

УДК 541.14:547.551.2

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЕНОЛЬНОЙ ФОРМЫ УРАЦИЛА И 6-МЕТИЛУРАЦИЛА С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

© Г. Р. Ахатова*, Г. М. Шарипова, И. В. Сафарова, А. Я. Герчиков

*Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450074 г. Уфа, ул. Фрунзе, 32.
Тел./факс: +7 (347) 273 67 27.
E-mail: guzel_ahatova@mail.ru*

В настоящей работе изучена кинетика взаимодействия енольной формы урацила и 6-метилурацила с пероксидом водорода в водной среде. Определены константы скорости реакции второго порядка и активационные параметры этой реакции.

Ключевые слова: кинетика, урацил, пероксид водорода, константа скорости.

Введение

В нейтральных водных растворах урацил и его производные присутствуют преимущественно в кетонной форме [1]. При увеличении pH в УФ спектрах водных растворов урацилов наблюдается bathochrome смещение полосы поглощения сопряжения $-C=C-C=C-$ примерно на 10–25 нм. К примеру, в УФ спектре кислого и нейтрального водного раствора урацила наблюдается полоса поглощения сопряжения с максимумом 257 нм. Увеличение pH до 10 приводит к исчезновению этих полос и образованию новой полосы поглощения при 283 нм. Исходя из этого, можно предположить, что в одинаковых условиях урацил в водных растворах с pH = 9–10 находится в енольной форме, которая обусловлена таутомерной перегруппировкой [1, 2].

Ранее нами была изучена реакционная способность производных урацила при взаимодействии с пероксидом водорода в нейтральных водных растворах, когда урацилы находятся преимущественно в кетонной форме [3, 4]. С целью углубления представлений о механизме данной реакции нами поставлены эксперименты, в которых изучалась реакционная способность енольной формы соединений. В качестве исследуемых объектов были выбраны урацил (I) и 6-метилурацил (II).

Методика эксперимента

Кинетические характеристики реакции урацилов с пероксидом водорода изучали методом кинетической фотометрии (спектрофотометр Shimadzu UV-2450PC). Реакцию проводили в термостатируемых кварцевых кюветках толщиной 1 см, находящихся в кюветном отделении прибора; объем каждой кюветы 3 мл. За расходом урацила и 6-метилурацила следили при длинах волн, соответствующих максимуму поглощения изучаемых соединений ($\lambda_{\max} = 283$ и 277 для I и II соответственно). Было установлено, что в области исследуемых длин волн связь оптической плотности с концентрацией урацила удовлетворяет закону Бугера–Ламберта–Бера, что позволяет определить значения коэффициентов экстинкции $\epsilon = (6700 \pm 850)$ и (4400 ± 700) л/(моль·см) для I и II, соответственно, которые использовали в дальнейших расчетах.

Реакцию проводили в водном растворе с добавлением NaOH при pH \approx 9–10.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые расходования урацила.

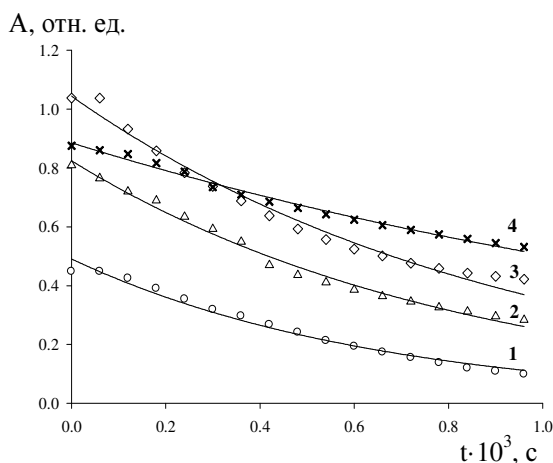


Рис. 1. Кинетические кривые расходования енольной формы урацила различной концентрации. $[UR]_0 \cdot 10^5$ (M) = 8,3 (1), 11,1 (2), 16,6 (3), 13,8 (4), $[H_2O_2]_0 = 0,01$ M, 348 K.

Из кинетических кривых методом наименьших квадратов были найдены начальные скорости расходования изучаемых соединений, зависимости которых от их начальных концентраций приведены на рис. 2.

С увеличением начальной концентрации урацила начальная скорость его расходования возрастает линейно (коэффициент корреляции $R = 0,98$ – $0,99$), что говорит о первом концентрационном порядке реакции по урацилу. В этом случае скорость расходования урацила описывается дифференциальным уравнением 1-го порядка по урацилу:

$$V = k'[UP],$$

где k' – константа скорости реакции псевдопервого порядка:

$$k' = k[H_2O_2].$$

Из данной зависимости определены константы скорости реакции псевдопервого порядка $k' = (1,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ для урацила и $k' = (1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ для 6-метилурацила.

При изучении зависимости величины V от начальной концентрации пероксида водорода было найдено, что порядок реакции по пероксиду водорода также первый, о чем свидетельствует удовлетворительная линейная зависимость скорости расходования соединения от начальной концентрации пероксида водорода (рис. 3). Таким образом, ско-

* автор, ответственный за переписку

рость реакции описывается формальным кинетическим уравнением второго порядка, и рассчитанные константы скорости реакции изучаемых соединений второго порядка приведены в табл. 1.

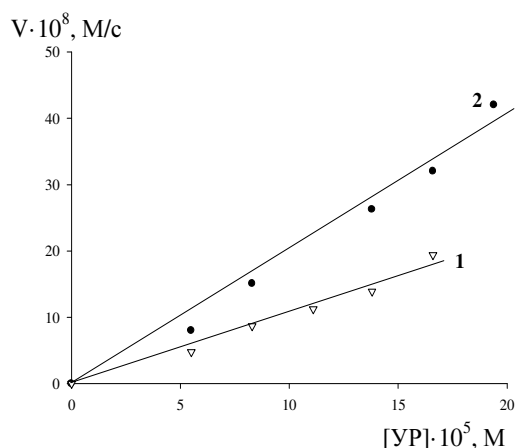


Рис. 2. Зависимость начальной скорости расходования енольной формы соединений от их концентраций: 1 – урацил, 2 – 6-метилурацил. $[H_2O_2]_0 = 0.01$ М, 348 К.

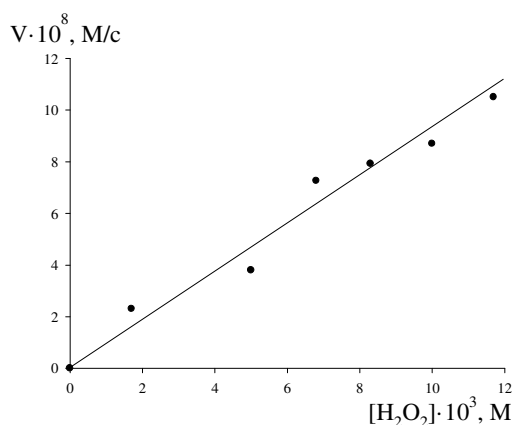


Рис. 3. Зависимость начальной скорости расходования урацила от начальной концентрации пероксида водорода. $[I]_0 = 8.3 \cdot 10^{-5}$ М, 348 К.

В интервале температур 333–363 К была изучена температурная зависимость константы скорости реакции кетонной формы урацила и 6-метилурацила с пероксидом водорода и получена удовлетворительная аррениусовская зависимость (рис. 4, $R = 0.85$ – 0.96).

Из данной зависимости определены активационные параметры реакции в виде энергии активации и предэкспоненциального множителя (табл. 1).

Ранее была изучена реакционная способность кетонной формы урацила и 6-метилурацил [3, 4]. Сравнение количественных характеристик антиокислительной эффективности кетонной и енольной форм соединений I и II (табл. 1) свидетельст-

вует о более высокой реакционной способности последней.

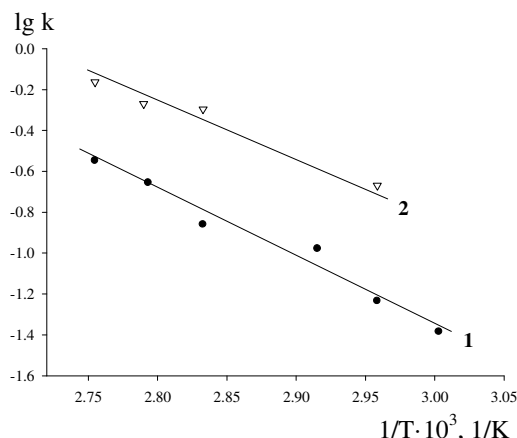


Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции от обратной температуры: 1 – урацил, 2 – 6-метилурацил. $[H_2O_2]_0 = 0.01$ М, $[I]_0 = [II]_0 = 8.3 \cdot 10^{-5}$ М.

Таблица 1
Сравнение реакционной способности кетонной и енольной форм соединений

Параметр	Кетонная форма [3, 4]	Енольная форма
Урацил		
$k, M^{-1}c^{-1}$	$(8.2 \pm 0.8) \cdot 10^{-3}$	$(1.1 \pm 0.8) \cdot 10^{-1}$
$E, кДж/моль$	102 ± 6	65 ± 10
$lg A$	13.5 ± 0.8	8.5 ± 2.0
6-метилурацил		
$k, M^{-1}c^{-1}$	$(27 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	$(1.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-1}$
$E, кДж/моль$	123 ± 8	46 ± 7
$lg A$	17 ± 1	6.5 ± 1.0

Вероятной причиной наблюдаемого эффекта является влияние соседней с N_1 -Н-связью гидроксильной группой, уменьшающее прочность этой связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов С. П. Изучение кето-енольного равновесия некоторых производных урацила в водных растворах. // Дисс. ... канд. хим. наук. Уфа. 2003. 102 с.
2. Иванов С. П., Муринов Ю. И. Изучение взаимодействия водных растворов урацила, тимина, 6-метилурацила и 5-гидрокси-6 метилурацила с гидроксидом натрия УФ-спектроскопии и рН-метрии. // Башкирский химический журнал. 2006. Т.13. №1. С. 22–25.
3. Ахатова Г. Р., Сафарова И. В., Герчиков А. Я., Еникеев А. А. Кинетика и механизм реакции урацилов с пероксидом водорода в водных растворах // Кинетика и катализ. 2012. Т.53. №3. С. 309–312.
4. Ахатова Г. Р., Сафарова И. В., Герчиков А. Я., Еникеев А. А. Кинетика взаимодействия производных урацила с пероксидом водорода // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т.55. №3. С. 40–43.

Поступила в редакцию 05.12.2012 г.