

УДК 547.563+543.429.22+544.43

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ГИБЕЛИ ФЕНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ 2,6-ДИИЗОБОРНИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛА И 2,6-ДИТРЕТБУТИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛА

© 2023 г. Р. А. Садыков^{1*}, С. Л. Хурсан¹, А. А. Суханов^{2, 3}, А. В. Кучин⁴

¹Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия

²Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия

³Казанский государственный медицинский университет, Казань, Россия

⁴Институт химии федерального исследовательского центра “Коми научный центр” Уральского отделения Российской академии наук, Сыктывкар, Россия

*E-mail: ras6sad@gmail.com

Поступила в редакцию 20.07.2022;
после доработки 16.11.2022;
принята в печать 21.11.2022

Методом ЭПР изучена кинетика гибели феноксильных радикалов (In^\bullet) – 2,6-дизоборнил-4-метилфенола (ДБФ) и 2,6-дитретбутил-4-метилфенола (ионол) в среде толуола при 295 К. Определены эффективные константы скорости гибели In^\bullet первого порядка: $k_{ef} = 0.30 \text{ с}^{-1}$ и $8.4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ соответственно для ДБФ и ионола. С помощью теории функционала плотности выполнен анализ механизма гибели In^\bullet . Установлено, что димеризация феноксильных радикалов ДБФ протекает с образованием *n*-С,О-димера, тогда как In^\bullet ионола образует преимущественно *n,n*-С,С-димер. Димеры находятся в обратимом равновесии с феноксильными радикалами, а необратимое расхождение In^\bullet осуществляется в реакции их диспропорционирования. На основании DFT-исследования и литературных данных установлено, что величина $k_{ef} = k/2K$ для ДБФ выше за счет значительно большей константы скорости диспропорционирования In^\bullet , хотя и константа равновесия *k* обратимой димеризации феноксильных радикалов ДБФ также выше константы равновесия для In^\bullet ионола.

Ключевые слова: феноксильные радикалы, ЭПР, механизм реакции, теория функционала плотности.

DOI: 10.31857/S0207401X23120099, EDN: QYIVGM

ВВЕДЕНИЕ

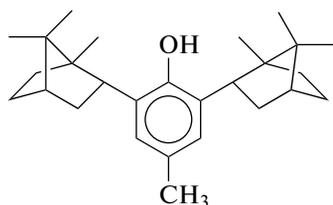
Фенольные антиоксиданты давно известны, широко распространены в природе и играют важную роль в жизни человека, но синтез новых и изучение свойств известных фенолов и сегодня привлекает внимание исследователей [1–3]. Фенолы с изоборнильными и изокамфильными заместителями [4] обладают высокой антиоксидантной активностью (АОА) и широко применяются в технических целях [5, 6]. Например, для 2,6-дизоборнил-4-метилфенола (ДБФ) значение одной из основных характеристик АОА константы скорости k_7 взаимодействия фенолов с пероксильными радикалами [7–9] в 5.6 раза превышает значение для ближайшего структурного аналога широко используемого в практике – 2,6-дитретбутил-4-метилфенола (ионола). Первый (ДБФ) при низкой токсичности обладает высо-

кой биологической активностью и перспективен для разработки новых лекарственных средств [10, 11], о чем свидетельствуют результаты полного цикла доклинических испытаний. В связи с перспективностью практического применения ДБФ изучение его физико-химических свойств в сравнении с его ближайшим структурным аналогом – ионолом представляется актуальной научной задачей.

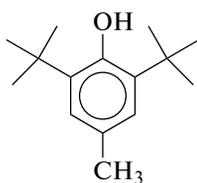
Ранее были зарегистрированы спектры ЭПР, определены магнитнорезонансные параметры феноксильных радикалов (In^\bullet) ДБФ и ряда других терпенофенолов в растворе и установлены структуры соответствующих радикалов [12]. На качественном уровне установлено, что первичный феноксильный радикал ионола значительно стабильнее соответствующего радикала ДБФ [12]:

Таблица 1. Константы сверхтонкого взаимодействия с протонами феноксильных радикалов **Ir** и **IIr**

Феноксильный радикал	$a(\text{H})$, мТл		
	$\text{H}_{\text{пара-}\beta}$	$\text{H}_{\text{мета}}$	$\text{H}_{\text{орто-}\beta}$
Ir	1.094 ± 0.002	0.165 ± 0.002	0.654 ± 0.002
IIr	1.118 ± 0.002 (1.07 [15])	0.166 ± 0.002 (0.13 [15])	—



ДБФ



Ионол

Найдено, что пути окисления ДБФ и ионола различными органическими и неорганическими окислителями сходны, а изоборнильный заместитель, так же как и третбутил, окислению не подвергается и остается в неизменном виде [13].

В настоящей работе определены эффективные константы скорости гибели первичных радикалов ДБФ и ионола. Методом ЭПР проанализирован возможный механизм гибели феноксильных радикалов с использованием теории функционала плотности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,6-Диизоборнил-4-метилфенол фармакопейный чистотой 99% (мезо-диастереомер [14]) синтезирован в лаборатории органического синтеза и химии природных соединений Института химии Федерального исследовательского центра “Коми научный центр” УО РАН. 2,6-Дитретбутил-4-метилфенол очищали перекристаллизацией из этанола с последующей сублимацией в вакууме. Растворитель – толуол марки “о. с. ч” сушили над натрием. Диацетил марки “х. ч” перегоняли перед использованием ($T_{\text{кип}} = 88^\circ\text{C}$, что совпадает с литературными данными). Кинетические исследования проводили на ЭПР-спектрометре серии ELEXSYS E580 компании Bruker (Germany) с длиной волны $\lambda = 3$ см. Феноксильные радикалы исследуемых соединений генерировали фотохимически. Для этого раствор фенола (с концентрацией в интервале 0.1–1.0 моль/л) и диацетила (0.1–1.0 моль/л) в толуоле в кварцевой ампуле, помещенной в резонатор спектрометра, облучали УФ-светом с $\lambda = 355$ нм твердотельного импульсного лазера Brilliant В компании Quantel (France) с энергией 10 мДж и частотой повторения импульсов 10 Гц. Растворы предварительно вакуумировали до 1.333 Па методом цикли-

ческого замораживания в жидком азоте – вакуумирования – размораживания. В процессе стационарного фотолиза в спектре ЭПР наблюдали сигнал первичных феноксильных радикалов ДБФ (**Ir**) или ионола (**IIr**). Сигналов других парамагнитных частиц не наблюдали. Для кинетических измерений скорости гибели радикала спектрометр устанавливали на максимуме выбранной линии мультиплетного сигнала феноксильного радикала, фотолиз прекращали и регистрировали уменьшение амплитуды линии с разрешением по времени ≈ 0.1 с. Константы сверхтонкого взаимодействия, наблюдаемые у феноксильных радикалов **Ir** и **IIr**, приведены в табл. 1.

Квантовохимические расчеты проводили на вычислительном кластере ЦКП “Химия” УФИХ УФИЦ РАН. Все вычисления геометрических параметров феноксильных радикалов In^\cdot , их димеров и переходных состояний (ПС) диспропорционирования In^\cdot , а также расчеты частот проводили с использованием программного обеспечения Gaussian 09 версии С.01 [16]. Для предварительной оптимизации и расчета частот применяли функционал плотности B3LYP [17, 18] в сочетании с базисным набором 6-31G(d) [19, 20]. Для радикалов и ПС диспропорционирования In^\cdot расчеты проводили неограниченным методом Кона–Шэма. Контроль возможного “спинового загрязнения” осуществляли по собственным значениям оператора квадрата спина, которые соответствовали теоретическим величинам. Полную энергию исследуемых соединений уточняли далее в приближении M062X/cc-pVTZ [21, 22]. Для описания сольватационных эффектов использовали модель поляризованного континуума IEFPCM [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика гибели феноксильных радикалов ионола и ДБФ

Фотовозбуждение диацетила в присутствии пространственно-затрудненного фенола ДБФ или ионола приводит к появлению и накоплению ЭПР-сигнала соответствующего феноксильного радикала согласно известной схеме реакций [24]:

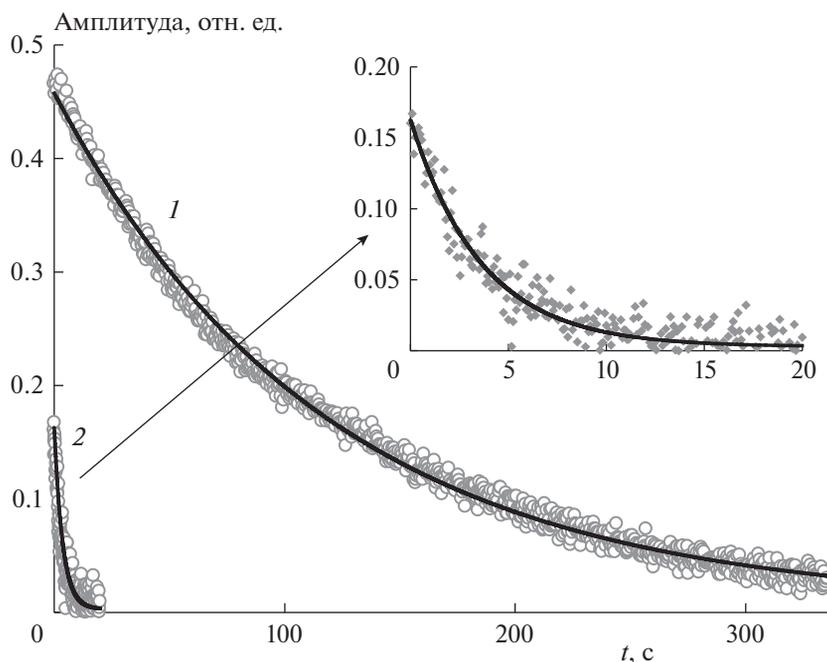
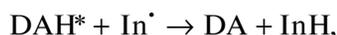
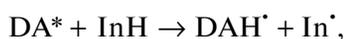
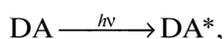


Рис. 1. Типичные кинетические кривые расхождения феноксильных радикалов ионола (1) и ДБФ (2). Растворитель – толуол $T = 295$ К.



$DAN^* + DAN^* \rightarrow$ Нерадикальные продукты,

$In^* + In^* \rightarrow$ Нерадикальные продукты,

где DA, DA* и DAN* – диацетил, его электронно-возбужденное состояние и кетильный радикал диацетила; InH и In* – фенол (ДБФ или ионол) и его феноксильный радикал соответственно.

Прекращение фотолиза вызывает уменьшение амплитуды сигнала ЭПР по экспоненциальному закону (рис. 1). Наблюдаемое время полупревращения ($\tau_{1/2}$) феноксильного радикала **Iг** составляет около трех секунд, тогда как **IIг** живет значительно дольше – порядка 1.5 мин. Несмотря на заметные различия в величинах $\tau_{1/2}$, кинетические кривые расхождения как **Iг**, так и **IIг** хорошо описываются экспоненциальным уравнением:

$$A = A_\infty + A_0 \exp(-k_{ef}t), \quad (1)$$

где A – амплитуда сигнала ЭПР на выбранной частоте слежения в конце реакции (A_∞) и в ее начале ($A_0 + A_\infty$).

Методом нелинейного регрессионного анализа с помощью уравнения (1) вычислены величины k_{ef} для температуры опытов $T = 295$ К. Результаты кинетических измерений сведены в табл. 2. Величина k_{ef} не зависит от частоты детектируемо-

го сигнала ЭПР и, в изученной области, от начальной концентрации In^* , определенной с помощью стандартного внешнего образца, содержащего $1 \cdot 10^{13}$ спинов на 1 см длины.

Найденная величина k_{ef} для **IIг** разумно согласуется с экспериментальными данными [24] (см. примечание к табл. 2). Эффективная константа скорости гибели $In^* \text{ Iг}$ примерно в 36 раз выше, среднее значение $k_{ef} = (0.30 \pm 0.02) \text{ c}^{-1}$ при 295 К. Тем не менее, несмотря на значительно различающуюся реакционную способность **Iг** и **IIг**, формальная кинетика их гибели строго следует кинетике

Таблица 2. Значения эффективных констант скорости гибели феноксильных радикалов **Iг** и **IIг**

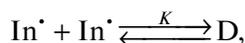
Феноксильный радикал	$C_0 \cdot 10^5, \text{ M}$	$k_{ef}, \text{ c}^{-1}$
Iг	3.8	0.28 ± 0.01
	2.5	0.29 ± 0.02
	2.5	0.33 ± 0.02
IIг	5.4	$(8.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$
	9.5	$(8.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$
	—	$8.8 \cdot 10^{-3*}$

Примечание. Растворитель – толуол, $T = 295$ К, C_0 – концентрация радикалов.

* Рассчитано из температурной зависимости k_{ef} для In^* ионола в бензоле [24].

тическому закону первого порядка (рис. 1). Эта ситуация хорошо изучена для феноксильных радикалов пространственно-затрудненных фенолов [15, 26]. Механистическое объяснение наблюдаемой кинетической закономерности может быть дано на основе двух различных механизмов, кинетически неотличимых друг от друга:

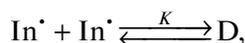
Механизм 1:



$\text{In}^\bullet + \text{In}^\bullet \xrightarrow{k} \text{Нерадикальные продукты диспропорционирования.}$

При выполнении соотношения $2K[\text{In}^\bullet] \gg 1$ эффективная константа скорости гибели In^\bullet равна $k_{ef} = k/2K$.

Механизм 2:



$\text{D} \xrightarrow{k} \text{Нерадикальные продукты разложения димеров.}$

В тех же экспериментальных условиях для данного механизма $k_{ef} = k/2$ [15]. В литературе приводятся значения констант равновесия K для ионола в интервале от $1.4 \cdot 10^5$ до $2.2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ (293–298 К) [15], что уверенно обеспечивает выполнение неравенства $2K[\text{In}^\bullet] \gg 1$ (см. табл. 2) для ионола. Константа равновесия для ДБФ неизвестна, наши DFT-оценки свидетельствуют, что она еще выше, чем для ионола (см. далее по тексту). Таким образом, можно с уверенностью допустить, что неравенство выполняется и в этом случае.

Феноксильные радикалы **I_r** и **II_r** гибнут по одному кинетическому закону, но с разными константами скорости. Возникает ряд вопросов. В чем причина этих закономерностей? Различаются ли механизмы гибели In^\bullet ДБФ и ионола? Если нет, то какие факторы ответственны за большую

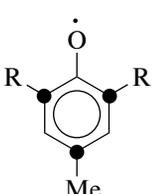
реакционную способность **I_r**? Для поиска ответов на эти вопросы мы провели теоретическое исследование механизма гибели феноксильных радикалов ДБФ и ионола с использованием современных вычислительных методов квантовой химии.

DFT-Исследование стабильности феноксильных радикалов ионола и ДБФ

Для установления наиболее вероятного механизма гибели **I_r** и **II_r** и объяснения наблюдаемых различий в их реакционной способности были проведены DFT-расчеты радикальных структур и распределения в них электронной и спиновой плотности. На основании этих результатов были смоделированы все возможные направления обратимой димеризации феноксильных радикалов. Наиболее информативным для нашего анализа является распределение спиновой плотности в радикалах **I_r** и **II_r** (табл. 3).

Видно, что результаты расчета разумно согласуются с оценками спиновой плотности по величинам констант сверхтонкого взаимодействия, a^H , измеренных в работах [12, 15]. Спиновая плотность локализована на радикальном центре и 2,4,6-атомах углерода ароматического кольца. При этом суммарная спиновая плотность больше единицы, т.е. в феноксилах имеет место дополнительная спиновая поляризация примерно на 0.5 ед. е. Полученные результаты вполне ожидаемы и согласно им можно предположить, что димерные формы образуются по четырем реакционным центрам с наибольшей спиновой плотностью. С учетом эквивалентности *o*-положений в феноксильных радикалах и того, что димеризация по двум электроотрицательным атомам кислорода маловероятна, теоретически возможно образование пяти различных димеров: трех С,С-димеров *n,n*-, *n,o*- и *o,o*-строения и двух С,О-димеров *n*- и *o*-строения. Для обоих феноксилов были расчи-

Таблица 3. Распределение спиновой плотности в феноксильных радикалах ионола и ДБФ

Атом	Спиновая плотность на атомах, ед. е	
	I_r	II_r
 O [•]	0.336	0.342
2-C	0.300 (0.289 [12])	0.316
4-C	0.418 (0.486 [12])	0.422 (0.476 [15])
6-C	0.332 (0.289 [12])	0.320
Суммарно	1.534	1.510

Примечание. Расчет методом M062X/cc-pVTZ//B3LYP/6-311G(d,p) + IEFPCM(SMD). В скобках приведены значения спиновой плотности, оцененные из величин констант СТВ β-водородных атомов [9, 12] с использованием значения коэффициента пропорциональности, равного 22.5 Гс [25]; R – изоборнил (**I_r**) или третбутил (**II_r**).

таны все возможные структуры. Результаты расчетов представлены в табл. 4.

Согласно полученным результатам феноксильный радикал **Pr** с наибольшей вероятностью образует *n,n*-С,С-димер (рис. 2). Значение энтальпии димеризации $\Delta H^\circ = -60.6$ кДж/моль (-14.5 ккал/моль) разумно согласуется с экспериментальной величиной энтальпии обратимой димеризации **Pr** (-17.4 ккал/моль), определенной в работе [24] при использовании в качестве растворителя бензола. Близкие термодинамические характеристики образования *n,n*-С,С-димера наблюдаются и для **Ir** (табл. 4), однако заметно более стабильный димер **Ir** образуется при присоединении атома кислорода феноксила к *n*-угле-

родному атому другого радикала – *n*-С,О-димера (рис. 2). Разница в величинах ΔG° наиболее стабильных димеров **Ir** и **Pr** составляет 16.2 кДж/моль, что в пересчете на величины констант равновесия соответствует более стабильному димеру феноксильных радикалов ДБФ с отношением констант обратимой димеризации ~ 700 . На наш взгляд, эта оценка завышена. Во-первых, структура **Ir**, имеющая хиральные изоборнильные фрагменты, рассчитана только в виде R,S-энантиомера. Во-вторых, при моделировании *n*-С,О-димера учитывали только одну, благоприятную для взаимодействия взаимную ориентацию феноксильных радикалов, тогда как статистически только четвертая часть случайных ориентаций **Ir** обеспечи-

Таблица 4. Полные энергии (*E*), термические поправки к энтальпии и свободной энергии Гиббса (TC, Хартри) индивидуальных соединений, а также тепловые эффекты и изменение стандартной энергии Гиббса (ΔH° и ΔG° , кДж/моль) элементарных реакций процесса гибели феноксильных радикалов (**In[•]**) ионола и ДБФ

Структура	<i>E</i>	TC(H)	TC(G)	ΔH°	ΔG°
Ионол					
In [•]	-660.598402	0.361855	0.297647		
<i>n,n</i> -С,С-димер	-1321.224682	0.728517	0.625925	-60.6	7.2
<i>n,o</i> -С,С-димер	-1321.209223	0.728314	0.626985	-20.5	50.6
<i>o,o</i> -С,С-димер	-1321.188070	0.727942	0.628612	34.0	110.4
<i>n</i> -С,О-димер	-1321.213014	0.727937	0.623949	-31.5	32.7
<i>o</i> -С,О-димер	-1321.185115	0.727417	0.625080	40.4	108.9
ПС(In [•] + In [•])	-1321.172446	0.721123	0.614584	57.2	114.6
³ ПС(In [•] + In [•])	-1321.143884	0.719074	0.610983	126.8	180.1
InH	-661.234225	0.375102	0.311481	-81.5	-72.1
In(-H)	-659.996082	0.351053	0.289841		
ДБФ					
In	-1127.471914	0.627653	0.542007		
<i>n,n</i> -С,С-димер	-2254.969929	1.260516	1.117407	-54.9	19.1
<i>n,o</i> -С,С-димер	-2254.956793	1.260327	1.118807	-20.9	57.3
<i>o,o</i> -С,С-димер	-2254.925349	1.260467	1.119860	62.1	142.6
<i>n</i> -С,О-димер	-2254.978258	1.260311	1.115021	-77.3	-9.0
<i>o</i> -С,О-димер	-2254.955943	1.260120	1.115498	-19.2	50.9
ПС-4(In [•] + In [•])	-2254.913099	1.252562	1.103868	73.5	132.8
ПС-2,6(In [•] + In [•])	-2254.916906	1.251943	1.105966	61.9	128.3
³ ПС(In [•] + In [•])	-2254.886361	1.250475	1.099375	138.2	191.2
InH	-1128.109304	0.640679	0.556300	-98.8	-87.6
In-2,6(-H)	-1126.873704	0.616187	0.533521		

Примечание: ³ПС – триплетное переходное состояние.

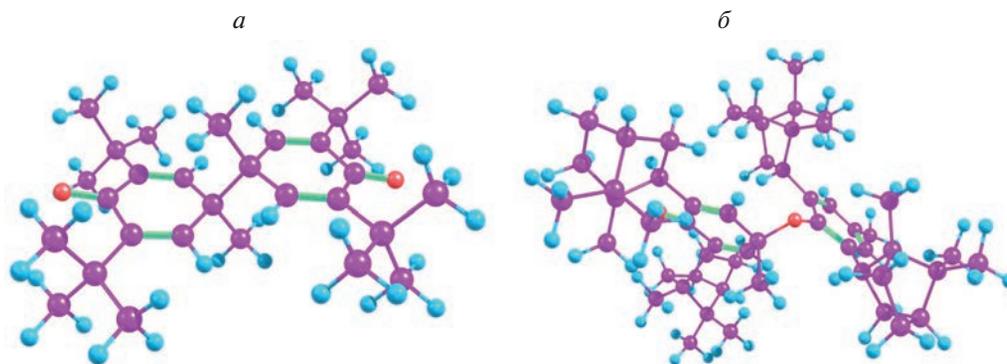
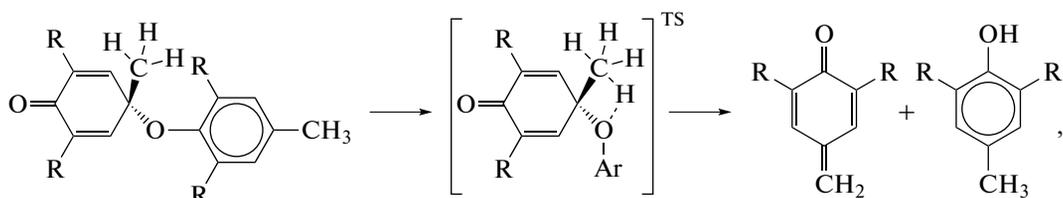


Рис. 2. Строение наиболее стабильных димеров феноксильных радикалов ионола (а) и ДБФ (б).

вае сравнительно невысокие пространственные затруднения для взаимодействия радикалов. Используемые в расчете модельные ограничения приводят к недооценке энтропийного фактора взаимодействия **Ir** и в конечном счете – к занижению ΔG° и завышению константы равновесия K . Вышеперечисленные модельные ограничения отсутствуют для димеризации феноксила **IIr**, обладающего высокой локальной молекулярной симметрией C_{2v} (без учета симметрии n -метильной группы).

Таким образом, в обратимой димеризации феноксильных радикалов **Ir** и **IIr** более прочные комплексы образует In' ДБФ. При прочих равных условиях это обстоятельство соответствует тому, что феноксильные радикалы ДБФ должны гибнуть с меньшей эффективной константой

скорости, что противоположно полученным результатам и наблюдаемым временам жизни радикалов **Ir** и **IIr**. В соответствии с кинетическим анализом (см. выше) объяснение этому противоречию должно быть связано с более быстрым диспропорционированием In' **Ir** (механизм 1) либо с быстрой деструкцией димера (механизм 2). Обнаружение преимущественного образования n -С,О-димера **Ir**, на первый взгляд, свидетельствует в пользу второго предположения. Мы провели сканирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) изомеризации этого димера путем переноса H-атома метильной группы на эфирный атом кислорода в целях поиска переходного состояния, ведущего к распаду димера на молекулу фенола и n -метиленихинон:



где **R** – изоборнил.

Однако при уменьшении межатомного расстояния $H \cdots O$ до 1.34 Å энергия системы монотонно возрастает до ~190 кДж/моль, кратно превышая величину ожидаемого активационного барьера. Таким образом, DFT-аргументы свидетельствуют против возможности реализации механизма 2. К этому следует добавить, что В.А. Рогинский также считает механизм 1 более вероятным [15], в том числе из-за предполагаемой высокой энергетики четырехчленного переходного состояния в ходе трансформации С,О-димеров, что подтверждается результатами нашего моделирования.

В механизме 1 предполагается диспропорционирование феноксильных радикалов путем отрыва β -H-атомов одним радикалом от другого. В ионоле это атомы H метильной группы в пара-положении. В ДБФ, кроме n -метильного заместителя, есть еще две третичные β -С–H-связи в орто-ориентированных изоборнильных фрагментах. Таким образом, были смоделированы три реакции диспропорционирования радикалов **Ir** и **IIr**. Активационные параметры реакций приведены в табл. 4, а строение ПС для реакций с участием **Ir** – на рис. 3. Отметим, что при описании взаимодействия двух частиц со спином 1/2 необходимо учитывать возможность протекания реакции как на

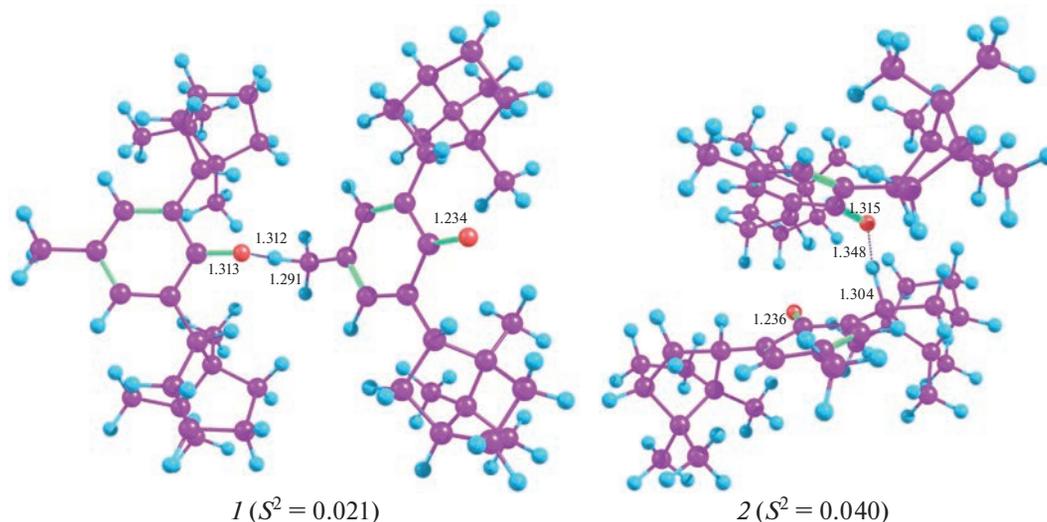


Рис. 3. Структуры переходных состояний диспропорционирования феноксильных радикалов ДБФ. Расчет в приближении UB3LYP/6-311G(*d,p*). Атака на пара- β -C–H-связь метильной группы (1) либо на орто- β -C–H-связи изоборнильной группы (2). Числа – межатомные расстояния в Å.

синглетной, так и на триплетной ППЭ. Наши результаты (табл. 4) свидетельствуют, что триплетный канал реакции энергетически невыгоден. Локализацию ПС реакций диспропорционирования In^* проводили неограниченным методом Кона–Шэма с нарушением исходной симметрии спинового распределения систем α - и β -электронов. Спиновая поляризация сохранялась до завершения оптимизации строения ПС. Рассчитанная величина собственного значения оператора S^2 близка к нулю. С учетом возможной погрешности расчета можно заключить, что все три направления диспропорционирования In^* конкурентны. Это позволяет сделать качественный вывод, что диспропорционирование Ir должно протекать быстрее ввиду большего количества реакционных центров в радикале (рис. 3).

Для диспропорционирования пространственно-затрудненных фенолов предложено корреляционное соотношение, позволяющее достаточно надежно оценить константу скорости в широком интервале значений (восемь порядков):

$$\lg(k[\text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}]) = \lg m + 0.32a_4^{\text{H}} + 0.38a_{2,6}^{\text{H}}, \quad (2)$$

где m – общее число β -H-атомов в радикале, $T = 323 \text{ K}$ [12].

Величины a_4^{H} для ДБФ и ионола близки [9, 12], поэтому при $a_{2,6}^{\text{H}} = 6.5 \text{ Гс}$ [12] отношение констант скорости диспропорционирования Ir и IIr , $k_{\text{Ir}}/k_{\text{IIr}}$, в соответствии с уравнением (1) равно

$$\lg(k_{\text{Ir}}/k_{\text{IIr}}) = \lg(5/3) + 0.38 \cdot a_{2,6}^{\text{H}} = 2.69, \quad (3)$$

т.е. $k_{\text{Ir}}/k_{\text{IIr}} \approx 490$ (323 K).

Таким образом, результаты теоретического моделирования в сочетании с ранее установленными закономерностями химических свойств пространственно-затрудненных фенолов [15] позволяют сделать следующие выводы об относительной реакционной способности феноксильных радикалов ионола и ДБФ. Наблюдаемые методом ЭПР времена жизни радикалов Ir и IIr обусловлены расходом In^* в соответствии с механизмом 1. Тогда отношение наблюдаемых констант скорости первого порядка равно

$$k_{ef,\text{Ir}}/k_{ef,\text{IIr}} = (k_{\text{Ir}}/k_{\text{IIr}})(K_{\text{IIr}}/K_{\text{Ir}}). \quad (4)$$

Строение радикала Ir благоприятно как для более эффективной обратимой димеризации, так и для диспропорционирования. Изоборнильные ортозаместители экранируют феноксил только с одной стороны ароматического цикла. Поэтому при образовании n -C,O-димера в благоприятной ориентации двух феноксильных радикалов изоборнильные фрагменты оказывают меньший стерический эффект, чем трет-бутильные группы IIr при образовании n,n -C,C-димера. Соответственно, большая доля феноксильных радикалов ДБФ связана в димер, $K_{\text{Ir}} > K_{\text{IIr}}$. Однако свободные радикалы Ir , находящиеся в равновесии с димерной формой, обладают большим набором возможностей для необратимой гибели в реакции диспропорционирования. Кроме n -метильной группы – реакционного центра для обоих феноксилов, радикал Ir может диспропорционировать с вовлечением в реакцию третичной β -C–H-связи в изоборнильном заместителе. Дополнительная возможность приводит к соотношению $k_{\text{Ir}} > k_{\text{IIr}}$. По-видимому, последний фактор имеет большее значение, чем

разница в константах равновесия, поэтому наблюдаемая мономолекулярная константа скорости расхождения феноксильных радикалов **Ig** в 36 раз выше, чем k_{ef} радикалов **Ilg** (295 К).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В итоге проведенных исследований получены следующие результаты: экспериментально методом ЭПР измерены эффективные константы скорости гибели первичных феноксильных радикалов ДБФ в сравнении с соответствующим радикалом широко известного ионола. Установлено, что кинетика гибели радикалов **Ig** и **Ilg** строго следует кинетическому закону первого порядка и значения равны $k_{ef}(\mathbf{I}g) = 0.30 \text{ с}^{-1}$ и $k_{ef}(\mathbf{I}lg) = 8.4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, т.е. скорость гибели радикала **Ig** в 36 раз выше скорости гибели радикала **Ilg** при 295 К. Для того чтобы выявить причины такой большой разницы в скорости гибели первичных радикалов ДБФ и ионола, был проанализирован возможный механизм гибели феноксильных радикалов с использованием теории функционала плотности.

Часто в качестве меры эффективности АОА упоминают константу скорости k_7 реакции $\text{InH} + \text{ROO}^\bullet$. В этом отношении ДБФ можно рассматривать как потенциально эффективный антиоксидант, поскольку для него $k_7 = 1.15 \cdot 10^5 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ (этилбензол, 333 К) [7], что заметно выше значения k_7 для ионола, равного $2.04 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ в аналогичных условиях [26]. Однако, АОА фенольных соединений зависит от ряда факторов, в частности от химических свойств радикала In^\bullet . Если последний активно вступит в реакцию продолжения цепи или другие побочные реакции без исчезновения свободной валентности, то АОА даже при высоких значениях константы скорости k_7 может существенно снизиться. В этом отношении важную роль играет константа скорости бимолекулярной гибели феноксильных радикалов — k_9 [15, 27], так как высокое значение k_9 сводит к минимуму вероятность побочных реакций с участием феноксильного радикала. Наши кинетические измерения, DFT-анализ реакционной способности феноксильных радикалов, а также литературные данные позволяют сделать вывод, что наблюдаемое нами уменьшение времени жизни радикала **Ig** в 36 раз по сравнению с радикалом **Ilg** связано с более высоким значением константы скорости k_9 реакции диспропорционирования **Ig**. Как отмечает Рогинский: “Кинетический анализ показывает, что высокая АОА таких фенолов, как ионол, ... в значительной степени обусловлена довольно большой величиной k_9 для соответствующих феноксильных радикалов” [15]. Поскольку наши оценки говорят, что для радикала **Ig** значение k_9 еще выше, можно предположить, что отме-

ченная ранее высокая АОА ДБФ [5, 6] связана с эффективной гибелью In^\bullet в реакции диспропорционирования. Протекание этой реакции снижает стехиометрический коэффициент ингибирования f . Действительно, для радикала ДБФ величина $f = 1.8$ [7], т.е. в стационарных условиях реакция $\text{In}^\bullet + \text{In}^\bullet$ создает заметную конкуренцию реакции $\text{In}^\bullet + \text{ROO}^\bullet \rightarrow \text{Нерадикальные продукты}$.

Все DFT-вычисления проводили на оборудовании центра коллективного пользования “Химия” Уфимского института химии УФИЦ РАН.

Работа выполнена в рамках госзадания УфИХ УФИЦ РАН (темы № 122031400282-9 и № 122031400255-3). Работа А.А. Суханова проводилась в рамках выполнения госзадания ФИЦ КазНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русина И.Ф., Венренцев Т.Л., Васильев Р.Ф. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 2. С. 12; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020108>
2. Воробьева Е.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 33; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020108>
3. Петров Л.В., Соляников В.М. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 9; <https://doi.org/10.30857/S0207401X21110078>
4. Чукичева И.Ю., Кучин А.В. // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2004. Т. 58. № 3. С. 21.
5. Гоготов А.Ф., Чукичева И.Ю., Левчук А.А. и др. // Химия растит. сырья. 2011. № 4. С. 287.
6. Кучин А.В., Королева А.А., Федорова И.В., Шумова О.А., Чукичева И.Ю. // Изв. Уфимского науч. центра РАН. 2012. № 4. С. 80.
7. Мазалецкая Л.И., Шелудченко Н.И., Шишкина Л.Н., Кучин А.В. и др. // Нефтехимия. 2011. Т. 1. С. 354; <https://doi.org/10.1134/S0965544111050100>
8. Мазалецкая Л.И., Шелудченко Н.И., Шишкина Л.Н., Кучин А.В. и др. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 6. С. 1035; <https://doi.org/10.1134/S0036024413040171>
9. Мазалецкая Л.И., Шелудченко Н.И., Шишкина Л.Н., Буравлев Е.В., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. // ЖФХ. 2013. Т. 87. С. 584; <https://doi.org/10.1134/S0036024413040171>
10. Плотников М.Б., Чернышева Г.А., Смольякова В.И. и др. // Вестн. РАМН. 2009. № 11. С. 12.
11. Чернышева Г.А., Смольякова В.И., Плотников М.Б. и др. // Экспериментальная и клиническая фармакология. 2011. Т. 74. № 9. С. 20; <https://doi.org/10.30906/0869-2092-2011-74-9-20-22>
12. Садыков Р.А., Сафина Г.Д., Кожанов К.А., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. // Бултеровские сообщ. 2015. Т. 43. № 7. С. 76.
13. Сафина Г.Д., Садыков Р.А., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. // Тез. докл. Всерос. молодежной науч. конф. “Химия и технология новых веществ и материалов”. Сыктывкар: Редакционно-издат. отдел Коми научного центра УрО РАН, 2011. С. 55.

14. Буравлёв Е.В., Чукичева И.Ю., Дворникова И.А., Чураков А.В., Кучин А.В. // ЖОХ. 2012. Т. 48. № 7. С. 943; <https://doi.org/10.1134/S1070428012070081>
15. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988.
16. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G, Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Naka H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M, Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V, Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09. Rev. P. 01. Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2009.
17. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648; <https://doi.org/10.1063/1.464913>
18. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. 785; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
19. Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 724; <https://doi.org/10.1063/1.1674902>
20. Hariharan P.C., Pople J.A. // Theor. Chem. Acc. 1973. V. 28. P. 213; <https://doi.org/10.1007/BF00533485>
21. Zhao Y. Truhlar D.G. // Ibid. 2008. V. 120. P. 215; <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
22. Dunning T.H. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 1007; <https://doi.org/10.1063/1.456153>
23. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 2999; <https://doi.org/10.1021/cr9904009>
24. Weiner S.A., Mahoney L.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 14. P. 5029; <https://doi.org/10.1021/ja00769a040>
25. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
26. Беляков В.А., Шанина Е.Л., Рогинский В.А., Миллер В.Б. // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1975. Т. 24. С. 2685; <https://doi.org/10.1007/bf01152850>
27. Худяков И.В., Левин П.П., Кузьмин В.А. // Успехи химии. 1980. Т. XLIX. № 10. С. 1990; <https://doi.org/10.1070/RC1980v049n10ABEH002523>