

Реакционная способность взаимодействия фенольных антиоксидантов с пероксильными радикалами

Г. А. Ковтун

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094, Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52

Обобщены основные эмпирические факторы, характеризующие реакционную способность взаимодействия фенольных антиоксидантов PhOH с пероксильными радикалами ROO' (структура радикалов ROO'; электронная плотность в молекулах PhOH; строение орто-заместителей, конформационные эффекты! и внутримолекулярная связь в молекулах PhOH; температура).

Наиболее широкое применение в большом ассортименте антиоксидантов к органическим материалам (равноценные определения: стабилизаторов окисления полимеров, антиокислительных присадок к нефтепродуктам) нашли производные фенолов - PhOH - акцепторы пероксильных радикалов ROO' окисляющихся органических соединений RH в последовательно протекающих реакциях [1-4]:



где PhO' и ROOH - феноксильный радикал и гидропероксид соответственно.

В центре внимания фундаментальных исследований, постоянно пополняющихся новыми результатами, по-прежнему находятся вопросы реакционной способности этих реагентов [4-6]. Так, только за последнее время в природных соединениях и лекарственных препаратах выявлены производные фенолов с высоким значением констант скорости k^1 в окисляющихся моделях простых липидов [4,7-9]; получены дополнительные сведения о влиянии орто-заместителей, внутримолекулярной водородной связи и конформации в молекулах PhOH на их реакционную способность с носителями цепей окисления RH [4,10-15]; накоплены новые количественные результаты о взаимодействии моно-, ди- и далиядерных фенолов с радикалами ROO' [4,13]; проанализированы кинетические данные реакций радикалов ROO' с OH-связями PhOH в рамках параболической модели [16].

Нами обобщены основные эмпирические факторы, которые характеризуют реакционную способность фенольных антиоксидантов взаимодействовать с пероксильными радикалами окисляемых органических соединений.

Механизм взаимодействия фенолов с пероксильными радикалами

Механизм реакции (1) заключается в отрыве ато-

ма водорода OH-связи фенола пероксильным радикалом с образованием феноксильного радикала PhO' и гидропероксида ROOH [1-4]. Реакция (2) протекает значительно быстрее реакции (1) [5], поэтому последняя является лимитирующей стадией в системе последовательных реакций (1) и (2). Продукты реакции (2) - несимметричные хинолидные пероксиды общей формулы R'OOOY [4, 6]. Они выделены и охарактеризованы в виде смеси о- и р-изомеров. При повышенной температуре возникающие R'OOOY неустойчивы и распадаются с образованием свободных радикалов (при температуре 100 °C вероятность выхода их в объем близка единице) [6].

Доказательство именно такого направления реакции (1) в случае исследованных к настоящему времени фенолов являются:

- прямое обнаружение методом электронно-парамагнитного резонанса феноксильных радикалов [17 - 19]. В качестве примера ниже приведены измеренные по этому методу g-факторы ряда 4-X-2,6-дипрет. бутилфеноксильных радикалов [20]:

X	CH3	C(CH3)3	C6H5	CH2C6H5	OCH3	CN	Cl
g	2,00439	2,00443	2,00407	2,00450	2,00453	2,00451	2,00481

наличие изотопного кинетического эффекта при замене атома водорода в OH-группе фенола дейтерием [19]. Так, пероксильные радикалы окисляемого стирола реагируют с дейтерозамещенным 2,6-дипрет. бутил-4-метилфенолом в 10,6 раза медленнее, чем с незамещенным (65 °C) [12]. Разность энергий активации этих реакций $E_1^D - E_1^H = 1,1$ ккал/моль (1 ккал/моль = 4,184 кДж/моль).

С механизмом отрыва атома H от молекулы фенола пероксильным радикалом согласуется и тот факт, что простые и сложные эфиры фенолов не ингибируют окисление органических соединений [4, 6]. Чем слабее OH-связь в молекуле фенола, тем быстрее она реагирует с пероксильным радикалом (табл. 1).

Энергия активации реакции (1) линейно зависит

от прочности ОН-связи [6]:

- для фенолов общей формулы 4-Х-С⁶Н⁴ОН она выражается эмпирическим уравнением [22]: $E^1 = 0,32 B_{OH} - 22,5$ ккал/моль;

- для 2,6-дитрет.бутил-4-Х-фенолов - уравнением [22]: $E^1 = 0,32 B_{OH} - 21,0$ ккал/моль.

Таблица 1. Прочность ОН-связей фенолов и их константы скорости взаимодействия с пероксильными радикалами [5, 6, 25]

Заместитель в феноле	D_{OH} , ккал/моль	$k^1(60^\circ C)$, л/(моль-с)	A_{10} , л/(моль-с)	E_1 , ккал/моль
4-ОСН ³	88,2	4,8 · 10	1,6	3,82
4-С ⁶ Н ⁵	83,9	4,6 · 10 ¹¹	1,6	3,87
4-СН	84,9	2,0 · 10 ⁴	1,6	4,42
4-С(СН ³) ³	84,9	1,6 · 10 ⁴	1,6	4,56
2,6-СН	85,1	2,2 · 10 ⁵	1,6	4,35
2,6-С(СН ³) ³ ,	76,3	1,6 · 10 ⁵	3,0	3,49
4-ОСН				
2,6-С(СН ³) ³ ,	78,9	4,9 · 10 ⁴	3,5	4,35
4-С(СН ³) ³				
2,6-С(СН ³) ³ ,	80,6	1,9 · 10 ⁴	3,1	4,90
4-СН				
2,4,6-С(СН ³) ³	81,1	1,6 · 10 ⁴	0,8	4,09
2,6-С(СН ³) ³ ,	81,8	2,0 · 10 ⁴	3,4	4,90
4-СН				
2,6-С(СН ³) ³ ,	82,3	8,3 · 10 ³	1,6	5,00
4-С1				
2,6-С(СН ³) ³ ,	83,7	2,2 · 10 ³	1,6	5,90
4-СОСН				
2,6-СН ³ ,	84,4	1,6 · 10 ³	0,8	5,64
4-СН				
—	88,3	6,4 · 10 ³	1,6	5,16

Однако, высокая реакционная способность фенолов с пероксильными радикалами обусловлена не только сравнительно низкой прочностью их ОН-связей. Это наглядно показывает сравнительный анализ констант скорости двух реакций: (ROO⁻ + PhOH) и (ROO⁻ + RH) [22]. Например, для изопропилбензола RH [23] и 2,6-дитрет.бутил-4-метилфенола (табл. 1) прочность СН- и ОН-связей одинакова, тогда как константы скорости и энергии активации этих реакций существенно различаются: для изопропилбензола $E_{RH} = 10$ ккал/моль и $k = 0,81$ л/(моль-с) (60 °С) [23], а для 2,6-дмгарега.бутил-4-метилфенола $E^1 = 4,4$ ккал/моль и $k^1 = 2,0 \cdot 10^4$ л/(моль-с) (табл. 1).

Объяснение столь большой разницы в показателях реакционной способности ОИ-связей фенолов по отношению к пероксильным радикалам дают два рассмотренных ниже взаимодополняющих подхода [24, 25].

Согласно электростатической модели [24] переходное состояние реакции [PhO ... Н ... OOR] имеет биполярную структуру, в которой положительно заряженный атом водорода находится между двумя отрицательно заряженными гетероатомами (кислород-кислород):



Такая биполярная структура энергетически более выгодна, чем слабополярное переходное состояние реакции [R ... Н ... OOR], вследствие взаимодействия двух отрицательных диполей PhO⁵⁻ и ROO⁵⁻ с положительно заряженным атомом Н. Возникающее кулоновское притяжение ведет к снижению энергии активации E_i по сравнению с энергией активации E_{RH} .

Согласно второму подходу - квантово-химическому [25], - переходное состояние реакции (ROO⁻ + RH) можно рассматривать как комплекс, в котором существует притяжение электронов с антипараллельными спинами на атомах О и Н, Н и С соответственно. Наряду с притяжением в этих системах реализуется и отталкивание электронов, спины которых параллельны. Энергия этого отталкивания тем выше, чем прочнее соответствующие связи. Поскольку прочности связей: DC-O = 86, DO-O = 34 ккал/моль, то энергия отталкивания при атаке пероксильного радикала на СН-связь выше, чем на ОН-связь. Поэтому данная энергия активации E^1 существенно ниже, E_{RH} .

Реализацию реакции (1) подтверждают также кинетические закономерности скорости ингибированного окисления органических соединений (W) от начальных концентраций исследуемых реагентов (RH, PhOH, O₂, ROOH) и скорости инициирования свободных радикалов W . Например, в работе [14] показано, что скорость ингибированного окисления алкилбензолов и других субстратов в интервале 60 - 125 °С и $P_{O_2} = 0,3-1,0$ МПа описывается соотношением $[O_2]^2 [RH] W / [PhOH]$, где PhOH = 2,4,6-тримет. бутилфенол. Для достаточно больших значений $[PhOH]_0$ величины W стремятся к нулю. При этом количество образующихся гидропероксидов соответствует таковому поглощенного кислорода, а стехиометрический коэффициент обрыва цепей окисления на исследуемом феноле $f = 2,0 \pm 0,1$. Именно эти данные являются достаточным кинетическим тестом обрыва цепей по реакциям (1) и (2); вкладом других реакций, вызывающих расходование фенола и феноксильного радикала можно пренебречь [4, 5].

Подробную сводку значений изменения константы скорости $k^1 = 10^3-10^6$ л/(моль-с) (50-100 °С) для исследованных фенолов можно почерпнуть из спра-

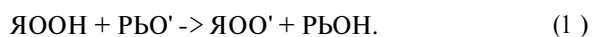
вочников [23, 26], монографий [4-6] и ряда обзоров, например [27].

Обобщение этого обширного массива количественных данных позволяет выделить следующие основные эмпирические факторы, которые характеризуют реакционную способность фенолов по отношению к пероксильным радикалам.

Структура пероксильного радикала. Анализ известных величин k^1 (см., например, [6]) показал, что если величина k^1 и зависит от структуры пероксильного радикала, то величина наблюдаемого эффекта, по-видимому, ненамного превышает систематические ошибки эксперимента. Так, ниже приведены примеры величин k^1 для реакций различных по строению пероксильных радикалов с 2,4,6-тритрет.бутилфенолом (70 °С) [14, 15]:

Радикал ЯОО'	$k^1 T_0^4$, л/(моль·с)
М-Ксилолола	$2,0 \pm 0,08$
Изопропилбензола	$2,0 \pm 0,09$
Циклогексанола	$1,0 \pm 0,05$
Этилбензола	$1,7 \pm 0,07$
Стирола	$2,2 \pm 0,10$
Циклогексена	$2,2 \pm 0,08$
Циклогексанола	$0,9 \pm 0,03$
Диоксана	$0,9 \pm 0,05$
Метоксициклогексана	$1,0 \pm 0,04$

Из этих данных следует, что среднее значение $k^1 = 1,6 \cdot 10^4$ л/(моль·с). Таким образом, природа заместителя Я в исследуемых пероксильных радикалах не передается через пероксильную группу. Об этом свидетельствует также известное постоянство прочности ОН-связи в индивидуальных гидропероксидах ЯООН (Я=Н, трет. С4Н9, С6Н5С(СН3)3, СюНⁿ), которые независимо от строения заместителя Я в молекуле ЯООН составляют 89,6 ккал/моль [28, 29]. Кроме того, пространственная доступность реакционного центра в радикале ЯОО', удаленного перексидным мостиком -О-О' от заместителя Я, также, по-видимому, одинакова. В пользу этого свидетельствует и практическое постоянство констант скорости обратной реакции (1) при варьировании заместителей Я в молекуле гидропероксида [6]:



Электронная плотность в молекуле фенола. В табл. 2 приведены величины k^1 для фенолов, в которых 2,6-заместители остаются постоянными, а изменяются лишь заместители в положении 4 ароматического ядра. Отсюда следует, что величина k^1 возрастает с увеличением электронодонорной способности 4-Х-заместителя, подчиняясь уравнению Гаммета (табл. 3).

Величина k^1 также линейно возрастает с уменьшением прочности ОН-связи в феноле (табл. 1) или, что эквивалентно, с увеличением теплового эффекта реакции (1) [6]:

$k^1 = B + \Delta H_{\text{CO}}$, где $B = 2,65$; $B = 0,24$ моль/ккал (стор-ЯОО).

Таблица 2. Зависимость константы скорости к от природы 4-Х- заместителя в молекуле 2,6-дитрет. бутил-фенола [5] при температуре 60 и 65 °С

Заместитель X	1	2	3
	(60 °С)	(60 °С)	(65 °С)
-	-	-	0,057
Ск	0,16	0,10	0,078
СОСН3	0,22	-	-
СНО	-	0,08	0,080
Сl	0,83	0,50	0,320
C ₆ H ₅	1,86	-	-
Н	-	0,34	0,220
С(СН3)3	1,55	0,70	0,720
ОС(СН3)3	4,90	-	-
ОСН3	15,50	2,30	3,100
ОН	-	-	8,300

Примечание. 1 - С6Н5СН(СН3)ОО', 2 - С(СН3)ОО'; 3 - ССН2СН(ОО')С6Н5.

Таблица 3. Параметры корреляционных уравнений Гаммета [22, 23]

Фенол	Я в ЯОО'	l, °С	a (a+)	Я	lg k ¹ H
4-Х-С6Н4ОН	С6Н5СНСН2~	65	a+	-1,58	3,46
4-Х-С6Н4ОН	С6Н5СНСН2~	"	a	-1,49	3,46
2,6-СН3ХС6Н2ОН	C ₁₄ H ₁₂	60	a	-1,79	4,01
2,6-СН3ХС6Н2ОН	С6Н5СНСН2~	65	a+	-1,36	4,58
2-С(СН3)3ХС6Н3ОН	С6Н5СНСН2~	65	a+	-1,46	4,22
2,6-С(СН3)3ХС6Н2ОН	С6Н5СНСН2~	65	a+	-1,11	3,70
2,6-С(СН3)3ХС6Н2ОН	C ₁₀ H ₁₂	65	a+	-1,36	3,89
2,6-С(СН3)2ХС6Н2ОН	С6Н5СНСН3	60	a	-1,28	4,12

Кроме зависимости k^1 от констант а (a+) и теплового эффекта ОО в литературе известны, многочисленные параметры корреляций величины k^1 с окислительным потенциалом и константой электролитической диссоциации, спектроскопическими параметрами и квантово-химическими характеристиками фенолов. На основании этих данных авторами часто делается вывод о важной роли того или иного из перечисленных факторов для реакционной способности фенолов. В большинстве случаев это неоправданно: физическая причина самого факта множе-

ственности корреляций состоит в том, что реакционная способность фенолов с пероксильными радикалами определяется электронным строением первых и в силу общего принципа линейности энергий [30], как правило, удается найти линейную связь функции свойства (например константы скорости k_1) с каким-либо параметром, характеризующим электронное строение исследуемой молекулы фенола.

Строение о/то-алкильных заместителей в молекуле фенола. Анализ величин константы скорости k_1 [6, 23] свидетельствует о том, что при введении орто-объемных алкильных заместителей величина k_1 уменьшается.

В работе [7] представлены исследования реакционной способности 2,6-Х-диалкилзамещенных фенолов с пероксильными радикалами метилового эфира олеиновой кислоты при температуре 50 °С (табл. 4). Характерной особенностью исследуемого ряда фенолов является то, что электронные свойства заместителей Х (полярные, резонансные) близки [30], тогда как по объему они значительно различаются [31]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в зависимости от природы заместителя Х величина k_1 изменяется в ряду, который совпадает с рядом уменьшения пространственного экранирования заместителей Х реакционного центра фенола (ОН- группа), характеризуемого стерическими константами Чартона U^x [31].

Таблица 4. Константы скорости взаимодействия 2,6-Х-замещенных фенолов с пероксильными радикалами окисляемого эфира олеиновой кислоты при температуре 50 °С и стерические константы Чартонна U^x [7]

Заместитель Х	$k_1 \cdot 10^3$, л/(моль·с)	U^x л° [31]
СН ₃	8,9 ± 0,2	0,52
н-С ³ Н ⁷	6,3 ± 0,1	0,68
шо-С ³ Н ⁷	5,6 ± 0,2	0,76
цикло-СН ¹¹	3,9 ± 0,1	0,87
изо-С ³ Н ⁷ -СН ²	3,6 ± 0,2	0,98
Я-С ⁴ Н ⁹ -СН ²	4,0 ± 0,2	1,00
трет. С ⁴ Н ⁹	2,1 ± 0,1	1,24
трет. С ⁴ Н ⁹ -СН ²	2,2 ± 0,2	1,34
(С ₂ Н ₅) ₃ С	0,2 ± 0,1	2,38

В [6] сопоставлена реакционная способность о-замещенных фенолов с прочностью атакуемой при этом ОН-связи по экспериментальным данным работы [32] (табл. 5).

Из табл. 5 следует, что линейная корреляция величины константы скорости k_1 с V_{OH} и, следовательно, с тепловым эффектом реакции (1) фактически отсутствует: величина B_{OH} непрерывно снижается по мере увеличения эффективного объема о-алкильных заместителей, а константа скорости k_1 достигает мак-

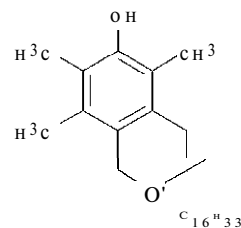
симального значения при промежуточном о-алкильном замещении фенола, после чего снижается.

Таблица 5. Реакционная способность взаимодействия о-замещенных фенолов с пероксильными радикалами (к отн. ед.) от прочности атакуемой ОН-связи

о-Заместители	H, н	СН ₃	н-Алкил, трет. С ⁴ Н ⁹	трет. С ⁴ Н ⁹ , трет. С ⁴ Н ⁹
V_{OH} , ккал/моль k_1^* , (60 °С)	88,3	85,1	83-84	82,1
	1	5-10	5-15	1

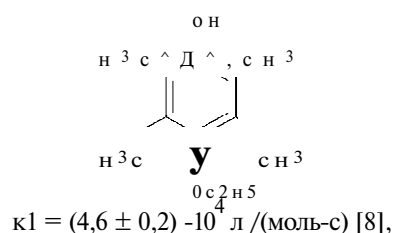
* Относительные единицы.

Конформационные эффекты в молекуле фенола. Роль этого фактора хорошо демонстрируется, например, в работах [8, 23]. Так, константа скорости взаимодействия пероксильных радикалов окисляемого метилового эфира олеиновой кислоты при температуре 50 °С с природным фенолом - а-токоферолом:

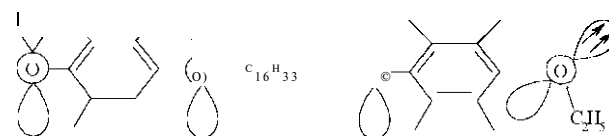


$$k_1 = (4,9 \pm 0,3) \cdot 10^5 \text{ л / (моль·с) [8],}$$

и его синтетическим аналогом:



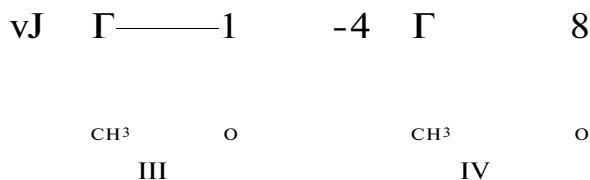
различаются почти на порядок. Причина столь существенного различия заключается в следующем. Образуемый феноксил (I) из а-токоферола дополнительно стабилизирован вследствие взаимодействия неспаренного электрона с р-электронами атома кислорода в пирановом кольце. В феноксиле (II) из синтетического аналога а-токоферола такое взаимодействие невозможно, поскольку р-орбитали электронов кислорода С₂Н₅О-заместителя располагаются не в аксиальной, а в экваториальной плоскости по отношению к ароматическому кольцу:



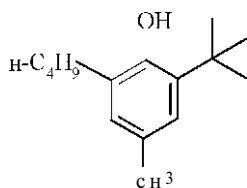
I

II

Внутримолекулярная связь в молекуле фенола. Многие фенольные ингибиторы окисления (особенно природного происхождения) содержат в своей структуре внутримолекулярные водородные связи типа $\text{OH} \dots \text{X}$ ($\text{X} = \text{ОДТЯ}$). Важная роль такого фактора была обнаружена, например, в работе [12]. Так, в молекулах фенолов (III) и (IV) содержится и отсутствует соответственно внутримолекулярная водородная связь:

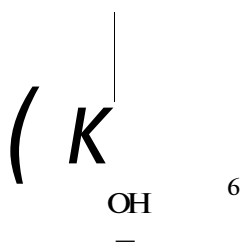


Измеренные при температуре 70 °С величина k в окисляющемся метиловом эфире олеиновой кислоты равны $(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^3$ (III) и $(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^4$ л/(моль·с) (IV). Причина наблюдаемого различия обоснована следующим [12]: в молекуле (III) внутримолекулярная водородная связь (доказана методом ИК-спектроскопии) блокирует реакционный центр (ОН-связь) и таким образом снижает константу скорости k^1 ; в молекуле (IV) отсутствует внутримолекулярная водородная связь вследствие наличия длинной цепи метиленовых групп (отметим, их достаточно двух), что сохраняет реакционную способность данной молекулы с пероксильным радикалом на уровне его структурного аналогу:

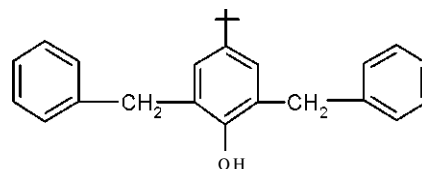


$$k = (1,1 + 0,1) \cdot 10^4 \text{ л/(моль·с) [12].}$$

Аналогичные выводы сделаны и при сравнении полученных в работе [13] величины k^1 для 4-трет.бутижаликс[6]арет-представителя "корзиноподобных" полиядерных фенолов с внутримолекулярной водородной связью типа ($-\text{OH} \dots -\text{OH}$):



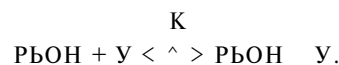
и его моноядерного аналога - 2,6-дибензил-4-трет.бутилфенола:



При температуре 110 °С в окисляющихся эстерах пентаэритрита $k^1 = 1,1 \cdot 10^4$ и $3,8 \cdot 10^4$ л/(моль·с) соответственно (в расчете на одну ОН-группу фенола).

Температура. Зависимость константы скорости k^1 во всех известных исследованиях описывается уравнением Аррениуса (табл. 1). Из этих данных видно, что различия в величине констант скорости k^1 обусловлены разницей в энергии активации; предэкспоненциальные множители (A^1) близки к значению 10^7 л/(моль·с). Полагают, что величина A^1 должна быть равной $10^{7,23}$ л/(моль·с) [5, 32].

Межмолекулярная водородная связь. Фенолы образуют водородную связь с молекулами У, имеющими гетероатомы (О, N, S и др.) или п-связи [34]:



Например, в растворах метилэтилкетона величина констант равновесия К имеет следующие значения [34]:

	2,4,6-три- Р ¹ ОН трет. фенол	2,4,6-три- Бутил трет. фенол	а- Наф- тол
К,			
Л/(моль·с) (60 °С)	1,3	3,0	3,6

Образование межмолекулярной водородной связи, также, как и внутримолекулярной, снижает величину k^1 . Например, в окисляющемся этилбензоле и метилэтилкетоне величина k^1 имеет следующие значения [34]:

	2,4,6- Р ¹ ОН а-Нафтол	Триметил фенол	2,4,6-три- трет. Бутил фенол
Этилбензол	$4,0 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^4$
$M_{\text{лэтил-}}^1 \epsilon_{\text{ои}}$	7	$1,0 \cdot 10^3$	$5,7 \cdot 10^2$
кетон			

Величина $k^{1\text{эксп}}$ и истинная величина k^1 связаны соотношением [34]:

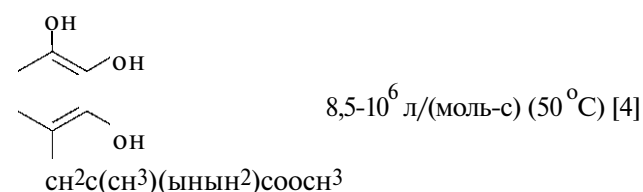
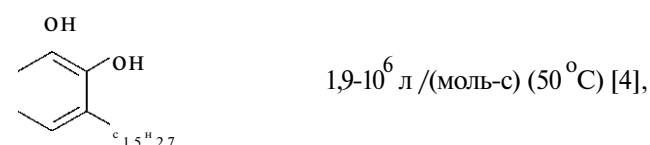
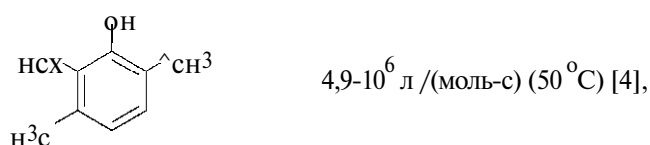
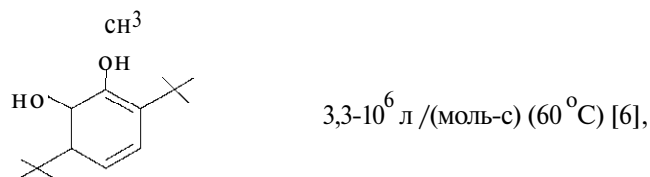
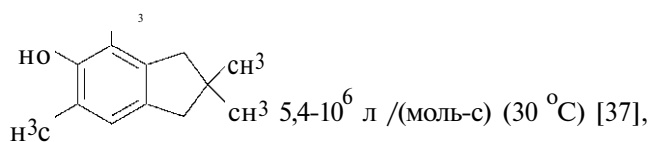
$$k^{1\text{эксп}} = k^1 (1 + K [\text{У}]).$$

Значения К, рассчитанные на основании кинетического эксперимента, согласуются со значениями К, вычисленными по данным методов ИК- и ЯМР-спектроскопии [4, 34].

Максимально достижимая величина константы скорости k^1 .

Экспериментально наблюдали величину константы скорости $k^1 = (2-5) \cdot 10^6$ л/(моль·с) для ряда

токоферолов [8, 33, 35, 36], а также величину k_1 для следующих фенолов:



Эти значения констант скорости k_1 , по-видимому, не являются верхним пределом. Еще более высокие значения, превышающие 10^7 л/(моль·с) (60 °С) следует ожидать, согласно оценкам [6], для фенолов, в которых 2,4,6-положения замещены более сильными электронодонорами. Однако такие соединения одновременно будут легко окисляться кислородом уже при комнатной температуре [37, 38].

Реакционная способность моно-, ди- и полиядерных о/го-замещенных фенолов.

Такая информация важна, так как рассматриваемые соединения занимают основное место в синтезе и производстве ингибиторов окисления органических материалов [2].

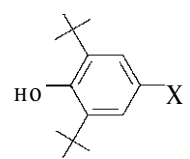
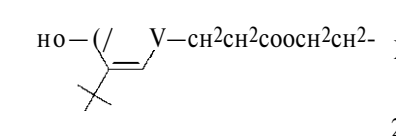
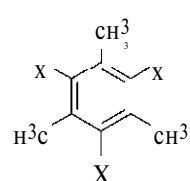
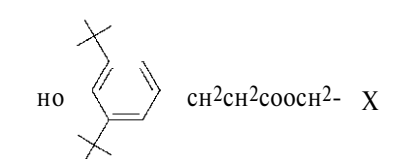
Сравнение констант скорости k_1 и стехиометрических коэффициентов ингибирования i для моноядерных и полиядерных 2,6-дитрет.бутилфенолов, полученных в окисляющемся метиловом эфире циклогексанола (70 °С), приведено в табл. 6 [4].

Из данных табл. 6 следует, что в расчете на одну OH-группу исследуемого фенола параметры практически близки: $k_1^{\text{CP}} = (1,7 \pm 0,2) \cdot 10^4$ л/(моль·с); $P = 2,0 \pm 0,1$. В выборе ингибитора окисления органического соединения преобладающее значение имеют другие эксплуатационные свойства: испаряемость, растворимость, токсичность и др [2].

В работе [4] приведены величины k_1 для широкого круга природных фенолов в окисляющемся мети-

ловом эфире олеиновой кислоты (модель окисления простых липидов) (табл.7). Природные фенолы имеют все большее значение в исследовательской практике как доступные и нетоксичные стабилизаторы окисления пищевых продуктов, а также физиологически активные вещества антирадикального действия. Анализ данных табл. 7 свидетельствует о том, что величины k_1 для исследованных соединений близки к таковым для известных их синтетических аналогов [23].

Таблица 6. Реакционная способность полиядерных и моноядерных 2,6-дитрет.бутилфенолов в окисляющемся метиловом эфире циклогексанола при температуре 70 °С [4]

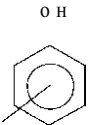
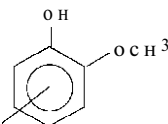
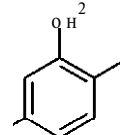
Фенол	$k \cdot 10^{-4}$, л/(моль·с)	
		
X=CH ₃	1,6 ± 0,1	2,0 ± 0,1
X=CH ₂ CH ₃	1,7 ± 0,2	1,9 ± 0,1
X=CH ₂ OH	1,8 ± 0,1	2,1 ± 0,1
X=CH ₂ OCH ₃	1,8 ± 0,1	1,9 ± 0,2
X=CH ₂ COOCH ₃	1,5 ± 0,2	2,0 ± 0,1
		
X=O	1,6 ± 0,1	1,8 ± 0,2
	1,9 ± 0,1	2,1 ± 0,1
	1,5 ± 0,1	2,3 ± 0,1
		
X=	2,0 ± 0,1	1,8 ± 0,1
		
X=с	1,6 ± 0,1	1,9 ± 0,1
X=8i **	1,9 ± 0,2	

* В расчете на одну OH-группу фенола.

** $k_1 = 1,5 \cdot 10^4$ л/(моль·с) (температура 60 °С, окисление изо-

пропилбензола) [4].

Таблица 7. Величина констант скорости реакции k , для природных фенолов в окисляющемся метиловом эфире олеиновой кислоты [4]

Природный фенол	Название фенола	$k^7(50^\circ\text{C}), \text{л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$	Природный источник
			
$\text{Я} = 4\text{-снсн}=\text{сн}$ $\text{Я} = 4\text{-сн}=\text{снсн},$	Хавикол	$(3,8 \pm 0,3) \cdot 10^3$	Байрумовое масло
$\text{Я} = 4\text{-сн}^2\text{сн}^2 > \text{Ш}^2$	Анол	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^3$	Байрумовое масло (при термической обработке)
$\text{я} = 4\text{-(сн}^2)^2\text{сн}=\text{сн(сн}^2)^3\text{сн}^3$	Тирамин	$(4,6 \pm 0,4) \cdot 10^3$	То же
$\text{Я} = 4\text{-ос}^6\text{н}^3\text{о}^5$	Гинкгол	$(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^3$	Плоды гинко
$\text{я} = 3\text{-сн(он)сн}^2\text{кн(сн}^3)$	Арбутин	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^3$	Листья груш (остаток гликозида)
	Мезатон	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^3$	Гормон
			
$\text{Я} = 4\text{-сн сн}=\text{сн}$	Гваякол	$(4,5 \pm 0,4) \cdot 10^3$	Гваяковая смола
$\text{Я} = 4\text{-сн}^2=\text{сн}^2\text{сн}^3$	Эвгенол	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^4$	Масло гвоздики
$\text{Я} = 4\text{-сн}=\text{снсн он}$	Изоэвгенол	$(4,6 \pm 0,3) \cdot 10^3$	Масло мускатных орехов
$\text{Я} = 4\text{-сн}=\text{снсн он}$	Кониферил- овый спирт	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^4$	Сок хвойных деревьев
$\text{Я} = 4\text{-сно}$	Ванилин	$(4,3 \pm 0,4) \cdot 10^2$	То же
$\text{Я} = 5\text{-сн сн}=\text{сн}$	Хавибетол	$(7,2 \pm 0,5) \cdot 10^3$	Листья бетеля
$\text{Я} = 6\text{-сн}^2\text{сн}^2\text{сн}$	о-Эвгенол	$(3,6 \pm 0,3) \cdot 10^3$	То же
			
$\text{Я}1 = \text{сн(сн}^3)^2, \text{Я}2 = 5\text{-сн}^3$	Тимол	$(4,9 \pm 0,4) \cdot 10^3$	Масло тимьяна
$\text{я}1 = \text{сн}^3, \text{я}2 = \text{сн(сн}^3)^2$	Карвакрол	$(3,5 \pm 0,3) \cdot 10^3$	Масло мяты

Общие особенности реакционной способности взаимодействия фенолов с пероксильными радикалами в твердых полимерах. Механизм ингибированного окисления твердых полимеров аналогичен таковому ингибированного окисления органических соединений в жидкой фазе [4, 5, 22]. Однако имеются и принципиальные различия: в твердом полимере константа скорости k^1 заметно ниже, чем в жидких углеводородах [22].

В табл. 8 приведены величины константы скорости этой реакции в окисляющемся твердом полипропилене и жидком углеводороде - этилбензоле. Из этих данных следует, что переход из жидкой фазы в твердой ведет к снижению величины k^1 .

Кроме того:

- в твердой фазе наблюдается нивелировка реакционной способности фенолов, т.е. сужение диапазона изменения реакционной способности ингибитора окисления по отношению к одному и тому же пероксильному радикалу. Из данных табл. 8 следует, что в окисляющемся твердом полипропилене в присутствии 4-X-замещенных 2,6-дитрет.бутилфенолов отношение крайних значений k^1 находится в диапазоне $(0,55 \dots 8,1) \cdot 10^3 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$, в то время как в этилбензоле этот диапазон значительно шире: $k^1 = (2,8 \dots 200) \cdot 10^3 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$;

- энергия активации и предэкспоненциальные множители в твердом полимере аномально велики,

что можно видеть из приведенных сравнительных данных для 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола:

$k^1 = 6 \cdot 10^{15} \exp(-19800/4,57T)$ - полипропилен [22],

$k^1 = 8,7 \cdot 10^6 \exp(-4100/4,57T)$ - этилбензол [32],

$k^1 = 1,8 \cdot 10^7 \exp(-4500/4,57T)$ - изопропилбензол [23],

$k^1 = 2,0 \cdot 10^7 \exp(-4300/4,57T)$ - подсолнечное масло [4, 13];

- в твердом полипропилене реализуется линейная корреляция параметра k^1 с а-константами Гаммета замещенных фенолов [5]. Однако в твердой фазе снижается как величина k^1 , так и абсолютное значение параметра ρ :

$k^1 = 3,33 - 0,80a$ - полипропилен [24],

$k^1 = 3,18 - 0,68a$ - полистирол [4],

$k^1 = 4,28 - 1,21a$ - этилбензол [32],

$k^1 = 4,10 - 1,43a$ - дигидробензол-1,3 [4].

Таблица 8. Сравнение констант скорости k^1 л/(моль·с) реакции (1) в твердом полипропилене (ПП) и этилбензоле (ЭБ) при температуре 80 °С для 4-Х-замещенного 2,6-дитрет.бутилфенола

Заместитель X	$k^1 \cdot 10^{n3}$, л/моль·с		
	ПП[39]	ЭБ[32]	
ОН ³	8,10	200,0	25,0
ОС(СН ³) ³	3,90	83,0	21,0
	3,50	35,0	10,0
С(СН ³) ³	3,20	25,0	7,8
Сl	2,70	14,0	5,2
C ₆ H ₅	1,80	33,0	18,0
С(О)С ₆ H ₅	0,95	3,0	3,2
CN	0,61	2,8	4,6
С(О)СН ³	0,55	4,2	7,6

Таким образом, причина наблюдаемых явлений - влияние жесткой клетки полимерной матрицы на формирование переходного состояния [ЯОО'... Н ... ОРІ] (детальный анализ см. в работах [5, 22]).

Литература

1. Фойгт И., *Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла*, Ленинград, Химия, 1972.

2. Горбунов Б. Н., Гурвич Я. Л., Маслова И. П., *Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов*, Москва, Химия, 1981.

3. Кулиев А. М., *Химия и технология присадок к маслам и топливам*, Москва, Химия, 1972.

4. Ковтун Г. А., Плужников В. А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.

5. Рогинский В. А., *Фенольные антиоксиданты:*

реакционная способность и эффективность, Москва, Наука, 1988.

6. Денисов Е. Т., Азатян В. В., *Ингибирование цепных реакций*, Черноголовка, ИХФ РАН, 1997.

7. Ковтун Г. А., Плужников В. А., Пилявский В. С., Майфет Ю. П., *Докл. НАН Украины*, 1994 (8), 131.

8. Плужников В. А., Ковтун Г. А., *Теорет. и эксперим. химия*, 1993 (5), 441.

9. Ковтун Г. А., Плужников В. А., *Там же*, 1998 (5), 445.

10. Ковтун Г. О., Плужников В. О., *Наук. праці Укр. ун-ту харчових технологій*, Київ, 1993 (1), 32; 1997 (3), 15.

11. Каменева Т. М., Ковтун Г. А., *Катализ и нефтехимия*, 1997 (3), 28.

12. Пустарнакова Г. Ф., Плужников В. А., Ковтун Г. А., *Синтез, технология и применение присадок к смазочным материалам*, Москва, ЦНИИТЭнефтехим., 1982.

13. Ковтун Г. А., Плужников В. А., *Кислоты Льюиса - стабилизаторы окисления органических соединений*, Киев, ИБОНХ НАН Украины, 1994.

14. Ковтун Г. А., в сб. *Химическая кинетика и катализ*, Москва, Наука, 1979, 3.

15. Ковтун Г. А., Павлюк Г. В., *Доп. АН УРСР. Сер.Б*, 1978(8), 723.

16. Денисов Е. Т., Дроздова Т. И., *Кинетика и катализ*, 1994, 35(2), 176.

17. Бучаченко А. Л., *Стабильные радикалы*, Москва, АН СССР, 1963.

18. Рубцов В. И., Рубцов В. А., Миллер В. Б., Заиков Г. Е., *Кинетика и катализ*, 1980, 21 (3), 612.

19. Howard J. A., *Advances in free-radical chemistry*, London, Logess press, 1972 (4), 49.

20. Походенко В. Д., *Феноксильные радикалы*, Киев, Наук. думка, 1969.

21. Howard J. A., Ingold K. U., *Canad. J. Chem*, 1962, 40(9), 1851.

22. Денисов Е. Т., *Окисление и деструкция карбоцепных полимеров*, Ленинград, Химия, 1990.

23. Денисов Е. Т., *Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций*, Москва, Наука, 1971.

24. Денисов Е. Т., *Успехи химии*, 1973, 42 (3), 361.

25. Mahonney L R., Da Rooge M. A., *J. Amer. Chem. Soc*, 1975, 97, (16), 4722.

26. *Kinetics of free radical reactions in liquids*. Pt. I. V. Spinger, 1984, 432 (Landolt-Bornstein N.S., 13).

27. Денисов Е. Т., *Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ*, Москва, ВИНТИ, 1981, 3.

28. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону* / Под ред. Кондратьева В. А., Москва, Наука, 1974.

29. Nanninga P. S., Benson S. W., *JPhys.Chem*, 1979, 83 (9), 1138.

30. Пальм В. А., *Основы количественной теории органических реакций*, Ленинград, Химия, 1977.
31. Charton M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, **97** (6), 1552.
32. Беляков В. А., Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б., *Изв. АН СССР. Сер. Хим.*, 1975. (12), 2685.
33. Binton G. W., Ingold K. U., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, **103** (21), 6472.
34. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е., Майзус З. К., *Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений*, Москва, Наука, 1973.
35. Храпова Н. Г., Бурлакова Е. Б., Кухтина Е. Н., Синкина Е. Б., *Нефтехимия*, 1978, **18** (5), 724.
36. Parshal G. W., *Rewiew JMolek. Catalysis*, 1978, **4** (2), 243.
37. Burton G., Hughes L., Ingold K. U., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, **105** (18), 5950.
38. Касаткина О. Т., Карташева З. С., Лобанова Т. В. и др., *Нефтехимия*, 1982, **22** (2), 265.
39. Рубцов В. И., Рогинский В. А., Миллер В. Б., *Высокомолекулярные соединения. Сер А*, 1980, **22** (11), 2506.

Поступила в редакцию 27 января 2000 г

Реакційна здатність взаємодії фенольних антиоксидантів з пероксильними радикалами

Г. О. Ковтун

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52*

Узагальнено основні емпіричні фактори, які характеризують реакційну здатність взаємодії фенольних антиоксидантів PhOH з пероксильними радикалами ROO' (структура радикалів ROO'; електронна густина в молекулах PhOH; будова орто-замісників, конформаційні ефекти та внутрішньомолекулярний зв'язок у молекулах PhOH; температура).

Interaction reactivity of phenols antioxidants with peroxy radicals

G. A. Kovtun

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax.: (044) 573-25-52*

Main empirical factors describing reactivity of phenols antioxidants PhOH with peroxy radicals ROO' have been generalized; (ROO' radicals structure, electronic density in PhOH molecules, ortho-substituents structure, conformation effects and intramolecular bond in PhOH molecules; temperature).