

Бойко Марина Александровна

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ АЛКИЛ- И
ТИО(АМИНО)АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ С ИХ СТРОЕНИЕМ,
КИСЛОТНЫМИ И ПРОТИВООКИСЛИТЕЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

02.00.03 – органическая химия

02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2006

Работа выполнена: Федеральное агентство по образованию Новосибирский государственный педагогический университет

Научные руководители: кандидат химических наук
доцент Просенко А.Е.
кандидат химических наук
доцент Терах Е.И.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
профессор Фурин Г.Г.
доктор химических наук Юматов В.Д.

Ведущая организация: Институт химической кинетики и горения СО РАН
(г. Новосибирск)

Защита состоится 20 октября 2006 г. в 9¹⁵ ч

на заседании диссертационного совета Д 003.049.01 при Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

630090, г. Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН.

Автореферат разослан «__» сентября 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук

Петрова Т.Д.



Общая характеристика работы

Актуальность. Пространственно-затрудненные фенолы и их производные, содержащие в *пара*-заместителе серо(азот)содержащие функциональные группы, являются эффективными ингибиторами окислительной деструкции различных органических материалов. Главным действующим началом данных соединений, обеспечивающим их способность тормозить цепное окисление органических веществ, является фенольная ОН-группа, поэтому представляется важным оценка ее реакционной способности.

Ранее предпринимались попытки оценивать реакционную способность фенольной ОН-группы по величине потенциала окисления E . Для алкилзамещенных фенолов было изучено влияние различных функциональных групп на их электрохимическую активность, а также выявлена взаимосвязь между величиной E фенолов и их кислотными свойствами, оцененными в среде диметилсульфоксида, а также ингибирующим влиянием фенолов на окисление полимерных материалов. В то же время, весьма важным является проведение систематических исследований, направленных на изучение взаимосвязи потенциала окисления E фенолов с константой диссоциации фенольной ОН-группы, измеренной в среде апротонных и протонных растворителей, со значениями индукционных периодов, полученными при ингибированном фенолами окислении липидных субстратов, а также с показателями антирадикальной активности фенолов или какими-либо другими количественными параметрами, определяющими антиоксидантную активность (АОА) данных соединений. Проведение подобных исследований позволит оценить возможности использования потенциала окисления E для прогнозирования перечисленных выше свойств у алкил- и тιο(амино)алкилфенолов, что, откроет возможности для получения предварительной количественной информации о свойствах еще неисследованных соединений.

Целью настоящей работы явилось исследование взаимосвязи электрохимической активности алкил- и тιο(амино)алкилзамещенных фенолов с их строением, константой диссоциации фенольной ОН-группы, активностью фенолов и их феноксильных радикалов в радикальных реакциях, а также эффективностью брутто-ингибирующего действия.

При выполнении работы предполагалось решить следующие **задачи**:

1. Определить для алкил- и тιο(амино)алкилфенолов значения величин потенциалов окисления E , а также измерить константы диссоциации фенольной ОН-группы в водной среде.
2. Определить константы скорости взаимодействия алкил- и тιο(амино)алкилфенолов с пероксидными радикалами кумола (стирола) k_7 и оценить их АОА в условиях термического автоокисления лярда.
3. Изучить характер корреляции потенциала окисления E алкил- и тιο(амино)алкилфенолов с энергией связи О–Н, величиной pK , константами скорости взаимодействия фенолов с пероксидными k_7 , алкильными k_{-10} и алкоксильными k_7' радикалами, их феноксильных радикалов с

молекулами окисляемого субстрата k_{10} и гидропероксидами k_{-7} , а также величинами индукционных периодов, полученными при ингибированном фенолами автоокислении лярда.

Научная новизна. Показано, что в рядах алкилфенолов, а также тио(амино)алкилфенолов, у которых серо(азот)содержащая группа находится в *пара*-положении на расстоянии одного и более атомов углерода от ароматического ядра, потенциал окисления E изменяется единообразно в зависимости от электронного влияния *орто*- и *пара*-заместителей.

В рядах *орто*-незамещенных фенолов, 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов и фенолов с разным *орто*-экранированием фенольного гидроксила наблюдается корреляция между величиной E и энергией связи О–Н: уменьшение энергии связи О–Н сопровождается снижением потенциала окисления E .

Для бис-[3-(4-гидроксиарил)пропил]сульфидов и N,N-диметил-3-(4-гидроксиарил)пропиламинов впервые определены константы диссоциации фенольной ОН-группы в водной среде. Указанные соединения, а также алкилфенолы соответствующего строения характеризуются сходными показателями величин pK . В узких реакционных сериях 2,4,6-триалкилфенолов и бис-[3-(4-гидроксиарил)пропил]сульфидов наблюдается взаимосвязь между величиной E и показателем pK , измеренным в диметилсульфоксиде, метиловом спирте, водном и водно-этанольном растворах. Повышение электронодонорной способности *пара*-заместителя и увеличение *орто*-экранирования фенольной ОН-группы приводит к снижению кислотности фенолов, что соответствует уменьшению потенциала окисления E .

Показано, что реакционная способность алкил- и тио(амино)алкилфенолов, а также их феноксилов в радикальных реакциях коррелирует с их электрохимической активностью. В узких реакционных сериях фенолов уменьшение величины E сопровождается ростом логарифмов констант скорости взаимодействия фенолов с пероксидными радикалами кумола (стирола) k_7 , алкильными радикалами растущей цепи при полимеризации винилацетата k_{-10} и *трет*-бутоксирадикалами k_7' , а также снижением логарифмов констант скорости взаимодействия феноксилов с гидропероксидом 9,10-дигидроантрацена k_{-7} и молекулами циклогексена (тетралина) k_{10} .

В результате изучения АОА 2,4,6-триалкилфенолов, бутил-[3-(4-гидроксиарил)пропил]сульфидов, бис-[3-(4-гидроксиарил)пропил]сульфидов, N,N-диметил-3-(4-гидроксиарил)пропиламинов в отношении окисления липидных субстратов на примере термического автоокисления лярда показано, что увеличение числа и донорной способности *орто*- и *пара*-заместителей в молекулах фенолов приводит к снижению потенциала окисления E и увеличению ингибирующей эффективности соединений.

Теоретическая и практическая значимость. В результате проведенного исследования получены корреляционные уравнения, связывающие потенциал окисления E фенолов с энергией связи О–Н, активностью фенолов и их феноксильных радикалов в радикальных реакциях, а также кислотными и противooкислительными свойствами фенолов. Полученные корреляцион-

ные уравнения позволяют проводить количественные расчеты перечисленных выше параметров у еще неисследованных фенольных соединений. С помощью корреляционных уравнений для ряда алкил- и тιο(амино)-алкилфенолов произведен расчет значений энергий связи О–Н и констант скорости взаимодействия фенолов с алкильными радикалами k_{-10} .

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на XLII международной научной студенческой конф. «Студент и научно-технический прогресс» (г. Новосибирск, 2004), VII-VIII молодежных научных школах-конф. по органической химии (г. Екатеринбург, 2004; г. Казань, 2005), научно-практическом семинаре «Методы исследования антиоксидантной активности» (г. Москва, 2004), ежегодной научно-практической конф. преподавателей НГПУ «Дни науки ИЕСЭН» (г. Новосибирск, 2005), Всероссийской конф. молодых ученых и II школе им. акад. Н.М. Эмануэля «Окисление, окислительный стресс, антиоксиданты» (г. Москва, 2006).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы отражено в 14 публикациях: 4 статьи в рецензируемых журналах, 3 статьи в сборниках и 7 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов собственных исследований), выводов и списка цитируемой литературы (207 наименований). Общий объем диссертации составляет 140 страниц, она иллюстрирована 18 таблицами и 39 рисунками.

Основное содержание работы

1. Электрохимическая активность алкил- и тιο(амино)алкилфенолов в зависимости от их строения

Электрохимическую активность алкил- и тιο(амино)алкилфенолов изучали на стеклоуглеродном электроде относительно хлорсеребряного электрода с использованием вольтамперометрического комплекса СТА. В качестве фонового электролита использовали водно-спиртовой буферный раствор с $pH=11$ (40% этанола). В результате электроокисления фенолов получали вольтамперные кривые, по которым определяли величины потенциалов окисления E (табл. 1-2).

Показано, что электроноакцепторные группы, введенные в *para*-положение ароматического кольца молекул алкилзамещенных фенолов, способствуют росту потенциала окисления E , а электронодонорные группы – снижению величины E . Присутствие в *para*-заместителе молекул тιοалкилфенолов сульфидной, сульфоксидной, тиольной и тиоэфирной групп, удаленных от ароматического ядра на 1-4 атома углерода, не оказывает особого влияния на их электрохимическую активность. В случае аминопроизводных существенный рост величины потенциала окисления E наблюдается у гидроксидбензиламинов (32, 35, 37). По величине показателя E они в 1.2-1.4 раза превосходят соответствующие гидроксидарилпропиламины (33-34, 36).

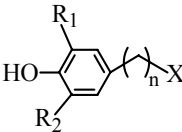
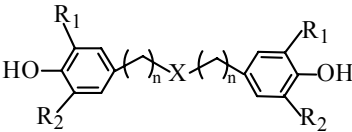
Таблица 1.

Электрохимическая активность, кислотные и антиокислительные свойства 2- R^1 -4- R^2 -6- R^3 -замещенных фенолов

Фенол	R ¹	R ²	R ³	E ^a , В	E _{св} , ккал/ моль	pK			(k ₇ ·10 ⁻⁴) ^a , М ⁻¹ ·с ⁻¹		(k ₋₁₀) ^b , М ⁻¹ ·с ⁻¹ , 50°С	(k ₇ '·10 ⁻⁸) ^c , М ⁻¹ ·с ⁻¹ , 22°С	(k ₁₀) ^d , М ⁻¹ ·с ⁻¹ , 60°С	(k ₇) ^e , М ⁻¹ ·с ⁻¹ , 60°С	τ ^a , мин., 130°С
						H ₂ O	H ₂ O-EtOH (50%)	ДМСО	Кумол, 60°С	Стирол, 50°С					
(1)	H	H	H	0.57	88.0	9.99 (10.0) ^a	11.16	18.0	0.50	...	12	3.3	7.8	1.2·10 ⁴	15*
(2)	H	Me	H	0.46	87.1	10.26 (10.3) ^a	11.6	18.9	1.5	...	42	5.5	2.9	5.2·10 ³	22
(3)	H	Br	H	0.66	89.2	9.36	10.57	16.36	0.39	...	25	2.4	...	2.9·10 ⁴	15
(4)	H	OMe	H	0.32	86.6	10.21	11.5	19.1	26.2	...	240	16	0.24	6.5·10 ²	15
(5)	H	CN	H	0.90	91.4	7.97	8.8	13.2	...	...	...	0.97	9.2	13.5·10 ⁴	15
(6)	H	COH	H	0.89	90.3	7.60	8.40	...	0.053	...	4	1.2	...	6.1·10 ⁴	15
(7)	H	NO ₂	H	1.00	92.1	7.15	7.89	10.8	...	...	1.6	0.62	...	20.7·10 ⁴	15
(8)	<i>t</i> -Bu	H	<i>t</i> -Bu	0.20	82.1	11.7 (11.6) ^a	14.22	...	0.96	...	20	...	1.1·10 ⁻⁵	...	98
(9)	<i>t</i> -Bu	Me	<i>t</i> -Bu	0.10	81.2	12.23 (12.0) ^a	14.77	...	2.4	2.5	35	...	3.4·10 ⁻⁶	...	162
(10)	<i>t</i> -Bu	OMe	<i>t</i> -Bu	0.07	80.6	12.15	14.82	...	...	...	...	...	...	...	207
(11)	<i>t</i> -Bu	Br	<i>t</i> -Bu	0.17	83.4	10.83	13.23	...	...	...	...	...	...	...	122
(12)	<i>t</i> -Bu	COH	<i>t</i> -Bu	0.53	84.5	8.05	9.33	...	...	...	...	...	...	...	40
(13)	<i>t</i> -Bu	NO ₂	<i>t</i> -Bu	0.69	86.4	6.65	7.49	...	...	...	...	...	...	...	15
(14)	Me	H	Me	0.37	84.7	10.63 (10.7) ^a	...	...	4.5	4.1	208	...	0.94	...	55
(15)	Me	Me	Me	0.23	83.0	10.88 (11.0) ^a	...	...	10.4	15.5	400	...	0.32	...	80
(16)	ЦГ*	H	ЦГ	0.25	83.6 ^a	11.6 ^a	...	...	6.2	4.5	...	...	...	...	80
(17)	ЦГ	Me	ЦГ	0.18	82.5 ^a	12.0 ^a	...	...	16.0	17.0	...	...	...	...	108
(18)	<i>t</i> -Bu	Me	H	0.30	86.1	11.7 (11.8) ^a	...	...	9.2	7.7	...	...	2.3	...	78
(19)	Me	H	H	0.48	86.0	10.33	...	...	1.3	...	32	...	2.1	...	20
(20)	Me	Me	H	0.37	86.1	10.6	...	...	6.3	5.7	152	...	2.3	...	48

* ЦГ – *cyclo*-C₆H₁₁; контроль – 15 мин., [AgOH] = 2.75 мкмоль/г; а – приведены результаты, полученные в собственных исследованиях, в остальных случаях представлены литературные данные; b, c, d, e – рассматриваются реакции фенолов с алкильными радикалами растущей цепи при полимеризации винилацетата, *трет*-бутоксирадикалами, феноксилов с молекулами циклогексена и гидропероксидом 9,10-дигидроантрацена, соответственно.

Таблица 2.
Электрохимическая активность, кислотные и антиокислительные свойства
тио(амино)алкилзамещенных фенолов

Фенол	R ¹	R ²	n	X	E, В	E _{св} , ккал/ моль	k ₇ ·10 ⁻⁴ , М ⁻¹ ·с ⁻¹		pK	τ*, мин., 130°C	k ₋₁₀ , М ⁻¹ ·с ⁻¹ , 50°C
							Кумол, 60°C	Стирол, 50°C			
											
(21)	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	3	SH	0.12	81.7	...	...	...	...	...
(22)	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	3	SCOMe	0.11	81.6	...	...	...	...	...
(23)	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	1	SC ₁₂ H ₂₅	0.14	82.0	2.0	2.1	...	272	30
(24)	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	3	SBu	0.10	81.4	2.5	2.4	...	277	46
(25)	ЦГ	ЦГ	3	SBu	0.17	82.4	19.5	15.0	...	120	1130
(26)	Me	<i>t</i> -Bu	3	SBu	0.19	82.7	14.4	13.2	...	190	907
(27)	Me	Me	3	SBu	0.24	83.4	13.6	14.5	...	110	523
(28)	<i>t</i> -Bu	H	3	SBu	0.28	84.0	7.6	6.3	...	108	337
(29)	H	H	3	SBu	0.48	87.0	1.7	...	...	15	37
(30)	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	3	NH ₂	0.14	81.8	...	...	...	254	...
(31)	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	3	NHMe	0.14	81.8	...	...	...	234	...
(32)	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	1	N(Me) ₂	0.21	82.4	2.0	...	...	110	...
(33)	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	3	N(Me) ₂	0.15	81.9	2.5	2.9	11.9	334	...
(34)	ЦГ	ЦГ	3	N(Me) ₂	0.19	...	10.5	16.5	12.0	143	...
(35)	ЦГ	ЦГ	1	N(Me) ₂	0.27	...	18.1	13.6	...	130	...
(36)	Me	<i>t</i> -Bu	3	N(Me) ₂	0.26	...	13.7	12.6	12.0	245	...
(37)	Me	<i>t</i> -Bu	1	N(Me) ₂	0.31	...	11.6	16.3	...	150	...
(38)	Me	Me	3	N(Me) ₂	0.29	...	15.3	13.2	10.6	123	...
(39)	<i>t</i> -Bu	H	3	N(Me) ₂	0.34	...	8.2	...	11.6	143	...
(40)	H	H	3	N(Me) ₂	0.53	87.9	1.6	...	10.2	51	...
											
(41)	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	1	S	0.11	81.6	...	...	...	...	...
(42)	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	3	S	0.10	81.4	2.4	2.3	12.0	287	46
(43)	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	4	S	0.10	81.5	...	...	...	...	...
(44)	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	3	S(O)	0.12	81.7	...	...	...	...	...
(45)	Me	<i>t</i> -Bu	3	S	0.19	82.7	14.6	13.6	12.0	193	907
(46)	ЦГ	ЦГ	3	S	0.19	82.7	20.0	15.2	...	113	907
(47)	Me	Me	3	S	0.24	83.4	16.8	13.7	11.0	110	523
(48)	<i>t</i> -Bu	H	3	S	0.29	84.2	7.3	7.0	11.6	100	302
(49)	H	H	3	S	0.48	87.0	1.9	...	10.3	15	37

* контроль – 15-20 мин., [AgOH] – фенолы (23-29, 42, 45-49) 2.75 мкмоль/г, фенолы (30-40) 1.5 мкмоль/г

Влияние *орто*-заместителей на электрохимическую активность алкил- и тιο(амино)алкилфенолов проявляется в снижении величины E при переходе от *орто*-незамещенных фенолов к соединениям с монометильным, моно-*трет*-бутильным, диметильным, метил-*трет*-бутильным, дициклогексильным и ди-*трет*-бутильным *орто*-замещением. Таким образом, несмотря на общеизвестное стерическое действие *трет*-бутильных групп, на электрохимическую активность алкил- и тιο(амино)алкилфенолов оказывает влияние не стерическое, а индуктивное влияние *орто*-алкильных заместителей.

Известно, что в процессе электроокисления фенолов образуются феноксильные радикалы и продукты их превращения, поэтому можно полагать, что величина E зависит от энергии образования феноксильных радикалов и, следовательно, определяется их относительной устойчивостью. Нами было проведено сопоставление полученных значений E с величиной энергии гомолитического разрыва связи О–Н в молекулах алкилфенолов (рис. 1-2).

В рядах *орто*-незамещенных фенолов (1-7), 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов (8-13) и фенолов (1-2, 8-9, 14-15, 18-20) между потенциалом окисления E и энергией связи О–Н обнаруживается удовлетворительная корреляция – уменьшение величины E сопровождается снижением энергии связи О–Н, что описывается соответствующими корреляционными уравнениями. На основании полученных корреляционных уравнений по величинам потенциалов окисления E для 2,6-дициклогексилзамещенных фенолов (16-17) и тιο(амино)алкилфенолов (21-33, 40-49) нами были рассчитаны значения энергий связи О–Н, ранее неизвестные для данных соединений (табл. 1-2).

Таким образом, потенциал окисления E можно рассматривать как количественный показатель, с помощью которого можно осуществлять прогнозирование значений энергии связи О–Н у фенольных соединений.

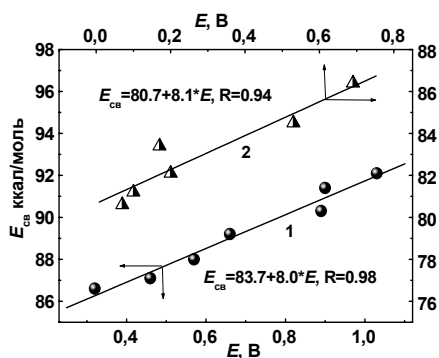


Рис. 1. Зависимость энергии связи О–Н от величины E для *орто*-незамещенных фенолов (1-7) (1) и 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов (8-13) (2).

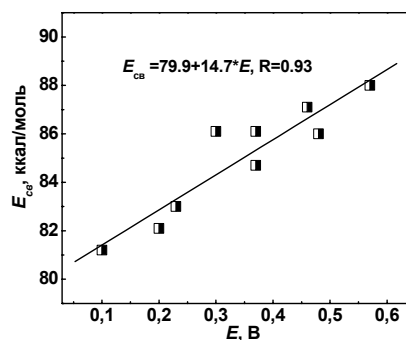


Рис. 2. Зависимость энергии связи О–Н от величины E в ряду алкилфенолов (1-2, 8-9, 14-15, 18-20).

2. Взаимосвязь потенциала окисления алкил- и тιο(амино)алкилфенолов с их кислотными свойствами

Константы кислотности K у алкил- и тιο(амино)алкилфенолов в водном растворе определяли с помощью вольтамперометрического метода. Для этого измеряли величины потенциалов окисления E у фенолов при различных значениях pH раствора фонового электролита, затем строили график зависимости величины E от pH раствора. Точка перегиба на графике соответствовала значениям pK фенолов (рис. 3).

Сопоставление величин pK у алкилфенолов (1-2, 8-9, 14-15, 18), полученных с помощью спектрального и вольтамперометрического методов, показало, что данные методы дают хорошо сопоставимые результаты (табл. 1). Вольтамперометрический метод имеет преимущество перед спектральным: он позволяет использовать меньшие концентрации веществ, поэтому подходит для измерения величин pK у фенолов, которые недостаточно хорошо растворяются в воде.

Показано, что присутствие в молекулах тιο(амино)алкилфенолов (33-34, 36, 38-40, 42, 45, 47-49) сульфидной и алкиламинной групп не отражается на их кислотных свойствах (табл. 2). Тιο(амино)производные с одинаковым *орто*-замещением характеризуются сходными значениями pK , близкими к аналогичным показателям у соответствующих алкилфенолов. Введение в *орто*-положения молекул алкил- и тιο(амино)алкилфенолов метильных, *трет*-бутильных и циклогексильных групп приводит к снижению их кислотных свойств.

Сопоставление потенциалов окисления E *орто*-незамещенных фенолов (1-7) и 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов (8-13) с величинами pK , измеренными в различных растворителях – диметилсульфоксиде, водном и водно-этанольном растворах, показало, что данные параметры находятся в корреляционной взаимосвязи между собой. Снижение значения E сопровождается увеличением показателя pK . Взаимосвязь между величинами E и pK описывается с помощью соответствующих корреляционных уравнений (рис. 4-5).

Рассмотрение взаимосвязи между потенциалом окисления E и величиной pK для алкилфенолов (1-2, 8-9, 14-20) и тιοалкилфенолов (42, 45, 47-49) показало, что данные соединения распадаются на две реакционные группы – А и В (рис. 6-7). В первой группе соединений, объединяющей *орто*-незамещенные и *орто*-метилзамещенные производные, наблюдается удовлетвори-

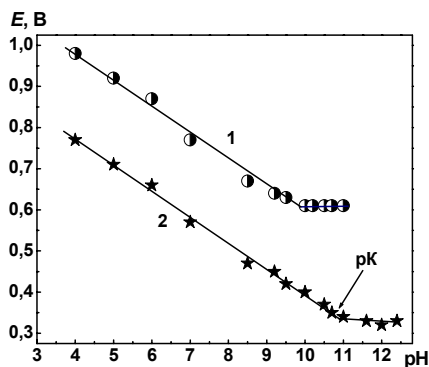


Рис. 3. Зависимость величины E фенолов (1) (1) и (15) (2) от pH водного раствора фонового электролита.

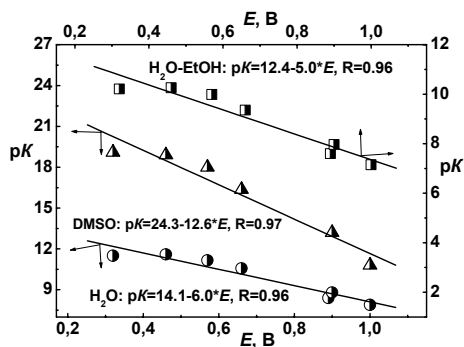


Рис. 4. Зависимость величин pK от значений E в ряду орто-незамещенных фенолов (1-7).

тельная корреляция между величинами E и pK , которая количественно описывается с помощью одного и того же корреляционного уравнения. Во второй группе соединений, образованной *трет*-бутил- и циклогексилзамещенными фенолами, взаимосвязь между параметрами E и pK снижается.

Распад алкил- и тиаалкилфенолов на две реакционные серии, очевидно, связан с неодинаковым пространственным экранированием фенольной О-Н группы. Так, в случае циклогексил- и *трет*-бутилзамещенных фенолов объемные *трет*-бутильные и циклогексильные группы создают большие стерические трудности для сольватации образующихся при диссоциации фенолят-анионов, что способствует значительному снижению кислотных свойств у данных соединений.

В целом, полученные данные свидетельствуют, что потенциал окисления E можно использовать для прогнозирования кислотных свойств у фенольных соединений. Однако подобные прогнозы возможно делать только в узких реакционных сериях фенолов.

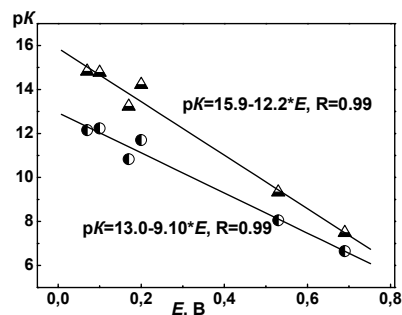


Рис. 5. Зависимость величин pK , измеренных в водном растворе, от значений E для 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов (8-13).

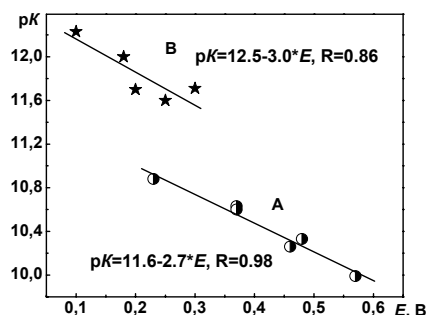


Рис. 6. Зависимость величин pK , измеренных в водном растворе, от значений E в ряду алкилфенолов (1-2, 8-9, 14-20).

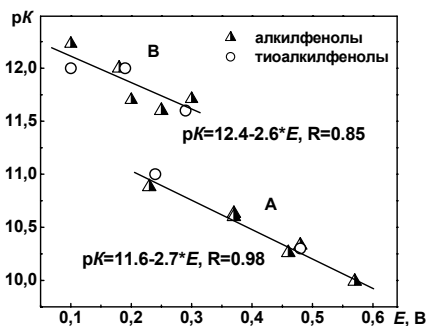


Рис. 7. Зависимость величин pK , измеренных в водном растворе, от значений E для алкилфенолов (1-2, 8-9, 14-20) и тиаалкилфенолов (42, 45, 47-49).

3. Взаимосвязь реакционной способности алкил- и тио(амино)алкилфенолов и их феноксильных радикалов в радикальных реакциях с электрохимической активностью

В основе ингибирующего действия фенольных АО лежит их реакция взаимодействия с пероксидными радикалами. Кроме этого, определенную роль в ингибированном окислении играют также реакции фенолов с другими радикалами, например, алкильными или алкоксильными. Нами была изучена взаимосвязь между потенциалом окисления E алкил- и тио(амино)-алкилфенолов и константами скорости взаимодействия данных соединений с пероксидными k_7 , алкильными k_{-10} и алкоксильными k_7' радикалами.

Константу скорости взаимодействия алкил- и тио(амино)алкилфенолов с пероксидными радикалами k_7 определяли в модельных реакциях инициированного окисления кумола (60°C) и стирола (50°C) с использованием манометрического метода. Период индукции (τ) определяли графически по кинетическим кривым (КК) ингибированного окисления, отношение k_2/k_7 – по анаморфозам КК в координатах зависимости $\Delta[\text{O}_2]/[\text{RH}]$ от $-\ln(1-t/\tau)$. Абсолютные значения k_7 вычисляли, принимая, что при окислении кумола и стирола константа скорости продолжения цепей окисления k_2 равна 1.75 и $107.7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно (табл. 1-2). Константы скорости взаимодействия фенолов с алкильными радикалами растущей цепи при полимеризации винилацетата k_{-10} (50°C) и *трет*-бутоксирадикалами k_7' (22°C) были взяты нами из литературы (табл. 1).

В результате проведенного исследования антирадикальной активности алкил- и тио(амино)алкилфенолов в реакции с пероксидными радикалами кумола и стирола показано, что сульфидная и алкиламинная группы, удаленные от ароматического ядра на 1-3 атома углерода, не оказывают влияние на величину константы скорости k_7 . Вследствие этого, реакционная способность в рядах алкил- и тио(амино)алкилзамещенных фенолов в отношении пероксидных радикалов изменяется одинаковым образом в зависимости от числа и строения *орто*-заместителей. Соединения с моно-*трет*-бутильным, диметильным, метил-*трет*-бутильным и дициклогексильным *орто*-замещением обладают более высокой реакционной способностью по отношению к пероксидным радикалам, чем их ди-*трет*-бутилзамещенные аналоги, а также *орто*-незамещенные фенолы.

Показано, что в ряду *орто*-незамещенных фенолов (**1-7**), у которых варьирует структура *пара*-заместителя, потенциал окисления E находится в корреляционной взаимосвязи с константами скорости k_7 , k_{-10} и k_7' . С повышением потенциала окисления E наблюдается линейное уменьшение значений $\ln k_7$, $\ln k_{-10}$ и $\ln k_7'$ (рис. 8). Для данных соединений получены корреляционные уравнения, связывающие параметры $\ln k_7$, $\ln k_{-10}$ и $\ln k_7'$ с величиной E .

При рассмотрении взаимосвязи между величиной потенциала окисления E и константами скорости k_7 и k_{-10} для алкил- и тиоалкилзамещенных

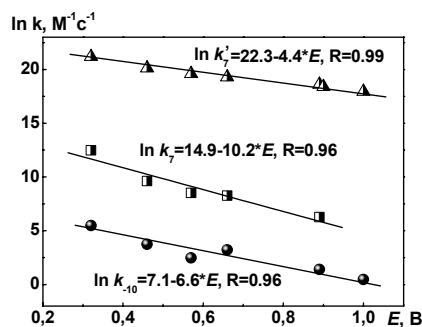


Рис. 8. Зависимость значений $\ln k_7$ (кумол), $\ln k_7'$ и $\ln k_{10}$ от величины E для орто-незамещенных фенолов (1-7).

фенолов (1-2, 8-9, 14-15, 19-20, 23-29, 42, 45-49), различающихся числом и строением орто-заместителей, показано, что соединения распадаются на две реакционные серии – А и В (рис. 9-11). Первая группа включает орто-незамещенные фенолы, фенолы с монометильным, моно-трет-бутильным, диметильным и дициклогексильным орто-замещением, а вторая группа объединяет ди-трет-бутилзамещенные производные.

В каждой группе фенолов наблюдается взаимосвязь между их электрохимической активностью и активностью в реакциях с пероксидными и алкильными радикалами, которая выражается в снижении параметров $\ln k_7$ и $\ln k_{10}$ при росте значения E и количественно описывается с помощью соответствующих корреляционных уравнений (рис. 9-11).

На основании полученных корреляционных уравнений для ряда тиаалкилфенолов (23-29, 42, 45-49) нами были спрогнозированы значения констант скорости k_{10} (табл. 2).

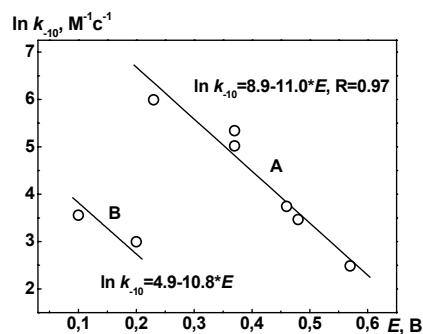


Рис. 9. Зависимость значения $\ln k_{10}$ от величины E в ряду алкилфенолов (1-2, 8-9, 14-15, 19-20).

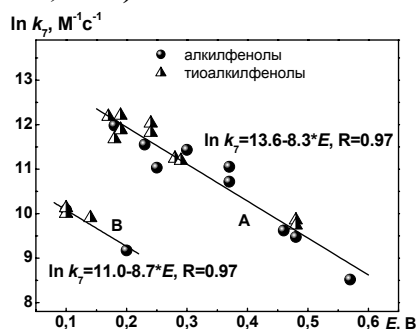


Рис. 10. Зависимость значения $\ln k_7$ (кумол) от величины E в ряду алкил- и тиаалкилфенолов фенолов (1-2, 8-9, 14-15, 19-20, 23-29, 42, 45-49).

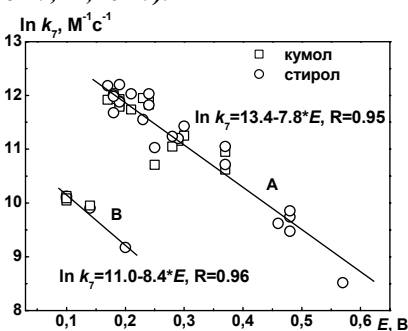


Рис. 11. Зависимость значения $\ln k_7$ (кумол и стирол) от величины E в ряду алкил- и тиаалкилфенолов фенолов (1-2, 8-9, 14-15, 19-20, 23-29, 42, 45-49).

Эффективность антиокислительного действия фенольных АО определяется не только скоростью их взаимодействия с пероксидными радикалами, но и дальнейшими превращениями образующихся при этом феноксилов. Нами была изучена взаимосвязь между величиной потенциала окисления E алкилфенолов и активностью их феноксильных радикалов в реакциях с молекулами окисляемого субстрата и гидропероксидами. В табл. 1 приведены литературные значения констант скорости взаимодействия алкилфенолов с циклогексеном k_{10} и гидропероксидом 9,10-дигидроантрацена k_{-7} .

На примере *орто*-незамещенных фенолов (**1-7**) показано, что величина потенциала окисления E и параметр $\ln k_{-7}$ линейно взаимосвязаны между собой: уменьшение потенциала окисления E сопровождается снижением активности феноксильных радикалов в реакции с гидропероксидом 9,10-дигидроантрацена (рис. 12).

Логарифм константы скорости k_{10} также определенным образом коррелирует с величиной потенциала окисления E , что показано для фенолов (**1-2, 8-9, 14-15, 18-20**). В данном случае, как и при рассмотрении взаимосвязи между величинами E и $\ln k_{-7}$, ди-*трет*-бутилфенолы (**8-9**), вследствие низкой реакционной способности образуемых ими феноксилов, выделяются в отдельную реакционную серию В (рис. 13). Остальные фенолы (**1-2, 14-15, 18-20**) образуют серию А. В пределах каждой серии с ростом потенциала окисления E наблюдается линейное увеличение показателя $\ln k_{10}$.

В целом, полученные данные свидетельствуют, что по величине потенциала окисления E в узких реакционных сериях фенольных соединений можно проводить предварительную оценку реакционной способности фенолов в реакциях с пероксидными, алкильными и алкоксильными радикалами, а также их феноксильных радикалов при взаимодействии с молекулами окисляемого субстрата и гидропероксидами.

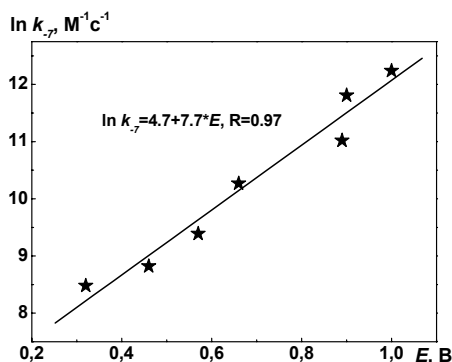


Рис. 12. Зависимость значения $\ln k_{-7}$ от величины E для *орто*-незамещенных фенолов (**1-7**).

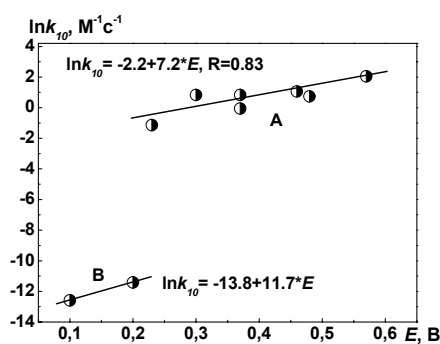


Рис. 13. Зависимость значения $\ln k_{10}$ от величины E в ряду алкилфенолов (**1-2, 8-9, 14-15, 18-20**).

4. Взаимосвязь между потенциалом окисления алкил- и тиио(амино)-алкилфенолов и их способностью тормозить окисление лярда

При рассмотрении вопроса об использовании фенольных АО в практике стабилизации различных органических материалов, совершенно необходимым является исследование их брутто-ингибирующей активности, так как это позволяет получить представление о способности АО тормозить окислительный процесс в условиях, наиболее приближенных к реальным. Нами было проведено исследование АОА алкил- и тиио(амино)алкилфенолов в модельной реакции термического автоокисления лярда (130°C) с привлечением титриметрического метода. Об АОА исследуемых соединений судили по величинам периодов индукции (τ), которые представлены в табл. 1-2.

В результате проведенного исследования АОА алкил- и тиио(амино)-алкилфенолов показано, что данные соединения оказывают выраженный ингибирующий эффект, значительно повышая термическую устойчивость лярда к окислению. Наиболее высокой АОА характеризуются тиио(амино)-алкилфенолы, большинство из которых превосходят по своей эффективности алкилфенолы соответствующего строения. Для алкил- и тиио(амино)-алкилфенолов были выявлены определенные закономерности влияния структуры их молекул на степень выраженности ингибирующего эффекта.

Так, на примере 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов (**8-13**) показано, что электронодонорные заместители, введенные в *пара*-положение ароматического кольца, приводят к росту АОА фенолов, а электроноакцепторные группы, напротив, способствуют снижению ингибирующей эффективности фенолов. При этом для данной группы соединений логарифм периода индукции хорошо коррелирует с энергией связи О–Н: величина $\ln \tau$ линейно возрастает с уменьшением энергии связи О–Н (рис. 14).

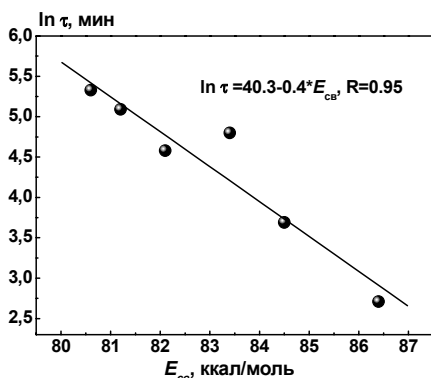


Рис. 14. Зависимость логарифма периода индукции от энергии связи О–Н для 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов (**8-13**).

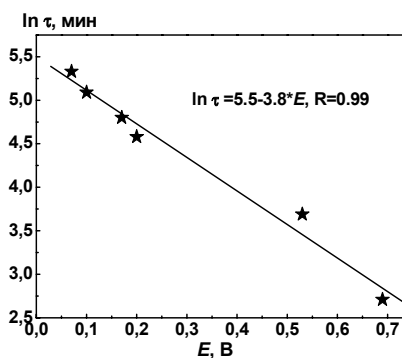


Рис. 15. Зависимость логарифма периода индукции от величины E для 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов (**8-13**).

Ингибирующая активность алкилфенолов (1-2, 8-9, 14-20) и тиио(амино)-производных (24-31, 33-34, 36, 38-40, 42, 45-49), различающихся числом и строением *орто*-заместителей, возрастает с увеличением степени пространственного экранирования фенольной ОН-группы, т.е. при переходе от *орто*-незамещенных фенолов к соединениям с монометильным, моно-*трет*-бутильным, диметильным, дициклогексильным и ди-*трет*-бутильным *орто*-замещением. Это соответствует снижению реакционной способности образуемых данными соединениями феноксильных радикалов в побочной реакции (10) с молекулами окисляемого субстрата.

Показано, что в ряду 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов (8-13) и фенолов (1-2, 8-9, 14-20) между логарифмом периода индукции и величиной потенциала окисления E существует удовлетворительная корреляция, которая выражается в снижении показателя $\ln \tau$ при увеличении значения E (рис. 15-16). При переходе к тиио(амино)алкилфенолам (24-31, 33-34, 36, 38-40, 42, 45-49) характер корреляции между потенциалом окисления E и логарифмом периода индукции сохраняется и носит такой же характер, как и для алкилфенолов, однако коэффициент корреляции при этом несколько снижается (рис. 17-18).

Полученные данные свидетельствуют, что по величине потенциала окисления E для указанных групп алкил- и тиио(амино)алкилфенолов можно осуществлять прогнозирование антиокислительных свойств.

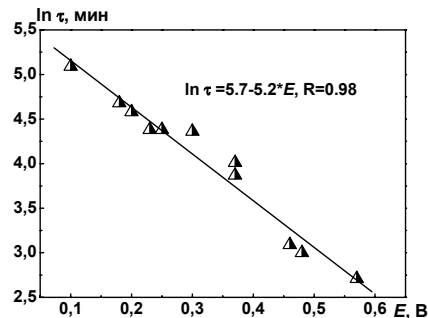


Рис. 16. Зависимость логарифма периода индукции от величины E для алкилфенолов (1-2, 8-9, 14-20).

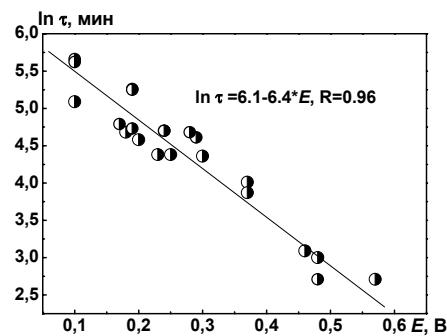


Рис. 17. Зависимость логарифма периода индукции от величины E для алкил- и тииоалкилфенолов (1-2, 8-9, 14-20, 24-29, 42, 45-49).

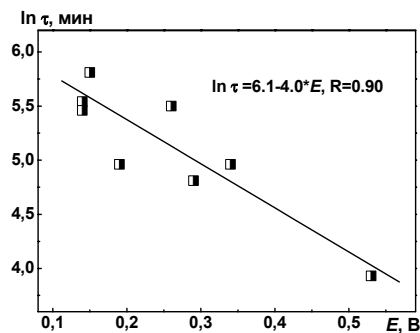


Рис. 18. Зависимость логарифма периода индукции от величины E для аминокилфенолов (30-31, 33-34, 36, 38-40).

Выводы

1. Для 61 алкил- и тιο(амино)алкилфенола в водно-спиртовой среде измерены величины потенциалов окисления E . Показано, что в рядах тιο(амино)алкилфенолов, у которых серо(азот)содержащий фрагмент удален от ароматического ядра на 1-4 метиленовые группы, потенциал окисления E изменяется также, как и у алкилфенолов в зависимости от строения *орто*- и *пара*-заместителей. В рядах *орто*- и *пара*-замещенных алкилфенолов между потенциалом окисления E и энергией связи О–Н существует корреляционная взаимосвязь, которая выражается в снижении показателя E при уменьшении энергии связи.
2. Для бис-[3-(4-гидроксиарил)пропил]сульфидов и N,N-диметил-[3-(4-гидроксиарил)пропил]аминов в сравнении с соответствующими 2,4,6-триалкилфенолами впервые измерены величины pK в водной среде. Показано, что алкил- и тιο(амино)алкилфенолы с одинаковым *орто*-замещением характеризуются сходными кислотными свойствами, снижающимися с увеличением степени пространственного экранирования фенольной ОН-группы. В определенных реакционных сериях алкил- и тιοалкилфенолов потенциал окисления E коррелирует с величиной pK , измеренной в различных растворителях (диметилсульфоксиде, метилом спирте, водном и водно-этанольном растворах): снижение потенциала окисления E сопровождается увеличением показателя pK .
3. Для 40 алкил- и тιο(амино)алкилфенолов измерены константы скорости взаимодействия с пероксидными радикалами стирола и кумола k_7 . Показано, что в рядах указанных соединений константа скорости k_7 изменяется единообразно в зависимости от числа и строения *орто*-заместителей. В узких реакционных сериях алкил- и тιοалкилфенолов между величиной потенциала окисления E и константами скорости взаимодействия фенолов с пероксидными радикалами кумола и стирола k_7 , алкильными радикалами растущей цепи при полимеризации винилацетата k_{-10} и *трет*-бутоксирадикалами k_7' обнаруживается взаимосвязь: с повышением потенциала окисления E наблюдается линейное уменьшение значений $\ln k_7$, $\ln k_{-10}$ и $\ln k_7'$.
4. Показано, что активность *орто*-незамещенных феноксильных радикалов в реакции с гидропероксидом 9,10-дигидроантрацена, а также феноксилов, различающихся числом и строением *орто*-заместителей, в реакции с молекулами тетралина и циклогексена находится в определенной взаимосвязи с их электрохимической активностью. Уменьшение величины потенциала окисления E приводит к снижению логарифмов констант скорости взаимодействия феноксилов с гидропероксидом k_{-7} и молекулами циклогексена и тетралина k_{10} .

5. Исследована брутто-ингибирующая активность 46 алкил- и тιο(амино)-алкилфенолов в отношении термического автоокисления лярда. Выявлены определенные закономерности изменения ингибирующих свойств указанных соединений в зависимости от строения *орто*- и *пара*-заместителей в молекуле. Показано наличие взаимосвязи между электрохимической активностью 2,4,6-триалкилфенолов, бутил-[3-(4-гидроксиарил)пропил]сульфидов, бис-[3-(4-гидроксиарил)пропил]сульфидов, N,N-диметил-3-(4-гидроксиарил)пропиламинов и их противоокислительными свойствами. С уменьшением величины потенциала окисления E наблюдается рост ингибирующей эффективности рассматриваемых соединений.
6. Получены корреляционные уравнения, связывающих потенциал окисления E фенолов с энергией связи О–Н, величиной pK , логарифмами констант скорости взаимодействия фенолов с пероксидными k_7 , алкильными k_{-10} и алкоксильными k_7' радикалами, а также их феноксильных радикалов с гидропероксидом 9,10-дигидроантрацена k_{-7} и молекулами тетралина и циклогексена k_{10} , логарифмом периода индукции при автоокислении лярда, которые могут быть использованы для прогнозирования названных параметров у еще неисследованных фенольных соединений. На основании корреляционных уравнений рассчитаны значения энергий связи О–Н и констант скорости k_{-10} для ряда тιο(амино)алкилфенолов.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Бойко М.А., Терах Е.И., Просенко А.Е. Исследование взаимосвязи между электрохимической и противоокислительной активностью алкилзамещенных фенолов. // Кинетика и катализ. – 2006. – №5(47). – С. 700-704.
2. Бойко М.А., Терах Е.И., Просенко А.Е. Исследование взаимосвязи между электрохимической активностью алкил- и тιοалкилзамещенных фенолов и их антиокислительным действием. // Физическая химия. – 2006. – №8(80). – С. 1396-1402.
3. Просенко А.Е., Дюбченко О.И., Терах Е.И., Марков А.Ф., Горох Е.А., Бойко М.А. Синтез и исследование антиокислительных свойств алкилзамещенных гидроксibenзилдодецилсульфидов. // Нефтехимия. – 2006. – №4(46). – С. 310-315.
4. Просенко А.Е., Марков А.Ф., Хомченко А.С., Бойко М.А., Терах Е.И., Кандалинцева Н.В. Синтез и антиокислительная активность алкил-3-(4-гидроксиарил)пропилсульфидов. // Нефтехимия. – 2006. – №6(46). – С. 1-6.
5. Бойко М.А. Исследование электрохимической и антиокислительной активности алкилзамещенных фенолов различного строения. // Сб. науч. работ студентов и молодых ученых. – Новосибирск: Изд-во НГПУ, 2004. – С. 144-152.

6. Бойко М.А., Терах Е.И., Просенко А.Е. Определение констант кислотной диссоциации алкилзамещенных фенолов с помощью вольтамперометрического метода. // Межвузовский сб. науч. трудов V Всерос. конф. молодых ученых. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2005. – С. 241-243.
7. Бойко М.А., Эрк Е.Я. Электрохимическая активность и кислотные свойства алкил- и тιο(амино)алкилзамещенных фенолов. // Сб. науч. работ студентов и молодых ученых. Ч. 1. – Новосибирск: Изд-во НГПУ, 2006. – С. 195-205.
8. Бойко М.А. Исследование взаимосвязи между потенциалами окисления замещенных фенолов и их ингибирующей активностью. // Мат. XLII Межд. науч. студенческой конф. «Студент и научно-технический прогресс»: Химия / НГУ. – Новосибирск, 2004. – С. 136-137.
9. Бойко М.А., Терах Е.И., Марков А.Ф., Просенко А.Е. Электрохимическая и антиокислительная активность алкилзамещенных фенолов различного строения. // VII Молодежная науч. школа-конф. по органической химии. Тез. докл. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – С. 238.
10. Терах Е.И., Бойко М.А., Зайцева О.В., Просенко А.Е. Исследование закономерностей взаимосвязи структуры и антиокислительной активности тιοалкилфенолов различного строения. // VII Молодежная науч. школа-конф. по органической химии. Тез. докл. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – С. 270.
11. Бойко М.А., Эрк Е.Я. Изучение взаимосвязи между потенциалами окисления и константами кислотной диссоциации алкил- и тιοалкилзамещенных фенолов. // Мат. XLIII Межд. науч. студенческой конф. «Студент и научно-технический прогресс»: Химия / НГУ. – Новосибирск. 2005. – С. 154-155.
12. Бойко М.А., Терах Е.И., Просенко А.Е. Изучение взаимосвязи между электрохимической активностью алкил- и тιοалкилзамещенных фенолов и их противоокислительной активностью. // VIII Молодежная науч. школа-конф. по органической химии. Тез. докл. – Казань. 2005. – С. 369.
13. Бойко М.А., Терах Е.И., Просенко А.Е. Исследование взаимосвязи между электрохимической активностью алкил- и тιο(амино)алкилзамещенных фенолов и их кислотными свойствами. // Окисление, окислительный стресс, антиоксиданты: Всерос. конф. молодых ученых и II школа им. акад. Н.М. Эмануэля. Докл. и тез. – М.: Изд-во РУДН. 2006. – С. 78-80.
14. Никулина В.В., Бойко М.А., Терах Е.И. и др. Исследование взаимосвязи структуры и ингибирующей активности в рядах гидроксиарилалкиламинов. // Окисление, окислительный стресс, антиоксиданты: Всерос. конф. молодых ученых и II школа им. акад. Н.М. Эмануэля. Докл. и тез. – М.: Изд-во РУДН. 2006. – С. 127-129.

