

УДК 544.421:542.978:547.724:547.371:547.854.4

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ 6-АМИНО-5-ГИДРОКСИ-2,3-ДИМЕТИЛПИРИМИДИН-4(3H)-ОНА В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТЕТРАГИДРОФУРАНА И МЕТИЛОЛЕАТА

© 2024 г. Л. Р. Якупова^а, *, Р. А. Насибуллина^а, С. А. Грабовский^а, Р. Л. Сафиуллин^а

^аУфимский Институт химии — обособленное структурное подразделение ФГБУН УФИЦ РАН,
просп. Октября, 69, Уфа, Республика Башкортостан, 450054 Россия

*e-mail: stargar@inbox.ru

Поступила в редакцию 25.06.2024 г.

После доработки 18.12.2024 г.

Принята к публикации 23.12.2024 г.

В двух модельных радикально-цепных реакциях при температуре 309 К исследован на антиоксидантную активность 6-амино-5-гидрокси-2,3-диметилпиримидин-4(3H)-он (ОДМАУ). Константы скорости взаимодействия ОДМАУ с пероксильными радикалами тетрагидрофурана и метилолеата (k_7) равны $(3.8 \pm 0.5) \times 10^5$ и $(5.0 \pm 0.8) \times 10^4$ л моль⁻¹ с⁻¹ соответственно. Стехиометрический коэффициент ингибирования $f \approx 1$ в среде тетрагидрофурана и метилолеата свидетельствует о том, что на одной молекуле ингибитора гибнет один радикал. Предположено, что в ходе ингибированного радикально-цепного окисления тетрагидрофурана и метилолеата обрыв цепи происходит по реакции пероксильного радикала с ОДМАУ. Образующиеся из ингибитора радикалы гибнут по реакции друг с другом.

Ключевые слова: радикально-цепное окисление, тетрагидрофуран, метилолеат, пероксильные радикалы, 6-амино-5-гидрокси-2,3-диметилпиримидин-4(3H)-он, константа скорости реакции, индукционный период, стехиометрический коэффициент ингибирования

DOI: 10.31857/S0453881124060034, EDN: QKLZNK

ВВЕДЕНИЕ

Производные пиримидина обладают разнообразными видами биологической активности, поэтому представляют интерес для органической и медицинской химии. В первом случае они могут быть использованы для синтеза новых гетероциклических соединений. В медицине пиримидиновые производные применяются

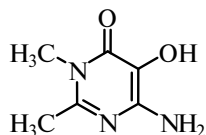
в качестве противовоспалительных, антиоксидантических, антигипоксических средств [1–3]. Предположительно, фармакологическая активность этой группы соединений обусловлена наличием у них антирадикального свойства. Антиоксидантная активность урацила зависит от строения соединения. Было показано, что в результате введения метильных заместителей в 1 и 3 положения пиримидинового цикла 5-аминоурацила увеличивается константа скорости реакции соединения с пероксильным радикалом 1,4-диоксана [4]. Значительно возрастает антиоксидантная активность у 6-амино-5-гидрокси-2,3-диметилпиримидин-4(3H)-она — при окислении стирола в среде хлорбензола найдена константа скорости ингибирования, составляющая 2.5×10^6 л моль⁻¹ с⁻¹ (310 К) [5]. Реакционная способность антиоксиданта зависит от среды, в которой изучается процесс ингибированного окисления [6, 7]. В связи с этим в настоящей работе измерена константа скорости ингибирования для 6-амино-5-гидрок-

Сокращения и обозначения: k_i — константа скорости иницирования; k_1 и k_2 — константы скорости продолжения цепи; k_6 — константа скорости обрыва цепи окисления по реакции рекомбинации пероксильных радикалов; k_7 — константа скорости ингибирования; w_i — скорость иницирования; w — начальная скорость окисления субстрата; F — эффективность ингибирования; τ — индукционный период; f — стехиометрический коэффициент ингибирования; ТГФ — тетрагидрофуран, МО — метилолеат; RH — окисляемый субстрат (тетрагидрофуран, метилолеат); R^\bullet , RO_2^\bullet — алкильный и пероксильный радикалы, образующиеся из тетрагидрофурана и метилолеата; АИБН — 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил; AscH — аскорбиновая кислота (витамин С); TocH — α -токоферол (витамин Е).

си-2,3-диметилпиримидин-4(3*H*)-она в среде тетрагидрофурана и метилолеата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрагидрофуран (ТГФ, “Х.Ч.”), аскорбиновую кислоту (AscH) фирмы ООО “Компонент Реактив” очищали, как описано в работах [8–10]. 6-Амино-5-гидрокси-2,3-диметилпиримидин-4(3*H*)-он (ОДМАУ) синтезирован по методике [5].



6-Амино-5-гидрокси-2,3-диметилпиримидин-4(3*H*)-он

Метилловый эфир олеиновой кислоты (метилолеат, МО) фирмы Alfa Aesar очищали трехкратной перегонкой в вакууме в атмосфере аргона. Хлорбензол (ХБ), инициатор 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН) и воду очищали по стандартным методикам [11].

Окисление тетрагидрофурана кислородом воздуха осуществляли при температуре 309 К. Кинетические опыты проводили в стеклянном реакторе, в который загружали тетрагидрофуран, перемешивали, насыщая кислородом воздуха, и затем добавляли раствор инициатора АИБН в тетрагидрофуране. Измеряли скорость окисления и вносили ОДМАУ в виде раствора в тетрагидрофуране. За поглощением кислорода следили с помощью универсальной манометрической дифференциальной установки [12]. Скорость поглощения кислорода в жидкой фазе находили по методике, описанной в работе [13]. Объем газовой фазы составлял 25.3 мл, объем реакционной смеси – 7.5 мл. Концентрацию кислорода в жидкой фазе вычисляли с учетом коэффициента Генри для 1,4-диоксана (6.28×10^{-3} моль л⁻¹ атм⁻¹ [14]).

Ингибированное ОДМАУ окисление метилолеата проводили аналогичным образом. Ингибитор вводили в виде раствора в 1,4-диоксане, окисление которого в условиях нашего эксперимента не протекает. Коэффициент Генри для метилолеата принимали равным 11.2×10^{-3} моль л⁻¹ атм⁻¹, как для метилацетата [14].

В качестве инициатора окисления использовали 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН). Скорость иницирования для АИБН рассчитывали по формуле: $w_i = k_i[\text{АИБН}]$, где k_i – кон-

станта скорости иницирования, [АИБН] – концентрация инициатора. Константа скорости иницирования для АИБН в тетрагидрофуране равна $\lg k_i = 13.9 - 120.4/\theta$ [с⁻¹], (где $\theta = 2.303 \times \times 10^{-3}RT$ Дж/моль) [9]. В среде ТГФ при 309 К $k_i = 3.6 \times 10^{-7}$ с⁻¹. Константу скорости иницирования для АИБН в метилолеате при 309 К измеряли методом ингибиторов с использованием α -токоферола. Найдено $k_i = (3.0 \pm 0.5) \times 10^{-7}$ с⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радикально-цепное окисление тетрагидрофурана

Радикально-цепное окисление тетрагидрофурана, иницированное АИБН, протекает по схеме 1 [9, 15]:

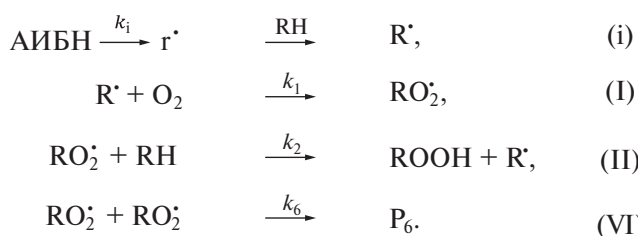


Схема 1. Механизм жидкофазного радикально-цепного окисления тетрагидрофурана.

Введение в окисляющийся тетрагидрофуран ОДМАУ приводит к снижению скорости окисления (рис. 1, табл. 1). Для количественной оценки эффективности ингибирования (F) изучали зависимость начальной скорости окисления субстрата (w) – тетрагидрофурана – от концентрации ОДМАУ (рис. 2) и обрабатывали ее в координатах уравнения (1) [16]:

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

где $2k_6$ – константа скорости обрыва цепи окисления по реакции рекомбинации пероксильных радикалов тетрагидрофурана ($2k_6 = 7.53 \times 10^7$ л моль⁻¹ с⁻¹ [15]).

Удовлетворительная линейная зависимость параметра F от $[\text{InH}]$ (рис. 2) позволяет рассчитать эффективную константу скорости реакции соединения ОДМАУ с пероксильным радикалом тетрагидрофурана. В результате получено $f k_7 = (2.8 \pm 0.2) \times 10^5$ л моль⁻¹ с⁻¹.

Длительность индукционного периода (τ) находили графическим методом как точку пересечения двух касательных: к начальной ско-

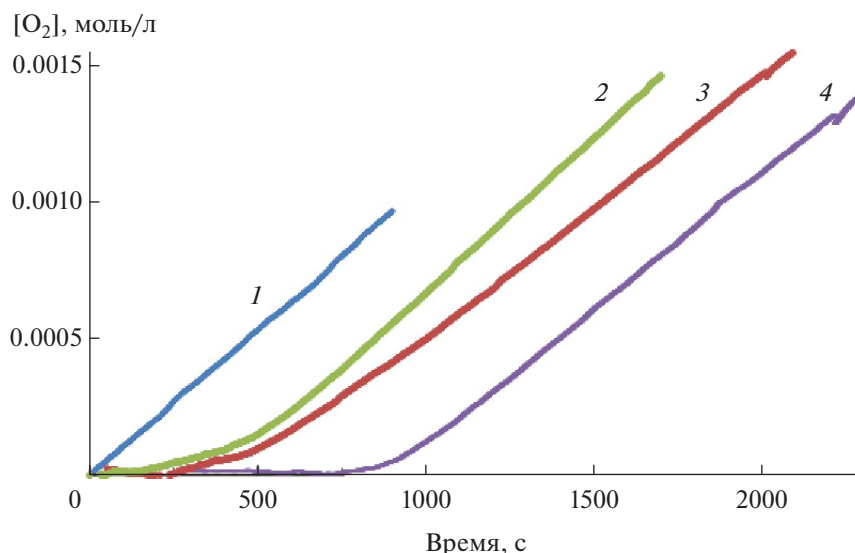


Рис. 1. Типичные кинетические зависимости поглощения кислорода в ходе окисления ТГФ: без добавления ингибитора (1); [ОДМАУ] = 1.2×10^{-5} моль/л (2); [AscH] = 1.2×10^{-5} моль/л (3); [ОДМАУ] = 1.2×10^{-5} моль/л, [AscH] = 1.2×10^{-5} моль/л (4). Условия реакции: [ТГФ] = 12.2 моль/л, $w_i = 2.1 \times 10^{-8}$ моль л⁻¹ с⁻¹, 309 К.

рости поглощения кислорода и к кинетической кривой поглощения кислорода после прекращения ингибирования. Результаты приведены в табл. 1. Стехиометрический коэффициент ингибирования (f) рассчитывали с помощью уравнения (2):

$$\tau = f[\text{InH}]/w_i. \quad (2)$$

Из тангенса угла наклона зависимости параметра ($\tau \times w_i$) от [InH] следует, что стехиометрический коэффициент ингибирования составляет 1.05 ± 0.08 .

Константу скорости ингибирования (k_7) находили из каждой кинетической кривой по уравнению (3) [16]:

$$\Delta[\text{O}_2] = -k_2(k_7)^{-1}[\text{RH}] \times \ln(1 - t/\tau), \quad (3)$$

где $\Delta[\text{O}_2]$ – количество поглощенного кислорода. При расчете использовали $k_2 = 6.0$ л моль⁻¹ с⁻¹ [9].

Результаты представлены в табл. 1. Среднее значение $k_7 = (3.8 \pm 0.5) \times 10^5$ л моль⁻¹ с⁻¹.

Радикально-цепное окисление метилолеата

Радикально-цепное окисление метилолеата, инициированное АИБН, протекает по схеме 1 [11, 17]. В присутствии ОДМАУ скорости окисления снижается (табл. 2, рис. 3). Эффективную константу скорости ингибирования fk_7 находили, преобразуя зависимость начальной скорости окисления метилолеата (w) от концентрации ОДМАУ в координатах уравнения (1) [16].

Таблица 1. Зависимость скорости окисления тетрагидрофурана и длительности индукционного периода от начальной концентрации ОДМАУ*

[ОДМАУ] $\times 10^{-5}$, моль/л	$w \times 10^{-7}$, моль л ⁻¹ с ⁻¹	τ , с	$k_7 \times 10^5$, л моль ⁻¹ с ⁻¹
0	12.6	0	-
0.4	8.0	218	3.6
0.6	6.8	339	4.2
0.8	5.6	335	4.2
1.2	3.8	510	3.3
1.6	3.6	760	4.1
1.6	3.5	822	3.3
2.0	2.7	1104	3.0

*Условия реакции: [ТГФ] = 12.4 моль/л, $w_i = 2.1 \times 10^{-8}$ моль л⁻¹ с⁻¹, 309 К.

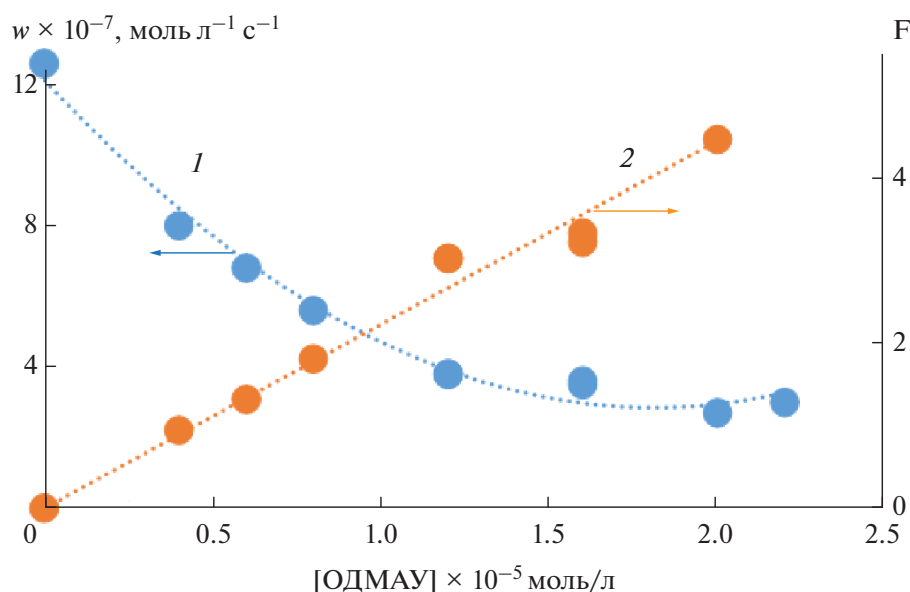


Рис. 2. Зависимость начальной скорости окисления тетрагидрофурана от концентрации соединения ОДМАУ (1) и ее преобразование (2) в координатах уравнения (1). Условия реакции: $[ТГФ] = 12.4$ моль/л, $w_i = 2.1 \times 10^{-8}$ моль л⁻¹ с⁻¹, 309 К.

Таблица 2. Зависимость скорости окисления метилолеата и длительности индукционного периода от начальной концентрации ОДМАУ*

$[ОДМАУ] \times 10^{-5}$, моль/л	$w \times 10^{-7}$, моль л ⁻¹ с ⁻¹	τ , с	$k_7 \times 10^4$, л моль ⁻¹ с ⁻¹
0	8.3	0	—
1.1	2.2	260	4.4
3.3	1.2	769	4.4
4.4	1.1	1159	4.7
6.7	0.5	2109	6.1

*Условия реакции: $[МО] = 1.3$ моль/л, $w_i = 4.0 \times 10^{-8}$ моль л⁻¹ с⁻¹, 309 К.

Найдено, что $fk_7 = (4.3 \pm 0.7) \times 10^4$ л моль⁻¹ с⁻¹. Константу скорости ингибирования (k_7) определяли из каждой кинетической кривой при помощи уравнения (3) [16]. При расчете использовали $k_2 = 2.5$ л моль⁻¹ с⁻¹, $2k_6 = 10^6$ л моль⁻¹ с⁻¹ [11, 17]. Результаты приведены в табл. 2. Среднее значение $k_7 = (5.0 \pm 0.8) \times 10^4$ л моль⁻¹ с⁻¹, стехиометрический коэффициент ингибирования, найденный из зависимости $(\tau \times w_i)$ от $[InH]$, составляет 1.2 ± 0.1 .

Обсуждение результатов

Полученные результаты свидетельствуют о том, что константа скорости реакции ОДМАУ с пероксильным радикалом тетрагидрофурана на порядок ниже константы скорости реакции этого ингибитора с пероксильным радикалом стирола, измеренной в растворе хлорбензола [5]. Различие в поведении исследуемого соединения

может быть связано с возникновением межмолекулярных водородных связей между реакционноспособной ОН-группой урацила и полярной молекулой тетрагидрофурана. Ранее было показано, что способность пероксильного радикала стирола отрывать атом Н от молекулы InH снижается в 5–10 раз при переходе из раствора хлорбензола к раствору ацетонитрила [6]. Происходит это за счет образования водородной связи между молекулой ацетонитрила и О–Н-группой антиоксиданта. Блокирующее действие полярного растворителя характерно для реакций с участием связи О–Н [18]. В нашей системе тетрагидрофуран является как источником пероксильных радикалов, так и полярной средой, образующей водородную связь с О–Н-группой урацила. Это приводит к снижению на порядок константы скорости реакции ОДМАУ с пероксильным радикалом ТГФ (k_7) по сравнению с константой

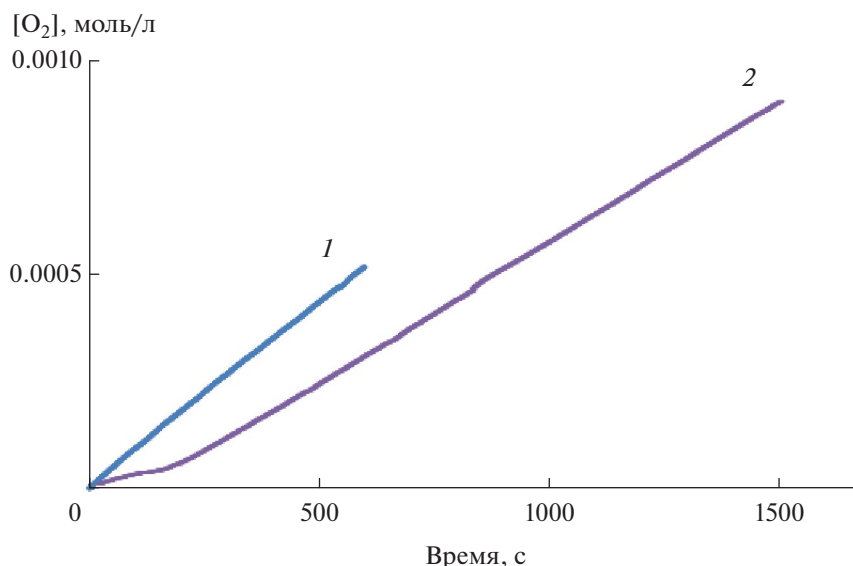


Рис. 3. Типичные кинетические зависимости поглощения кислорода в ходе окисления метилолеата: без добавления ингибитора (1); [ОДМАУ] = 1.1×10^{-5} моль/л (2). Условия реакции: [МО] = 1.3 моль/л, $w_i = 4 \times 10^{-8}$ моль л⁻¹ с⁻¹, 309 К.

скорости реакции ОДМАУ с пероксильным радикалом стирола в среде хлорбензола [5].

В радикально-цепном окислении метилолеата (МО) участвуют пероксильные радикалы, склонные к образованию внутримолекулярного комплекса. Это понижает его реакционную способность [19]. К тому же энергия диссоциации О–Н-связи в гидропероксиде тетрагидрофурана составляет 367.7 кДж/моль [7], а в соединении $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{OON})\text{CH}_2\text{CH}_3)$, которое является аналогом гидропероксида метилолеата, $D(\text{O}–\text{H}) = 356.6$ кДж/моль [19]. В результате наблюдается снижение константы скорости реакции пероксильного радикала МО с ОДМАУ по сравнению с константой скорости реакции этого соединения с пероксильным радикалом ТГФ.

Найденные величины стехиометрического коэффициента ингибирования для ОДМАУ в системе радикально цепного окисления тетрагидрофурана и метилолеата свидетельствуют о том, что на одной молекуле ингибитора гибнет один радикал.

Значение параметра f зависит от соотношения скоростей следующих реакций [18]:



Если протекают реакции (VI) и (VII), стехиометрический коэффициент ингибирования равен 2, а в случае гибели образующихся из ингибитора радикалов по реакции (VIII) $f = 1$ [18]. Так, для реак-

ции пероксильных радикалов стирола с ОДМАУ в среде хлорбензола найдено $f = 2$ [5]. Константа скорости реакции пероксильного радикала стирола в хлорбензоле $k_7 = 2.5 \times 10^6$ л моль⁻¹ с⁻¹ [5]. Пероксильный радикал стирола высоко реакционноспособный, растворитель не препятствует реакции его с ингибитором. Следовательно, преимущество за реакцией (VII). В условиях нашего эксперимента пероксильные радикалы тетрагидрофурана и метилолеата заметно менее реакционноспособны: значения k_7 составляют $(3.8 \pm 0.5) \times 10^5$ и $(5.0 \pm 0.8) \times 10^4$ л моль⁻¹ с⁻¹ соответственно. Следовательно, можно предположить, что образующиеся из ингибитора радикалы гибнут преимущественно по реакции (VIII).

Помимо замедления скорости реакции пероксильного радикала за счет взаимодействия с растворителем существенное влияние на механизм процесса может также оказывать присутствие кислоты [8, 20]. В связи с этим было проведено радикально-цепное окисление ТГФ, ингибированное ОДМАУ и аскорбиновой кислотой ($[\text{AscH}] = (0.4 \div 13.0) \times 10^{-5}$ моль/л). Как известно, AscH обладает свойством регенерировать радикал, образующийся из ингибитора [21, 22]. Заметного влияния кислоты на константу скорости ингибирования и стехиометрический коэффициент ингибирования не обнаружено (рис. 1, табл. 3). Константа скорости ингибирования (k_7), найденная из каждой кинетической кривой при помощи уравнения (3), составляет $(4.5 \pm 1.0) \times 10^5$ л моль⁻¹ с⁻¹. Полученное значение удовлетворительно согласуется с константой скоро-

Таблица 3. Зависимость скорости окисления тетрагидрофурана и длительности индукционного периода от начальной концентрации аскорбиновой кислоты*

$[\text{AscH}] \times 10^{-5}$, моль/л	$w \times 10^{-7}$, моль л ⁻¹ с ⁻¹	τ , с	$k_7 \times 10^5$, л моль ⁻¹ с ⁻¹	f^{**}
0	5.6	335	4.2	0.8
0.8	1.8	880	5.8	1.1
2.6	1.4	1540	3.3	0.9
6.5	0.4	2740	3.4	0.8
13.0	0.7	3810	4.2	0.6

*Условия реакции: $[\text{TGF}] = 12$ моль/л, $[\text{ОДМАУ}] = 7.9 \times 10^{-6}$ моль/л, $w_1 = 2.1 \times 10^{-8}$ моль л⁻¹ с⁻¹, 309 К.

**Находили по сумме концентраций ОДМАУ и аскорбиновой кислоты.

сти реакции ОДМАУ с пероксильным радикалом тетрагидрофурана $((3.8 \pm 0.5) \times 10^5 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1})$, полученной в отсутствие аскорбиновой кислоты. С увеличением концентрации аскорбиновой кислоты стехиометрический коэффициент ингибирования снижается (табл. 3). Это связано с тем, что становится существенным вклад окисления радикала, образующегося из аскорбиновой кислоты. В результате появляются радикалы, участвующие в продолжении цепи [8]. Таким образом, антиоксидантные свойства ОДМАУ преимущественно зависят от водородных связей его с тетрагидрофураном.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены константы k_7 скорости реакции 6-амино-5-гидрокси-2,3-диметилпиримидин-4(3Н)-она с пероксильными радикалами тетрагидрофурана и метилолеата, их значения составили $(3.8 \pm 0.5) \times 10^5$ и $(5.0 \pm 0.8) \times 10^4 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Установлено, что способность соединения отдавать атом водорода зависит от среды. В полярной среде образуется водородная связь между О—Н-группой урацила и молекулой растворителя. Это приводит к замедлению скорости реакции его с радикалом. Предположено, что уменьшение константы скорости реакции 6-амино-5-гидрокси-2,3-диметилпиримидин-4(3Н)-она с пероксильными радикалами метилолеата обязательно образованию внутримолекулярного комплекса радикала. Вследствие снижения реакционной способности 6-амино-5-гидрокси-2,3-диметилпиримидин-4(3Н)-она образующиеся из ингибитора радикалы гибнут преимущественно по реакции друг с другом, а значение стехиометрического коэффициента ингибирования уменьшается до 1.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ УФИХ УФИЦ

РАН по теме “Реакционная способность молекул, содержащих активный кислород в процессах окисления органических соединений”, рег. № НИОКТР 122031400201-0.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мышкин В.А., Бакиров А.Б. Оксиметилурацил. (Очерки экспериментальной фармакологии). Уфа: ДАР, 2001. 218 с. (Myshkin, V.A., Bakirov A.B., *Oksimetiluratsil (Ocherki eksperimental'noi farmakologii)* Ufa: Dar, 2001, 218 p.)
2. 2700687 C1 RU, 2019. (Patent RU 2700687 C1, 2019.)
3. Патент 2 786 403 C2 RU, 2022. Patent RU 2 786 403 C2, 2022.)
4. Насибуллина Р.А., Якупова Л.Р., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 6. С. 767. (Nasibullina, R.A., Yakupova, L.R., Safiullin, R.L., *Kinet. Catal.*, 2016, vol. 57, no. 6, p. 758. <https://link.springer.com/article/10.1134/S0023158416060100>)
5. Grabovskiy S.A., Grabovskaya Y.S., Antipin A.V., Kabalnova N.N. // Mendeleev Commun. 2019. Т. 29. № 4. С. 414. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.07.019> (Grabovskiy, S.A., Grabovskaya, Y.S., Antipin, A.V., Kabalnova, N.N., *Mendeleev Commun.*, 2019, vol. 29, no. 4, p. 414. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.07.019>)
6. Amorati R., Zotova Ju., Baschieri A., Valgimigli L. // J. Org. Chem. 2015. № 80. С. 10651. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b01772> (Amorati, R., Zotova, Ju., Baschieri, A., Valgimigli, L., *J. Org. Chem.*, 2015, vol. 80(21), p. 10651. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b01772>)
7. Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 4. С. 278. <https://elibrary.ru/item.asp?id=13463110> (Denisov, E.T., Denisova, T.G., *Petrol. Chem.*, 2004, vol. 44, no. 4, p. 250. <https://elibrary.ru/item.asp?id=13463110>)

8. Якупова Л.Р., Мигранов А.Р., Насибуллина Р.А., Сафиуллин Р.Л. // *Кинетика и катализ*. 2023. Т. 64. № 6. С. 730. (Yakupova, L.R., Migranov, A.R., Nasibullina, R.A., Safiullin, R.L., *Kinet. Catal.*, 2023, vol. 64, no. 6, p. 759. DOI: 10.1134/S0023158423060198)
9. Якупова Л.Р., Насибуллина Р.А., Сафиуллин Р.Л. // *Кинетика и катализ*. 2023. Т. 64. № 2. С. 173. (Yakupova, L.R., Nasibullina, R.A., Safiullin, R.L., *Kinet. Catal.*, 2023, vol. 64, no. 2, p. 154. <https://doi.org/10.1134/S0023158423020106>)
10. Якупова Л.Р., Насибуллина Р.А., Мигранов А.Р., Гимадиева А.Р., Хазимуллина Ю.З., Сафиуллин Р.Л. // *Кинетика и катализ*. 2024. Т. 65. № 5. С. (Yakupova, L.R., Nasibullina, R.A., Migranov, A.R., Gimadiev, A.R., Khazimullina, Yu.Z., Safiullin, R.L., *Kinet. Catal.*, 2024, vol. 65, no. 5, in print.)
11. Семикашева О.В., Насибуллина Р.А., Якупова Л.Р., Сафиуллин Р.Л. // *Кинетика и катализ*. 2021. Т. 62. № 5. С. 527. (Semikasheva, O.V., Nasibullina, R.A., Yakupova, L.R., Safiullin, R.L., *Kinet. Catal.*, 2021, 62, no. 5, p. 573. <https://doi.org/10.1134/S0023158421050098>)
12. Якупова Л.Р., Проскуряков С.Г., Зарипов Р.Н., Рамеев Ш.Р., Сафиуллин Р.Л. // *Бутлеров. сообщ.* 2011. Т. 28. № 19. С. 71. <https://elibrary.ru/item.asp?id=17649137> (Yakupova, L.R., Proskuryakov, S.G., Zaripov, R.N., Rameev, Sh.R., Safiullin, R.L., *Butlerov. soobshch.*, 2011, vol. 28, no. 19, p. 71.)
13. Зарипов Р.Н., Сафиуллин Р.Л., Рамеев Ш.Р., Ахунов И.Р., Комиссаров В.Д. // *Кинетика и катализ*. 1990. Т. 31. № 5. С. 1086. (Zaripov, R.N., Safiullin, R.L., Rameev, Sh.R., Akhunov, I.R., Komissarov, V.D., *Kinet. Catal.*, 1991, vol. 31, no. 5, p. 952.)
14. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*. Boca Raton: FL: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2005. 981 p. (Denisov, E.T., Afanas'ev, I.B., *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*. Boca Raton: FL: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2005. 981 p.)
15. Amorati R., Baschieri A., Morroni G., Gambino R., Valgimigli L. // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. № 23. P. 7924. (Amorati, R., Baschieri, A., Morroni, G., Gambino, R., Valgimigli, L., *Chem. Eur. J.*, 2016. vol. 22, no. 23, p. 7924. <https://doi.org/10.1002/chem.201504492>)
16. Денисов Е.Т., Азатян В.В. *Ингибирование цепных реакций*. Черногловка: Изд-во РАН, 1997. 266 с. (Denisov, E.T., Azatyan, V.V., *Inhibition of chain reactions*. Chernogolovka: Publishing house of the Russian Academy of Sciences, 1997, 266 p.)
17. Якупова Л.Р., Сафиуллин Р.Л. // *Кинетика и катализ*. 2011. Т. 52. № 6. С. 806. (Yakupova, L.R., Safiullin, R.L., *Kinet. Catal.*, 2011, vol. 52, no. 6, p. 785. <https://doi.org/10.1134/S002315841106022X>)
18. Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // *Успехи химии*. 2009. Т. 78. № 11. С. 1129. (Denisov, E.T., Denisova, T.G., *Russ. Chem. Rev.*, 2009, vol. 78(11) p. 1047. <https://doi.org/10.1070/RC2009v078n11ABEH004084>)
19. Сахаутдинова Р.А., Гимадиева А.Р., Якупова Л.Р., Борисов И.М., Сафиуллин Р.Л. // *Кинетика и катализ*. 2015. Т. 56. № 2. С. 139. (Sakhautdinova, R.A., Gimadiev, A.R., Yakupova, L.R., Borisov, I.M., Safiullin, R.L., *Kinet. Catal.*, 2015, vol. 56, no. 2, p. 125. <https://doi.org/10.1134/S0023158415010115>)
20. Valgimigli L., Pratt A. *Antioxidants in Chemistry and Biology*. *Encycl. Radic. Chem. Biol. Mater.* John Wiley & Sons, Ltd. 2012. P. 1623. (Valgimigli, L., Pratt, A., *Antioxidants in Chemistry and Biology. Encycl. Radic. Chem. Biol. Mater.* John Wiley & Sons, Ltd., 2012, vol. 3, P. 1623. <https://doi.org/10.1002/9781119953678.rad055>)
21. Niki E., Saito T., Kawakami A., Kamiya Y. // *J. Biol. Chem.* 1984. Т. 259. № 7. P. 4177.
22. Amorati R., Pedulli G.F., Valgimigli L. // *Org. Biomol. Chem.* 2011. V. 9. № 10. P. 3792. (Amorati, R., Pedulli, G.F., Valgimigli, L., *Org. Biomol. Chem.*, 2011, vol. 9, no. 10, p. 3792. <https://doi.org/10.1039/C1OB05334E>)

Antioxidant Activity of 6-Amino-5-hydroxy-2,3-dimethylpyrimidine-4(3*H*)-one in Model Systems of Radical Chain Oxidation of Tetrahydrofuran and Methyl oleate

L. R. Yakupova^{1, *}, R. A. Nasibullina¹, S. A. Grabovsky¹, and R. L. Safiullin¹

^a*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center RAS, prosp. Oktyabrya, 69, Ufa, Bashkortostan, 450054 Russia*

**e-mail: stargar@inbox.ru*

The antioxidant activity of 6-amino-5-hydroxy-2,3-dimethylpyrimidin-4(3*H*)-one (ODMAU) was measured in two model radical chain reactions at a temperature of 309 K. The rate constants of the interaction of ODMAU with peroxy radicals of tetrahydrofuran and methyl oleate (k_7) are equal to: $(3.8 \pm 0.5) \times 10^5$ and $(5.0 \pm 0.8) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. The stoichiometric inhibition coefficient $f \approx 1$ in the medium of tetrahydrofuran and methyl oleate indicates that one inhibitor molecule trap one radical. It is assumed that during the inhibited radical-chain oxidation of tetrahydrofuran and methyl oleate, chain termination occurs through the reaction of the peroxy radical with ODMAU. The radicals formed from the inhibitor are consumed by reaction with each other.

Keywords: radical chain oxidation, tetrahydrofuran, methyl oleate, peroxy radicals, 6-amino-5-hydroxy-2,3-dimethylpyrimidin-4(3*H*)-one, reaction rate constant, induction period, stoichiometric inhibition coefficient

FUNDING

The work was carried out in accordance with the plan of scientific research work of the Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, Ufa, Bashkortostan, Russia, on the subject "Reactivity of molecules containing reactive oxygen in processes of oxidation of organic compounds", reg. no. NIOKTR 122031400201-0.