

УДК 541.127; 541.124.542.91; 547.563.4; 547.391

Г. Е. Заиков, А. А. Володькин,
Н. М. Евтеева, С. М. Ломакин, О. В. Стоянов

ЭНЕРГИИ ГОМОЛИЗА СВЯЗИ ОН В

4-Z-ЗАМЕЩЕННЫХ 2,6-ДИ-ТРЕТ.БУТИЛФЕНОЛАХ

Ключевые слова: 4-Z-замещенные 2,6-ди-трет.бутилфенолы, квантово-химический расчет, Mopac 2009, энергия связи, ингибированное окисление.*Квантово-химическими расчетами методом Хартри-Фока с параметрами UHF и RHF структур 4-Z-замещенных 2,6-ди-трет.бутилфенолов найдены величины энергий гомолитической диссоциации О-Н связей - $D_{(ОН)}$. Величины энергий образования и энергии гомолиза $D_{(ОН)}$ связи в фенолах зависят от приближения расчета (PM6 или PM3) и параметров метода Хартри-Фока. Исследованы зависимости $D_{(ОН)}$ от k_7 реакции 4-Z-замещенных 2,6-ди-трет.бутилфенолов с пероксильным радикалом кумола. Результаты вычислений $D_{(ОН)}$ пространственно-затрудненных фенолов в приближении PM6 с параметром RHF наиболее близки к экспериментальным данным.**Keywords:* 4-4-substituted 2,6-di-tret.butylphenoly, quantum-chemical calculation, Mopac 2009, bond energy, inhibiting oxidation.*Quantum-chemical calculations by a method of Hartree-Fock with parameters UHF and RHF frames 4-replaced 2,6-di-tert.butylphenol find sizes energy homolytic dissociation O-H of communications - $D_{(ОН)}$. Values energy formation and energy of homolytic cleavage $D_{(ОН)}$ communications in molecules of phenols depend on calculation approach (PM6 or PM3) and parameters of a method of Hartree-Fock. Dependences $D_{(ОН)}$ from k_7 reactions 4-substituted 2,6-di-tert.butylphenol with peroxy cumene radical are investigated. Results of calculations $D_{(ОН)}$ hindered of phenols in approach PM6 with RHF method are closest to experimental data/***Введение**

Энергия гомолиза ОН связи ($D_{(ОН)}$) в пространственно-затрудненных фенолах является количественным показателем эффективности в реакциях ингибированного окисления. Известны экспериментальные результаты определения $D_{(ОН)}$ [1-3]. В работе [2] использовали фенол с $D_{(ОН)} = 328.4$ кДж·моль⁻¹, в работе [3] - 2,4,6-три-трет.-бутилфенол с $D_{(ОН)} = 339$ кДж·моль⁻¹. Величины $D_{(ОН)}$ 2,4,6-три-трет.бутилфенола в указанных работах отличаются между собой на величину $\Delta D_{(ОН)} \sim 9.6$ кДж·моль⁻¹. В этой связи квантово-химические вычисления $D_{(ОН)}$ фенолов актуальны [4,5].

В настоящей работе использовали приближения PM3 и PM6 и операторы Хартри-Фока в условиях решения матричных уравнений неограниченным и ограниченным методом в программе «Морас2009» [6]. В условиях инициированного окисления при 50 °С определяли константы скоростей реакций пероксильного радикала кумола с 4-Z-замещенными-2,6-ди-трет.бутилфенолами. Результаты анализа зависимостей расчетов $D_{(ОН)}$ от k_7 позволили рекомендовать метод Хартри-фока с параметром RHF для вычисления $D_{(ОН)}$ пространственно-затрудненных фенолов.

Экспериментальная часть

Расчет параметров структур полученных соединений проводили по программе «MOPAC2009, Version 8.288W», визуализацию структур в программе ChemBio3D, математическую обработку

результатов в программе «Origin 6.1. Константы реакции пероксильного радикала кумола с 4-Z-2,6-ди-трет.бутилфено-лами (k_7) определяли в условиях ингибированного окисления кумола кислородом при 50 °С в присутствии инициатора окисления - азодиизо-бутиронитрила

Соединения **1-3** фирмы «Serva», по данным анализа ЖХ с содержанием основного вещества 98-99%. **1**, т.пл. 35-36 °С; **2**, т.пл. 70 °С; **3**, т.пл. 129-130 °С; **4** синтезирован по методу [7], т.пл. 98-99 °С; **5** синтезирован по методу [8], т.пл. 80-81 °С; **6** синтезирован из **2** по методу [9], т.пл. 147 °С; **7** синтезирован из **2** по методу [10], т.пл. 187-188 °С; **8** синтезирован по методу [11], т.пл. 146-147 °С; **9** синтезирован по методу [12], т.пл. 217-218 °С; **10** – синтезирован по методу [13], т.пл. 154-155 °С.

Обсуждение результатов

Расчет $D_{(ОН)}$ основан на энергиях образования фенола, фенокисильного радикала, атома водорода и выражается формулой [14]:

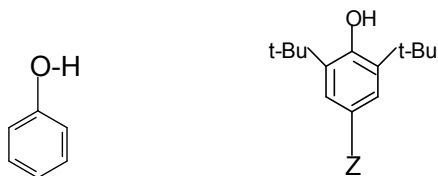
$$D_{(ОН)} = -H_f^{\circ}(\text{In.}) + H_f^{\circ}(\text{H}) - (-H_f^{\circ} \text{InH}),$$

где $H_f^{\circ}(\text{In.})$ - энергия образования фенокисильного радикала, $H_f^{\circ} \text{InH}$ - энергия образования фенола, $H_f^{\circ}(\text{H})$ - энергия образования атома водорода ($H_f^{\circ}(\text{H}) \approx 219.0$ кДж·моль⁻¹).

Свойства гомологов фенолов с двумя трет.-бутильными группами в орто-положениях связаны с влиянием соседних атомов водорода трет.бутильных групп на реакционную способность фенольного гидроксила и геометрические параметры ароматического цикла. Это влияние обуславливает появление антиокислительных

свойств, которые характеризуются величиной k_7 [15]. Проведены расчеты структур фенола (1) и 2-10 4-Z-замещенных 2,6-ди-*tert*-бутилфенолов (схема 1).

Схема 1



1 Z= Me (2), ^tBu (3), Cl (4), Br (5), CN (6), CHO (7), COCH₃ (8), COOH (9), NO₂ (10).

Результаты расчетов энергий образования ($-H_f^\circ$) и $D_{(OH)}$ соединений 1-10 квантово-химическим методом по методу Хартри-Фока с параметрами UHF и RHF для фенолов и фенокисильных радикалов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Энергии образования структур фенолов ($-H_{f\text{ inH}}^\circ$), фенокисильных радикалов ($-H_{f\text{ in}}^\circ$) и энергии гомолиза O-H $D_{(OH)}$ связи в фенолах (1)-(10)

$-H_{\text{f inH}}^{\circ}$ 4-Z-фенол		$-H_{\text{f in}}^{\circ}$ 4-Z-феноксил		$D_{(\text{OH})}$	
	кДж·моль ⁻¹				
	UHF	UHF	RHF	UHF	RHF
1	88.1	28.1	61.1		
2	317.6	225.1	194.1	310.5	341.5
3	377.8	284.1	252.2	311.7	343.5
4	323.9	224.7	192.5	317.1	349.4
5	275.3	172.0	138.9	320.9	354.4
6	154.8	47.3	12.6	325.5	360.2
7	400.4	289.5	255.2	328.4	363.2
8	463.2	351.5	317.3	329.3	363.9
9	661.1	545.6	511.5	333.5	367.6
10	316.1	195.5	160.7	314.4	373.4

Из данных расчета фенола 1 и соответствующего фенокисильного радикала с параметром RHF следует, что вычисленная величина $D_{(OH)}$ (367.7 кДж·моль⁻¹) достаточно близка к экспериментальным данным [16] (369.0 кДж·моль⁻¹). Следовательно, результаты с параметром RHF достаточно корректны, что подтверждается данными корреляций расчетных величин $D_{(OH)}$ от k_7 в ряду 4-Z-замещенных 2,6-ди-*tert*-бутил-фенолов.

Период торможения окисления с участием антиоксиданта (τ) и коэффициент обрыва цепи (f) при постоянной скорости инициировании ($W_i=1.5 \cdot 10^{-8}$ моль·л⁻¹·с⁻¹) определяли газометрическим методом. Указанные параметры связаны выражением: $f=\tau \cdot W_i \cdot [InH]^{-1}$, где InH – соединения 2- 10. Величину константы скорости реакции (k_7) определяли из зависимости $\Delta[O_2]/[RH] = -k_2/k_7 \cdot \ln(1-t \cdot \tau^{-1})$, где k_2 – константа скорости ROO с кумолом (по данным [17] $k_2 = 1.75$ л·моль⁻¹ с⁻¹), $[RH]$ – концентрация кумола (7.18 моль·л⁻¹), $\Delta[O_2]$ –

количество поглощенного кислорода. Величины k_7 использованы для сравнения результатов расчетов вычислений $D_{(OH)}$ в зависимости от параметров приближений (PM6 и PM3) и метода Хартри-Фока (UHF или RHF) (рис.1).

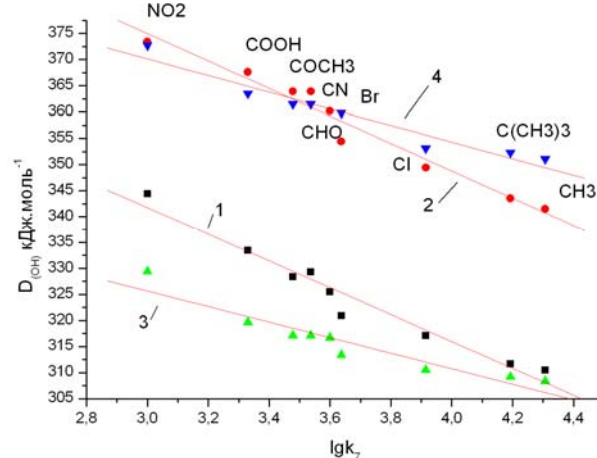


Рис. 1 - Зависимости $D_{(OH)}$ от lgk_7 при ингибированном окислении кумола в присутствии антиоксидантов 2-10. 1 - $D_{(OH)}$ – расчет в приближении PM6, UHF; 2- $D_{(OH)}$ – приближение PM6, RHF; 3- $D_{(OH)}$ – приближение PM3, UHF; 4- приближение PM3, RHF

Сравнение известных экспериментальных данных определения $D_{(OH)}$ вышеуказанных фенолов методом пересекающихся парабол [3,18] с вычисленными в настоящей работе указывает (рис. 2), что наиболее близкими являются результаты в случае использования приближения PM6 с параметром RHF

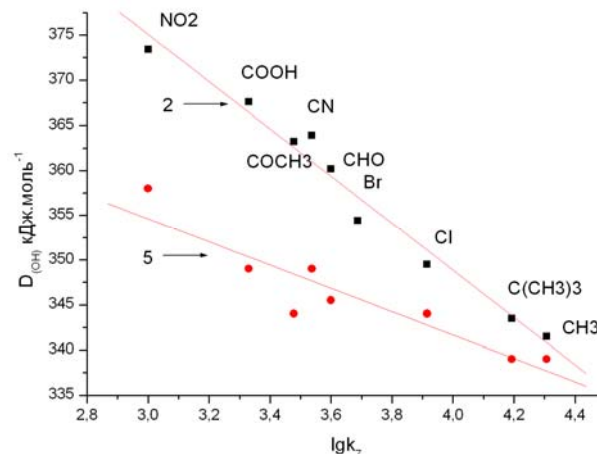


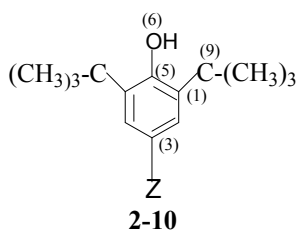
Рис. 2 - Зависимости $D_{(OH)}$ от lgk_7 при ингибированном окислении кумола в присутствии антиоксидантов 2-10. 2 - $D_{(OH)}$ – расчет в приближении PM6, RHF; коэффициент корреляции $r^2=0.9875$; 5 – данные из работы [3], коэффициент корреляции $r^2=0.9229$

Указанные зависимости линейны, но с разными коэффициентами корреляций. Расхождения в величинах $D_{(OH)}$ в расчете и эксперименте по методу пересекающихся парабол возрастает по мере увеличения электроотрицательности заместителя в положении 4 фенола и соответствующего фенокисильного радикала. В случае фенолов 2 и 3 с

алкильными заместителями в положении 4 совпадение результатов эксперимента и расчета в пределах $2.5 \div 4.5$ кДж·моль⁻¹. По мере увеличения электроотрицательности заместителя расхождение в расчете и эксперименте увеличивается, а в соединении **10** составляет 15.4 кДж·моль⁻¹. Влияние природы заместителя, по-видимому, связано с изменениями энтропии переходного состояния и геометрии при переходе от ароматической структуры фенола к структуре феноксильного радикала.

Роль энтропии переходного состояния в методе пересекающихся парабол рассмотрена в работе [19]. Данные расчетов геометрических параметров фенолов **2-10** и феноксильных радикалов **2a-10a** представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 - Заряды на атомах кислорода, углерода, длины связи и торсионные углы в структурах 4-Z-замещенных 2,6-ди-трет.-бутилфенолов



	Заряд q		Длина связи $L/\text{\AA}$	Угол $\omega/\text{град}$	
	O(6)	C(5)		C(3)-C(1)-C(9)	C(1)-C(5)-O(6)
2a	-0.231	+0.377	1.227	16.8	121.1
3a	-0.253	+0.383	1.226	17.1	121.4
4a	-0.411	+0.372	1.224	16.6	121.0
5a	-0.439	+0.360	1.224	16.7	121.1
6a	-0.208	+0.375	1.223	16.7	121.1
7a	-0.200	+0.374	1.223	16.8	120.9
8a	-0.196	+0.372	1.226	16.9	121.0
9a	-0.198	+0.372	1.223	16.8	121.1
10a	-0.208	+0.374	1.221	16.6	121.1

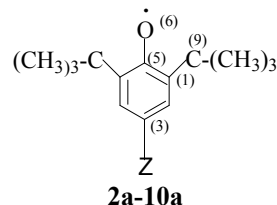
Заместители оказывают влияние на заряд атома кислорода (O6) в пределах $q = -0.233$ -0.294 , атома углерода ароматического цикла (C5): $q = +0.132 \div +0.233$, а также длине связи (O6)–(C5): $1.371 \div 1.422$ Å (табл. 3). Отклонение связи углерода трет.бутильной группы от плоскости шестичленного цикла составляет 17.3 – 18.1° , угол между углеродами шестичленного цикла и кислородом гидроксильной группы равен $114.0 \div 114.7^\circ$.

Переход ароматической структуры фенола в структуру феноксильного радикала сопровождается изменениями зарядов на атомах кислорода (O6), углероде (C5), длин связей (O6)–(C5) и углов (C1)–(C5)–(O6), что оказывает влияние на изменение

энтропии в процессе перехода структуры фенола в структуру феноксильного радикала.

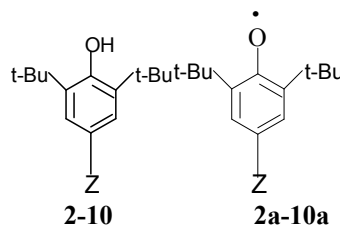
Расчетом в программе «Морас2009» с параметром «Thermo» вычислили энтропии структур фенолов и феноксильных радикалов (таблица 4).

Таблица 3 - Заряды на атомах кислорода, углерода, длины связи и торсионные углы в структурах 4-Z-замещенных 2,6-ди-трет.бутил-феноксильных радикалов



	Заряд q		Длина связи $L/\text{\AA}$	Угол $\omega/\text{град}$	
	O(6)	C(5)		C(3)-C(1)-C(9)	C(1)-C(5)-O(6)
2	-0.284	+0.175	1.422	17.7	114.5
3	-0.284	+0.173	1.383	17.9	114.6
4	-0.294	+0.132	1.379	17.3	114.3
5	-0.287	+0.149	1.378	17.4	114.4
6	-0.255	+0.211	1.374	17.5	114.5
7	-0.233	+0.233	1.373	18.1	114.0
8	-0.240	+0.231	1.374	17.6	114.7
9	-0.242	+0.224	1.371	16.1	114.5
10	-0.244	+0.216	1.367	17.4	114.6

Таблица 4 - Энтропии фенолов 2-10 и феноксильных радикалов 2a-10a



Z	S° Дж/К/моль		ΔS° Дж/К/моль
	4-Z-фенол 2-10	4-Z-феноксил 2a-10a	
CH3	139.6	43.0	+3.4
^t Bu	157.1	160.2	+3.1
Cl	136.9	136.8	-0.1
Br	139.6	135.4	-4.2
CN	113.0	140.4	+27.4
COCH3	149.2	149.3	+0.1
CHO	141.1	143.4	+2.3
COOH	146.4	153.5	+7.1
NO2	144.1	133.6	-10.5

Результаты расчетов подтверждают изменение энтропии при трансформации структуры фенолов в феноксильные радикалы. Природа

заместителя в этом процессе неоднозначна. В случае алкильных заместителей ($Z = \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3$) изменение энтропии составляет $+3.4 \div +3.1$ энтр.ед. Изменение энтропии 4-нитро-2,6-ди-*трет.*бутилфенола приводит к отрицательной величине ($\Delta S^\circ = -10.5$ энтр.ед.). При переходе от 4-циан-2,6-ди-*трет.*бутилфенола к радикалу $\Delta S^\circ = +27.4$ энтр.ед., что может быть связано с делокализацией неспаренного электрона на атоме азота. Это предположение согласуется с направлением димеризации 4-циан-2,6-ди-*трет.*-бутилфеноксильного радикала [20], в процессе которого образуется диамагнитное соединение со связью –N–N–.

Выводы

Результаты квантово-химических расчетов в программе «Мопак2009» структур фенолов и феноксильных радикалов методом Хартри-Фока с параметрами UHF и RHF, в приближениях РМ3 и РМ6 использованы для вычислений энергии гомолитического разрыва ОН связи. Анализ зависимостей расчетов $D_{(\text{ОН})}$ от k_7 указывают, что в приближении РМ6 с параметром RHF результаты вычислений $D_{(\text{ОН})}$ наиболее близки к экспериментальным данным.

Литература

1. В.А. Беляков, Е.Л. Шанина, В.А. Рогинский., В.Б. Миллер, Изв.АН СССР, Сер.хим., 2685, (1975).
2. А.М. Вассерман, А.Л. Бучаченко, Г.А. Никифоров, В.В. Ершов, Нейман М.Б., Ж.физ.хим., **41**, 705, (1967).
3. Е.Т. Денисов, Ж.физ.хим., **69**, 623, (1995).
4. О.И. Дюбченко, В.В. Никулина, Е.И. Терах, А.Е. Просенко, И.А. Григорьев, Изв.РАН. Сер.хим., 1107, (2007).
5. А.Н. Егорова, М.В. Венер, И.С. Жуко., Г.Д. Козак, В.Е. Цирельсон, Изв.РАН. Сер.хим., 1157, (2008).
6. J.J.P. Stewart, Computational J. Mol. Mod., **13**, 1173, (2007).
7. K. Ley, E. Muller, R. Mayer, K. Scheffler Chem.Ber., **91**, 2670, (1958).
8. E. Muller, K. Ley, G. Schlechte, Chem.Ber., **90**, 2660. (1957).
9. L. Cohen, J.Org.Chem., **22**, 1333, (1957).
10. G. Coppinger, T. Campbell, J.Amer.Chem.Soc., **75**, 734. (1953).
11. C. Cook, N. Gilmour, J.Organ.Chem., **25**, 1429, (1960).
12. T. Coffield, A. Filbey, G. Ecke, A. Kolka, J.Amer.Chem.Soc., **79**, 5129, (1957).
13. T. Barness, F. Hickinbottom, J.Chem.Soc., 953, (1961).
14. И.П. Белецкая, Ионы и ионные пары в органических реакциях. М. Мир, 54, (1975).
15. В.А. Рогинский, Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М. Наука, 247, (1975).
16. Е.Т. Денисов, В.Е. Туманов, Успехи химии, **74**, 905, (2005).
17. В.Ф. Цепалов, Исследование синтетических и природных антиоксидантов in vivo и in vitro. М. Наука, 16, (1992).
18. E.T. Denisov, T.G. Denisova Handbook of Antioxidants, London-New York. CRC Press, 88, (2000).
19. Е.Т. Денисов, Ж.хим.физики, **30**, 11, (2011).
20. E. Muller, A. Riecker K. Ley, R. Mayer, K. Schelfler, Chem.Ber., **92**, 2278, (1959).

© Г. Е. Заиков - д-р хим. наук, гл. науч. сотр., проф. Института биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН. chembio@sky.chph.ras.ru; А. А. Володькин – д-р хим. наук, проф. вед. науч. сотр. Института биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН; Н. М. Евтеева - канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Института биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН; С.М.Ломакин – канд. хим. наук, зав. лаб. Института биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН; О. В. Стоянов – д-р техн. наук, зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ.