УДК 544.421:542.978:547.854.4

# КОНСТАНТА СКОРОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 2-ТИО-6-АМИНОУРАЦИЛА С ПЕРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

© 2020 г. Л. Р. Якупова<sup>а,</sup> \*, Р. Л. Сафиуллин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уфимский Институт химии — обособленное структурное подразделение ФГБНУ Уфимского федерального исследовательского центра РАН, просп. Октября, 69, Уфа, Башкортостан, 450054 Россия

\*e-mail: stargar@inbox.ru Поступила в редакцию 13.03.2020 г. После доработки 08.05.2020 г. Принята к публикации 20.05.2020 г.

Показано, что 2-тио-6-аминоурацила (ТАУ) является ингибитором радикально-цепного окисления этилбензола и метилового эфира олеиновой кислоты. Сопоставлена реакционная способность пероксильных радикалов различного строения по отношению к ТАУ. Установлено, что константа скорости реакции пероксильных радикалов с 2-тио-6-аминоурацилом уменьшается в ряду пероксильный радикал 1,4-диоксана: этилбензола: метилолеата ( $fk_7 \times 10^4$ , л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, 333 K) = 30 : 5.2 : 2.0. Предположена причина снижения реакционной способности пероксильных радикалов этилбензола и метилового эфира олеиновой кислоты.

Ключевые слова: радикально-цепное окисление, 1,4-диоксан, этилбензол, метиловый эфир олеиновой кислоты, ингибирование, 2-тио-6-аминоурацил, антиоксидантная активность DOI: 10.31857/S0453881120060179

В ходе изучения антирадикальной активности производных урацила было показано, что они являются ингибиторами радикально-цепного окисления органических соединений. Также было установлено, что 5-амино-6-метилурацил является эффективным ингибитором окисления 1,4-диоксана, этилбензола, спиртов в водных растворах и метилолеата (табл. 1). В различных системах (1,4-диоксан, этилбензол, стирол, изопропиловый спирт, метилолеат) была обнаружена антиоксидантная активность 5-гидрокси-6-метилурацила. Из табл. 1 следует, что антиоксидантная активность урацильного производного зависит как от его природы, так и от строения атакующего его пероксильного радикала. Анализ литературных данных показывает, что наименьшее внимание было уделено производным тиоурацила, хотя именно они представляют интерес, поскольку находят применение в медицине [1, 2].

В настоящей работе рассмотрена реакционная способность пероксильных радикалов различного строения по отношению к 2-тио-6-аминоурацилу в системах радикально-цепного окисления этилбензола и метилового эфира олеиновой кислоты.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,4-Диоксан, этилбензол, метиловый эфир олеиновой кислоты, 2,2'-азо-*бис*(изобутиронитрил) (**АИБН**) и хлорбензол очищали согласно методикам [8, 9, 18]. Критерием чистоты субстрата служил параметр его окисляемости. 2-Тиоурацил произведен фирмой "Sigma" (чистота 99%). Синтез и физико-химические характеристики монокристаллогидрата 2-тио-6-аминоурацила приведены в работе [16].

Окисление 1,4-диоксана, этилбензола и метилолеата кислородом воздуха проводили по методике, описанной в работах [9, 18, 19]. Кинетические опыты проводили в стеклянном реакторе, в который загружали субстрат (5 мл 1,4-диоксана, 5.6 мл этилбензола или 2.3 мл метилового эфира олеиновой кислоты) и раствор инициатора АИБН в хлорбензоле (1 мл – при окислении в 1,4-диоксане, 0.5 мл – в этилбензоле или 0.4 мл – в метиловом эфире олеиновой кислоты). Объем газовой фазы составлял ~25 мл. Реактор термостатировали при 333 К в течение 20 мин, затем микрошприцем вводили раствор ингибитора.

Скорость инициирования рассчитывали по уравнению  $w_i = k_i [AИБH] = 2ek_p [AИБH]$ . При расчете использовали следующие значения константы скорости распада AИБH: в 1,4-диоксане lg $k_p$  = = 15.8 – 132.9/ $\theta$  [c<sup>-1</sup>],  $\theta$  = 2.303*RT* × 10<sup>-3</sup> кДж/моль [20], 2e = 1 [21]; в этилбензоле lg $k_p$  = 15.4 – 130.5/ $\theta$  [c<sup>-1</sup>],

**Обозначение:** АИБН – 2,2'-азо-*бис*(изобутиронитрил).

Соединение	Субстрат	<i>fk</i> <sub>7</sub> , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	<i>Т,</i> К	Лит. ссылка
	1,4-Диоксан	$2.1 \times 10^{4}$	348	[3, 4]
5-Амино-6-метилурацил		$1.4 \times 10^{5}$	333	[5]
	Метилолеат	$1.7 \times 10^{4}$	333	[6]
	1,4-Диоксан	$1.7 \times 10^{4}$	348	[3, 4, 7]
		$5.2 \times 10^{4}$	333	[8]
	Метилолеат	$2.5 \times 10^{4}$	333	[9]
	Метилолеат в водоэмульсионной среде	$1.3 \times 10^{4}$	333	[9]
5-Гидрокси-6-метилурацил	Изопропиловый спирт	$1.5 \times 10^{5}$	348	[10]
		$6.4 \times 10^{4}$	348	[11]
		$1.0 \times 10^{5}$	323	[12]
	Стирол	$1.5 \times 10^4$	303	[13]
	Этилбензол	$2.6 \times 10^{4}$	323	[14]
2-Тиоурацил	Этилбензол	$1.3 \times 10^{5}$	*	[15]
2-Тио-6-аминоурацил	Этилбензол	$1.3 \times 10^{5}$	*	[15]
	1,4-Диоксан	$3.0 \times 10^{5}$	333	[16]
	1,4-Диоксан/вода	$8.9 \times 10^4$	333	[17]
2-Тио-6-метилурацил	Этилбензол	9.1 × 10 <sup>4</sup>	*	[15]
	1,4-Диоксан	$1.4 \times 10^{4} *$	333	[16]
5-Аминоурацил	1,4-Диоксан	$2.1 \times 10^{4}$	333	[5]
	Этилбензол	$2.0 \times 10^{4}$	*	[15]
6-Аминоурацил	Изопропиловый спирт	$1.8 \times 10^{4}$	348	[11]

Таблица 1. Антиоксидантная активность производных урацила

\*В работе [15] температура не указана.

 $\theta$  = 2.303*RT* × 10<sup>-3</sup> кДж/моль, 2*e* = 1.2 [22]; в метилолеате lg $k_{\rm p}$  = 15 - 127.5/ $\theta$  [c<sup>-1</sup>],  $\theta$  = 2.303*RT* × 10<sup>-3</sup> кДж/моль, 2*e* = 0.65 [23].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Константа скорости реакции пероксильного радикала этилбензола с 2-тио-6-аминоурацилом

Кинетику ингибированного 2-тио-6-аминоурацилом окисления этилбензола изучали при температуре 333 К. Инициирование осуществляли АИБН со скоростью  $w_i = 4.1 \times 10^{-8}$  моль  $\pi^{-1}$  с<sup>-1</sup>, концентрация субстрата составляла 5.7 моль/л. В этих условиях процесс протекает согласно схеме 1 [18].

АИБН—
$$k_i \rightarrow r'$$
 — RH  $RH$ , (i)

$$\mathbf{R}^{\cdot} + \mathbf{O}_2 \xrightarrow{k_1} \mathbf{RO}_2^{\cdot},$$
 (1)

$$RO_2' + RH \xrightarrow{k_2} ROOH + R',$$
 (II)

$$\operatorname{RO}_2^{\bullet} + \operatorname{RO}_2^{\bullet} \xrightarrow{2k_6} P_6,$$
 (VI)

$$\operatorname{RO}_2^{\bullet} + \operatorname{InH} \xrightarrow{k_7} P_7.$$
 (VII)

#### Схема 1.

Здесь АИБН – инициатор 2,2'-азо-*бис* (изобутиронитрил), RH – окисляемый субстрат этилбензол, RO<sub>2</sub> – пероксильный радикал, образующийся из этилбензола, P<sub>6</sub> и P<sub>7</sub> – продукты, неактивные в реакции продолжения цепи, InH – ингибитор (2-тио-6-аминоурацил).

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 61 № 6 2020



**Рис. 1.** Типичные кинетические кривые расходования кислорода, полученные при инициированном окислении этилбензола: 1 - 6ез ингибитора, 2 - в присутствии 2-тио-6-аминоурацила ( $1.8 \times 10^{-4}$  моль/л). Условия реакции: [этилбензол] = 5.7 моль/л,  $w_i = 4 = .1 \times 10^{-8}$  моль  $\pi^{-1}$  с<sup>-1</sup>, 333 К.

Окисление этилбензола в присутствии 2-тио-6-аминоурацила протекает с индукционным периодом (рис. 1). Индукционный период определяли, обрабатывая кинетические кривые интегральным методом по уравнению (1) [24]:

$$\tau_{\text{инд}} = \int_{0}^{\infty} \left( 1 - \left( \frac{w}{w_0} \right)^2 \right) dt, \qquad (1)$$

где w и w<sub>0</sub> — скорости ингибированного и неингибированного окисления соответственно.

Экспериментальные значения индукционного периода приведены в табл. 2. Для расчета константы скорости  $k_7$  использовали уравнение (2) [25, 26]:

$$\Delta[O_2] = -k_2(k_7)^{-1}[RH]ln(1-t/\tau), \qquad (2)$$

где  $\Delta[O_2]$  — количество поглощенного кислорода,  $k_2$  — константа скорости продолжения цепи,  $k_7$  константа скорости обрыва цепи окисления на молекулах ингибитора,  $\tau$  — индукционный период. При использовании уравнения (2) нет необходимости знать точную концентрацию ингибитора. Это важно, так как известно, что урацилы в ходе радикально-цепного окисления могут расходоваться не только по реакции с пероксильными радикалами [27, 28]. Константу  $k_7$  рассчитывали по тангенсу угла наклона участка зависимости  $\Delta[O_2]$ от  $\ln(1 - t/\tau)$ , соответствующего ~50% длины индукционного периода (в интервале t от 0 до ~0.5  $\tau$ ).

В рамках этого уравнения были обработаны кинетики, полученные в условиях, когда длина цепи в процессе ингибированного окисления составляет не менее 3 звеньев [25]. На рис. 1 представлена типичная кинетика поглощения кислорода в ходе ингибированного 2-тио-6-аминоурацилом окисления этилбензола, а на рис. 2 – ее преобразование в координатах уравнения (2). При расчете константы скорости  $k_7$  использовали значение  $k_2 = 2.5$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, измеренное в этилбензоле [29]. Среднее значение константы скорости ингибирования для 2-тио-6-аминоурацила составляет  $k_7 = (7.0 \pm 1.2) \times 10^4$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> (табл. 2).

Для количественной оценки эффективности ингибирования (F) изучали зависимость начальной скорости окисления этилбензола от концентрации 2-тио-6-аминоурацила (рис. 3) и обрабатывали ее в координатах уравнения (3) [26]:

$$F = w_0 (w)^{-1} - w (w_0)^{-1} = f k_7 [\text{InH}] (2k_6 w_i)^{-0.5}, \quad (3)$$

где  $w_0$  и w — начальные скорости поглощения кислорода в отсутствие и в присутствии ингибитора соответственно, [InH] — начальная концентрация 2-тио-6-аминоурацила,  $2k_6$  — константа скорости

[2-Тио-6-аминоурацил] × 10 <sup>-4</sup> , моль/л	$w \times 10^{-7}$ , моль л <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	τ, c	$k_7 \times 10^4$ , л моль <sup>1</sup> с <sup>-1</sup>
0	6.5	0	—
0.3	5.3	263	8.2
0.5	4.7	528	—
0.6	4.4	532	7.7
0.8	3.8	990	6.8
0.9	3.4	943	8.7
1.2	2.9	1255	6.6
1.3	2.6	—	—
1.6	2.2	1634	6.1
2.0	1.5	2437	4.8
2.4	1.1	2508	7.5
2.5	1.3	2340	4.9
2.6	0.9	2603	8.7

**Таблица 2.** Зависимость начальной скорости окисления этилбензола и длины индукционного периода от концентрации 2-тио-6-аминоурацила\*

\*Условия реакции: субстрат — этилбензол ([RH] = 5.7 моль/л),  $w_i = 4.1 \times 10^{-8}$  моль  $\pi^{-1}$  с<sup>-1</sup>, 333 K.



**Рис. 2.** Преобразование зависимости 2 (см. рис. 1) в координатах уравнения (2). Условия реакции: [этил-бензол] =  $5.7 \text{ моль/л}, w_i = 4.1 \times 10^{-8} \text{ моль л}^{-1} \text{ c}^{-1}$ , 333 К.



**Рис. 3.** Зависимость начальной скорости окисления субстрата от концентрации ингибитора при 333 К: *1* – [1,4-диоксан] = 9.75 моль/л,  $w_i = 1.0 \times 10^{-7}$  моль  $\pi^{-1}$  с<sup>-1</sup>, ингибитор – 2-тиоурация; *2* – [этилбензол] = 5.6 моль/л,  $w_i = 4.1 \times 10^{-8}$  моль  $\pi^{-1}$  с<sup>-1</sup>, ингибитор – 2-тио-6-аминоурация; *3* – [метилолеат] = 2.5 моль/л,  $w_i = 6.2 \times 10^{-8}$  моль  $\pi^{-1}$  с<sup>-1</sup>, ингибитор – 2-тио-6-аминоурация.

обрыва цепи окисления по реакции рекомбинации пероксильных радикалов этилбензола.

Удовлетворительная линеаризация зависимости параметра *F* от [InH] (рис. 4) позволяет рассчитать эффективную константу скорости реакции 2-тио-6-аминоурацила с пероксильным радикалом этилбензола. В результате получено, что  $fk_7 = (2.1 \pm 0.1) \times 10^4$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> (при расчете принимали  $2k_6 = 3.8 \times 10^7$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> [29]).

Стехиометрический коэффициент ингибирования (*f*) рассчитывали, опираясь на значение индукционного периода, из соотношения (4).

$$\tau = f[\ln \mathbf{H}]/w_i. \tag{4}$$

Найдено, что  $f = 0.4 \pm 0.1$ .

Заниженное значение *f* свидетельствует о том, что ингибитор расходуется в побочных реакциях [28]. Предполагаемая причина снижения параметра может быть выражена следующей схемой 2:

RO<sub>2</sub> + InH → In<sup>•</sup> + ROOH,  
In<sup>•</sup> 
$$\rightleftharpoons$$
 In<sup>"</sup>,  
In<sup>"</sup> + O<sub>2</sub> → In<sup>•</sup>O<sub>2</sub>,  
In<sup>•</sup>O<sub>2</sub> + InH → In<sup>•</sup> + In<sup>•</sup>OOH.  
Cxema 2.

Здесь In<sup>"</sup> – углерод-центрированная форма радикала In<sup>•</sup>.

#### Определение константы скорости реакции пероксильных радикалов 1,4-диоксана с 2-тиоурацилом

Жидкофазное ингибированное окисление 1,4-диоксана в условиях нашего эксперимента (333 K,  $w_i = 1.0 \times 10^{-7}$  моль  $\pi^{-1}$  с<sup>-1</sup>, концентрация субстрата 9.8 моль/ $\pi$ ) протекает согласно схеме 1 [19].

Для определения эффективной константы скорости  $fk_7$  зависимость начальной скорости окисления 1,4-диоксана от концентрации 2-тиоурацила (рис. 3) преобразовывали в координатах уравнения (3) (табл. 3, рис. 4). В данном случае  $2k_6 = 10^9$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> [19, 30]. Получено  $fk_7 = (2.9 \pm \pm 0.1) \times 10^4$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>.

Стехиометрический коэффициент ингибирования (f) рассчитывали, опираясь на значение индукционного периода из соотношения (4). Найдено, что параметр f равен 0.8 ± 0.1.

Антиоксидантная активность 2-тио-6-аминоурацила в системе радикально-цепного окисления метилолеата

Жидкофазное окисление метилолеата проводили при температуре 333 К со скоростью инициирования  $w_i = 6.2 \times 10^{-8}$  моль  $\pi^{-1}$  с<sup>-1</sup> при концентрации метилолеата, равной 2.5 моль/л. Зависимость начальной скорости окисления 1,4-диоксана от концентрации 2-тиоурацила (рис. 3) преобразовывали в координатах уравнения (3) (табл. 4, рис. 4). В данном случае для расчета эффективной константы скорости  $fk_7$  использовали константу скорости взаимодействия пероксильных радикалов метилолеата  $2k_6 = 10^6$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> [31]. Получено  $fk_7 =$ =  $(6.0 \pm 0.5) \times 10^2$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. Обработка кинетических кривых в координатах уравнения (2) привела к значению  $k_7 = (2.1 \pm 0.3) \times 10^4$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. Стехиометрический коэффициент ингибирования *f* равен 0.03 ± 0.1.

В табл. 5 приведены измеренные нами ранее эффективные константы скорости реакции пе-

роксильных радикалов с производными урацила  $(fk_7)$ . Из представленных данных следует, что введение метильной и аминной групп в положение 6 урацилового цикла слабо влияет на антиоксидантные свойства соединения. Существенные изменения происходят, когда эти же заместители присутствуют в 2-тиопроизводном урацила. Наиболее активным ингибитором является 2-тио-6-аминоурацил. Поэтому его антиоксидантная активность и была измерена по отношению к пероксильным радикалам этилбензола и метилолеата.

В табл. 6 приведены полученные в данной работе эффективные константы скорости ( $fk_7$ ) реакции пероксильных радикалов с производными 2-тиоурацила. Здесь же представлены значения константы скорости  $k_7$ , полученной из отношения  $fk_7/f$ . Видно, что введение аминогруппы на порядок увеличивает реакционную способность 2-тиоурацила по отношению к пероксильному радикалу 1,4-диоксана — для 2-тио-6-аминоура-цила  $k_7 = 3.0 \times 10^5$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. Пероксильный радикал этилбензола проявляет умеренную реакционную способность по отношению к 2-тио-6-аминоурацилу  $-k_7 = 4.5 \times 10^4$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> (табл. 6). Одной из причин этого может быть снижение прочности О-Н-связи в гидропероксиде этилбензола: прочность О-Н-связи составляет 357.6 кДж/моль. тогда как прочность О–Н-связи в гидропероксиде 1,4-диоксана выше (370.0 кДж/моль) [6]. В соединении CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH=CHCH(OOH)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, которое является аналогом гидропероксида метилолеата, прочность O-H-связи  $D(O-H) = 356.6 \, \text{кДж/моль}$ [6]. Предположим, что и в гидропероксиде метилолеата D(O-H) будет такой же. Тогда по своей реакционной способности пероксильный радикал метилолеата будет сравним с пероксильным радикалом этилбензола. По-видимому, это предположение справедливо: снижение прочности связи на 1 кДж приводит к снижению константы скорости  $k_7$  примерно в 2.6 раза (табл. 5). Однако эффективная константа скорости ингибирования  $fk_7$ , измеренная для пероксильного радикала метилолеата, заметно ниже. Возможно, это связано со стабильностью образующегося из метилолеата радикала вследствие превращения во внутримолекулярный комплекс [6]. Известно, что пероксильные радикалы олефинов склонны к образованию внутреннего комплекса [32, 33], например, такого:



По всей вероятности, некоторая стабилизация радикала I вследствие возникновения водородной связи приводит к тому, что реакция RO<sub>2</sub><sup>•</sup> +

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 61 № 6 2020

Таблица 3. Зависимость начальной скорости окисления 1,4-диоксана и длины индукционного периода от начальной концентрации 2-тиоурацила\*

[2-Тиоурацил] × 10 <sup>-4</sup> , моль/л	$w \times 10^{-7},$ моль л <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	τ, c
0	9.3	0
2.3	6.9	_
3.5	5.6	—
4.2	4.5	4174
4.9	4.7	3650
7.0	3.6	6000
8.9	3.3	6097
11.7	3.0	8000
11.7	3.4	—

\*Условия реакции: субстрат – 1,4-диоксан ([RH] = 9.8 моль/л),  $w_i = 1 \times 10^{-7}$  моль л<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, 333 К.

Таблица 4. Зависимость начальной скорости окисления метилолеата и длины индукционного периода от начальной концентрации 2-тио-6-аминоурацила\*

[2-Тио-6-аминоурацил]× × 10 <sup>-4</sup> , моль/л	<i>w</i> × 10 <sup>-6</sup> , моль л <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	τ, c	$k_7 \times 10^4$ , л моль <sup>1</sup> с <sup>-1</sup>
0	4.6	0	_
0.9	4.2	-	_
1.8	3.5	-	_
3.7	3.3	-	_
4.0	2.9	-	_
6.2	2.1	365	1.9
7.1	2.2	380	1.1
10.1	1.2	900	1.7
10.1	0.8	1000	2.2

\*Условия реакции: субстрат – метилолеат ([RH] = 2.5 моль/л),  $w_i = 6.2 \times 10^{-8}$  моль  $\pi^{-1}$  с<sup>-1</sup>, 333 К.



**Рис. 4.** Преобразование зависимости начальной скорости окисления субстрата от концентрации ингибитора при 333 К в координатах уравнения (3): 1 - [1,4-диоксан] = 9.75 моль/л,  $w_i = 1.0 \times 10^{-7}$  моль  $\pi^{-1}$  с<sup>-1</sup>, ингибитор – 2-тиоурация; 2 - [этилбензол] =  $= 5.6 \text{ моль/л}, w_i = 4.1 \times 10^{-8} \text{ моль } \pi^{-1}$  с<sup>-1</sup>, ингибитор – 2-тио-6-аминоурация; 3 - [метилолеат $] = 2.5 \text{ моль/л}, w_i = 6.2 \times 10^{-8} \text{ моль } \pi^{-1}$  с<sup>-1</sup>, ингибитор – 2-тио-6-аминоурация.

### ЯКУПОВА, САФИУЛЛИН

Урацил	$fk_7$ , л моль $^{-1}$ с $^{-1}$	Урацил	$fk_7$ , л моль $^{-1}$ с $^{-1}$
	$\sim 1 \times 10^{3}$	$ \begin{array}{c}                                     $	$\sim 2 \times 10^{3}$
$\begin{array}{c} 0 \\ H \\ N \\ H \\ 0 \\ H \\ H$	440 [19]	$ \begin{array}{c}                                     $	$1.4 \times 10^4$
$H \xrightarrow{N} H$	$3.1 \times 10^{4}$	$ \begin{array}{c}                                     $	3.3 × 10 <sup>5</sup> [16]

**Таблица 5.** Влияние заместителей на реакционную способность урацила по отношению к пероксильному радикалу 1,4-диоксана [39, 40] (333 K)

**Таблица 6.** Константа скорости реакции  $k_7$  взаимодействия 2-тиоурацила и 2-тио-6-аминоурацила с пероксильными радикалами и стехиометрический коэффициент ингибирования f(333 K)

InH	Среда (источник радикала RO <sub>2</sub> )	$fk_7$ , л моль $^1$ с $^{-1}$	f	$k_7$ , л моль <sup>1</sup> с <sup>-1</sup>
2-Тиоурацил	1,4-Диоксан	$(2.9 \pm 0.1) \times 10^4$	$0.8 \pm 0.1$	$3.6 \times 10^{4}$
2-Тио-б-аминоурацил	1,4-Диоксан	$3.3 \times 10^5$ [16]	1.1 [16]	$3.0 \times 10^{5}$
	Этилбензол	$(2.1 \pm 0.1) \times 10^4$	$0.4 \pm 0.1$	$5.2 \times 10^{4}$
	Метилолеат	$(6.0 \pm 0.5) \times 10^2$	$0.03\pm0.01$	$2.0 \times 10^{4}$

+ In' не идет. В то же время радикал In' как мезомерная структура может продолжать цепь окисления, предварительно вступив в реакцию с кислородом [34]. Образующийся из ингибитора пероксильный радикал не может вступать в реакцию с RH. но с InH реакция протекает согласно схеме 2. Ранее нами было показано, что образующийся из 5-амино-6-метилурацила радикал In · может находится в мезомерной форме, крайним проявлением которой является углерод-центрированная частица [35, 36], которая может прореагировать с кислородом, а затем с молекулой InH [28, 37]. Известно, что продолжение цепи с участием "вторичных" радикалов в значительной большей степени приводит к снижению антиокислительного действия ингибиторов [38].

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с планом научноисследовательских работ УфИХ УФИЦ РАН по теме "Кинетические закономерности и механизмы реакций с участием нитрозооксидов и пероксильных радикалов" АААА-А17-117011910034-8 (госзадание № 0246-2019-0031).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Moustafa H., Shibl M. F., Hilal R. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2005. V. 180. № 2. P. 459.
- Prasanthkumar K.P., Suresh C.H., Aravindakumar C.T. // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. № 44. P. 10712.
- 3. Ахатова Г.Р., Сафарова И.В., Герчиков А.Я. // Кинетика и катализ. 2011. V. 52. № 1. С. 3.
- 4. *Герчиков А.Я., Ахатова Г.Р., Сафарова И.В.* // Бутлеров. сообщ. 2011. Т. 25. № 6. С. 22.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 61 № 6 2020

- Якупова Л.Р., Сахаутдинова Р.А., Панкратьев Е.Ю., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 6. С. 708.
- 6. Сахаутдинова Р.А., Гимадиева А.Р., Якупова Р.Л., Борисов И.М., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 2. С. 139.
- 7. Ахатова Г.Р., Сафарова И.В., Герчиков А.Я. // Бутлеров. сообщ. 2010. Т. 20. № 5. С. 11.
- 8. Якупова Л.Р., Иванова А.В., Сафиуллин Р.Л., Гимадиева А.Р., Чернышенко Ю.Н., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 3. С. 507.
- 9. Якупова Л.Р., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 6. С. 806.
- Герчиков А.Я., Гарифуллина Г.Г., Султанаева И.В., Кривоногов В.П., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. // Хим.-фарм. журн. 2000. Т. 34. № 10. С. 28.
- Даутова И.Ф., Ахатова Г.Р., Сафарова И.В., Герчиков А.Я., Хурсан С.Л. // Докл. АН. 2010. Т. 431. № 4. С. 487.
- 12. Grabovskiy S.A., Konkina I.G., Murinov Y.I., Kabal'nova N.N. // Curr. Org. Chem. 2012. V. 16. № 11. P. 1447.
- Amorati R., Valgimigli L., Pedulli G.F., Grabovskiy S.A., Kabal'nova N.N., Chatgilialoglu C. // Org. Lett. 2010. V. 12. № 18. P. 4130.
- Мышкин В.А., Бакиров А.Б. Оксиметилурацил. Очерки эксперим. фармакологии. Уфа: ДАР, 2001. 218 с.
- Толстиков Г.А., Мышкин В.А., Балтина Л.А., Муринов Ю.И., Срубилин Д.В., Вакарица А.Ф., Алехин Е.К. // Хим.-фарм. журн. 1996. Т. 30. № 5. Р. 36.
- Насибуллина Р.А., Гимадиева А.Р., Якупова Л.Р., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 2. С. 159.
- Якупова Л.Р., Сафарова Д.И., Мурзагулова Э.И., Сафиуллин Р.Л. // Бутлеров. сообщ. 2018. Т. 54. № 5. С. 68.
- 18. Якупова Л.Р., Сахаутдинова Р.А., Фаттахов А.Х., Гимадиева А.Р., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 3. С. 291.
- Якупова Л.Р., Хайруллина В.Р., Сафиуллин Р.Л., Герчиков А.Я., Баймуратова Г.Р. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 3. С. 387.
- 20. Moroni A.F. // Makromol. Chem. 1967. V. 105. № 6. P. 43.
- 21. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971. 712 с.
- Кулицки З.И., Терман Л.М., Цепалов В.Ф., Шляпинтох В.Я. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. № 2. С. 253.

- 23. Письменский А.В., Психа Б.Л., Харитонов В.В. // Нефтехимия. 2000. Т. 40. № 2. С. 112.
- 24. Loshadkin D., Roginsky V., Pliss E. // Int. J. Chem. Kinet. 2002. V. 34. № 3. P. 162.
- 25. *Цепалов В.Ф.* Исследование синтетических и природных антиоксидантов *in vitro* и *in vivo*. Сб. науч. ст. М.: Наука, 1992. С. 16.
- 26. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черноголовка: Изд-во РАН, 1997. 266 с.
- Якупова Л.Р., Сахаутдинова Р.А., Панкратьев Е.Ю., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. С. 708.
- Насибуллина Р.А., Якупова Л.Р., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 6. С. 767.
- 29. Цепалов В.Ф., Шляпинтох В.Я. // Кинетика и катализ. 1962. Т. З. № 6. С. 870.
- Сафиуллин Р.Л., Запольских В.В., Якупова Л.Р., Зарипов Р.Н., Терегулова А.Н. // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 5. С. 110.
- Howard J.A., Ingold K.U. // Can. J. Chem. 1967. V. 45. № 8. P. 793.
- 32. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973. 279 с.
- Рубайло В.Л., Маслов С.А. Жидкофазное окисление непредельных соединений. М.: Химия, 1989. 224 с.
- 34. Amorati R., Pedulli G.F. Valgimigli L. // Org. Biomol. Chem. 2011. T. 9. № 10. P. 3792.
- Mori M., Teshima S.-I., Yoshimoto H., Fujita S.-I., Taniguchi R., Hatta H., Nishimoto S.-I. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 10. P. 2070.
- 36. Neta P. // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. № 17. P. 2399.
- 37. Valgimigli L., Amorati R., Fumo M.G., DiLabio G.A., Pedulli G.F., Ingold K.U., Pratt D.A. // J. Org. Chem. 2008. V. 73. № 5. P. 1830.
- Эмануэль Н.М. Химическая и биологическая кинетика. Избран. тр. М.: Наука, 2005. Т. 1. 668 с.
- 39. Байбуртли А.В., Якупова Л.Р. Материалы Междунар. молодеж. науч. форума "ЛОМОНОСОВ-201" / Под ред. Алешковского И.А., Андриянова А.В., Антипова Е.А. М.: МАКС Пресс, 2016. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\_2016/data/section\_11\_8611.htm
- 40. Байбуртли А.В., Насибуллина Р.А., Якупова Л.Р., Сафиуллин Р.Л. Сб. тез. докл. II Всеросс. молодеж. конф. "Достижения молодых ученых: химические науки". Уфа: БашГУ, 2016. С. 222.

# The Rate Constant of the 2-Thio-6-Aminouracil Interactionw the Peroxyl Radical

L. R. Yakupova<sup>1,</sup> \* and R. L. Safiullin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ufa Institute of Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences, pr. Oktyabrya 71, Ufa, Bashkortostan, 450054 Russia \*e-mail: stargar@inbox.ru

It was shown that 2-thio-6-aminouracil (TAU) is an inhibitor of the radical chain oxidation of ethyl benzene and methyl oleate. The reactivity of peroxyl radicals of various structures in the reaction with TAU has been compared. The rate constant of this reaction decreases in the series: peroxyl radical of 1,4-dioxane, of ethyl benzene, and of methyl oleate  $(fk_7 \times 10^4, \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, 333 \text{ K}) = 30 : 5.2 : 2.0$ . The reason for the decreasing in the reactivity of peroxyl radicals of ethylbenzene and methyl oleate was suggested.

**Keywords:** radical chain oxidation, 1,4-dioxane, ethylbenzene, oleic acid methyl ester, inhibition, 2-thio-6-aminouracil, antioxidant activity

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 61 № 6 2020