

Н.І. Біла, Т.А. Філіпенко, О.Ю. Овчарова, А.М. Ніколаєвський

АНТИОКСИДАНТНА АКТИВНІСТЬ АМІНОФЕНОЛІВ У ПРОЦЕСІ  
ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗОЛУ

Досліджено реакційну здатність амінофенолів у реакції з пероксирадикалами етилбензолу в залежності від будови їх молекул та в порівнянні з амінами аналогічної структури. Встановлено, що амінофеноли мало відрізняються від відповідних амінів за активністю по відношенню до пероксирадикалів, але володіють більш вираженою антиоксидантною активністю. Ефективність амінофенолів як антиоксидантів обумовлена наявністю двох реакційних центрів, один з яких (N–H-група) забезпечує високу активність речовини у реакції з пероксирадикалами, а інший (O–H-група) подовжує тривалість дії антиоксиданту в системі.

Одним з найбільш важливих та актуальних напрямків дослідження радикально-ланцюгових процесів окиснення органічних речовин є пошук нових ефективних інгібіторів таких процесів — антиоксидантів (АО). Використання АО дозволяє удосконалити технологічні процеси отримання полімерів, палив, технічних олій, нафтопродуктів, а також збільшити термін експлуатації матеріалів на їх основі [1]. Сучасна хімія проводить пошук нових АО як серед традиційних класів речовин з антиоксидантними властивостями (феноли, ароматичні аміни), так і поза ними. Залишається актуальною задача створення інгібіторів окиснення, що містять у своєму складі декілька реакційних центрів, здатних забезпечити гальмування процесів окиснення. Такими антиоксидантами можуть бути амінофеноли, інтерес до яких обумовлений і тим, що деякі ефективні промислові АО належать саме до цього класу речовин [2]. До теперішнього часу дослідження реакційної здатності деяких амінофенолів у реакції, що обумовлює їх антиоксидантну активність (АОА), зводились до емпіричного визначення кінетичних параметрів реакції амінофенолів з пероксирадикалами субстратів без встановлення факторів, відповідальних за рівень антиоксидантної дії сполуки, виходячи з хімічної та електронної будови молекул. Докладне з'ясування таких структурних параметрів повинно сприяти визначенню перспективних напрямків пошуку нових сполук з антиоксидантними властивостями.

Метою даної роботи було дослідження реакційної здатності амінофенолів у реакції з пероксирадикалами етилбензолу в залежності від будови їх молекул та в порівнянні з амінами аналогічної структури.

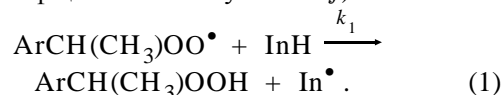
Очищення етилбензолу марки ч. проводили за методикою [3]. В якості джерела вільних радикалів використовували азодіізобутиронітрил (АІБН) марки ч. після дворазової перекристалізації з

абсолютного етилового спирту [4]. Швидкість ініціювання ( $V_i$ ) окиснення етилбензолу задавали наважкою ініціатора і розраховували за формулою

$$V_i = 2ek_p[AIBN],$$

де  $[AIBN]$  — концентрація ініціатора;  $e$  — вихід радикалів ініціатора з клітини:  $e=0.60$  ( $T=333$  K);  $k_p$  — константа швидкості термічного розпаду ініціатора на радикали:  $k_p=1.58 \cdot 10^{15} \exp(-30800 \pm 250/RT) \text{ c}^{-1}$  [5]. Інгібоване амінофенолами окиснення етилбензолу вивчали методом хемілюмінесценції (ХЛ). За кінетикою ХЛ світіння в процесі окиснення етилбензолу киснем повітря спостерігали за допомогою приладу, принципова схема якого описана у роботі [6]. Активатор ХЛ — 9,10-дибромантрацен (ДБА) — синтезували і очищували за методикою [7]. Амінофеноли і аміни синтезували згідно з методиками [8]. Ідентифікацію та перевірку ступеня чистоти синтезованих сполук проводили методами тонкошарової хроматографії, ІЧ-спектроскопії та елементним аналізом. Структура досліджуваних амінофенолів, а також амінів аналогічної будови представлена у табл. 1.

Досліджували ініційоване окиснення етилбензолу при температурі 333 K. Кількісно активність інгібіторів ( $\ln H$ ) в реакції (1) з пероксирадикалами етилбензолу ( $\text{ArCH}(\text{CH}_3)\text{OO}\cdot$ ) характеризували константою швидкості ( $k_1$ ) та стехіометричним коефіцієнтом інгібування ( $f$ ):

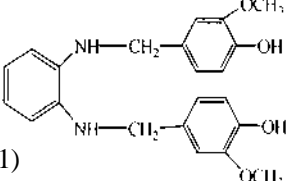
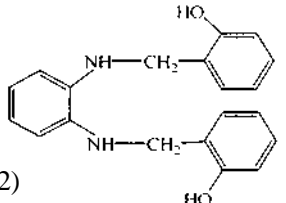
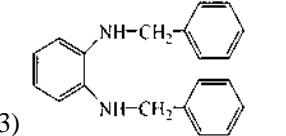
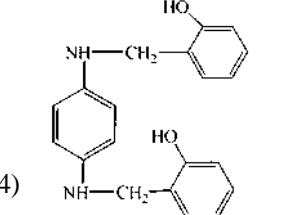
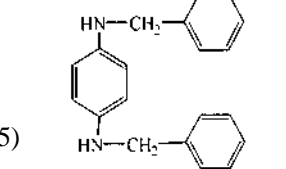


Для визначення констант швидкостей реакції ( $k_1$ ) кінетичні криві хемілюмінесценції (рис. 1, а) спрямлялись (рис. 1, б). Будували анаморфози кінетичних кривих ХЛ (рис. 1, в) у координатах рівняння [6]:

$$\sqrt{\frac{I_0}{I}} = 1 + \frac{1.1 \cdot k}{\sqrt{V_i \cdot k_6}} [\text{InH}] \quad (2)$$

Т а б л и ц я 1

Параметри ( $k_1$ ) реакційної здатності амінофенолів й амінів різної структури при ініційованому (АІБН,  $T=333$  К) окисненні етилбензолу та характеристики будови їх молекул ( $D_{O-H}$ ,  $D_{N-H}$ ,  $E_{ВЗМО}$ )

Формула	Сполука	$k_1$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$f$	$D_{N-H}$	$D_{O-H}$	$E_{ВЗМО}$ , еВ
				ккал·моль <sup>-1</sup>		
(1) 	N,N'- <i>bis</i> (4-гідрокси-3-метоксибензил)- <i>o</i> -фенілендіамін	$(2.8 \pm 0.1) \cdot 10^6$	2.7	68.8	74.1	8.73
(2) 	N,N'- <i>bis</i> (2-гідроксибензил)- <i>o</i> -фенілендіамін	$(1.00 \pm 0.04) \cdot 10^6$	2.3	69.0	83.6	7.63
(3) 	N,N'-добензил- <i>o</i> -фенілендіамін	$(1.00 \pm 0.04) \cdot 10^6$	0.3	70.2	—	7.65
(4) 	N,N'- <i>bis</i> (2-гідроксибензил)- <i>p</i> -фенілендіамін	$(1.13 \pm 0.01) \cdot 10^5$	3.2	74.1	76.5	7.93
(5) 	N,N'-добензил- <i>p</i> -фенілендіамін	$(3.0 \pm 0.1) \cdot 10^6$	1.0	75.7	—	7.96

і за тангенсом кута їх нахилу ( $\varphi$ ) визначали  $k_1$ :

$$k_1 = \frac{\text{tg}\varphi \cdot \sqrt{V_i \cdot k_6}}{1.1}, \quad (3)$$

де  $k_6$  — константа швидкості реакції рекомбінації пероксирадикалів етилбензолу (при  $T=333$  К,  $k_6=1.55 \cdot 10^7$  л/(моль·с)) [10]. Кількість радикалів ( $f$ ), що гине на одній молекулі антиоксиданту, розраховували з експериментального значення періоду індукції окиснення ( $\tau$ ) з використанням співвідношення [6]:

$$\tau = \frac{f \cdot [\text{InH}]}{V_i}. \quad (4)$$

Аналіз отриманих даних (рис. 1, а, табл. 1) показав, що амінофеноли активно реагують з  $\text{ArCH}(\text{CH}_3)\text{OO}^\bullet$  і це обумовлює їх виражену антиоксидантну активність при окисненні етилбензолу. Добавки досліджених речовин у систему, внаслідок зменшення концентрації пероксирадикалів, викликають зниження інтенсивності хемілюмінесцентного світіння ( $I$ ) у порівнянні зі світінням без антиоксиданту ( $I_0$ ) (рис. 1, а).

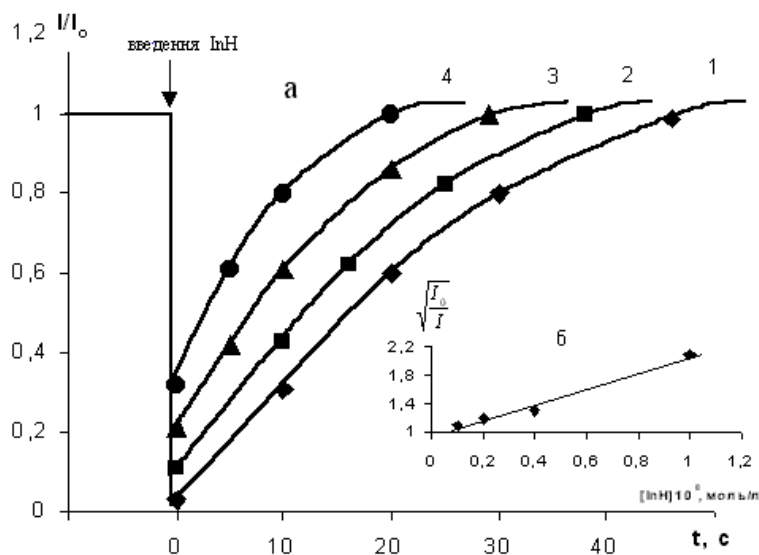


Рис. 1. *a* — Кінетичні криві зміни інтенсивності хемілюмінесценції при ініційованому окисненні етилбензолу в присутності *N,N*-*bis*(4-гідрокси-3-метоксибензил)-*o*-фенілендіаміна (моль/л): 1 —  $8.0 \cdot 10^{-7}$ ; 2 —  $6.0 \cdot 10^{-7}$ ; 3 —  $4.0 \cdot 10^{-7}$ ; 4 —  $2.0 \cdot 10^{-7}$ ; *b* — анаморфози кінетичних кривих (*a*) в координатах від концентрації *N,N*-*bis*(4-гідрокси-3-метоксибензил)-*o*-фенілендіаміна.  $T=333$  К;  $V_i=4.9 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с;  $[ДБА]=3 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Константи швидкості реакції ( $k_1$ ) для досліджених сполук мають високі значення і змінюються у межах одного порядку в залежності від будови молекул амінофенолів (табл. 1). Основною структурною особливістю амінофенолів у порівнянні з амінами є наявність двох реакційних центрів із відносно невеликими міцностями зв'язків. Оскільки у літературі відсутні експериментальні дані щодо енергії розриву N–H ( $D_{N-H}$ ) і O–H ( $D_{O-H}$ ) зв'язків молекул амінофенолів та амінів, ці величини  $D_{N-H}$  і  $D_{O-H}$  були розраховані квантово-хімічним напівемпіричним методом AM1 у програмному пакеті МОРАС-97 [9].

Оскільки реакційні центри в молекулах амінофенолів знаходяться у різних бензольних кільцях і значно віддалені один від одного, то взаємний вплив їх незначний. Ці групи мають, крім того, різні міцності зв'язків і виявляють, імовірно, різну активність по відношенню до учасників окиснювального процесу. Міцності N–H зв'язків практично однакові у ряді сполук 1–3 та 4, 5. Аміногрупи, розташовані в орто-положеннях одна до одної, мають слабкіші зв'язки за рахунок їх прямого супряження. Порівнюючи міцності N–H і O–H зв'язків, можна бачити, що O–H зв'язки більш міцні, оскільки атом кисню володіє більшою електровід'ємністю, ніж атом азоту.

Введення електродонорної метоксигрупи до складу *N,N*-*bis*(4-гідрокси-3-метоксибензил)-*o*-фенілендіаміну зменшує міцність O–H зв'язку. Серед речовин 1, 2, 3 найбільш реакційноздатні по відношенню до пероксирадикалів сполуки 1, 2. Оскільки відрив водню радикалом відбувається в першу чергу від N–H-групи, то присутність гідроксигрупи в молекулах не впливає на значення  $k_1$  сполук 1, 2, 4 (табл. 1). Це означає, що O–H-група або взагалі прямо не приймає участі в обриві ланцюгів окиснення по реакції з пероксирадикалами, або визначена методом ХЛ константа швидкості ( $k_1$ ) характеризує найбільш реакційноздатну аміногрупу.

Порівнюючи значення стехіометричних коефіцієнтів інгібування  $f$ , видно, що у амінофенолів (сполуки 1, 2) вони значно вищі, ніж у відповідного аміна (сполука 3). Це може бути пов'язано тільки з наявністю в молекулах амінофенолів гідроксигрупи. Внаслідок значної різниці між міцностями N–H і O–H зв'язків сполук 1, 2, гідроксигрупа, імовірно, реагує з  $ArCH(CH_3)OO^\bullet$  послідовно, після витрачання N–H-групи, або сприяє відновленню аміногрупи, тим самим подовжуючи її дію (ефект внутрішньомолекулярного синергізму).

Попередні припущення підтверджуються виглядом хемілюмінесцентної кривої окиснення етилбензолу, проведеного у присутності значної концентрації одного з амінофенолів (рис. 2). Видно, що крива має два виходи з періоду індукції. Перший, імовірно, відповідає дії більш активної аміногрупи, другий обумовлений участю в інгібуванні гідроксигрупи. На користь цього твердження свідчить відмінність у вигляді ХЛ кривої, отриманої при окисненні етилбензолу у присутності аміну аналогічної будови (сполука 3). На відміну від сполук 1, 2 *N,N*'-*bis*(2-гідроксибензил)-*n*-фенілендіамін (4) менш активний в реакції з  $ArCH(CH_3)OO^\bullet$  у порівнянні з відповідним аміном, але, як і у попередньому випадку, має значно більший коефіцієнт інгібування. Це, імовірно, пов'язано з тим, що оскільки міцності зв'язків N–H- і O–H-груп сполуки 4 дуже близькі, то взаємодія з пероксирадикалами іде за участю паралельно обох груп. Визначена константа швидкості реакції є ефективною величиною, а коефі-

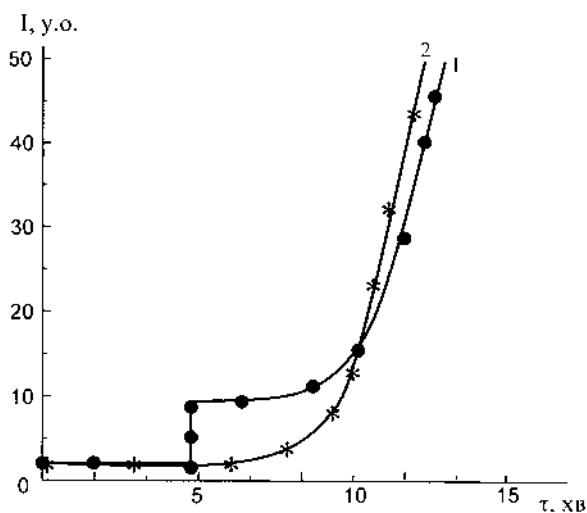


Рис. 2. Кінетичні криві зміни інтенсивності хемілюмінесценції при ініційованому окисненні етилбензолу у присутності: 1 — N,N-біс(4-гідрокси-3-метоксибензил)-*o*-фенілендіаміна ( $C=1 \cdot 10^{-4}$  моль/л); 2 — N,N-дібензил-*o*-фенілендіаміна ( $C=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л).  $T=343$  К;  $V_f=4.9 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с;  $[ДБА]=3 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

цієнт інгібування характеризує загальну кількість пероксирадикалів, що гинуть на молекулі антиоксиданту.

Таким чином, визначені методом хемілюмінесценції значення  $k_1$  характеризують активність реакційного центру з мінімальною міцністю зв'язку (N–H-група), а стехіометричний коефіцієнт інгібування ( $f$ ) є сумарним параметром антиокси-

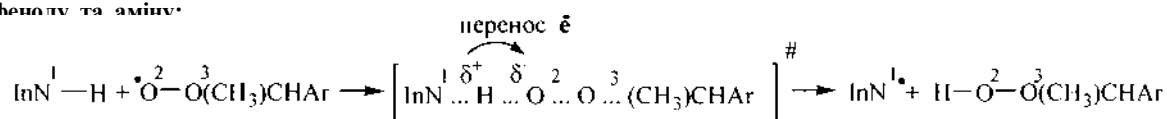
дантної активності речовини в даних умовах. Величина  $f$  залежить від кількості й активності усіх центрів, що приймають участь у реакціях інгібування, тому між  $k_1$  та  $f$  не обов'язково буде спостерігатися кореляція.

У ряді досліджених амінофенолів (табл. 1) існує певна залежність між параметром їх реакційної здатності в реакції з  $ArCH(CH_3)OO\cdot$  ( $k_1$ ) і міцністю зв'язку більш активного реакційного центру. Реакція вивчених сполук з пероксирадикалами етилбензолу досліджена на рівні перехідного стану (ПС) напівемпіричним методом АМ1. Квантово-хімічні параметри ПС реакції наведені в табл. 2. Показано, що у ПС дослідженої реакції спостерігається частковий перенос заряду ( $\Delta q$ ) з молекули амінофенолу на пероксирадикал. Його величина менша, ніж у аміна відповідної структури. Крім того, встановлено, що у ПС реакції амінів та амінофенолів з пероксирадикалами виникає виражена асиметрія електронної густини на атомах азоту антиоксиданта та кисню пероксирадикала внаслідок різної спорідненості до електрону. Це сприятиме додатковому притягненню між цими атомами і, відповідно, більшій активності аміногрупи по відношенню до пероксирадикалу у порівнянні з гідроксигрупою.

Отримані результати досліджень дають змогу стверджувати, що серед вивчених амінофенолів сполуки 1, 2 більш активні в реакції з пероксирадикалами та більш ефективні як антиоксиданти. Це пов'язано з наявністю в молекулах двох N–H-груп в орто-положеннях, які активно взає-

## Т а б л и ц я 2

Параметри перехідних станів реакції відриву атома водню пероксирадикалом етилбензолу від молекул (InNH) амінофенолу та амінів:



Молекула	Відстань, Å				Заряди ( $Q$ ) на атомах								$\Delta q, \bar{e}$
	у ВС		у ПС		у вихідному стані (ВС)				у перехідному стані (ПС)				
	$L_{N-H}$	$L_{H-O^2}$	$L_{N-H}$	$L_{H-O^2}$	$Q_H$	$Q_N$	$Q_{O^2}$	$Q_{O^3}$	$Q_H$	$Q_N$	$Q_{O^2}$	$Q_{O^3}$	
N,N'-добензил- <i>o</i> -фенілендіаміна	1.002	$\infty$	1.038	1.273	0.170	-0.251	-0.193	0.069	0.278	-0.267	-0.216	-0.068	0.534

модіють з пероксирадикалами, та гідроксигрупи, що здатна подовжувати дію антиоксиданту.

**РЕЗЮМЕ.** Исследована реакционная способность аминифенолов в реакции с пероксирадикалами этилбензола в зависимости от строения их молекул и в сравнении с аминами аналогичной структуры. Установлено, что аминифенолы мало отличаются от соответствующих аминов по активности в отношении к пероксирадикалам, но обладают более выраженной антиоксидантной активностью. Эффективность аминифенолов как антиоксидантов обусловлена наличием двух реакционных центров, один из которых (N–H-группа) обеспечивает высокую активность вещества в реакции с пероксирадикалами, а другой (O–H-группа) увеличивает длительность действия антиоксиданта в системе.

**SUMMARY.** In the given operation the reactivity of aminophenols in response with peroxyradicals of ethylbenzene is researched depending on a structure of their molecules and in matching with amines of similar structure. It is established that the aminophenols differ from appropriate amines on activity in the ratio to a peroxyradicals, but have more expressed antioxidative activity. The efficiency of aminophenols as antioxidants is stipulated by presence of two reactionary centres, one of which (N–H

the group) provides high activity of substance in response with peroxyradicals, and another (O–H the group) increments duration of operation of antioxidant in the system.

1. *Азатян В.В., Денисов Е.Т.* Ингибирование цепных реакций. -М.: Черноголовка, 1997.
2. *Денисов Е.Т., Ковалев Г.И.* Окисление и стабилизация реактивных топлив. -М.: Химия, 1983.
3. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д.Ж., Тупс Э.* Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
4. *Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. -Л.: Химия, 1972.
5. *Денисов Е.Т.* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. -М.: Наука, 1971.
6. *Шляпнито В.Я., Карпунин О.Н., Постников Л.М. и др.* Хемилюминесцентные исследования медленных химических процессов. -М.: Наука, 1966.
7. *Синтезы органических препаратов.* -М.: Изд-во иностр. лит., 1949. -Сб. 1. -С. 189.
8. *Бусев А.И.* Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. -М.: Московский университет, 1972.
9. *Steward J.J.P.* МОРАС-93 MANUAL. -1993.

Донецький національний університет

Надійшла 15.02.2005