

Введение Энергия гомолиза ОН связи ($D(OH)$) в про-странственно-затрудненных фенолах является количественным показателем эффективности в реакциях ингибированного окисления. Известны экспериментальные результаты определения $D(OH)$ [1-3]. В работе [2] использовали фенол с $D(OH) = 328.4$ кДж·моль⁻¹, в работе [3] - 2,4,6-три-трет.-бутилфенол с $D(OH) = 339$ кДж·моль⁻¹. Величины $D(OH)$ 2,4,6-три-трет.бутилфенола в указанных работах отличаются между собой на величину $DD(OH) \sim 9.6$ кДж·моль⁻¹. В этой связи квантово-химические вычисления $D(OH)$ 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 оС определяли константы скоростей реакций пероксильного радикала кумола с 4-Z-замещенными-2,6-ди-трет.бутилфенолами. Результаты анализа зависимостей расчетов $D(OH)$ от k_7 позволили рекомендовать метод Хартри-фока с параметром RHF для вычисления $D(OH)$ пространственно-затрудненных фенолов. Экспериментальная часть Расчет параметров структур полученных соединений проводили по программе «МОРАС2009, 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 оС в присутствии инициатора окисления - азодиизобутиронитрила Соединения 1- 3 фирмы «Serva», по данным анализа ЖХ с содержанием основного вещества 98-99%. 1, т.пл. 35-36 оС; 2, т.пл.70 оС; 3, т.пл. 129-130 оС; 4 синтезирован по методу [7], т.пл.98-99 оС; 5 синтезирован по методу [8], т.пл. 80-81 оС; 6 синтезирован из 2 по методу [9], т.пл.147 оС; 7 синтезирован из 2 по методу [10], т.пл.187-188 оС; 8 синтезирован по методу [11], т.пл.146-147 оС; 9 синтезирован по методу [12], т.пл. 217-218 оС; 10 - синтезирован по методу [13], т.пл.154-155оС. Обсуждение результатов Расчет $D(OH)$ основан на энергиях образования фенола, фенокисьного радикала, атома водорода и выражается формулой [14]: $D(OH) = -Hfo(In.) + Hfo(H) - (-HfoInH)$, где $Hfo(In.)$ - энергия образования фенокисьного радикала, $HfoInH$ - энергия образования фенола, $Hfo(H)$ энергия образования атома водорода ($Hfo(H) \gg 219.0$ кДж·моль⁻¹). Свойства гомологов фенолов с двумя трет.-бутильными группами в ортоположениях связаны с влиянием соседних атомов водорода трет.бутильных групп на реакционную спо-собность 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-трет.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 ($-Hfo$) и $D(OH)$ соединений 1-10 квантово-химическим методом по

методу Хартри-Фока с параметрами UHF и RHF для фенолов и феноксильных радикалов представлены в таблице 1. Таблица 1 - Энергии образования структур фенолов (-HfoinH), феноксильных радикалов (-Hfoin) и энергии гомолиза O-H D(OH) связи в фенолах (1)-(10) -HfoinH 4-Z-фенол -Hfoin 4-Z-феноксил D(OH) кДж·моль⁻¹ UHF UHF RHF UHF RHF

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	88.1	317.6	377.8	323.9	275.3
154.8	400.4	463.2	661.1	316.1	28.1	225.1	284.1	224.7	172.0	47.3	289.5	351.5	545.6	195.5	61.1
194.1	252.2	192.5	138.9	12.6	255.2	317.3	511.5	160.7	310.5	341.5	311.7	343.5	317.1	349.4	320.9
354.4	325.5	360.2	328.4	363.2	329.3	363.9	333.5	367.6	314.4	373.4					

Из данных расчета фенола 1 и соответствующего феноксильного 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 k₇ в ряду 4-Z-замещенных 2,6-ди-трет.бутил-фенолов. Период торможения окисления с участием антиоксиданта (t) и коэффициент обрыва цепи (f) при постоянной скорости иницировании (W_i=1.5·10⁻⁸ моль·л⁻¹·с⁻¹) определяли газометрическим методом. Указанные параметры связаны выражением: f=t·W_i·[lnH]⁻¹, где lnH – соединения 2- 10. Величину константы скорости реакции (k₇) определяли из зависимости D[O₂]/[RH] = -k₂/k₇·ln(1-t·t⁻¹), где k₂ – константа скорости ROO· с кумолом (по данным [17] k₂ = 1.75 л·моль⁻¹ с⁻¹), [RH] – концентрация кумола (7.18 моль·л⁻¹), D[O₂] – количество поглощенного кислорода. Величины k₇ 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 lgk₇ 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 lgk₇ при ингибированном окислении кумола в присутствии антиоксидантов 2-10. 2 - D(OH) – расчет в приближении PM₆, RHF; коэффициент корреляции r₂ = 0.9875; 5 – данные из работы [3], коэффициент корреляции r₂ = 0.9229 Указанные зависимости линейны, но с разными коэффициентами корреляций. Расхождение в величинах D(OH) в расчете и эксперименте по методу пересекающихся парабол возрастает по мере увеличения электроотрицательности заместителя в положении 4 фенола и соответствующего феноксильного радикала. В случае фенолов 2 и 3 с алкильными заместителями в положении 4 совпадение результатов эксперимента и расчета в пределах 2.5 ,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 2-10

Заряд q	Длина связи L/ Å	Угол w/град	O(6)	C(5)	O(6) - C(5)	C(3)-C(1)-C(1)-C(5)	C(9)	O(6)	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a	9a	10a
-0.231	+0.377	-0.253	+0.383	-0.411	+0.372	-0.439	+0.360	-0.208	+0.375	-0.200	+0.374	-0.196	+0.372	-0.198	+0.372	-0.208	+0.374
1.227	1.226	1.224	1.224	1.223	1.223	1.226	1.223	1.221	16.8	121.1	17.1	121.4	16.6	121.0	16.7	121.1	16.7
121.1	16.7	121.1	16.7	121.1	16.8	120.9	16.9	121.0	16.8	121.1	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 , +0.233, а также длине связи (O6) -(C5): 1.371 , 1.422 Å (табл. 3). Отклонение связи углерода трет.бутильной группы от плоскости шестичленного цикла составляет 17.3- 18.1 о, угол между углеродами шестичленного цикла и кислородом гидроксильной группы равен 114.0 , 114.7о. 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 «Moras2009» 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 2a-10a

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

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

2-10	2a-10a	Z	So Дж/К/моль	DSo Дж/К/моль
4-Z-фенол	2-10	4-Z-феноксил	2a	- 10a
CH3	tBu	Cl	Br	CN
COCH3	CHO	COOH	NO2	
139.6	157.1	136.9	139.6	113.0
149.2	141.1	146.4	144.1	43.0
160.2	136.8	135.4	140.4	149.3
143.4	153.5	133.6	+3.4	+3.1
-0.1	-4.2	+27.4	+0.1	+2.3
+7.1	-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 = CH3, C(CH3)3) изменение энтропии составляет + 3.4 , +3.1 энтр.ед. Изменение энтропии 4-нитро-2,6-ди-

трет.бутилфенола приводит к отрицательной величине ($DSO = -10.5$ энтр.ед.). При переходе от 4-циан-2,6-ди-трет.бутилфенола к радикалу $DSO = +27.4$ 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 «Mopac2009» структур фенолов и феноксильных радикалов методом Хартри-Фока с параметрами UHF и RHF, в приближениях PM3 и PM6 использованы для вычислений энергии гомолитического разрыва OH связи. Анализ зависимостей расчетов $D(OH)$ от k_7 указывают, что в приближении PM6 с параметром RHF результаты вычислений $D(OH)$ наиболее близки к экспериментальным данным.