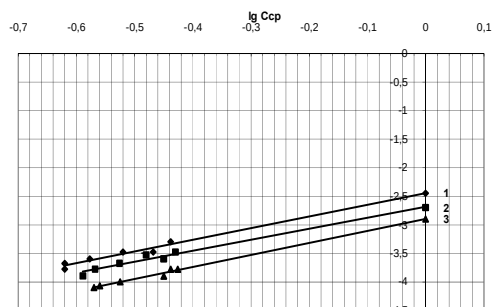


1- $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 - $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 - $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рис. 1 - Зависимость изменения концентрации О-натриевой соли 2-бензилтио-6-метилпиримидин-4(3Н)-она во времени в реакции 2-бензилтио-6-метилпиримидин-4(3Н)-она с бензилхлоридом при соотношении реагентов 1:1 моль, при различных значениях температуры

Закключение

По данным полученных зависимостей (рис. 1) дифференциальным графическим методом были определены константы скорости реакции 6-метил-2-тиоурацила с бензилхлоридом при разных значениях температур.



1 - $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 - $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 - $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рис. 2 - Зависимость десятичного логарифма средней концентрации О-натриевой соли от десятичного логарифма изменения концентрации во времени для реакции с 2-бензилтио-6-метилпиримидин-4(3Н)-она с бензил хлоридом, при мольном соотношении реагентов = 1:1. $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

С ростом температуры реакции от $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ константа скорости реакции растет: K (бензилхлорид, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$) = $0.00095\text{ л / моль}\cdot\text{с}$, K (бензилхлорид, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$) = $0.0019\text{ л / моль}\cdot\text{с}$, K (бензилхлорид, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$) =

$0.0036\text{ л / моль}\cdot\text{с}$. (см. рис. 2).

Литература

1. S- и О-анионы, генерируемые из 6-метил-2-тио-, 2-алкил(аралкил)тиоурацилов, в синтезе S-моно- и S-,О-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 RU 2311412 11.07.2006
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(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. Генерация S- и О-анионов из 6-метил-2-тио-, 2-алкил(аралкил)тиоурацилов в синтезе S-моно- и S-,О-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-,О-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. Реакционная способность S- и О-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 Казан. технол. ун-та. - 2013. - Т. 16, № 5. - С. 16-20.
9. Квантово-химический анализ реакционной способности S- и О-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.
10. Квантово-химические исследования механизма синтеза 2-метил(бензил)тио-4-метил(бензил)оксипиримидина. Бабкин В.А. и др. Химическая физика и мезоскопия. 2007. Т. 9. № 3. С. 263-275.
11. 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.
12. Теоретический анализ реакционной способности s- и о-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 сб.: Теоретические и прикладные аспекты квантово-химических расчетов уникальных молекулярных систем сборник статей: к 59-летию со дня рождения профессора В. А. Бабкина. Волгоградский госуд. архитектурно-строительный ун-тет, Серебряковский филиал. Волгоград, 2011. С. 41-50

© Е. С. Титова - к.х.н. доц. каф. органической химии Волгоградского госуд. техн. 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, Sebyakov’s Branch, Babkin_v.a@mail.ru; A. V. Ignatov – 4th 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, 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.