

З. Куодис, А. Рутавичюс, С. Валулене

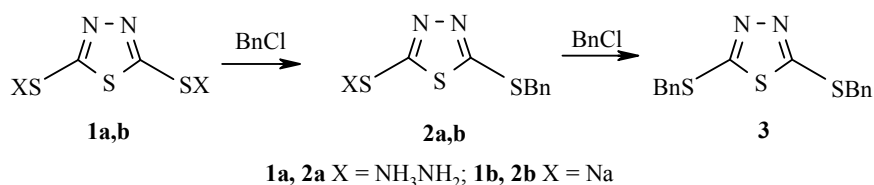
**КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ
АЛКИЛИРОВАНИЯ СОЛЕЙ 2,5-ДИМЕРКАПТО-1,3,4-
ТИАДИАЗОЛА**

При помощи электронных спектров поглощения проведено кинетическое исследование реакции алкилирования дигидразиновой, моногидразиновой и динатриевой солей 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола, а также гидразиновой и натриевой солей 5-бензилтио-2-меркапто-1,3,4-тиадиазола бензилхлоридом. Установлены порядки и константы скоростей реакций бензилирования и замечено, что скорость реакции зависит от катиона этих солей и степени замещения 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола.

Ключевые слова: соли 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола, алкилирование, кинетика, электронные спектры поглощения.

В работе [1] показано различие величин λ_{\max} в электронных спектрах поглощения моно- и дибензилзамещенных 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола. Нами было установлено [2] отличие значения λ_{\max} солей 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола от λ_{\max} моно- и дизамещенных 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола, что создает возможность изучения кинетики реакции алкилирования солей 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола при помощи электронных спектров поглощения.

Для этой цели сняты электронные спектры поглощения проб, взятых из реакционных смесей во время алкилирования дигидразиновой (**1a**) и динатриевой (**1b**) солей 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола бензилхлоридом при соотношении реагентов 1:2.

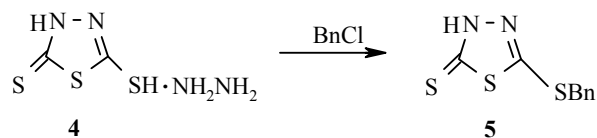


На основании полученных спектральных данных, а также спектров исходных солей **1a,b** и продуктов алкилирования гидразиновой (**2a**) и натриевой (**2b**) солей 5-бензилтио-2-меркапто-1,3,4-тиадиазола и 2,5-ди(бензилтио)-1,3,4-тиадиазола (**3**) по методике Фирордта [3] для трехкомпонентной системы были рассчитаны изменения концентраций во время алкилирования и составлены кинетические кривые (рис. 1, 2). По кривым расхода исходных реагентов видно, что скорость алкилирования соли **1b** больше скорости алкилирования соли **1a**. Из кривых образования конечного продукта **3** следует, что скорость алкилирования соли **2b** также превышает скорость алкилирования соли **2a**.

Для установления констант скоростей реакций алкилирования солей **2a** и **2b** бензилхлоридом эти реакции были проведены при соотношении реагентов 1:1, для проб, взятых во время проведения реакций, были сняты электронные спектры поглощения. В связи с тем, что скорость реакции алкилирования соли **2a** намного меньше скорости реакции алкилирования соли **2b**, алкилирование соли **2a** проводили при двукратном увеличении концентраций реагентов. По методике Фирордта [4] для двухкомпонентной системы были рассчитаны концентрации соединений, участвующих в реакциях, и составлены кинетические кривые (рис. 3, 4).

На основании кинетических данных (рис. 3) по методике работы [4] рассчитаны полупериоды реакций ($t_{1/2}$) и составлен график зависимости полупериода от концентрации ($1/[C]^2$) (рис. 5). Полученная прямая показывает, что реакция алкилирования соли **2a** соответствует третьему порядку. По наклону прямой была определена константа скорости **2a** $k_3 = 2.84 \cdot 10^{-2}$ моль⁻²л²с⁻¹ (коэффициент корреляции $R^2 = 0.9993$). По той же методике на основании кинетических данных диалкилирования соли **2b** (рис. 4) рассчитаны полупериоды реакции ($t_{1/2}$) и составлен график зависимости полупериода от концентрации ($1/[C]$) (рис. 6). Полученная прямая показывает, что реакция алкилирования **2b** соответствует второму порядку. По наклону прямой найдена константа скорости для **2b** $k_2 = 1.93 \cdot 10^{-3}$ моль⁻¹л с⁻¹ (коэффициент корреляции $R^2 = 0.9996$).

Чтобы оценить скорость алкилирования моногидразиновых солей, мы провели реакцию алкилирования моногидразиновой соли 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола (**4**).



Замечено, что растворы соли **4** и 5-бензилтио-1,3,4-тиадиазол-2(3Н)-тиона (**5**) не соответствуют закону Бугера–Ламберта–Бера. По-видимому,

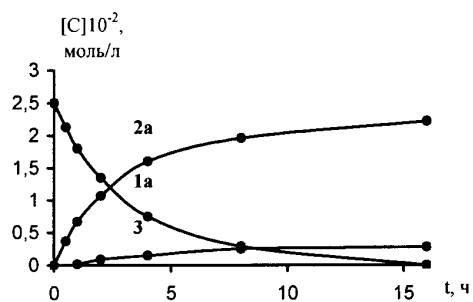


Рис. 1. Изменение концентраций соединений **1a**, **2a** и **3** во время реакции алкилирования соли **1a** (маркировка кривых соответствует порядковому номеру соединений)

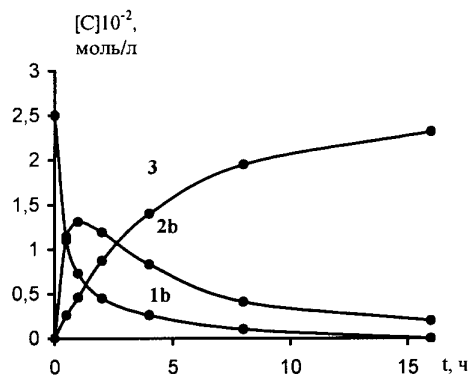


Рис. 2. Изменение концентраций соединений **1b**, **2b** и **3** во время реакции алкилирования соли **1b**

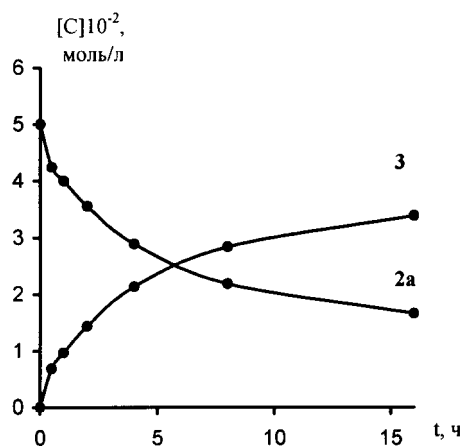


Рис. 3. Изменение концентраций соединений **2a** и **3** во время реакции алкилирования соли **2a**

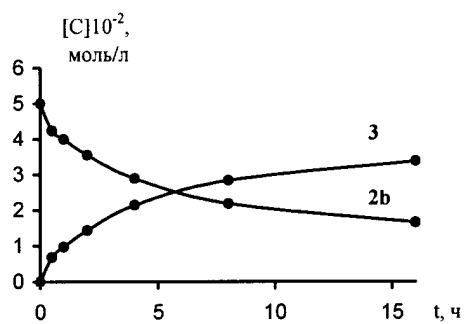


Рис. 4. Изменение концентраций соединений **2b** и **3** во время реакции алкилирования соли **2b**

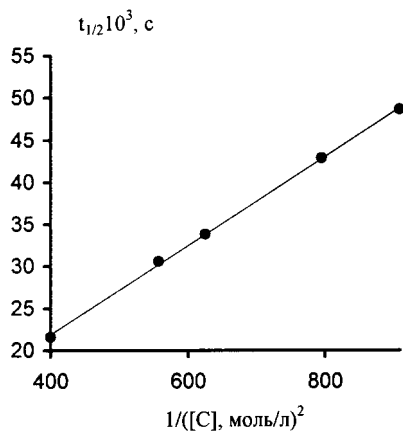


Рис. 5. Зависимость полупериода от концентрации в реакции алкилирования соли **2a**

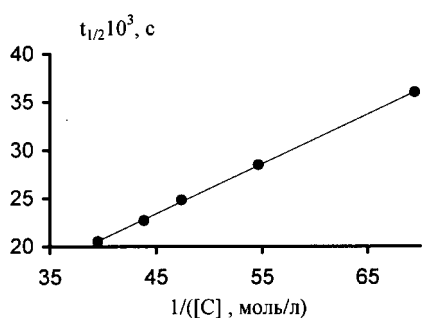


Рис. 6. Зависимость полупериода от концентрации в реакции алкилирования соли **2b**

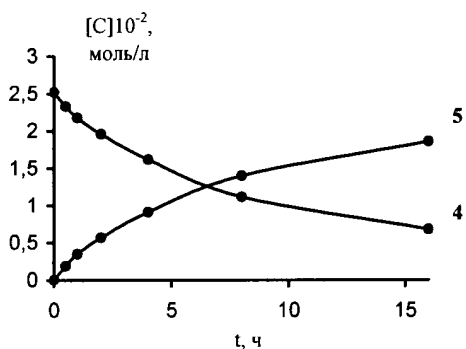


Рис. 7. Изменение концентраций соединений **4** и **5** во время реакции алкилирования соли **4**

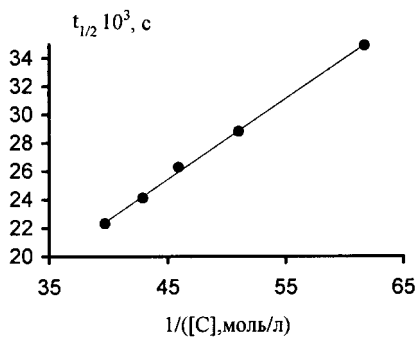


Рис. 8. Зависимость полупериода от концентрации в реакции алкилирования соли **4**

при уменьшении концентраций этих соединений разрушаются ассоциаты и изменяются коэффициенты экстинкции. Однако при постоянной общей концентрации соединений **4** и **5** коэффициенты экстинкции не меняются. Мы в этом убедились, сняв электронные спектры поглощения растворов смесей с разными концентрациями соединений **4** и **5**, но при постоянной общей концентрации. Вычисленные по методике Фирордта концентрации соединений **4** и **5** соответствовали фактическим. Этот факт дает возможность изучить реакцию алкилирования соли **4** при помощи электронных спектров поглощения.

На основании полученных электронных спектров поглощения были рассчитаны концентрации и составлены кинетические кривые (рис. 7). По данным последних получена прямая зависимости полупериода ($t_{1/2}$) от концентрации ($1/[C]$) (рис. 8), из которой следует, что данная реакция соответствует второму порядку. По наклону прямой определена константа скорости для **4** $k_2 = 1.75 \cdot 10^{-3} \text{ моль}^{-1} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$ (коэффициент корреляции $R^2 = 0.9986$).

Для наглядного сравнения скоростей реакции алкилирования солей 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола подходит сравнение полупериодов при одинаковых начальных концентрациях. Полупериод реакции алкилирования соли **2b** при концентрации 0.025 моль/л – 5.7 ч, соли **4** – 6.2 ч. Полупериод алкилирования соли **2a** был рассчитан по формуле: $t_{1/2} = 3/2 k_3 [C]^2 = 23.5 \text{ ч}$.

При сравнении полупериодов алкилирования солей **2a** и **2b** с их структурой очевидно, что скорость реакции в значительной степени зависит от катиона X, а при сравнении полупериодов солей **2a** и **4** видно, что скорость алкилирования зависит также и от степени замещения 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола.

Третий порядок реакции алкилирования соли **2a** означает, что эта реакция состоит из нескольких стадий и что ее изучение требует дальнейших дополнительных исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения кинетики использовали термостатированную колбу при 20 °С. Синтез соединений **1a**, **2a**, **3–5** описан в работе [2]. Растворы солей **1b** и **2b** получили, растворяя 0.5 ммоль 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола или соответственно соединения **5** в 20 мл этанола и добавляя 1 или 0.5 ммоль едкого натра. Для реакции алкилирования вводили в раствор 0.5 ммоль солей **1a,b**, **2b** или **4** в 20 мл этанола (в случае 0.5 ммоль соли **2a** – в 10 мл этанола) 1 ммоль бензилхлорида при реакции с солями **1a,b** и 0.5 ммоль – при реакции с солями **2a,b** и **4**. Через выбранные интервалы времени (0, 0.5, 1, 2, 4, 8 и 16 ч от начала реакции) из колбы с помощью пипетки отбирали пробы (0.04 мл в случае **2a**, в остальных – 0.08 мл), которые разбавляли этанолом в мерной колбе до объема 25 мл и снимали электронные спектры поглощения на спектрометре Perkin-Elmer Lambda 20 UV-vis. Аналитические длины волн для расчета концентраций компонентов смесей были определены по методикам [3, 4] и составляли для реакции алкилирования соли **1a** – 294, 323 и 345 нм, для соли **1b** – 294, 321 и 345 нм, для соли **2a** – 294 и 323 нм, для соли **2b** – 294 и 321 нм и для соли **4** – 323 и 345 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N. Petri, O. Glemser, *Chem. Ber.*, **94**, 566 (1961).
2. З. Куодис, А. Рутавичюс, С. Валулене, *ХГС*, в печати.
3. И. Я. Берштейн, Ю. Л. Каминский, *Спектрофотометрический анализ в органической химии*, Химия, Ленинград, 1975, 65, 85.
4. П. Эткинс, *Физическая химия*, Мир, Москва, **2**, 414 (1980).

*Институт химии, Вильнюс LT-2600,
Литва
e-mail: kuze@takas.lt*

Поступило в редакцию 13.03.2000
