

Исследование антиоксидантной активности присадок типа экранированных фенолов

Г. Ю. Колчина^{1*}, А. Ю. Бахтина²

¹ Башкирский государственный университет, Стерлитамакский филиал
Россия, Республика Башкортостан, г. Стерлитамак, 453103, проспект Ленина,
49.

² Уфимский государственный нефтяной технический университет
Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, 450062, ул. Космонавтов, 1.

*Email: kolchina.gyu@mail.ru

С использованием квантово-химических расчетов высокого уровня методом B3LYP/6-31+G(d,p) проведена оценка реакционной способности антиоксидантов: 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенол, 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-третбутилфенол), 4-(N,N-диметиламинометилен)-2,6-дитретбутилфенол, N-(2-этилгексил)-N'-фенил-1,4-фенилендиамин. Показано, что большие деформации валентного угла, увеличение длины связи соединения N-(2-этилгексил)-N'-фенил-1,4-фенилендиамин приводят к возникновению сильного напряжения и, как следствие, повышение его реакционной способности.

Ключевые слова: антиокислительные присадки, топливо, ионол, Агидол, реакционная способность.

Антиоксиданты играют важную роль в улучшении качества топлива. Они вводятся в топливо для того, чтобы ингибировать окисление углеводородов кислородом воздуха. Низкомолекулярные продукты окисления – пероксиды, спирты, кислоты и другие кислородсодержащие соединения – вступают в реакции полимеризации и поликонденсации с образованием высокомолекулярных продуктов, которые содержатся в топливе в виде смол или выпадают из них в отдельную фазу. Чем больше в топливах смол, тем больше образуется отложений в двигателе и в топливной системе [1].

Целью данной работы явилось исследование реакционной способности молекул антиоксидантов и оценка их термодинамической стабильности методом B3LYP/6-31+G(d,p).

Все расчеты выполнены с использованием программы GAMESS [2, 3].

В качестве объектов исследования нами выбраны антиокислительные присадки для топлив, представленные на рис. 1.

Структура дитрет-бутил-4-метилфенольного фрагмента в соединениях *a-b* практически равнозначна и влияние фенольных колец на структурные характеристики соединения *b* минимально. Фенольные кольца расположены по отношению друг к другу под

углом 84° . Подобные структурные изменения дитрет-бутил-4-метилфенольного фрагмента объясняются присутствием $-\text{NH}_2$ группы. Раскрытие $\angle\text{CCC}$ является следствием несвязанного отталкивающего взаимодействия между водородными атомами. В данных соединениях значения валентных углов значительно выше, поэтому большие деформации $\angle\text{CCC}$ приводят к возникновению сильного напряжения и повышенной реакционной способности [4]. Во всех указанных соединениях две CH_3 группы третбутильного фрагмента расположены по обе стороны OH -фенильного кольца под углом $116.96\text{--}127.61^\circ$. Обнаружилось, что длины связи в d сильно увеличены, что обусловлено влиянием алкильной цепи. Локализация же электронной плотности на атомах C_{18} , N_{12} , N_{15} их связи C-N укорачивает.

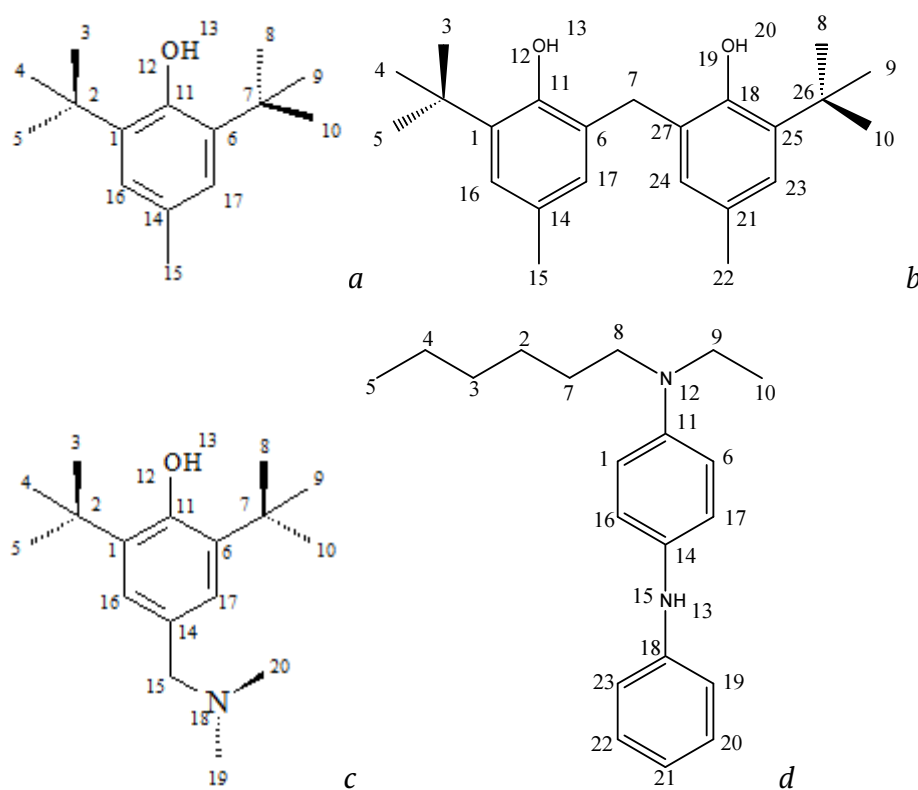


Рис. 1. Антиокислительные присадки для реактивных топлив: 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенол (a), 2,2'-метилден-бис-(4-метил-6-третбутилфенол) (b), 4-(N,N-диметиламинометилден)-2,6-дитретбутилфенол (c), N-(2-этилгексил)-N'-фенил-1,4-фенилендиамин (d).

Рассмотрев, электронное строение изучаемых соединений, электрофильной атаке, в первую очередь, подвергаются атомы азота. В соединении *b* атомы кислорода перетягивают на себя электронную плотность атомов углерода как фенильного кольца, так и третбутилового фрагмента. Однако, наибольшее изменение распределения электронной плотности вызывает присутствие аминотетильной группы, что связано с электроотрицательностью атома азота. Максимальный отрицательный заряд сосредоточен на

атоме $N_{15} = -0.7158$. Таким образом, атом азота – наиболее вероятный центр электрофильной атаки. Все рассмотренные методы показывают, что реакционная способность атомов азота уменьшается в ряду $N_{15} > N_{12} > N_{18}$.

На атомах углерода сосредоточен положительный заряд, что указывает на высокую степень электронодефицитности молекулы, что, в свою очередь, не позволяет реализовать механизм электрофильной атаки по атомам углерода, и только введение заместителей электронодонорного характера дает возможным данное превращение. С другой стороны, электронодефицитность атома углерода делает их центром нуклеофильной атаки. Можно предположить следующую последовательность селективности атаки нуклеофильными реагентами атомов углерода: $C_2 > C_{17} > C_{16}$ [5].

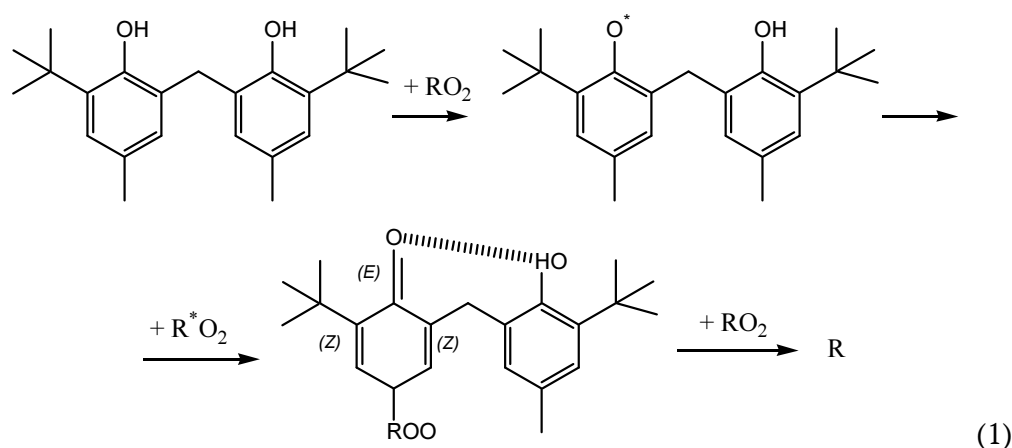
Проанализировав свойства антиокислительных присадок по методу индексов реакционной способности, установили, что исследуемые соединения – электрофилы (энергия НСМО всех четырех антиокислительных присадок отрицательна (Таблица 1)). Уровень ВЗМО расположен низко, поэтому молекулы трудно окисляются. Исходя из расчетов дипольного момента, можно сказать, что чем он выше, тем выше реакционная способность молекул [6].

Таблица 1. Индексы реакционной способности антиокислительных присадок методом V3LYP/6-311+G(d, p)

№ соединения	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ	η , эВ = $(\epsilon_{\text{НСМО}} - \epsilon_{\text{ВЗМО}}) / 2$	S , эВ ⁻¹ = $1/(2\eta)$	μ (D), Debye
<i>a</i>	-5.6028	-0.1361	2.7334	0.1829	1.9609
<i>b</i>	-5.4722	-0.1361	2.6681	0.1874	1.2428
<i>c</i>	-5.6382	-0.1497	2.7443	0.1822	1.7517
<i>d</i>	-4.4872	-0.1007	2.1933	0.2280	2.6315

Снижение реакционной способности второй ОН-группы в соединении *b* обусловлено наличием сильной водородной связи, отсутствовавшей в исходном феноле. Анализ данных о влиянии строения о,о'-алкильных групп на реакционную способность PhOH дает основание полагать, что наиболее активными в процессе радикального замещения оказываются фенолы с промежуточным о-алкильным замещением (1). Аминосодержащие производные алкилфенолов сочетают в своей структуре два активных центра – фенольный и аминосодержащий. Каждый из них выполняет определенную антиокислительную функцию. Таким образом, исследованные аминосодержащие алкилфенолы, а также ионол (константа скорости обрыва цепи окисления на ингибиторе

которого равна $k_7=2.7 \cdot 10^4$ моль/л·с), не имеющий аминосодержащих групп, характеризуются близкими значениями k_7 .



Результаты расчета стандартных энтальпий образования указанных соединений с учетом термической поправки по реакциям (2–5) [7] приведены в таблице 2.

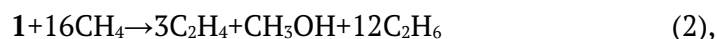


Таблица 2. Сравнение значений стандартных энтальпий образования и энергий Гиббса антиокислительных присадок, рассчитанные методами B3LYP/6–311+G(d, p)

№ соед.	$\Delta H^\circ_f(298.15\text{K}),$ кДж/моль	$\Delta G(298.15\text{K}),$ кДж/моль
<i>a</i>	-297.3	-296.4
<i>b</i>	-532.3	-532.1
<i>c</i>	-234.8	-223.2
<i>d</i>	-618.9	-615.5

Исходя из таблицы 2, возможна самопроизвольная реакция при любых условиях, так как ее стандартная энергия Гиббса намного меньше нуля. Наиболее устойчивым является соединение *d* (-618.9 кДж/моль), а наименее стабильным – *c* и *a* (-234.8 и -297.3 кДж/моль, соответственно). Повышение устойчивости по отношению к соединению *a* наблюдается так же в соединении *c*, разница стандартных энтальпий образования составляет ~-63 кДж/моль, что возможно связано с влиянием атома N аминогруппы.

Сравнивая стандартные энтальпии образования соединений *c* и *a*, можно полагать, что аминогруппа в данном случае повышает устойчивость соединения. Присутствие второго фенильного кольца двукратно повышает термодинамическую устойчивость молекулы *b* (-532.3 кДж/моль), в сравнении с соединением *a*. Расчеты показали, что из-за присутствия в структуре атомов азота и 2-го фенильного кольца наиболее термодинамически устойчивое соединение — С-789 ($\Delta H_f^{298} = -618.9$ кДж/моль) [8].

Способность антиокислительных присадок эффективно тормозить окисление топливных фракций (195–315° С) (а также глубокоочищенных масел) объясняется тем, что находящиеся в них соединения почти полностью деактивируют образующиеся с малой скоростью радикалы, приводя к активному обрыву окислительных цепей в начале их зарождения, что продлевает индукционный период окисления фракции. По результатам исследований наибольшая установленная в исследовании эффективность ингибитора С-789 обусловлена:

- высокой активностью ингибитора в реакции с пероксидными радикалами,
- отсутствием для образующегося радикала реакций продолжения цепей окисления.

Литература

1. Мовсумзаде Э. М., Полетаева О. Ю., Муслим-заде М. Д. Авиационное топливо: XIX -XX вв. М.: Химия, 2006. – 241с.
2. Lee C., Yang W., Parr R. G. // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1988. – 163. – P. 305.
3. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – 14. – P. 1347.
4. Полетаева О. Ю., Квятковская М. В., Мовсумзаде Э. М. Исторический аспект исследования присадок к авиационным топливам // Нефтепереработка, нефтехимия. 2012. №3. С. 44–47.
5. Полетаева О. Ю. Совершенствование антиокислительных присадок к топливам // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. №4. 2014. С. 41–45.
6. Movsumzade E. M., Poletaeva O. Yu., Kolchina G. Yu. Mechanism of action of antioxidant additives for hydrocarbons Selective Oxidation and Functionallization: Classical and Altemative Routes and Sources DGMK Conference October 13–15, 2014. Berlin, Germany. – P. 189–195.
7. Kolchina G. Yu., Movsum-zade E. M., Poletaeva O. Yu., Aleksandrova A. Yu., Movsum-zade N. Ch. Value calculation of parameters of antioxidant additives for jet fuels BOSS XIV 14th Belgian Organic Synthesis Symposium. 2014. P. 54.
8. Рогинский В. А. Фенольные антиоксиданты/ Реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988. – 247 с.

Статья рекомендована к печати кафедрой химии и химической технологии СФ БашГУ (докт. техн. наук, зав. кафедрой химии и хим. технологии Я. М. Абдрашитов)

A study of the antioxidant activity of the type shielded phenols additives

G. Yu. Kolchina^{1*}, A. Yu. Bakhtina²

¹ *Bashkir State University, Sterlitamak Branch*

49 Lenin prospect, 453103 Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia.

² *Ufa State Petroleum Technical University*

1Cosmonaut st., 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

**Email: kolchina.gyu@mail.ru*

By using quantum chemical calculation method of high level B3LYP/6-31+G(d,p) assessed the reactivity of antioxidants: 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 2,2'-methylene-bis-(4,6-methyl-tertbutylfenol), 4-(N,N-dimethylaminomethylene)-2,6-ditertbutylfenol, N-(2-ethylhexyl)-N'-phenyl-1,4-phenylenediamine. It has been shown that large deformation of valence angles, increasing the length of the communication link N-(2-ethylhexyl)-N'-phenyl-1,4-phenylenediamine give rise to severe stress and, as a consequence, increasing its reactivity.

Keywords: antioxidant additives, fuel ionol, Agidol, reactivity.