

*Реакционная способность
фенольных антиоксидантов
при взаимодействии
с пероксирадикалами*

Выполнил:
студент группы Х-24МО
Ухабова Ю.А.

Научный руководитель:
д.х.н., профессор Плисс Е. М.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

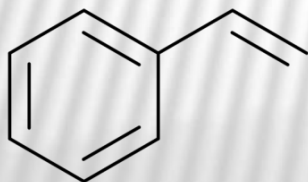
Вставить из доклада

Методы исследования

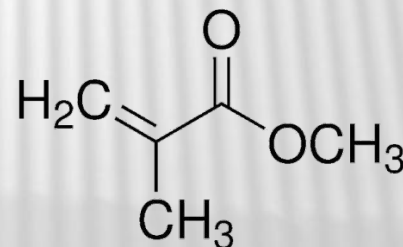
Микроволнометрия; ИК-спектроскопия;
спектроскопия ЯМР- ^1H ; ~~квантово-химические расчеты.~~

Объекты исследования

Субстраты окисления



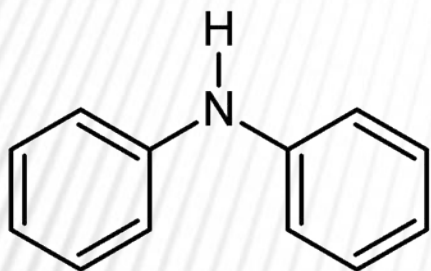
Стирол (Ст)



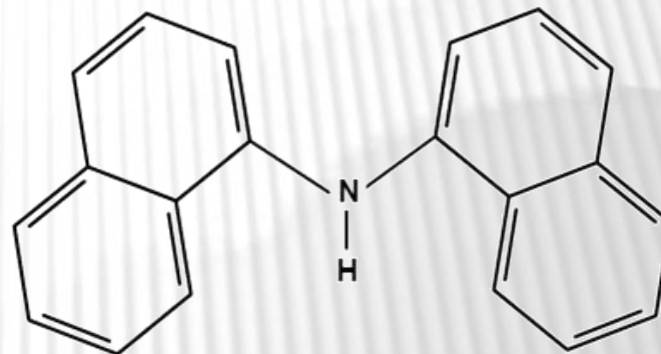
Метилметакрилат (ММА)

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

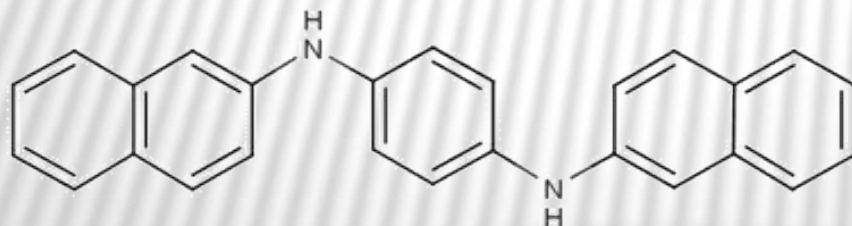
Ингибиторы – ароматические амины



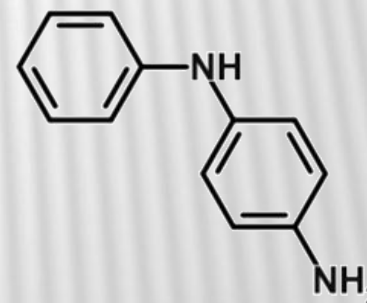
дифениламин (AmH1)



1,1'-динафтиламин (AmH2)



N,N'-ди- β -нафтил-*n*-фенилендиамин
(AmH3)



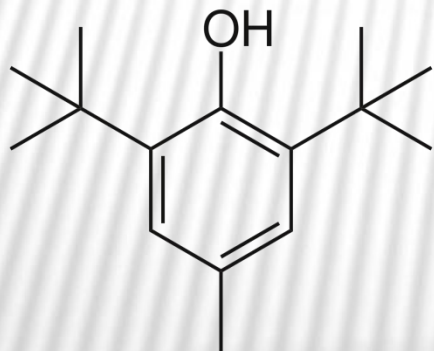
N-фенил-*n*-
фенилендиамин (AmH4)

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ингибиторы – фенолы

структурные формулы не нашла

6-гидрокси-2,2',3,5,7-пентаметил-
бензохроман (С-1)



2,6-дитретбутил-4-метил-фенол
(Ионол)

6-гидрокси-2-карбокси-2,3,5,7-
тетраметил-бензохроман (Trolox)

Растворители

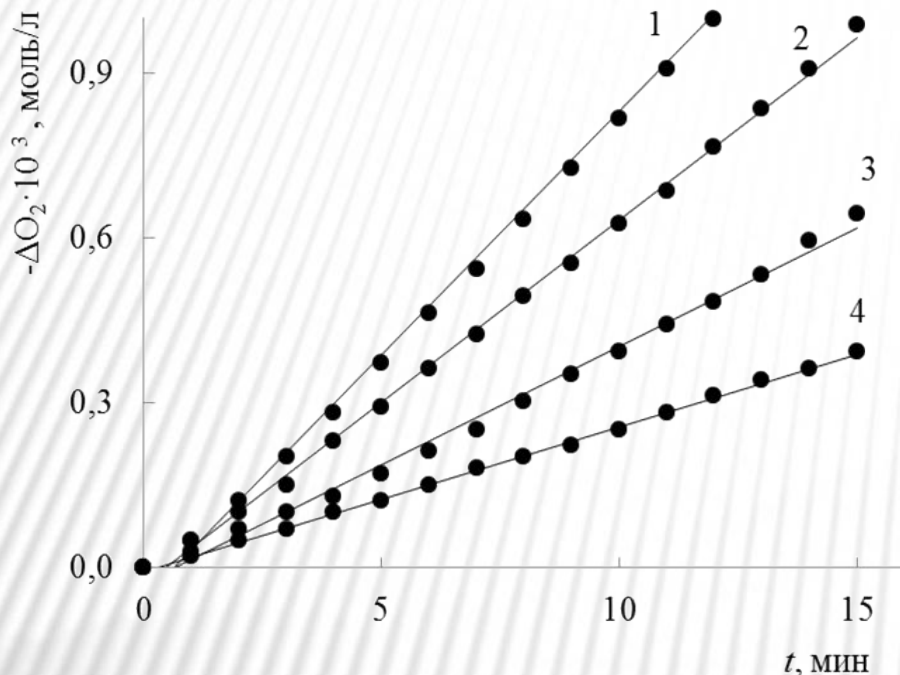
Хлорбензол (ХБ)
Нитробензол (НБ)
Бензонитрил (БН)
Диметилсульфоксид (ДМСО)
Ацетонитрил (АцН)

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Присоединение по двойной связи	Отрыв атома водорода	
(i) $I (+ O_2; + M) \rightarrow M^{\cdot}$	(i) $I (+ O_2; + RH) \rightarrow R^{\cdot}$	W_i
(1) $M^{\cdot} + O_2 \rightarrow MO_2^{\cdot}$	(1) $R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot}$	k_1
(2) $MO_2^{\cdot} + M \rightarrow MOOM^{\cdot} (\equiv M^{\cdot})$	(2) $RO_2^{\cdot} + RH \rightarrow ROOH + R^{\cdot}$	k_2
(3) $MOOM^{\cdot} \rightarrow$ продукты	(3) $ROOH \rightarrow RO^{\cdot} + OH^{\cdot}$	k_3
(4) $M^{\cdot} + M^{\cdot} \rightarrow$ продукты	(4) $R^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow$ продукты	k_4
(5) $M^{\cdot} + MO_2^{\cdot} \rightarrow$ продукты	(5) $R^{\cdot} + RO_2^{\cdot} \rightarrow$ продукты	k_5
(6) $MO_2^{\cdot} + MO_2^{\cdot} \rightarrow$ продукты	(6) $RO_2^{\cdot} + RO_2^{\cdot} \rightarrow$ продукты	k_6
(7) $MO_2^{\cdot} + InH \rightarrow MOOH + In^{\cdot}$	(7) $RO_2^{\cdot} + InH \rightarrow ROOH + In^{\cdot}$	k_7
(8) $MO_2^{\cdot} + In^{\cdot} \rightarrow$ продукты	(8) $RO_2^{\cdot} + In^{\cdot} \rightarrow$ продукты	k_8

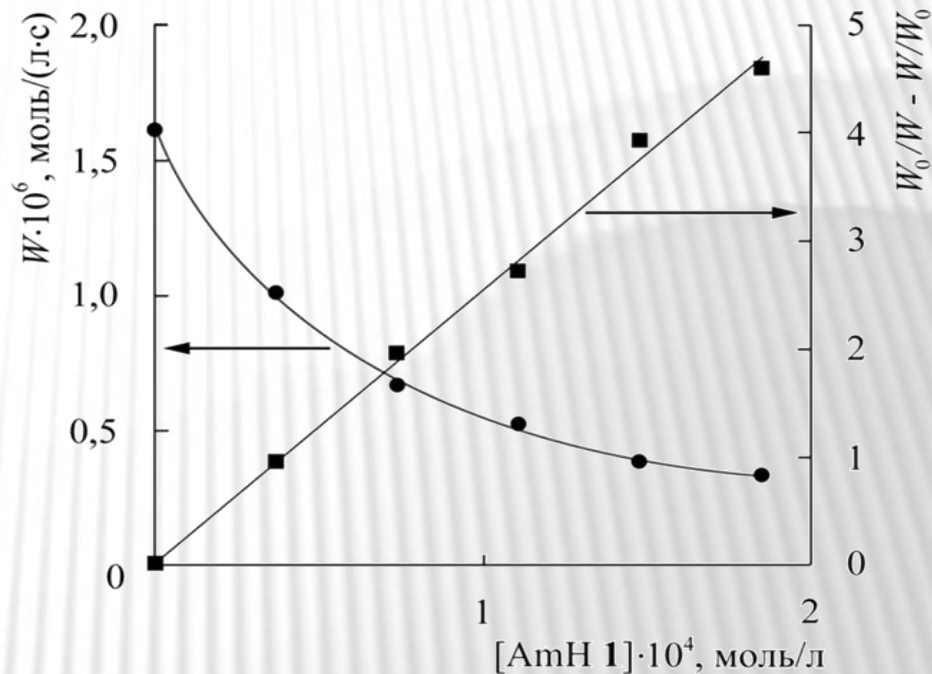
Е.М. Плисс, Р.Б. Сафиуллин, С.С. Злотский. Ингибированное окисление непредельных соединений. Кинетика, механизм, связь структуры с реакционной способностью – Saarbruken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. 140 с.

Ингибирование ароматическими аминами



Зависимость количества поглощенного кислорода от времени при окислении ММА (323 К): $W_i = 1,11 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с) (АИБН);
 $[AmH1] \cdot 10^4$, моль/л:
 0 (1); 1,11 (2); 1,85 (3); 2,15 (4)

$$\frac{W_0}{W} - \frac{W}{W_0} = \frac{2k_7 [InH]_0}{\sqrt{k_6 W_i}}$$



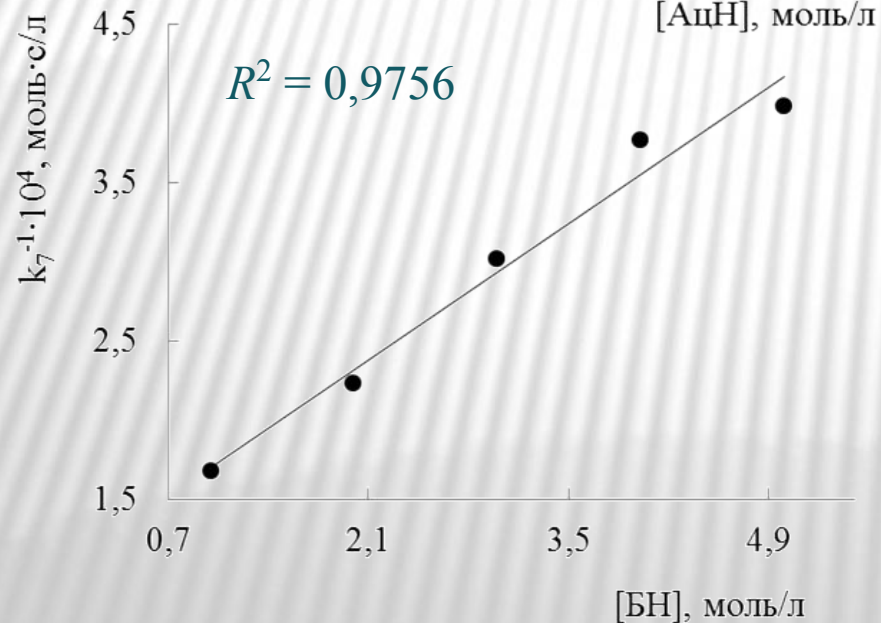
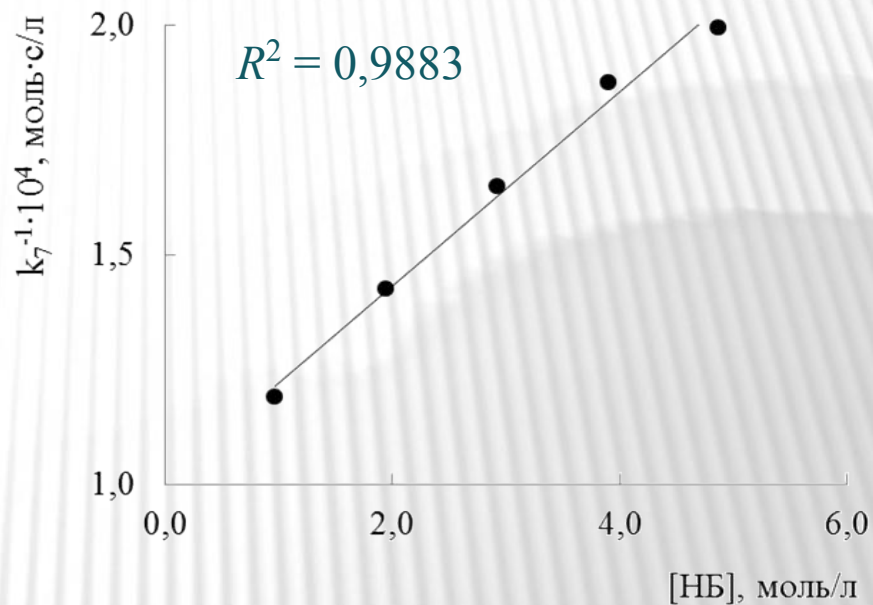
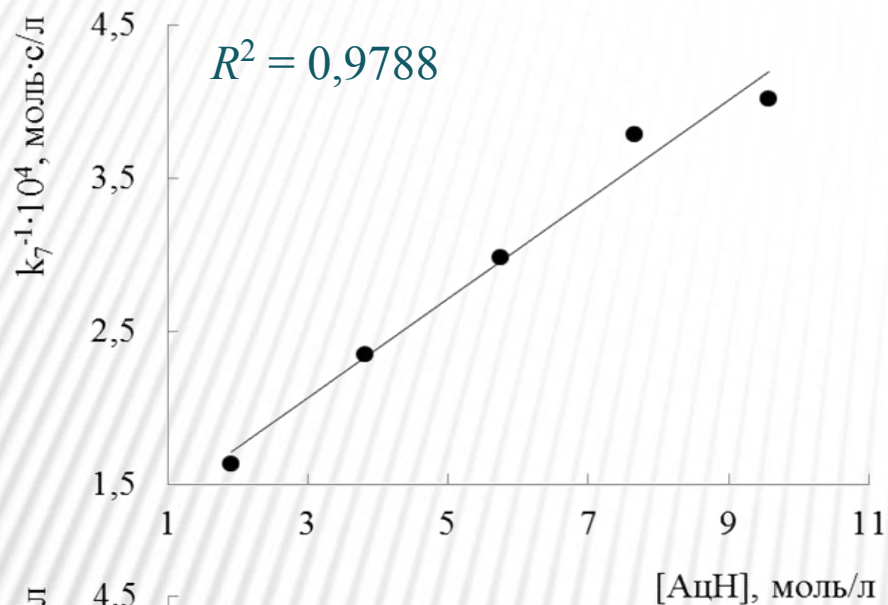
Зависимость скорости ингибированного окисления ММА от концентрации AmH1 в среде НБ (●) и её анаморфоза (■),
 $R^2 = 0,9962$

$$k_6 = 3,8 \cdot 10^6 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$$

Экспериментальные значения констант $k_7 \cdot 10^{-3} \pm 10\%$ [л/(моль·с)] при окислении
 ММА, ингибированном ароматическими аминами,
 в различных растворителях, 323К

Растворитель (S)	[S], моль/л	AmH	
		1	2
АцН	9,57	2,49	3,61
	7,66	2,64	3,87
	5,74	3,35	4,93
	3,83	4,26	5,87
	1,91	6,14	7,74
НБ	4,87	5,02	6,67
	3,90	5,33	7,38
	2,92	6,07	7,60
	1,95	7,02	8,57
	0,97	8,41	9,52
БН	5,00	2,51	3,48
	4,00	2,65	3,78
	3,00	3,31	5,01
	2,00	4,48	5,90
	1,00	5,95	7,91

Зависимости k_7^{-1} от концентрации растворителя при ингибированном АмН1 окислении ММА, 323К



$$k = \frac{k^0}{1 + K[\text{S}]}$$

$$k^{-1} = (k^0)^{-1} + K[\text{S}](k^0)^{-1}$$

Значения $k_7^0 \pm 10\%$ и $K \pm 10\%$, полученные из кинетических данных для ароматических аминов при окислении ММА в различных растворителях, 323К

AmH	Растворитель	$k_7^0 \cdot 10^{-4}$, л/(моль·с)	K, л/моль
1	АцН	0,92	0,30
	НБ	0,99	0,21
	БН	0,92	0,56
2	АцН	1,08	0,22
	НБ	1,05	0,12
	БН	1,19	0,49

АНАЛИЗ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПО ДАННЫМ ИКС

Частоты поглощения (см^{-1}) аминогруппы ароматических аминов в средах различной полярности (3429–3447 см^{-1} , тетрахлорметан)

Среда	AmH			
	1	2	3	4
ТХМ	3434	3429	3430	3447
ТХМ + ММА	3433	3425	3427	3453
ТХМ + ММА + АцН	3376	3383	3378	3396
ТХМ + ММА + НБ	3403	3387	3387	3445
ТХМ + ММА + БН	3382	3419	3382	3400

$$k^{-1} = (k^0)^{-1} + K[S](k^0)^{-1}$$

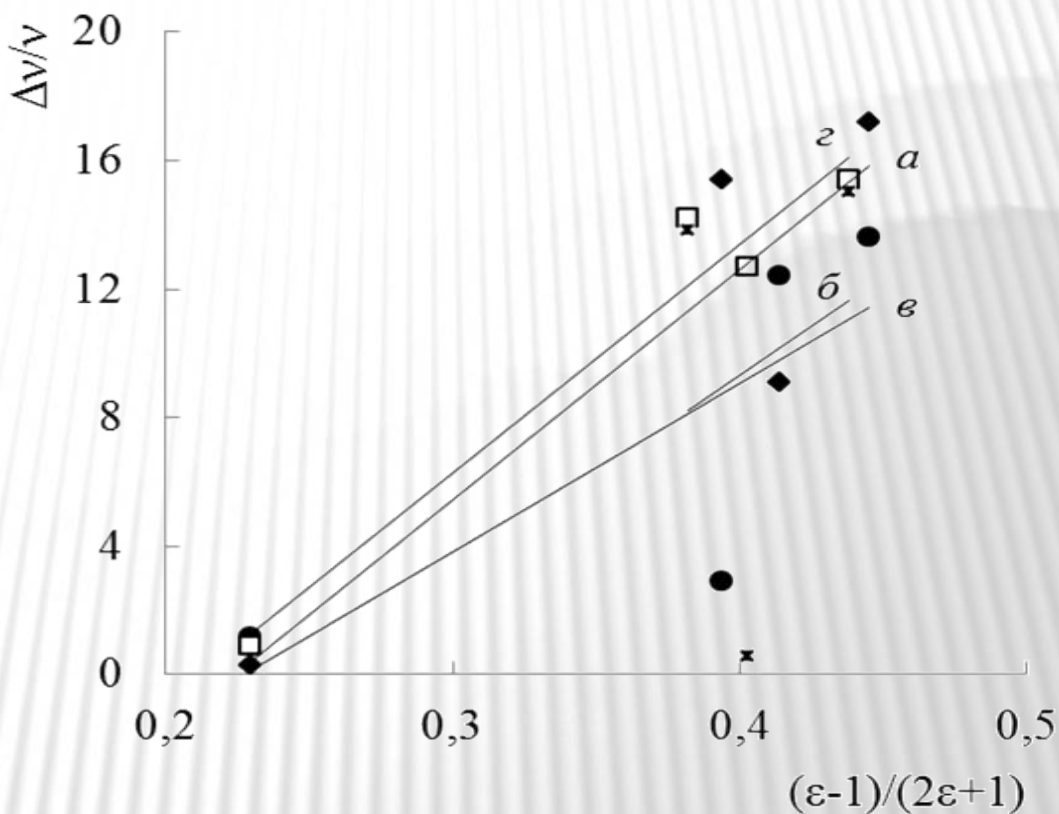
$$K = \frac{[\text{AmH}]_0 - [\text{AmH}]}{[S][\text{AmH}]}$$

Значения $k_7^0 \pm 10\%$ и $K \pm 15\%$, полученные в кинетическом и ИКС экспериментах для ароматических аминов при окислении ММА в различных растворителях

AmH	Растворитель	K, л/моль		$k_7^0 \cdot 10^{-4}$, л/(моль·с)	
		Кинетический эксперимент, 323К	ИКС, 298К	Кинетический эксперимент, 323К	ИКС, 298К
1	АцН	0,30	0,35	0,92	1,04
	НБ	0,21	0,13	0,99	0,85
	БН	0,56	0,41	0,92	0,78
2	АцН	0,22	0,29	1,08	1,28
	НБ	0,12	0,10	1,05	1,01
	БН	0,49	0,38	1,19	1,04
3	АцН	–	0,45	–	–
	НБ	–	0,18	–	–
	БН	–	0,62	–	–
4	АцН	–	0,28	–	–
	НБ	–	0,20	–	–
	БН	–	0,39	–	–

Уравнение Кирквуда- Байера-Мага

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$$



Зависимость $\Delta\nu/\nu$ аминогруппы от параметра $(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)$

в смесях растворителей с AmH:

a – AmH1 ($R^2 = 0,8143$), *б* – AmH2 ($R^2 = 0,0458$),

в – AmH3 ($R^2 = 0,6217$), *з* – AmH4 ($R^2 = 0,9565$).

АНАЛИЗ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

Параметры протона группы N–H дифениламина (ЯМР-¹H) в среде ряда дейтерированных и протонированных растворителей

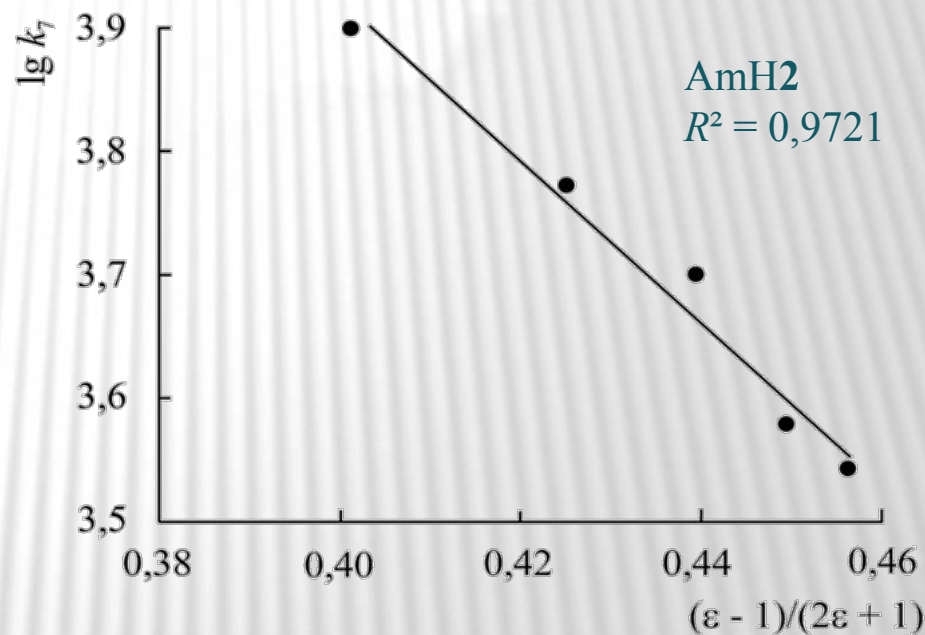
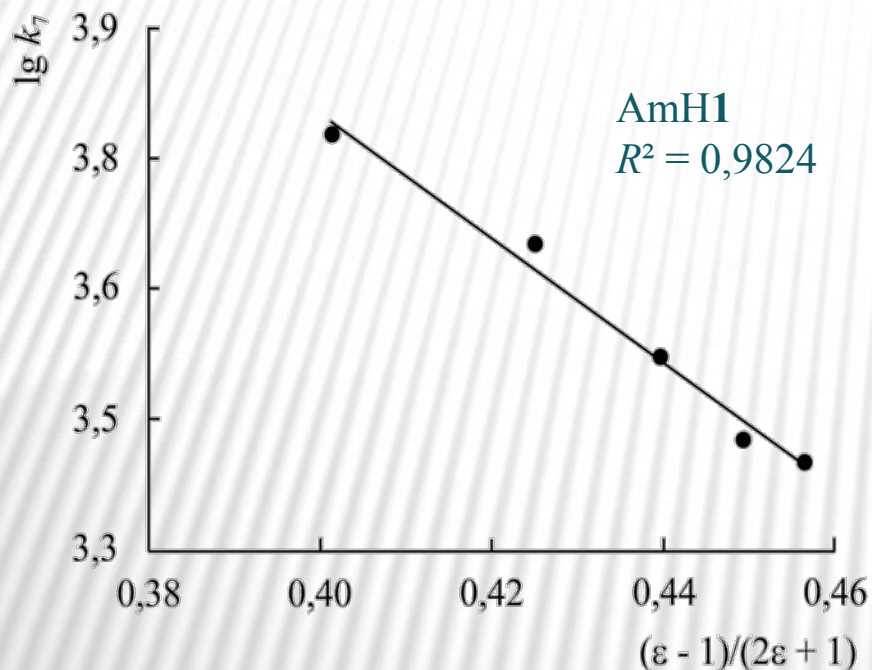
Среда	Химический сдвиг, м. д.	Отн. интегральная интенсивность
C ₆ D ₆	4,9959	0,9960
C ₆ D ₆ + MMA	5,0206	0,9164
НБ	6,3855	1,0000
НБ + MMA	6,3886	1,0849
CD ₃ -C≡N	6,5527	0,9419
CD ₃ -C≡N + MMA	6,5541	0,8321
БН	6,6247	1,0000
БН + MMA	6,6273	1,1084
(CD ₃) ₂ S=O	7,9845	0,9986
(CD ₃) ₂ S=O + MMA	7,9838	1,0267

НБ < АдН < БН < ДМСО

АНАЛИЗ НЕСПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ

Уравнение Кирквуда-Онзагера

$$\lg k = \lg k^0 - \frac{1}{2,3k_B T} \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \left(\frac{\mu_1^2}{r_1^3} + \frac{\mu_2^2}{r_2^3} - \frac{\mu_{\neq}^2}{r_{\neq}^3} \right)$$



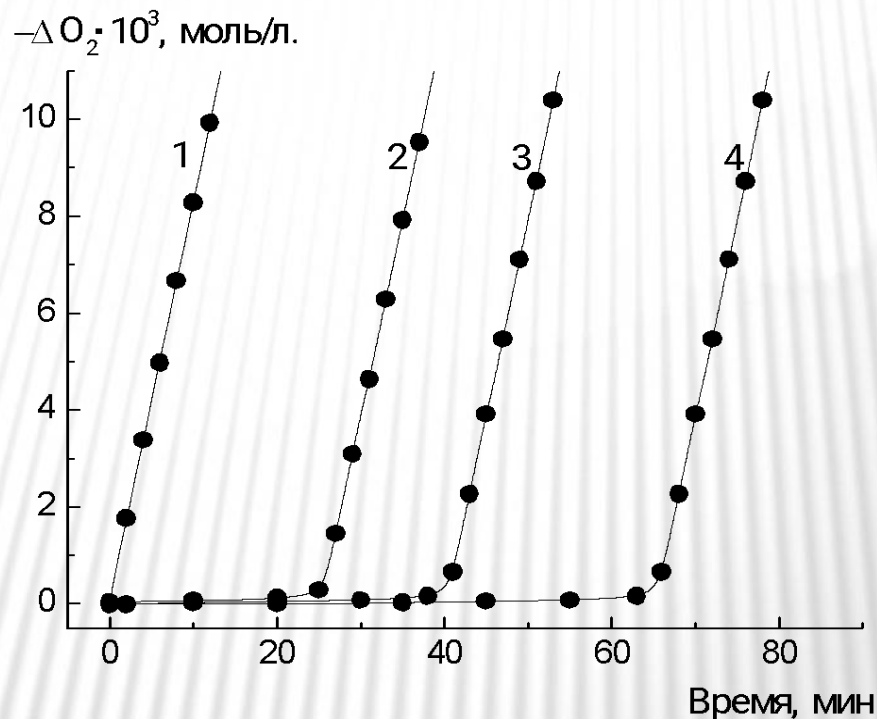
Зависимости $\lg k_7$ от $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ при ингибированном AmH окислении MMA в бензонитриле, 323К

ИЗВЕСТНЫЙ МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

(7)	$\text{PhOH} + \text{RO}_2\cdot \rightarrow \text{PhO}\cdot + \text{ROOH}$
(-7)	$\text{PhO}\cdot + \text{ROOH} \rightarrow \text{PhOH} + \text{RO}_2\cdot$
(8)	$\text{PhO}\cdot + \text{RO}_2\cdot \rightarrow \text{QP}$
(9)	$\text{PhO}\cdot + \text{PhO}\cdot \rightarrow \text{PhOH} + \text{продукты, либо}$
(9a)	$\text{PhO}\cdot + \text{PhO}\cdot \rightarrow \text{продукты}$
(10)	$2\text{PhO}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{QP}_2$
(11)	$\text{PhO}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{PhOH}$
(12)	$\text{QP} \rightarrow 2\delta\text{RO}_2\cdot + \text{продукты}$
(13)	$\text{PhO}\cdot \rightarrow \text{r}\cdot + \text{продукты}$
(14)	$\text{PhOH} + \text{ROOH} \rightarrow \text{RO}\cdot + \text{H}_2\text{O} + \text{PhO}\cdot$
(15)	$\text{PhOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{PhO}\cdot$

Е.М. Плисс, Р.Б. Сафиуллин, С.С. Злотский. Ингибированное окисление непредельных соединений. Кинетика, механизм, связь структуры с реакционной способностью – Saarbruken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. 140 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ АМVN МЕТОДОМ ИНИЦИАТОРОВ



Кинетика поглощения кислорода при окислении ММА
[ММА] = 8 моль/л; [С-1], моль/л: 1 – 0; 2 – $3 \cdot 10^{-4}$; 3 – $5 \cdot 10^{-4}$; 4 – $8 \cdot 10^{-4}$.

$$323 \text{ К: } k_i = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}; \quad 333 \text{ К: } k_i = 9 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$$

СЕРИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЗНАЧЕНИИ

F

$$f = \frac{\tau_{\text{ind}} \cdot W_i}{[\text{InH}]}$$

Определение f для дифениламина в окисляющемся ММА при 323К, на воздухе;

[ММА] = 8 моль/л;

* - в среде кислорода

[ДФА] · 10 ⁴ , моль/л	$W_i \cdot 10^7$, (моль · л)/с	τ_{ind} , мин.	f ДФА
17,0*	14	87,4	4,32
17,0*	13	86,7	3,98
3,8	4	58,9	3,77
17,0	13	95,2	4,37
17,0	13	83,3	3,82

Определение f для п-гидрохинона при окислении ММА при 323К;

[ММА] = 8 моль/л

[QH ₂] · 10 ⁴ , моль/л	$W_i \cdot 10^7$, (моль · л)/с	f QH ₂
3,7	3,0	1,97
3,7	4,2	2,11

Определение f для дифениламина при окислении Ст при 323К; [Ст] = 3 моль/л

[ДФА] · 10 ⁴ , моль/л	$W_i \cdot 10^7$, (моль · л)/с	f ДФА
8,3	5,12	2,12
5,4	4,55	1,95

Определение f для ионола в окисляющемся ММА при 323К; [ММА] = 8 моль/л

[Ионол] · 10 ⁴ , моль/л	$W_i \cdot 10^7$, (моль · л)/с	f Ионол
4,0	4,16	2,17
9,4	9,54	1,94

Определение f для дифениламина в окисляющемся ММА при 333К;

[ММА] = 8 моль/л

[ДФА] · 10 ⁴ , моль/л	$W_i \cdot 10^7$, (моль · л)/с	f ДФА
17,0	36,9	2,97
17,0	9,18	3,04
8,7	9,36	2,69

СЕРИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЗНАЧЕНИИ

F

Сводные значения f для исследованных ингибиторов

Ингибитор	Стирол 323 К	ММА	
		323 К	333 К
Дифениламин	2,04	4,11	3,12
Троlox	2,01	2,05	2,03
Ионол	2,01	2,04	1,98
п-гидрохинон	2,02	2,07	2,05



СОВМЕСТНОЕ ДЕЙСТВИЕ АНТИОКСИДАНТОВ

Совместное ингибирование ДФА и Trolox при окислении 8 моль/л ММА

Соотношение ДФА: Trolox	[ДФА] · 10 ⁴ , моль/л	[Trolox] · 10 ⁴ , моль/л	τ_{ind} , мин	f ДФА	f_{cp}
333 К; $W_i = 9 \cdot 10^{-7}$ (моль · л)/с; среда – воздух					
1:1	5,7	6,2	49,1	2,8	2,23
1:1	5,7	6,2	52,7	3,1	2,39
323 К, $W_i = 1,3 \cdot 10^{-6}$ (моль · л)/с; [O ₂] = 7,5 · 10 ⁻³ моль/л					
0,9	8,5	9,2		5,1	
0,9	8,5	9,2		5,2	
1,8	11,0	6,1		4,2	

Совместное ингибирование ДФА и п-гидрохинона при окислении ММА

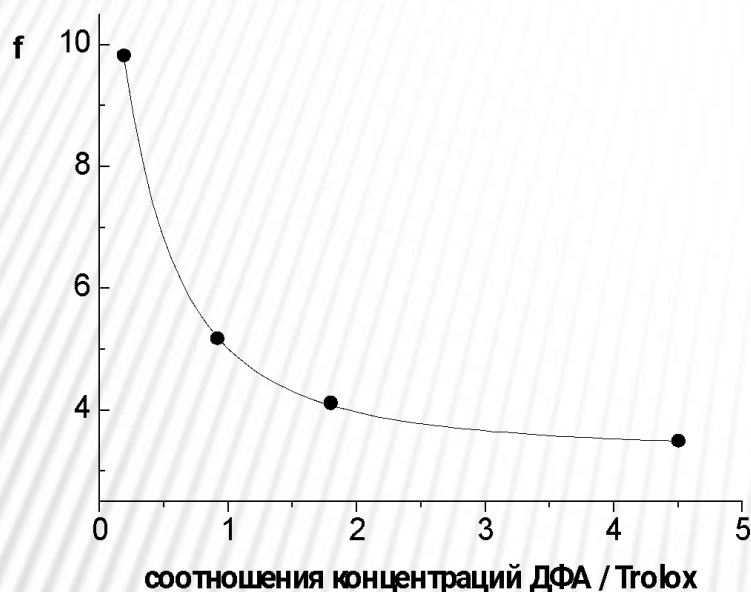
323 К, [ММА] = 8 моль/л; $W_i = 1,2 \cdot 10^{-6}$ (моль · л)/с; * - в среде O₂

[ДФА] · 10 ⁴ , моль/л	[QH ₂] · 10 ⁴ , моль/л	τ_{ind} , мин	f ДФА
8	8	64,5	3,8
10,9	5,44	72,0	3,8
8*	8	65,1	3,9
10,9*	5,44	67,3	3,4

$$\tau_{ind} = \tau_{ind}(\text{ДФА}) + \tau_{ind}(\text{Trolox})$$

$$f_{cp} = \tau_{ind}(\text{общ}) \cdot W_i / ([\text{ДФА}] + [\text{Trolox}])$$

СОВМЕСТНОЕ ДЕЙСТВИЕ АНТИОКСИДАНТОВ



Зависимость f ДФА от соотношения концентраций ДФА / Trolox
[ММА] = 8 моль/л; $W_i = 1,3 \cdot 10^{-6}$ (моль · л)/с;
[O₂] = $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 323 К

Зависимость f ДФА от соотношения концентраций ДФА / Trolox при 323К;
[ММА]=8 моль/л; $W_i = 1,3 \cdot 10^{-6}$ (моль · л)/с; [O₂] = $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Соотношение концентраций ДФА / Trolox	[ДФА] · 10 ⁴ , моль/л	[Trolox] · 10 ⁴ , моль/л	f ДФА	τ_{ind} , МИН	f_{cp}
0,2	3,0	15,0	9,8	73,7	3,19
0,9	8,5	9,2	5,2	80,1	3,50
1,8	11,0	6,1	4,1	73,5	3,35
4,5	14,0	3,1	3,5	70,0	3,19

ЗАКЛЮЧЕНИЯ

- ❖ С использованием метода микроволнометрии исследовано окисление стирола и метилметакрилата в присутствии фенолов и ароматических аминов в среде растворителей различной полярности. Получен набор констант скоростей реакции ингибирования. Экспериментально определены константы равновесия образования комплексов ароматических аминов с полярными растворителями. Полученные значения термодинамических параметров подтверждены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.
- ❖ Обнаружено, что полярность среды оказывает существенное влияние на реакционную способность антиоксидантов. Как для ароматических аминов при окислении метилметакрилата, так и для фенолов при окислении стирола и метилметакрилата наблюдается уменьшение их антиоксидантного действия с ростом концентрации полярного растворителя.
- ❖ Показано, что в основе влияния среды на реакционную способность использованных в работе ингибиторов лежит суперпозиция эффектов неспецифической и специфической сольватации.
- ❖ Обнаружен эффект синергизма при использовании смеси ароматических аминов с фенолами.