

ИНГИБИРОВАННОЕ ТОКОФЕРОЛОМ И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНА

© 2023 г. Л. Р. Якупова^а*, А. Р. Мигранов^а, Р. А. Насибуллина^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 10.02.2023 г.

После доработки 27.04.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

При температуре 309 К изучена роль аскорбиновой кислоты и α -токоферола в радикально-цепном окислении тетрагидрофурана. Реакцию инициировали 2, 2'-азо-бис-изобутиронитрилом. За скоростью процесса следили по расходу кислорода. Измерена константа скорости реакции пероксильного радикала тетрагидрофурана с α -токоферолом $k_7 = (2.9 \pm 0.6) \times 10^5$ л моль⁻¹ с⁻¹. Исследовано влияние водного раствора аскорбиновой кислоты на скорость окисления тетрагидрофурана. Измерена константа скорости реакции пероксильного радикала тетрагидрофурана с аскорбиновой кислотой $k_7 = (10.2 \pm 1.0) \times 10^4$ л моль⁻¹ с⁻¹. Рассмотрено воздействие аскорбиновой кислоты на ингибированное α -токоферолом окисление тетрагидрофурана. Показано, что при совместном применении обоих ингибиторов индукционный период равен сумме индукционных периодов индивидуальных соединений. Эффективная константа скорости ингибирования в этом случае составляет $k_7 = (2.5 \pm 0.5) \times 10^5$ л моль⁻¹ с⁻¹.

Ключевые слова: радикально-цепное окисление, тетрагидрофуран, 2, 2'-азо-бис-изобутиронитрил, аскорбиновая кислота, α -токоферол, константа скорости реакции, индукционный период

DOI: 10.31857/S0453881123060217, **EDN:** JVDOLX

ВВЕДЕНИЕ

Аскорбиновая кислота (витамин С) является биологически активным соединением и выполняет важную функцию в физиологических процессах живых организмов. В частности, она проявляет свойства антиоксиданта. Однако, чтобы оценить количественно эффективность ее как ингибитора окисления, приходится применять смеси растворителей. Так, измерена константа скорости реакции аскорбиновой кислоты с пероксильным

радикалом метиллинолеата в растворе метанол : этанол = 1 : 3 и найдено при 310 К значение $k_7 = 7.5 \times 10^4$ л моль⁻¹ с⁻¹ [1]. В модельной системе радикально-цепного окисления стирола и кумола в растворе ацетонитрила (50%, об./об.) были исследованы жирорастворимые производные аскорбиновой кислоты. В частности, найдено, что пальмиат аскорбиновой кислоты взаимодействует с пероксильными радикалами кумола с константой скорости $k_7 = 8.3 \times 10^4$ л моль⁻¹ с⁻¹ и стехиометрическим коэффициентом около 0.8 (303 К) [2]. В аналогичных условиях, но в отсутствие ацетонитрила, для 6-О-пальмитоил-*L*-аскорбиновой кислоты найдена константа скорости $k_7 = 1.4 \times 10^5$ л моль⁻¹ с⁻¹ (310 К) [3]. В 2016 г. была предложена новая модельная система для изучения водорастворимых ингибиторов. Она основана на радикально-цепном окислении тетрагидрофурана в водной среде ($H_2O : TGF = 3 : 1$) [4]. В результате была измерена константа скорости реакции моноаниона аскорбиновой кислоты (аскорбат) с пероксильным радикалом тетрагидрофурана $k_7 = 2.2 \times 10^6$ л моль⁻¹ с⁻¹. В этом случае стехиометрический коэффициент равен 2.

Сокращения и обозначения: k_1 – константа скорости инициирования; 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; τ – индукционный период; f – стехиометрический коэффициент ингибирования; RH – окисляемый субстрат (тетрагидрофуран); ТГФ – тетрагидрофуран; R^\bullet , RO_2^\bullet – алкильный и пероксильный радикалы, образующиеся из тетрагидрофурана; АИБН – 2, 2'-азо-бис-изобутиронитрил; AscH – аскорбиновая кислота (витамин С); Asc[•] – радикал, образующийся после взаимодействия аскорбиновой кислоты с RO_2^\bullet ; ТосН – α -токоферол (витамин Е); ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография.

В настоящей работе исследовано влияние водного раствора аскорбиновой кислоты на радикально-цепное окисление тетрагидрофурана. Так как аскорбиновая кислота обладает восстановительным свойством, рассмотрено ее влияние на окисление ТГФ в присутствии α -токоферола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тetraгидрофуран (ТГФ, “х. ч.”) перегоняли над гидроксидом калия в атмосфере аргона. Хранили под аргоном при пониженной температуре. 2,2'-Азо-*бис*-изобутиронитрил (АИБН) фирмы “Реахим” перекристаллизовывали из этанола, хлорбензол (ХБ, “ч.”) очищали, как описано в работе [5]. Аскорбиновую кислоту (витамин С, AscH) фирмы ЗАО “ФП Мелиген” и α -токоферол (витамин Е) фирмы “Sigma”, 95%, дополнительной очистке не подвергали.

По данным высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) аскорбиновая кислота является индивидуальным веществом, степень чистоты 99%. Хроматографический анализ выполнен на хроматографе “Young Lin Instrument Co., Ltd.”, Корея, колонка Discovery C18 (1–10). В качестве подвижной фазы использовали элюент $\text{CH}_3\text{CN} : 0.5 \text{ N H}_3\text{PO}_4 = 35 : 65$. Детектирование проводили в УФ-свете при длине волн 215 нм.

Бидистиллят получали, перегоняя дистиллированную воду в стеклянной химической посуде. Окисление тетрагидрофурана кислородом воздуха осуществляли при температуре 309 К. Кинетические опыты осуществляли в стеклянном реакторе, в который загружали тетрагидрофуран, перемешивали, насыщая кислородом воздуха, и затем добавляли раствор инициатора (АИБН в хлорбензоле). Измеряли скорость окисления и вносили α -токофе-

рол в виде раствора в хлорбензоле и/или водный раствор аскорбиновой кислоты. За поглощением кислорода следили с помощью универсальной манометрической дифференциальной установки [6]. Скорость поглощения кислорода в жидкой фазе находили по методике, описанной в работе [7]. Объем газовой фазы составлял 26 мл, объем реакционной смеси – 7 мл. Концентрацию кислорода в жидкой фазе вычисляли с учетом коэффициента Генри для 1,4-диоксана (6.28×10^{-3} моль л^{-1} атм^{-1} [8]).

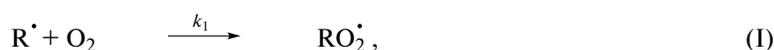
Для опытов использовали свежеприготовленный раствор аскорбиновой кислоты в бидистиллированной воде. Коэффициент экстинкции $\lg \epsilon = 4.04 \pm 1.56$ ($\lambda_{\text{max}} = 260$ нм) удовлетворительно согласуется с литературным значением $\lg \epsilon = 4.08$ [9]. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-365 (“Shimadzu”, Япония) в области 220–350 нм с применением кварцевых кювет толщиной 1 см.

Инициатором окисления был 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрил (АИБН). Скорость инициирования для АИБН рассчитывали по формуле: $w_i = k_i[\text{АИБН}]$, где k_i – константа скорости инициирования, $[\text{АИБН}]$ – концентрация инициатора. Константа скорости инициирования для АИБН в тетрагидрофуране $\lg k_i = 13.9 - 120.4/\theta$ [с^{-1}], (где $\theta = 2.303 \times 10^{-3} RT$ Дж/моль) [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние воды на радикально-цепное окисление тетрагидрофурана

Радикально-цепное окисление тетрагидрофурана, иницированное АИБН, протекает по схеме 1 [5]:



r^\cdot – радикал, образующийся при термическом распаде инициатора

P_6 – продукты, неактивные в реакции продолжения цепи

Схема 1. Механизм жидкофазного радикально-цепного окисления тетрагидрофурана.

Согласно схеме 1 скорость окисления углеводов должна подчиняться уравнению:

$$w = d[\text{O}_2]/dt = k_2(2k_6)^{-0.5}[\text{RH}](k_i[\text{АИБН}])^{0.5}, \quad (\text{I})$$

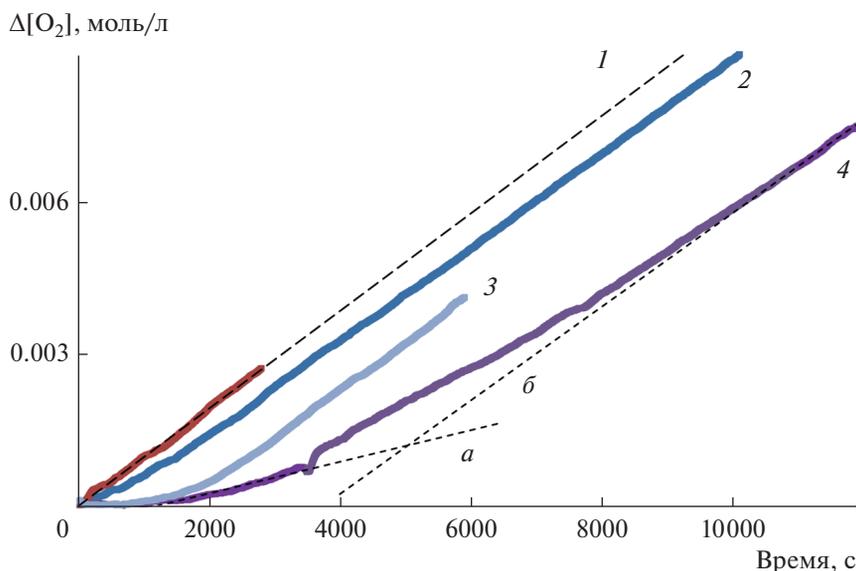


Рис. 1. Типичные кинетические зависимости поглощения кислорода в ходе окисления ТГФ: без добавления ингибитора (1), $[\text{AscH}] = 3.2 \times 10^{-5}$ (2), $[\text{TocH}] = 1.7 \times 10^{-5}$ моль/л (3), $[\text{AscH}] = 14.2 \times 10^{-5}$ моль/л (4). По точке пересечения касательных — к начальной скорости поглощения кислорода (а) и к кинетической кривой поглощения кислорода после прекращения ингибирования (б) — находили τ . Условия реакции: $w_1 = 1.5 \times 10^{-8}$ моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$, $[\text{ТГФ}] = 10.6$ моль/л, 309 К.

где RH — окисляемый субстрат (тетрагидрофуран), $k_2(2k_6)^{-0.5}$ — параметр окисляемости субстрата, t — время реакции.

Как видно из рис. 1, без ингибитора (кинетическая зависимость 1) окисление протекает с постоянной скоростью, следовательно, выполняется уравнение (1).

Количественную оценку антиоксидантной активности водорастворимых ингибиторов проводили на примере аскорбиновой кислоты, которую вводили в реакционную массу в виде водного раствора. Поэтому предварительно было рас-

смотрено влияние воды на кинетику окисления ТГФ. Результаты представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1 и рис. 2, даже при объемном соотношении ТГФ : $\text{H}_2\text{O} = 3 : 2$ на скорость окисления наличие воды практически не влияет.

Также была исследована кинетика ингибированного α -токоферолом окисления ТГФ в присутствие воды. Известно, что длительность индукционного периода снижается с увеличением скорости инициирования и прямо пропорциональна концентрации ингибитора [8]:

$$\tau = f[\text{InH}]w_i^{-1}, \quad (2)$$

Таблица 1. Влияние воды на скорость радикально-цепного окисления тетрагидрофурана при 309 К

[ТГФ], моль/л	ТГФ : растворитель, об. : об.	$w_1 \times 10^{-8}$, моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$	$w \times 10^{-7}$, моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$	$w^* \times 10^{-7}$, моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$
Хлорбензол				
6.0	3 : 3.1	1.8	6.0	5.6
9.2	3 : 1	2.7	9.6	10.6
10.6	6 : 1	1.5	8.7	9.2
Вода				
6.0	3 : 2.1	1.7	5.5	5.6
6.0	3 : 2.1	1.7	5.5	5.5
8.0	4 : 1.1	1.7	6.8	7.4
10.53	6 : 0.02	1.51	9.2	9.0

* Скорость окисления рассчитана по уравнению (1). Параметр окисляемости $k_2(2k_6)^{-0.5} = 7 \times 10^{-4} \text{л}^{0.5} \text{моль}^{-0.5} \text{с}^{-0.5}$ [5].

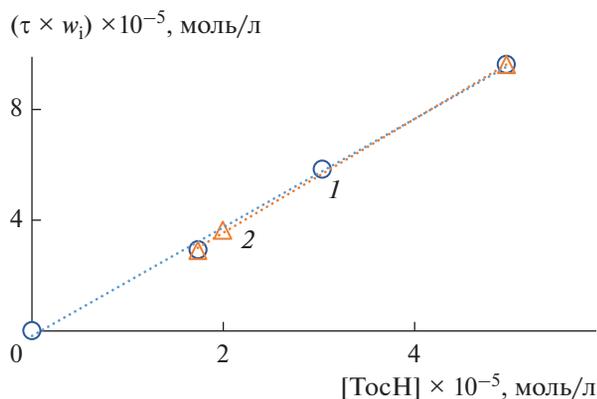


Рис. 2. Зависимость длительности индукционного периода от концентрации α -токоферола. Условия реакции: 309 К, окисление ТГФ проводили, разбавляя реакционную массу хлорбензолом \circ (1), водой Δ (2).

здесь $f = 2$, что соответствует гибели двух пероксильных радикалов на молекуле α -токоферола, $[InH]$ — концентрация α -токоферола.

На рис. 2 приведена зависимость параметра τw_i от $[InH]$, из которой видно, что вода не влияет на длительность индукционного периода (τ), который определяли графическим методом как точку пересечения двух касательных: к начальной скорости поглощения кислорода (a) и к кинетической кривой поглощения кислорода после прекращения ингибирования (b) (показано на примере кинетической кривой 4 на рис. 1). Из тангенса угла наклона зависимости параметра τw_i от $[InH]$ (рис. 2) следует, что стехиометрический коэффициент ингибирования (f) составляет 2.0 ± 0.1 .

Константу скорости ингибирования (k_7) находили из кинетической кривой при помощи уравнения (3) [8]:

$$\Delta[O_2] = -k_2(k_7)^{-1}[RH]\ln(1 - t/\tau), \quad (3)$$

где $\Delta[O_2]$ — количество поглощенного кислорода.

Из экспериментальных данных (табл. 2) следует, что пероксильный радикал тетрагидрофурана взаимодействует с α -токоферолом с константой скорости $k_7 = (2.9 \pm 0.6) \times 10^5$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$. Для сравнения в отсутствие воды эта константа скорости составляет $(3.4 \pm 0.3) \times 10^5$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$. При расчете k_7 значения k_2 находили из параметра окисляемости ТГФ. При температуре 303 К величина $k_2 = 4.3$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ [4]. Из соотношения $k_2(2k_6)^{-0.5}$ вычисляли константу скорости $2k_6 = 7.5 \times 10^7$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$. При температуре 309 К $k_2(2k_6)^{-0.5} = 7 \times 10^4$ л $^{0.5}$ моль $^{-0.5}$ с $^{-0.5}$ согласно уравнению (4) [5]:

$$\lg(k_2(2k_6)^{-0.5}) = 4.3 - 44.1/\theta[\text{л}^{0.5} \text{ моль}^{-0.5} \text{ с}^{-0.5}]. \quad (4)$$

Предполагали, что $2k_6$ при переходе от 303 к 309 К практически не меняется. В результате константа скорости k_2 равна 6.0 л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ (309 К).

Полученные результаты — значения константы скорости k_7 и параметра f — свидетельствуют о том, что присутствие воды почти не влияет на механизм радикально-цепного окисления ТГФ, однако лучшее совпадение наблюдается при объемном соотношении ТГФ : $H_2O = 6 : 0.02$ (табл. 2).

Радикально-цепное окисление тетрагидрофурана, ингибированное аскорбиновой кислотой

Добавление водного раствора AscH приводит к снижению скорости поглощения кислорода (w) при инициированном окислении тетрагидрофурана (рис. 1, кинетические кривые 2 и 4). Для измерения антиоксидантной активности исследуемого соединения строили зависимость w от $[AscH]$, которая приведена на рис. 3.

Эффективную константу скорости реакции (fk_7) пероксильного радикала тетрагидрофурана с аскорбиновой кислотой находили при помощи уравнения (5) [8, 10]:

$$F = w_0 w^{-1} - w(w_0)^{-1} = fk_7 [InH](2k_6 w_i)^{-0.5}, \quad (5)$$

Таблица 2. Влияние воды на константу скорости реакции пероксильного радикала тетрагидрофурана с α -токоферолом при 309 К

[ТГФ], моль/л	ТГФ : растворитель, об. : об.	$w_i \times 10^{-8}$, моль л $^{-1}$ с $^{-1}$	$[InH] \times 10^{-5}$, моль/л	τ , с	$k_7 \times 10^5$, л моль $^{-1}$ с $^{-1}$
S = хлорбензол					
6.0	3 : 3.1	1.8	5.0	5470	3.3
9.2	3 : 1	2.7	3.0	2170	3.1
10.6	6 : 1	1.5	1.7	1900	3.8
S = вода					
6.0	3 : 2.1	1.7	2.0	2090	2.5
6.0	4 : 1.1	1.7	4.9	5550	2.5
10.5	6 : 0.02	1.5	1.7	1920	3.8

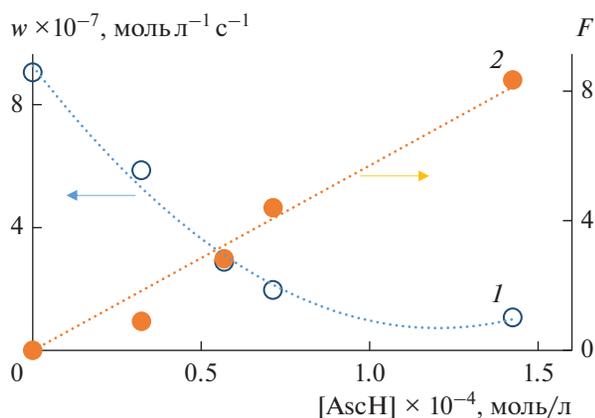
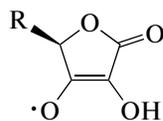
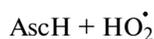
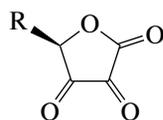
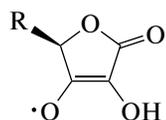


Рис. 3. Зависимость начальной скорости окисления ТГФ (w) от концентрации аскорбиновой кислоты (1) и ее преобразование (2) в координатах уравнения (5). Условия реакции: $w_i = 1.5 \times 10^{-8}$ моль л $^{-1}$ с $^{-1}$, [ТГФ] = 10.5 моль/л, 309 К.

здесь w_i — скорость инициирования, которая задается концентрацией инициатора; F — степень тормозящего действия ингибитора; f — стехиометрический коэффициент ингибирования; [InH] — начальная концентрация AscH (моль/л); w_0 и



С ростом концентрации аскорбиновой кислоты выше 1.4×10^{-4} моль/л длительность индукци-

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

[AscH] $\times 10^{-5}$, моль/л	$w \times 10^{-7}$, моль л $^{-1}$ с $^{-1}$	τ , с
0	9.1	0
3.2	6.0	1330
5.7	2.9	1740
7.1	2.0	2200
14.2	1.1	5470
14.2	1.5	5200
32.3	2.4	6430
51.4	5.2	3410

* Условия реакции: $w_i = 1.5 \times 10^{-8}$ моль л $^{-1}$ с $^{-1}$, [ТГФ] = 10.5 моль/л, 309 К.

w — начальные скорости поглощения кислорода в отсутствие и в присутствии ингибитора соответственно (моль л $^{-1}$ с $^{-1}$).

Из тангенса угла наклона зависимости (2) найдено $fk_7 = (6.1 \pm 0.6) \times 10^4$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$. При расчете использовали значение $2k_6 = 7.5 \times 10^7$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ (см. выше).

Между длительностью индукционного периода и концентрацией аскорбиновой кислоты в интервале $(0.3-1.4) \times 10^{-4}$ моль/л наблюдается линейная зависимость, из которой следует, что стехиометрический коэффициент ингибирования равен $f = 0.57 \pm 0.04$. Полученные нами результаты согласуются с литературными данными: ранее было обнаружено, что пальмиат аскорбиновой кислоты захватывает пероксильные радикалы кумола с константой скорости $k_7 = 8.3 \times 10^4$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ и стехиометрическим коэффициентом около 0.8 (303 К) [2]. При изучении ингибированного аскорбиновой кислотой окисления метиллинолеата показано, что $f = 1$ [1]. Снижение параметра f объясняется образованием HO_2^{\bullet} -радикала в ходе окисления аскорбиновой кислоты по реакциям (VII), (VIII) [2, 11]:

онного периода снижается, а скорость окисления ТГФ увеличивается (табл. 3). Предположительно это можно объяснить возрастанием скорости образования Asc $^{\bullet}$ и расходования AscH по реакции (VIII). Аналогичную зависимость наблюдали авторы работ [3, 11].

Радикально-цепное окисление тетрагидрофурана, ингибированное аскорбиновой кислотой и α -токоферолом

В модельной системе радикально-цепного окисления метиллинолеата было установлено, что витамин С реагирует с радикалом, образованным из витамина Е, восстанавливая α -токоферол [1, 12]. В связи с этим рассмотрено влияние аскорбиновой кислоты на ингибированное α -токоферолом радикально-цепное окисление ТГФ. В этих условиях найдена зависимость скорости окисления (w) и длительности индукционного

Таблица 4. Влияние аскорбиновой кислоты на длительность индукционного периода и скорость ингибированного α -токоферолом окисления тетрагидрофурана*

$[\text{AscH}] \times 10^{-5}$, моль/л	$w \times 10^{-7}$, моль л ⁻¹ с ⁻¹	τ , с	f_{AscH}^{**}	$k_7 \times 10^5$, л моль ⁻¹ с ⁻¹
0	3.2	2480	***	2.2
2.8	2.1	2800	0.3	3.1
4.3	2.2	3670	0.5	1.9
5.7	1.2	3840	0.4	1.6
7.1	1.1	4500	0.5	2.3
11.3	0.9	6910	0.6	2.9

* Условия реакции: $w_i = 1.5 \times 10^{-8}$ моль л⁻¹ с⁻¹, $[\text{TГФ}] = 10.5$ моль/л, $[\alpha\text{-токоферол}] = 1.7 \times 10^{-5}$ моль/л, 309 К.

** Рассчитано по уравнению (6).

** Опыт проводили в отсутствие аскорбиновой кислоты.

периода (τ) от концентрации аскорбиновой кислоты. В табл. 4 приведены полученные результаты. Константу скорости k_7 рассчитывали, применяя уравнение (3).

При совместном присутствии α -токоферола и аскорбиновой кислоты в процессе радикально-цепного окисления ТГФ длительность индукционного периода увеличивается и численно равна сумме индукционных периодов α -токоферола и аскорбиновой кислоты, рассчитанных по уравнению (2) в предположении, что параметр f составляет 2 для α -токоферола и 0.6 для аскорбиновой кислоты. Константа скорости ингибирования k_7 , измеренная при совместном присутствии обоих ингибиторов, равна $(2.5 \pm 0.5) \times 10^5$ л моль⁻¹ с⁻¹. Согласно литературным данным, когда ТосН и витамин С присутствуют в растворе в одинаковых количествах, пероксильные радикалы будут взаимодействовать сначала с первым ингибитором с образованием α -токофероксильного радикала, который немедленно реагирует с витамином С с константой скорости 10^6 л моль⁻¹ с⁻¹ [1, 12]. Полученное нами значение константы скорости ингибирования такое же, как в этой же системе в отсутствие аскорбиновой кислоты. Это говорит о том, что пероксильные радикалы гибнут по реакции с α -токоферолом. Для AscH вычислено $f_{\text{AscH}} = (0.4 \pm 0.1)$ в соответствии с уравнением (6) [12] (табл. 4):

$$f_{\text{AscH}} = w_i(\tau_{\text{ТосН} + \text{AscH}} - \tau_{\text{ТосН}}) / [\text{AscH}] \quad (6)$$

Найденное значение f_{AscH} свидетельствует о том, что реакции (VII) и (VIII) также вносят свой вклад в механизм процесса.

После выхода из индукционного периода скорость окисления ТГФ становится такой же, как до введения ингибиторов. Это означает, что оба ингибитора израсходованы. Отсюда можно предположить, что основная стадия ингибирования — реакция α -токоферола с RO_2^\bullet -радикалами. Увеличение длительности индукционного периода происходит

вследствие восстановления α -токоферола молекулой аскорбиновой кислоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В модельной системе радикально-цепного окисления тетрагидрофурана подобраны условия, при которых возможно проводить количественную оценку антиоксидантной активности как липид-, так и водорастворимых ингибиторов. Впервые измерена константа скорости реакции пероксильного радикала с α -токоферолом и аскорбиновой кислотой в системе тетрагидрофуран : вода. Рассмотрено влияние аскорбиновой кислоты на эффективную константу скорости реакции пероксильного радикала тетрагидрофурана с α -токоферолом. Установлено, что при совместном присутствии этих соединений пероксильные радикалы гибнут по реакции с α -токоферолом. Аскорбиновая кислота участвует в регенерации α -токофероксильного радикала.

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. Niki E., Saito T., Kawakami A., Kamiya Y. // J. Biol. Chem. 1984. V. 259. № 7. P. 4177.
2. Amorati R., Pedulli G.F., Valgimigli L. // Org. Biomol. Chem. 2011. V. 9. № 10. P. 3792.

3. Грабовский С.А., Грабовская Ю.С., Антипин А.В., Кабальнова Н.Н. // Вестник Башкирского университета. 2019. Т. 24. № 4. С. 830.
4. Amorati R., Baschieri A., Morroni G., Gambino R., Valgimigli L. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. № 23. P. 7924.
5. 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. V. 64. № 2. P. 154.)
6. Якупова Л.Р., Проскураков С.Г., Зарипов Р.Н., Рамеев Ш.Р., Сафиуллин Р.Л. // Бутлеров. сообщ. 2011. Т. 28. № 19. С. 71.
7. Зарипов Р.Н., Сафиуллин Р.Л., Рамеев Ш.Р., Ахуннов 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., 1990. V. 31. № 5. P. 1086.)
8. Denisov E.T., Afanas'ev I.V. Oxidation and Antioxdants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton: FL: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2005. 981 с.
9. Мокшина Н.Я., Савушкин Р.В., Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю. // Аналитика и контроль. 2004. Т. 8. № 4. С. 346.
10. Якупова Л.Р., Диниахметова Д.Р., Сахаутдинов И.М., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 5. С. 543. (Yakupova L.R., Diniakhmetova D.R., Sakhautdinov I.M., Safiullin R.L. // Kinet. Catal., 2022, V. 63. № 5. P. 463.)
11. Варданян Р.Л., Варданян Л.Р., Айрапетян С.А., Арутюнян Л.Р., Арутюнян Р.С. // Химия растительного сырья. 2015. № 1. С. 113.
12. Amorati R., Ferroni F., Lucarini M., Pedulli G.F., Valgimigli L. // J. Org. Chem. 2002. V. 67. № 26. P. 9295.

The Radical-Chain Oxidation of Tetrahydrofuran Inhibited by Tocopherol and Ascorbic Acid

L. R. Yakupova^{1,*}, A. R. Migranov¹, R. A. Nasibullina¹, and R. L. Safiullin¹

¹Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center,
Russian Academy of Sciences, Ufa, Bashkortostan, 450054 Russia

*e-mail: stargar@inbox.ru

The effect of ascorbic acid and α -tocopherol on the radical chain oxidation of tetrahydrofuran was studied at a temperature of 309 K. The reaction was initiated by 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile. The process rate was monitored by the oxygen absorption. The rate constant of the tetrahydrofuran peroxy radical reaction with α -tocopherol were measured $k_7 = (2.9 \pm 0.6) \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The effect of an aqueous solution ascorbic acid on the oxidation rate of tetrahydrofuran was studied. The rate constant of the tetrahydrofuran peroxy radical reaction with ascorbic acid were measured $k_7 = (10.2 \pm 1.0) \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The effect of ascorbic acid on the tetrahydrofuran oxidation inhibited by α -tocopherol is considered. It has been shown that when both inhibitors are used together, the induction period is equal to the sum of the induction periods of individual compounds. The effective inhibition rate constant in this case is equal to $k_7 = (2.5 \pm 0.5) \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Keywords: radical chain oxidation, tetrahydrofuran, 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile, ascorbic acid, α -tocopherol, reaction rate constant, induction period