

Введение В условиях инициированного окисления изо-пропилбензола (ArH) образуется пероксиль-ный радикал $\text{ArOO}\cdot$, который участвует в продолжении цепи радикально-цепного окисления [1-3]. Константы скорости реакции пероксиль-ных радикалов с фенольными антиоксидантами (k_7) находятся в пределах $10^3 - 10^5 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, а величины энергии разрыва связи $\text{O}-\text{H}$ зависят от энергии активации этой реакции [3-5]. Установлена линейная зависимость величин энергии гомолиза связей $\text{O}-\text{H}$ (DOH) от констант k_7 [6], что позволило использовать расчетные процедуры для прогнозирования эффективности антиоксидантов от их структур [7-8]. Однако по данным [9] реакции ряда производных полиоксинафтохинонов с гидропероксильным радикалом обратимы и равновесие смещено в сторону исходных компонентов. Эти данные не согласуются с теорией ингибированного окисления, по которой реакция радикала $\text{RO}_2\cdot$ с ингибитором (InOH) необратима [3]. Анализ данных по исследованию ингибированного окисления не позволяет однозначно характеризовать эффективность антиоксиданта по совокупности параметров: k_7 и числу обрыва цепи (f). Возникла необходимость учета структурных факторов, вытекающих из геометрических и энергетических параметров антиоксиданта. В настоящей работе синтезирован трет.-бутиловый эфир 3-(3',5'-ди-трет.бутил-4'-гидроксифенил)пропионовой кислоты. В реакции ингибированного окисления изо-пропилбензола (кумола) указанный антиоксидант взаимодействует с $\text{ArOO}\cdot$ с $k_7 = 3 \cdot 10^6 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ и $f = 5$. Из квантово-химических расчетов в приближении РМ6 вычислены геометрические и энергетические параметры структур трет.бутилового и метилового эфиров 3-(3',5'-ди-трет.бутил-4'-гидроксифенил)пропионовых кислот и проведены результаты, учитывающие трансформации промежуточных структур при взаимодействии субстрата с пероксильным радикалом. Экспериментальная часть ЯМР ^1H спектры исходных и полученных соединений регистрировали на приборе «Bruker WM-400» относительно сигнала остаточных протонов. ИК-спектры записывали на спектрометре «PERKIN-ELMER 1725-X» в кристаллах методом диффузного отражения. Расчет параметров структур полученных соединений проводили по методу Хартри-Фока (UHF), используя программу MORAC 2009 [10]; математическую обработку результатов выполняли в программе Origin 6.1. Метилловый эфир 3-(3',5'-ди-трет.бутил-4'-гидроксифенил)пропионовой кислоты (1) получали по методу [11], т.пл. 66-67 °C (ср. лит. [11] 66 °C). трет.Бутиловый эфир 3-(3',5'-ди-трет.бутил-4'-гидроксифенил)пропионовой кислоты (2). К раствору 11.2 г (0.1 моль) tBuOK в 200 мл tBuOH прибавили 29.7 г (~ 0.1 моль) хлорангидрида 3-(3',5'-ди-трет.бутил-4'-гидроксифенил)пропионовой кислоты, реакционную смесь выдерживали при температуре кипения ~ 2.5 ч, растворитель отгоняли, остаток экстрагировали эфиром. Из маточного раствора выделяли 29 г (87%) соединения 2, т.пл. 70-71 °C (из гексана). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , d, м.д.): 1.44 (с, 18 H, tBu); 1.56 (с, 9 H, COOtBu); 2.62 (т, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$); 2.89 (т, 2 H, CH_2CO); 5.1 (с, 1 H, OH);

7.1 (с, 2 H, Ar). ИК-спектр, ν /см-1: 3643 (OH); 2957 (CH); 1717 (COO); 1433; 1366; 1135 (C-O-C); Найдено (%): C, 75.38; H, 10.43. C₂₁H₃₄O₃. Вычислено (%): C, 75.40; H, 10.25. Бис[2,2'-(метилкарбоксиметил)-2,6-ди-трет.бутилметиленихинон] (1b). Смесь 0.9 г (~ 3.0 ммоль) соединения 1 и 4 г (~17 ммоль) Ag₂O в 30 мл гексана выдерживали ~1 ч при 20 оС. После отделения Ag₂O растворитель отгоняли в вакууме. Из остатка дробной кристаллизацией с последующим хроматографированием на Al₂O₃ выделили 0.42 г (49%) 1b; т.пл. 161 оС (ср.лит.[12] 159-161 оС). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, d, м.д.): 1.24 (с, 18 H, tBu, Ar); 1.32 (с, 18 H, tBu, Ar); 1.84 (с, 6 H, COOCH₃); 4.19 (д, 2 H, CH=CHCO, J = 9.1 Гц); 5.88 (д, 2 H, CH=CHCO, J = 9.1 Гц); 6.73 (с, 2 H, Ar); 7.29 (с, 2 H, Ar). Бис[2,2'-(трет.бутилкарбоксиметил)-2,6-ди-трет.бутилметиленихинон] (2b) получали аналогично из 1 г (~ 3.0 ммоль) соединения 2 и 4 г (~17 ммоль) Ag₂O. Выход 2b 0.13 г (~14%); т.пл. 193-194 оС (из гексана). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, d, м.д.): 1.25 (с, 18 H, tBu, Ar); 1.33 (с, 18 H, tBu, Ar); 1.43 (с, 18 H, COOtBu); 4.20 (д, 2 H, CH=CHCO, J = 9.2 Гц); 5.90 (д, 2 H, CH=CHCO, J = 9.2 Гц); 6.75 (с, 2 H, Ar); 7.31 (с, 2 H, Ar). УФ-спектр (l max, нм, гексан) 292 (lg e=4.02) и 315 (lg e=4.34); ИК-спектр, ν /см-1: 1735 (COOtBu), 1655 (C=O), 1640 (C=C). Найдено (%): C, 75.98; H, 9.53. C₄₂H₆₂O₆. Вычислено (%): C, 76.13; H, 9.39. Инициированное окисление изо-пропил-бензола (ArH) кислородом А. В реакционный сосуд газометрической установки помещали 20 мл раствора 2.6 · 10⁻⁵ моль·л⁻¹ соединения 1 (или 2), 5 · 10⁻³ моль·л⁻¹ азодиизобутиронитрила (ADBN) в изо-пропилбензоле (ArH), термостатировали при 50 оС и наполняли O₂ до давления 101325 Па. Кинетические измерения проводили по методу 2. В ёмкость на 100 мл помещали 50 мл раствора, содержащего 2 · 10⁻² моль·л⁻¹ соединения 2, 2 · 10⁻² моль·л⁻¹ ADBN в ArH, и при 50 оС выдерживали в O₂ при атмосферном давлении в течение 50 мин. Растворитель вакуумировали, к остатку прибавили 10 мл гексана, нагревали до 50 оС, далее охлаждали до 0-3 оС, фильтровали, остаток растворяли в CDCl₃ и анализировали методом ЯМР ¹H. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, d, м.д.): 0.92 (с, 6 H, CH₃); 1.39 (с, 18 H, tBu, Ar); 1.51 (с, 18 H, COOtBu); 2.74 (т, 1 H, CH₂-CH-Ar, J = 7.4 Гц); 2.93 (д, 2 H, CH₂-CHCO, J = 7.4 Гц); 5.22 (с, 1 H, OH); 7.1 (м, 7 H, Ar) соответствует структуре трет.бутилового эфира 3-(3',5'-ди-трет.бутил-4'-гидроксифенил)-3-(2'-перокси - 2',2'-диметилбензил)пропионовой кислоты. При хроматографировании на Al₂O₃ происходит разложение. Обсуждение результатов Механизм радикально-цепного окисления углеводов известен и основан на кинетике элементарных стадий [2]. В практике исследования закономерностей используют инициированное окисление с постоянной скоростью образования алкильных радикалов. При инициированном окислении изо-пропилбензола (ArH) в присутствии азодиизобутиронитрила, кислорода и антиоксиданта реакции протекают в соответствии со схемой 1. Схема 1 Радикал изо-пропилбензола (Ar ·) образуется в реакции азодиизобутиронитрила (ADBN) с ArH, из которого в присутствии кислорода образуется пероксильный радикал

$\text{ArOO}\cdot$ (2). Продолжение радикально-цепного окисления протекает в реакции $\text{ArOO}\cdot$ с ArH (3) с константой реакции k_2 (по данным [4] $k_2 = 1.75 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$); ингибирование – в реакции $\text{ArOO}\cdot$ с антиоксидантом InOH (4) с константой реакции k_7 . Величину константы скорости реакции (k_7) определяли из зависимости $D[\text{O}_2]/[\text{ArH}] = -k_2/k_7 \cdot \ln(1 - t/t_0)$, где $[\text{ArH}]$ – концентрация ArH ($7.18 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$), $D[\text{O}_2]$ – количество кислорода, вступившего в реакцию с ArH . Период торможения окисления ArH кислородом с участием антиоксиданта (t_0) и коэффициент обрыва цепи (f) при постоянной скорости инициирования ($W_i = 1.5 \cdot 10^{-8} \text{ моль л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) определяли газометрическим методом (рис.1). Рис. 1 – Кинетические зависимости расхода кислорода в реакции иницированного окисления ArH при 50 оС в присутствии антиоксидантов 1 и 2 и их анаморфозы. $[1]_0 = 3 \cdot 10^{-5}$; $[2]_0 = 2.6 \cdot 10^{-5} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. Для 2 величина $D[\text{O}_2]/[\text{RH}] \cdot 10^6$ (по оси Y) Метилловый эфир 3-(3',5'-ди-трет.бутил-4'-гидроксифенил)-пропионовой кислоты (1) известен в качестве антиоксиданта [12] и характеризуется величинами $k_7 = 2.3 \cdot 10^4 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, $f = 2$, и эти данные подтверждены настоящей работой. Однако в результате ингибированного окисления в присутствии трет.бутилового эфира 3-(3',5'-ди-трет.бутил-4'-гидроксифенил)-пропионовой кислоты (2) реакция протекает с кон-стантой скорости реакции $k_7 = 3.0 \cdot 10^6 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, коэффициент обрыва цепи $f = 5$. трет.Бутильные группы в орто положениях молекулы фенола экранируют гидроксильную группу, а перекрывание атомных орбиталей атомов водорода соседних групп характеризуется энергией пространственного взаимодействия (steric energy). Аналогичное влияние оказывает трет.бутильный заместитель при кислороде карбоксильной группы, экранируя соседний атом углерода. Именно этим можно объяснить различия в реакционной способности двух гомологов - производных 3-(3',5'-ди-трет.-бутил-4'-гидроксифенил)пропионо-вой кислоты, отличающихся между собой алкильными заместителями: метильной или трет.бутильной при атоме кислорода карбоксильной группы. Известно [1], что в ингибированном окислении в присутствии антиоксиданта из класса фенолов образуются феноксильные радикалы, свойства которых могут оказывать влияние на процесс ингибированного окисления. Также известно [13], что при одноэлектронном окислении соединения 1 реакция протекает в соответствии со схемой 2. Схема 2. С учетом этих данных, констатирующих факт образования феноксильных радикалов и продуктов их трансформаций по схеме 2, проведено окисление соединений 1 и 2 в сравнительных условиях. При окислении антиоксиданта 1 Ag_2O при 20 оС в течение 1 ч образуется соединение 1b ($\text{R}=\text{Me}$) с выходом 49%, при окислении 2 в аналогичных условиях – выход 2b 14%. Последний результат интерпре-тирован как следствие влияния трет.бутильного заместителя при кислороде карбоксильной группы, что приводит к снижению выхода метиленихинона 2b по сравнению с 1b (14% против 49%). В работе рассмотрена возможность рекомбинации феноксильного радикала 1a с радикалом $\text{ArOO}\cdot$.

Образование перекиси 3а подтверждено данными ЯМР ^1H спектра по наличию сигналов от протонов CH_2 (2.93 м.д.) и CH (2.74 м.д.) групп в реакционной массе после иницированного окисления ArH в присутствии соединения 2 (схема 3). Примеры реакций фенок-сильных радикалов с пероксильными радикалами известны, а продукты их рекомбинаций распадаются с выделением кислорода [14.15].

Схема 3 Структура перекиси 3а основана на данных расчетов квантово-химическим методом в при-ближении РМ6, исходя из энергий образования структур 3а - 3d. Минимуму энергии образования ($H_{fo} = -804.9$ кДж·моль $^{-1}$) соответствует структура 3а. Для структур: H_{fo} -692.9, 3b; -710.7, 3с; -717.1, 3d кДж·моль $^{-1}$.

3а 3b 3с 3d Рис. 2 - Структуры продуктов рекомбинации феноксильного радикала 2а с $\text{ArOO}\cdot$ Структуры 3а и 3b - являются аналогами фенола, структуры 3с и 3d - аналоги циклогексадиенонов. Из расчета структур 3а и 3b в программе MM2 следует, что энергия стерического взаимодействия (H_s) в 3а равна 76.9 кДж·моль $^{-1}$, в 3b > 1000 кДж·моль $^{-1}$, что, по-видимому, является следствием влияния стерического фактора на направление рекомбинации радикалов из антиоксиданта 2. Обратимость реакции (4) следует из полу-эмпирических квантово-химических расчетов в приближении РМ6 пакета программ мопак 2009. Для соединений 1 и 2 вычислили энергии образо-вания (E_{fo}), энтальпии (H_{fo}), энтропии (S_{fo}), а энергию гомолиза связи $\text{O} - \text{H}$ (DOH) в антиокси-дантах 1 и 2 (табл. 1) определили из формулы [16]: $D(\text{OH}) = -E_{fo}(\text{In}\cdot) + H_{fo}(\text{H}) - (-E_{fo}(\text{InH}))$; $H_{fo}(\text{H}) = 218.0$ кДж·моль $^{-1}$

Таблица 1 - Энергии образования, энтальпии, энтропии и энергии $\text{O}-\text{H}$ связей фенольного гидроксила в соединениях 1 и 2 и их феноксильных радикалах 1а и 2а, 298 К

Соеди- нение	1	1а	2	2а
$-E_{fo}$	667.4	569.4	769.9	674.0
H_{fo}	16.2	16.1	19.1	19.0
S_{fo}	170.4	174.2	191.5	198.1
DOH	310.5	313.4	310.5	313.4

Исходя из расчетных данных энтальпии и энтропии соединений, участвующих в реакции антиоксидантов 1 и 2 с $\text{ArOO}\cdot$, по уравнению Гиббса вычислили константы термодинами-ческого равновесия (K) (табл. 2). Таблица 2 - Изменение термодинамических функций и энергии Гиббса в реакции соединений 1 и 2 (InH) с $\text{ArOO}\cdot$, 298 К

Соеди- нение	D	H_{fo}	Дж·моль $^{-1}$	D	S_{fo}	Дж·К·моль $^{-1}$	D	G_{fo}	Дж·моль $^{-1}$
1	200.03	+283.14	+0.94	+3.79	-80.68	-846.28	1.03	1.41	x
2	200.03	+283.14	+0.94	+3.79	-80.68	-846.28	1.03	1.41	x

Энергия образования $\text{ArOO}\cdot$, $E_{fo} = -46.4$ кДж·моль $^{-1}$; ArOOH , $E_{fo} = -50.3$ кДж·моль $^{-1}$. Из этих данных следует, что в изолированных условиях константа равновесия близка к 1, что подтверждает возможность равновесия в реакции (4). В неполярном растворителе равновесие смещается в сторону образования ArOOH и $\text{InO}\cdot$ [17]. Таким образом, экспериментальные и расчетные данные ингибированного окисления ArH в присутствии антиоксидантов 1 и 2 позволяют интерпретировать результаты с учетом влияния структуры антиоксиданта. В данном случае, образующийся феноксильный радикал ($\text{In}\cdot$) взаимодействует с $\text{ArOO}\cdot$, что приводит к увеличению скорости ингибирования и увеличению времени индукционного периода окисления ArH кислородом.