

УДК 665.7.038.5:539.194

О.Ю. Полетаева, Г.Ю. Колчина, А.Ю. Александрова, Э.М. Мовсум-заде, И.З. Мухаметзянов

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ
МОЛЕКУЛ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ
ИХ ДЕЙСТВИЯ В ТОПЛИВЕ**

(Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета)
e-mail: ol612@mail.ru, kolchina.GYu@mail.ru)

В неэмпирическом приближении RHF/6-31G(p) в газовой фазе, а также с использованием квантово-химических расчетов высокого уровня методом B3LYP/6-31+G(d,p) в растворителе изучено геометрическое, электронное строение и стандартные энтальпии образования антиокислительных присадок. На основании вышеперечисленных данных проведена оценка их реакционной способности (зарядов атомов, коэффициентов Фукуи), определены атомы, как наиболее вероятные центры электрофильной и нуклеофильной атаки, жесткость молекул, что определяет поведение исследуемых соединений в топливе.

Ключевые слова: антиокислительные присадки, реакционная способность, длина связи, валентные и диэдральные углы, стандартная энтальпия образования, дипольный момент

Для исследования влияния геометрического и электронного строения были выбраны соединения, эффективность действия которых известна [1,2], что позволяет сопоставить данные лабораторных исследований и результаты квантово-химических расчетов. Возможно, методы квантово-химических исследований позволят прогнозировать или определять эффективности действия соединений существующих и создаваемых в топливе.

Так как высокую эффективность показали пространственно-затрудненные фенолы, содержащие *трет*-бутильные радикалы, и ароматические амины с высокой активностью его в реакции с пероксидными радикалами, то для исследований были выбраны ионол, НГ 22-46, ОМИ, С-789. Известно, что исследуемые соединения по антиокислительной способности расположены в следующем ряду: ионол < НГ 22-46 < основание Манниха < С-789 [1,2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования. В неэмпирическом приближении RHF/6-31G(p) было изучено геометрическое, электронное строение и стандартные энтальпии образования данных соединений в газовой фазе [3,4]. Геометрия молекул антиокисли-

тельных присадок полностью оптимизирована в рамках теории B3LYP/6-31+G(d,p). Выбор именно этого метода и валентно-расщепленного базисного набора обусловлен хорошей сходимостью между результатами рентгеноструктурных исследований 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола [5] и выполненного нами квантово-химического расчета данного соединения. Частоты нормальных колебаний рассчитаны в гармоническом приближении этим же методом. Во всех случаях достижение минимума на поверхности потенциальной энергии молекул контролировали с помощью собственных значений Гесса, которые были положительными.

Функции Фукуи [3-5] рассчитывали по формулам (1-2):

$$f^{(+)} = p(N_0 + 1) - p(N_0), \quad (1)$$

$$f^{(-)} = p(N_0) - p(N_0 - 1). \quad (2)$$

Все расчеты выполнены с использованием программы GAMESS [4].

Объекты исследования. Антиокислительные присадки: 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (**a**), 2,2'-метил-бис-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол) (**b**), 4-(N,N-диметиламинометил)-2,6-ди-*трет*-бутил-фенол (**c**), N-(2-этилгексил)-N'-фенил-1,4-фенилендиамина (**d**) (рис. 1).

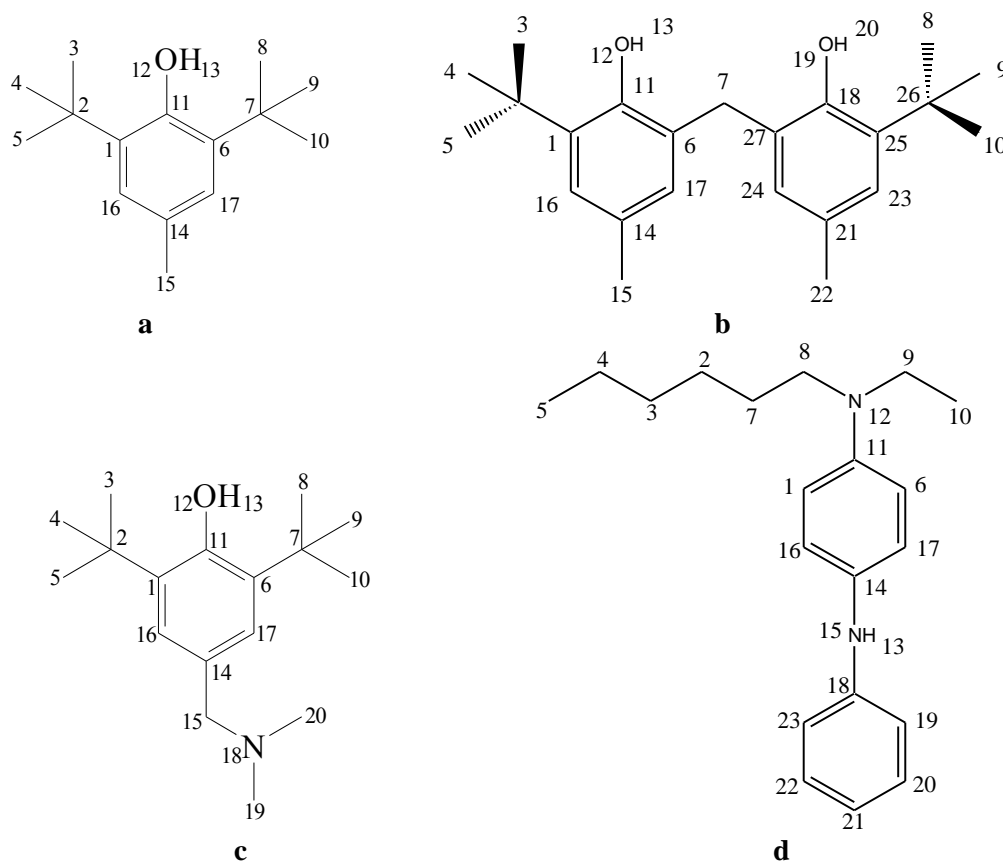


Рис. 1. Антиокислительные присадки для реактивных топлив: **a** – ионол; **b** – НГ-22-46; **c** – ОМИ; **d** – C-789
Fig. 1. The antioxidant additives for jet engine fuels: **a** – ionol; **b** – NG-22-46; **c** – OMI; **d** – C-789

При исследовании геометрического строения молекул в газовой фазе было выявлено, что структура ди-*трет*-бутил-4-метилфенольного фрагмента в соединениях **a-b** практически равнозначна, и влияние фенольных колец на структурные характеристики соединения **b** минимально (фенольные кольца расположены по отношению друг к другу под углом 81°), но структурные параметры указанного фрагмента в соединении **c** отличаются, что объясняется присутствием $-\text{NH}_2$ группы. В соединениях **a-c** две CH_3 группы *трет*-бутильного фрагмента расположены по обе стороны OH -фенильного кольца под углом $60\text{--}62^\circ$. Для соединения **d** обнаружилось, что длины связи $\text{N}_{15}\text{--C}_{14}$, $\text{N}_{12}\text{--C}_9$, $\text{N}_{12}\text{--C}_8$ сильно увеличены, что, видимо, обусловлено влиянием алкильной цепи.

В результате изучения электронного строения было выявлено, что в соединении **b** атомы O перетягивают на себя электронную плотность атомов C как фенильного кольца, так и *трет*-бутилового фрагмента. Однако наибольшее изменение распределения электронной плотности вызывает присутствие аминотетильной группы, что связано с электроотрицательностью атома N . Расчет дипольных моментов для данных соединений свидетельствует о их реакционной способности, так для соединения **a** дипольный момент равен

1.657 Д, для **b** – 1.995 Д, для **c** – 2.029 Д, для **d** – 3.129 Д.

Кроме вышеописанных исследований в газовой фазе были проведены исследования молекул в растворителе. Расчет геометрических характеристик оптимизированных молекул показал те же тенденции, что и расчет молекул в газовой фазе.

В соответствии с теорией валентных связей углы между связями должны составлять примерно $111\text{--}113^\circ$. Раскрытие $\angle\text{CCC}$ является следствием несвязанного отталкивающего взаимодействия между водородными атомами. В данных соединениях значения валентных углов значительно выше, поэтому большие деформации $\angle\text{CCC}$ приводят к возникновению сильного напряжения и повышенной реакционной способности [6]. Во всех указанных соединениях две CH_3 группы третбутильного фрагмента расположены по обе стороны OH -фенильного кольца под углом $116.23\text{--}125.14^\circ$. Обнаружилось, что длины связи в **d** сильно увеличены, что, видимо, обусловлено влиянием алкильной цепи. Локализация же электронной плотности на атомах C_{11} , C_{14} , N_{12} , N_{15} их связи C--N укорачивает.

Табл. 1 содержит рассчитанные значения зарядов атомов по Малликену и коэффициентов Фукуи в рамках вышеуказанного метода. Исполь-

зование заряда, как возможного дескриптора селективности атаки электрофильных и нуклеофильных частиц, позволяет сделать следующие выводы.

Таблица 1

Значения зарядов (q) атомов по Малликену в молекулах антиокислительных присадок и значения коэффициентов Фукуи (f) в молекуле ионола

Table 1. Values of atom charges (q) on Mulliken in the molecules of the antioxidant additives and values of the Fukui coefficients (f) in the ionol molecule

Атомы	Значения зарядов (q) атомов в молекулах для соединений				Коэффициент Фукуи для ионола	
	a	b	c	d	f ⁽⁺⁾	f ⁽⁻⁾
C ₁	0.1549	0.1518	0.1533	-0.1478	0.201	0.067
C ₁₁	0.1805	0.2189	0.1832	0.3582	0.220	0.098
C ₆	0.1474	0.0735	0.1440	-0.1426	0.200	0.063
C ₁₇	-0.1930	-0.1807	-0.1823	-0.1501	0.202	0.194
C ₁₄	-0.1388	0.1410	0.1107	0.3158	0.003	0.091
C ₁₆	-0.1885	-0.1927	-0.1983	-0.1273	0.205	0.186
C ₂	-0.0496	-0.0386	-0.1983	—	0.225	0.235
C ₃	-0.3156	-0.4107	-0.3166	—	0.222	0.102
O ₁₂ (N ₁₂)	-0.5792	-0.5737	-0.5776	-0.5176	0.220	0.100
C ₁₅ (N ₁₅)	-0.4177	-0.4180	-0.1079	-0.7158	0.225	0.106
N ₁₈ (C ₁₈)	—	—	-0.4011	-0.1356	—	—

Положение реакционных центров в жестких реагентах приближенно определяется зарядами на атомах. Электрофильной атаке в первую очередь подвергаются атомы азота. В соединении **b** атомы кислорода перетягивают на себя электронную плотность атомов углерода как фенильного кольца, так и третбутилового фрагмента. Однако, наибольшее изменение распределения электронной плотности вызывает присутствие аминотетильной группы, что связано с электроотрицательностью атома азота. Максимальный отрицательный заряд сосредоточен на атоме N₁₅=-0.9912. Таким образом, атом азота – наиболее вероятный центр электрофильной атаки. Все рассмотренные методы показывают, что реакционная способность атомов азота уменьшается в ряду N₁₅>N₁₂>N₁₈.

Как следует из данных табл. 1, на атомах углерода сосредоточен положительный заряд, что указывает на высокую степень электронодефицитности гетероцикла, что, в свою очередь, не позволяет реализовать механизм электрофильной атаки по атомам углерода, и только введение заместителей электронодонорного характера дает возможным данное превращение. С другой стороны, электронодефицитность атома углерода делает их центром нуклеофильной атаки. Анализируя распределение зарядов и значений коэффициентов Фукуи f⁽⁻⁾, можно предположить следующую по-

следовательность селективности атаки нуклеофильными реагентами атомов углерода: C₂>C₁₇>C₁₆.

Проанализируем свойства антиокислительных присадок по методу индексов реакционной способности. Как правило, при окислении электрон переходит с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), а при восстановлении захватывается низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО). ВЗМО и НСМО – редокс-орбитали, определяющие «химическое лицо» молекулы. Энергия НСМО всех четырех антиокислительных присадок отрицательна (табл. 2). Следовательно, исследуемые соединения – электрофилы. Уровень ВЗМО расположен низко, поэтому молекулы трудно окисляются. Этим и определяется поведение исследуемых соединений при столкновении с другими молекулами в топливе.

Таблица 2

Индексы реакционной способности антиокислительных присадок методом B3LYP/6-311+G(d, p)

Table 2. Indexes of the reactivity of antioxidant additives by B3LYP/6-311+G(d, p) method

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

ВЗМО исследуемых присадок дважды вырождены, следовательно, это жесткие реагенты. Реагент считается жестким, если энергетическая щель между ВЗМО и НВМО превышает 1 эВ.

Как правило, чем больше дипольный момент, тем выше реакционная способность молекул. Антиокислительные присадки обладают незначительной полярностью, поэтому при их введении диэлектрические свойства топлива не ухудшаются.

Если f⁽⁻⁾≤1, то, как правило, ингибиторы обрывают одну цепь окисления. Поскольку в молекуле 4-(N,N-диметиламинометил)-2,6-ди-третбутилфенол содержатся две функциональные группы – амино- и гидроксильная, значение f несколько больше единицы (f⁽⁻⁾≥1). В случае соединений, в которых атом азота связан с ароматическим ядром через метиленовый мостик, f=2. Следовательно, ингибирующая активность аминосодержащих производных алкилфенолов зависит от характера связи атомов азота с ароматическим кольцом, а также от количества атомов азота в соединении [7].

Так, при рассмотрении значений изменения энтальпии и энергии Гиббса реакций взаимодействия антиокислительных присадок с алкенами и циклоалканами в рамках метода B3LYP/6-