

УДК 541.115

ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ N–H-СВЯЗЕЙ В АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНАХ (ОБЗОР)

© 2015 г. Е. Т. Денисов, Т. Г. Денисова

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка Московской обл.

E-mail: det@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 15.06.2014 г.

В обзоре собраны и обсуждаются данные по энергиям диссоциации N–H-связей 108 ароматических аминов разнообразного строения. Дано краткое описание экспериментальных методов их определения и проведено сравнение результатов, полученных разными методами. Вычислены энергии стабилизации аминильных радикалов ΔE_{RS} разной структуры и проведено сравнение этой энергии строения с ΔE_{RS} фениламинильных и феноксильных радикалов. Приведены значения D_{N-H} , D_{O-H} и D_{S-H} для серии гибридных антиоксидантов (19 соединений). Библиография – 42 ссылки.

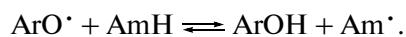
Ключевые слова: ароматические амины, гибридные антиоксиданты, корреляционные уравнения, энергия диссоциации N–H-связи, энергия стабилизации радикала.

DOI: 10.7868/S0028242115020070

Ароматические амины (AmH) широко используются в качестве антиоксидантов для стабилизации каучуков [1–4], смазочных материалов [5] и углеводородных топлив [6]. Они тормозят окисление, останавливая развитие цепного процесса по реакции с пероксильными радикалами [7–9]. Решающее влияние на эту реакцию оказывает энергия диссоциации N–H-связи амина (D_{N-H}): чем слабее эта связь, тем активнее AmH как антиоксидант. Число аминов с известной D_{N-H} , сравнительно, невелико (30) [10, 11]. В последнее время нам удалось, опираясь на новые экспериментальные данные, существенно расширить круг аминов с известной D_{N-H} [12, 13] и оценить ее для ряда гибридных антиоксидантов [14, 15]. В настоящем обзоре приведена полная сводка данных по D_{N-H} ароматических аминов, сравниваются ее значения, полученные разными методами, проводится сравнение влияния заместителей на стабилизацию аминильных, феноксильных и бензильных радикалов разного строения.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ N–H-СВЯЗЕЙ

Химическое равновесие со стабильным радикалом (СНЕ). В основе метода лежит изучение равновесия между стабильным феноксильным радикалом (например, 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксил, ArO^{\cdot} и ароматическим амином типа [16–18]:



Равновесие характеризуется константой равновесия K_1 и устанавливается очень быстро [19], так что при концентрации $ArOH$ порядка 10^{-3} моль $л^{-1}$ время релаксации составляет всего 10^{-4} с, в то время как длительность опыта составляет $\sim 10^3$ с [16]. Константа равновесия позволяет вычислить энергию Гиббса и энтальпию равновесной реакции:

$$-RT \ln K_1 = \Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1)$$

Поскольку изменение энтропии в реакциях такого типа мало [16–18], то можно принять

$$\Delta G = \Delta H = D_{N-H} - D_{O-H}, \quad (2)$$

где D_{N-H} и D_{O-H} – энергии диссоциации связей при $T = 298.15$ К, они не включают в себя энергии нулевых колебаний этих связей, а вычислять D_{N-H} в ароматическом аmine по уравнению:

$$D_{N-H} = D_{O-H}(ArOH) - RT \ln K_1. \quad (3)$$

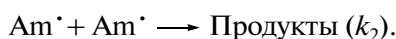
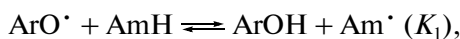
В экспериментах при разных температурах энтальпия реакции измерялась и по зависимости $\ln K_1$ от обратной температуры по уравнению [16]:

$$\Delta H = -RT^2 \frac{d \ln K_1}{dT}. \quad (4)$$

Вычисленные таким образом значения ΔH оказались очень близкими к ΔH , вычисленными при условии $\Delta H = \Delta G$. Например, для равновесия ArO^{\cdot} с 4,4'-диметилдифениламином $\Delta H = -RT^2 \ln K_1 / dT = 17.8 \pm 1.5$ кДж моль $^{-1}$, а $\Delta H = \Delta G = 17.5 \pm 0.5$ кДж моль $^{-1}$ [16]. В качестве стабильных феноксильных радикалов использовались: 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксил, $D_{O-H} = 339.9$ кДж моль $^{-1}$ и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метоксифеноксил, $D_{O-H} =$

= 331.6 кДж моль⁻¹ [16–18]. Среднеквадратичная погрешность в определении D_{O-H} по константе равновесия K_1 составляет около 1 кДж моль⁻¹ [16–18].

В работе [16] кинетику расходования 2,4,6-три-*трет*-бутил-феноксила в растворе CCl_4 изучали спектрофотометрически при 298 К. В этих условиях протекают следующие реакции:



Расходование $ArO\cdot$ в такой системе описывается следующим кинетическим уравнением:

$$\frac{c^2}{[ArO\cdot]} + 2(c + c^2/b) \ln \frac{[ArO\cdot]}{[ArO\cdot] + b} + \frac{(b + c)^2}{[ArO\cdot] + b} = 2K_1^2 k_2 b^2 t, \quad (5)$$

где $b = [AmH]_0 - [ArO\cdot]_0$, $c = [ArOH]_0 + [ArO\cdot]_0$. Спрямляя кинетику расходования $ArO\cdot$ в координатах уравнения (5), вычисляли произведение констант $K_1 k_2$, а затем, с использованием данных по рекомбинации аминильных радикалов [20], вычисляли константу равновесия K_1 и по уравнению (3) вычисляли D_{N-H} . В работах [17, 18] для измерения K_1 использовался метод ЭПР, который позволял по ЭПР-спектрам феноксильного и аминильного радикалов оценивать константу равновесия по формуле:

$$K_1 = \frac{[ArOH]_0 [Am\cdot]_\infty}{[ArO\cdot]_\infty [AmH]_0}. \quad (6)$$

Для дифениламина в [16] была получена D_{N-H} в опытах по равновесию между Ph_2NH и 2,4,6-три-*трет*-бутилфенооксидом ($D_{O-H} = 339.9$ кДж моль⁻¹), равная $D_{N-H} = 364.7$ кДж моль⁻¹. Это значение практически совпало с $D_{N-H} = 364.8$ кДж моль⁻¹, измеренной методом РАС (см. ниже), и была принята в справочнике [10] и в настоящей работе как реперная для всех методов измерения ΔD_{N-H} .

Кинетический метод пересекающихся парабол (МІР). В этом методе каждый класс радикальных реакций имеет свою комбинацию атомов в реакционном центре переходного состояния, например, N...H...O в реакции $RO_2\cdot$ с AmH и N...H...C в реакции $R\cdot$ с AmH . Кроме того, он характеризуется следующими параметрами: коэффициентами b ($b = b_{N-H}$) и b_f ($b_f = b_{O-H}$ или b_{C-H}), где $2b^2$ – силовая постоянная соответствующей связи, коэффициентом $\alpha = b/b_f$, удлинением r_e реагирующих связей N–H и O–H (или C–H) в переходном состоянии, параметром br_e , и предэкспоненциальным множителем A_0 (в расчете на одну N–H-связь). Индивидуальная реакция, кроме того, характери-

зуется классической энтальпией: $\Delta H_e = \Delta H + 0.5hN_A(v-v_f)$ (здесь N_A – число Авогадро, h – постоянная Планка, v – частота валентного колебания атакуемой связи N–H, v_f – частота валентного колебания образующейся связи O–H или C–H), энергией активации E , классическим потенциальным барьером: $E_e = E + 0.5N_A h v - 0.5RT$, где R – газовая постоянная, и константой скорости $k = n_{N-H} A_0 \exp(-E/RT)$, где n_{N-H} – число атакуемых связей в молекуле амина с одинаковой реакционной способностью [7, 10, 21–23]. Кинетические параметры, использованные для определения D_{N-H} ($T = 298.15$ К), приведены в [10].

Энергия диссоциации связи Am_f-H в этом методе вычисляется с использованием экспериментальных констант скорости реакций $RO_2\cdot + Am_fH$ (или $R\cdot + Am_fH$) (k_i) и $RO_2\cdot + Am_1H$ (или $R\cdot + Am_1H$) (k_1) по уравнениям [21–23]:

$$\Delta E_i = E_i - E_1 = RT \ln(n_i k_i / n_1 k_1), \quad (7)$$

$$\Delta D_i = 2br_e \alpha^{-2} \left\{ \sqrt{E_{e1} + \Delta E_i} - \sqrt{E_{e1}} \right\} - (\alpha^{-2} - 1) \Delta E_i, \quad (8)$$

$$D_{N-H} = D_1 + \Delta D_i. \quad (9)$$

Здесь классический потенциальный барьер E_{e1} характеризует реакцию амина, выбранного в качестве соединения сравнения с известной по своей прочности Am_1-H -связи. В случае реакций разных по своей структуре аминильных радикалов с одной молекулой, например, $Am_i\cdot + RH$ или $Am_i\cdot + ROOH$, разность энергий активации вычислялась по уравнению:

$$\Delta E_i = E_i - E_1 = RT \ln(n_i k_i / n_1 k_1), \quad (10)$$

где E_1 характеризует реакцию сравнения $Am_1\cdot + ROOH$ или $Am_1\cdot + RH$. Для вычисления классического потенциального барьера реакции сравнения E_{e1} (уравнение (7)) использовались следующие уравнения МІР (для примера взята реакция $RO_2\cdot + Am_fH$) [21–23]:

$$\Delta H_e = D_{N-H} - D_{O-H}(ROOH) + 0.5hN_A(v_{N-H} - v_{O-H}), \quad (11)$$

$$\sqrt{E_e} = B \left\{ 1 - \alpha \sqrt{1 - \frac{\Delta H_e}{Bbr_e}} \right\}, \quad (12)$$

где $B = (br_e)/(1 - \alpha^2)$. Для реакций с энтальпией $\Delta H_e \ll (br_e)^2(1 - \alpha^2)^{-1}$ барьер E_e вычисляется по уравнению:

$$E_e^{1/2} = br_e/(1 + \alpha) + (\alpha/2br_e) \Delta H_e. \quad (13)$$

В качестве аминов с известной D_{N-H} (реперных) чаще всего использовались следующие два: дифе-

ниламином ($D_{N-H} = 364.7$ кДж моль⁻¹) и 4,4'-диметоксибензиламин ($D_{N-H} = 348.3$ кДж моль⁻¹). Расчеты D_{N-H} для N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамина с этими реперными аминами по уравнениям (7)–(9) показали, что оба расчета дают значения D_{N-H} , различающиеся всего на 0.1 кДж моль⁻¹ при средней погрешности в определении D_{N-H} в 2 кДж моль⁻¹ [14]. Из уравнений (7) и (8) следует, что параметры расчета D_{N-H} зависят от энтальпии реакции, которая, в свою очередь, зависит от D_{O-H} O–H-связи образующегося гидропероксида. Специальные расчеты D_{N-H} (уравнения (7)–(9)) по результатам кинетических измерений реакций класса $RO_2^* + AmH$ показали, что значения D_{N-H} для одной связи можно вычислять по кинетическим данным реакций разных радикалов с выбранным амином [13].

Метод фотоакустической калориметрии (РАС). Фотоакустическая калориметрия представляет собой термодинамический метод определения энергий диссоциации связей в растворе. В основе метода лежат следующие физические принципы и приемы [24–26]. В реактор (кювету) вводится раствор фотоинициатора и реагента. Вспышкой лазера в ограниченном объеме реактора инициируется быстрая фотохимическая реакция, которая генерирует ударную волну. Последняя распространяется по жидкости со скоростью звука и фиксируется пьезодатчиком на стенке реактора. По амплитуде этой волны оценивается энтальпия реакции и вычисляется энергия диссоциации соответствующей связи. Этот метод был использован для оценки ЭДС O–H-связи в фенолах [27, 28] и в таком же варианте для оценки ЭДС N–H-связи ($T = 298.15$ К) в анилинах и дифениламинах [29]. Фотоинициатором служил ди-*трет*-бутилпероксид. Вспышка лазера ($\lambda = 337$ нм) за короткое время порядка 10 нс вызывала диссоциацию пероксида с квантовым выходом $\Phi = 0.83$: $Me_3COOCMe_3 \rightarrow 2 Me_3CO^*$. Образовавшиеся *трет*-бутоксильные радикалы быстро вступали в реакцию с молекулами амина: $Me_3CO^* + AmH \rightarrow Me_3COH + Am^*$.

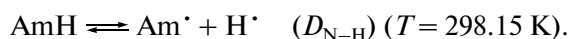
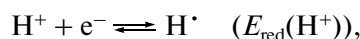
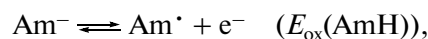
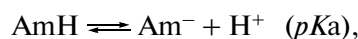
Выделившаяся теплота соответствовала энтальпии следующей брутто-реакции:



и вызывала ударную волну, которую фиксировали пьезодатчиком на стенке реактора. Сигнал датчика записывали на осциллографе. Проводилась серия опытов, результаты которых усреднялись. Важным условием в таких экспериментах было то, что время выделения тепла в фотохимической реакции должно быть существенно короче времени достижения датчика ударной волной. Среднеквадратичная погрешность в определении D_{N-H} оценивается в ± 6 кДж моль⁻¹ [29]. При оценке ЭДС N–H-связей в

газовой фазе авторы [29] учитывали энергию сольватации атома водорода в бензоле (4.5 кДж моль⁻¹) и образование водородной связи между N–H-связью амина и бензолом (2 кДж моль⁻¹). Для дифениламина методом РАС получена $D_{N-H} = 364.8$ кДж моль⁻¹ [29].

Метод: кислотность-окислительный потенциал (АОР). Теоретическая основа метода – следующий термодинамический цикл [30–32].



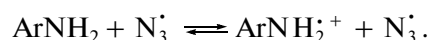
В методе, разработанном Ф. Бордуэллом [30–32], константа кислотной диссоциации и окислительный потенциал измерялись в диметилсульфоксиде. Это позволяет, комбинируя оба измерения, вычислить D_{N-H} , используя уравнение [33]:

$$D_{N-H} = 5.70 \Delta pK_a + 96.48 \Delta E_{ox}(AmH) + 305.3 \quad (\text{кДж моль}^{-1}). \quad (14)$$

Постоянная величина 305.3 кДж моль⁻¹ соответствует D_{N-H} дифениламина в 364.7 кДж моль⁻¹ и анилина, равной 384.8 кДж моль⁻¹. Среднеквадратичная погрешность в определении D_{N-H} оценивается в ± 6 кДж моль⁻¹ [32, 33].

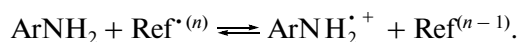
Несколько иной вариант аналогичного метода разработан М. Джонсоном [34, 35]. Методом импульсного радиолиза в водном растворе из HN_3 генерируются радикалы N_3^* : $HN_3 \rightleftharpoons N_3^- + H^+$, $HO^* + N_3^- \rightarrow HO^- + N_3^*$.

Последние селективно отрывают электрон от амина по обратимой реакции:



Спектрофотометрически измеряются константы скорости прямой и обратной реакции с переносом электрона и равновесная концентрация аминильного катион-радикала ($ArNH_2^{*+}$). За образованием аминильного катион-радикала следует его быстрая кислотная диссоциация: $ArNH_2^{*+} \rightleftharpoons ArNH^* + H^+$.

Для измерения потенциала восстановления катион-радикала амина ($ArNH_2^{*+}$) вводилось соединение сравнения ($Ref^{(n)}$) и измерялась константа равновесия:



В качестве соединения сравнения использовали прометазин [10-(2-(диметиламино)пропил)фе-

нотиазин], 1,4-диметоксибензол, 1,2,4-триметоксибензол и N,N'-дифенил-*para*-фенилендиамин. Были вычислены константа равновесия K_a и окислительный потенциал $E^0(\text{AmNH}_2^+/\text{ArNH}_2)$; $D_{\text{N-H}}$ амина вычисляли по уравнению:

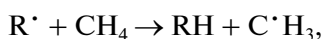
$$D_{\text{N-H}} = 5.70\Delta pK_a + 96.48\Delta E^0(\text{ArNH}_2^+/\text{AmH}) + 246.2 \text{ (кДж моль}^{-1}\text{)}, \quad (15)$$

где pK_a характеризует кислотную диссоциацию катион-радикала ArNH_2^+ , а потенциал $E^0(\text{ArNH}_2^+/\text{AmH})$ – разность потенциалов амина и катион-радикала. Постоянная величина 246.2 кДж моль⁻¹ соответствует $D_{\text{N-H}}$ дифениламина (364.7 кДж моль⁻¹) и N–H-связи анилина (384.8 кДж моль⁻¹).

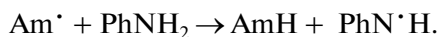
РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ N–H-СВЯЗЕЙ

В табл. 1 приведены результаты определения $D_{\text{N-H}}$ 38 ароматических аминов строения ArNH_2 и ArMeNH , для которых $D_{\text{N-H}}$ измерены тремя методами.

Наряду с $D_{\text{N-H}}$ в табл. 1 приведены энергии стабилизации аминильных радикалов ΔE_{RS} , образующихся из замещенных анилинов. В применении к углеродцентрированным радикалам энергия стабилизации E_{RS} рассматривается как энтальпия реакции [37]:



которая равна: $E_{\text{RS}} = D_{\text{C-H}}(\text{CH}_4) - D_{\text{C-H}}(\text{RH})$. По аналогии, энергия стабилизации аминильного радикала Am_i^\bullet относительно образующегося из анилина радикала $\text{PhN}^\bullet\text{H}$ (ΔE_{RS}), характеризовалась энтальпией реакции:



В этом случае ΔE_{RS} равна:

$$\Delta E_{\text{RS}} = D_{\text{N-H}}(\text{PhNH}_2) - D_{\text{N-H}}(\text{Am}_i\text{H}). \quad (16)$$

Энергия стабилизации $\Delta E_{\text{RS}}(\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}^\bullet\text{H})$ коррелирует с σ^+ Брауна, корреляция описывается уравнением:

$$\Delta E_{\text{RS}}(\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}^\bullet\text{H}) \text{ (кДж моль}^{-1}\text{)} = 0.93 \pm 0.83 - (19.45 \pm 1.49)\sigma^+ \quad (17)$$

и характеризуется коэффициентом корреляции $r = 0.969$ и среднеквадратичным отклонением $\text{SD} = 2.95$ кДж моль⁻¹. Величина $\Delta E_{\text{RS}}(\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}^\bullet\text{H})$ хорошо коррелирует с энергией стабилизации фе-

ноксильных радикалов $\Delta E_{\text{RS}}(\text{XC}_6\text{H}_4\text{O}^\bullet)$ для разнообразных *para*-заместителей X ($\Delta E_{\text{RS}}(\text{XC}_6\text{H}_4\text{O}^\bullet) = D_{\text{O-H}}(\text{PhOH}) - D_{\text{O-H}}(\text{XC}_6\text{H}_4\text{OH})$, $D_{\text{O-H}}$ см. в [23]). Корреляция характеризуется коэффициентом корреляции $r = 0.994$, среднеквадратичным отклонением $\text{SD} = 1.26$ кДж моль⁻¹ и описывается уравнением:

$$\Delta E_{\text{RS}}(\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}^\bullet\text{H}) \text{ (кДж моль}^{-1}\text{)} = 0.59 \pm 0.53 + \Delta E_{\text{RS}}(\text{XC}_6\text{H}_4\text{O}^\bullet). \quad (18)$$

В эту корреляционную зависимость не включены такие электроотрицательные заместители, как X = Br, Ac, NO₂ и CF₃.

Энергии диссоциации $D_{\text{N-H}}$ диариламинов приведены в табл. 2.

Среди замещенных дифениламинов есть моно- и бис-замещенные с известными значениями $D_{\text{N-H}}$ (табл. 2). Целесообразно сравнить, как воздействуют на $D_{\text{N-H}}$ и ΔE_{RS} оба заместителя. Ниже в табл. 3 проведено такое сравнение (ΔE_{RS} приведены в кДж моль⁻¹ в расчете на один заместитель).

Мы видим, что для всех *n*-замещенных дифениламинильных радикалов в пределах погрешности измерения выполняется *правило аддитивности*: два заместителя удваивают энергию стабилизации радикала по сравнению с одним заместителем, а именно:

$$0.5\Delta E_{\text{RS}}[(\text{XC}_6\text{H}_4)_2\text{N}^\bullet] = \Delta E_{\text{RS}}(\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}^\bullet\text{Ph}). \quad (19)$$

Это открывает возможность дополнить ряд дифениламинов с известной $D_{\text{N-H}}$. Для $(\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{N}^\bullet$ $\Delta E_{\text{RS}}(\text{Me}_2\text{N}) = 0.5(364.7 - 338.3) = 13.2$ кДж моль⁻¹ и $D_{\text{N-H}}(\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NHPh}) = 364.7 - 13.2 = 351.5$ кДж моль⁻¹, для 4-Br-заместителя $\Delta E_{\text{RS}} = 0.4$ кДж моль⁻¹ и, следовательно, $D_{\text{N-H}}(4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NHPh}) = 364.7 - 0.4 = 364.3$ кДж моль⁻¹.

Данные, представленные в табл. 1 и 2, позволяют сравнить стабилизирующее действие заместителей на энергию стабилизации замещенных феноламинильных и дифениламинильных радикалов. Наблюдается хорошая линейная корреляция между $\Delta E_{\text{RS}}(\text{XC}_6\text{H}_4)_2\text{N}^\bullet$ и $\Delta E_{\text{RS}}(\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}^\bullet\text{H})$. Она характеризуется коэффициентом корреляции $r = 0.990$, среднеквадратичным отклонением $\text{SD} = 2.1$ кДж моль⁻¹ и описывается уравнением:

$$\Delta E_{\text{RS}}((\text{XC}_6\text{H}_4)_2\text{N}^\bullet) = 0.92 \pm 0.93 + \Delta E_{\text{RS}}(\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}^\bullet\text{H}). \quad (20)$$

Это позволяет оценивать $D_{\text{N-H}}(\text{XC}_6\text{H}_4\text{NHPh})$ и $D_{\text{N-H}}((\text{XC}_6\text{H}_4)_2\text{NH})$ через $D_{\text{N-H}}(\text{Ph}_2\text{NH})$ и $\Delta E_{\text{RS}}(\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}^\bullet\text{H})$:

Таблица 1. Энергии диссоциации N–H-связей ($T = 298.15$ К) ароматических аминов (ArNH_2 и ArMeNH), измеренные разными методами: МІР, РАС, АОР и энергии стабилизации ΔE_{RS} аминильных ($\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}^+\text{H}$) и фенок- сильных ($\text{XC}_6\text{H}_4\text{O}^{\bullet}$) радикалов

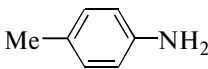
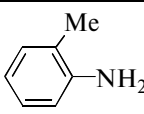
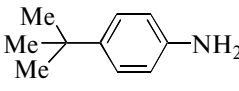
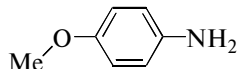
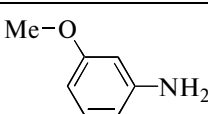
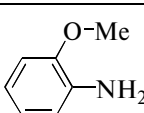
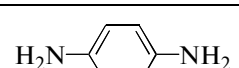
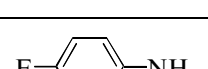
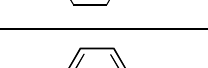
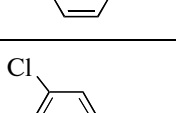
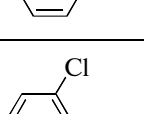
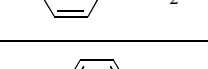
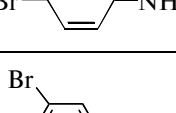
Амин	$D_{\text{N-H}}$ (МІР), кДж моль ⁻¹	$D_{\text{N-H}}$ (АОР), кДж моль ⁻¹	ΔE_{RS} ($\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}^+\text{H}$), кДж моль ⁻¹	ΔE_{RS} ($\text{XC}_6\text{H}_4\text{O}^{\bullet}$), кДж моль ⁻¹
PhNH_2 ($X = 0$)	392.8 [36] 375.3 [29]*	384.8 [33] 384.8 [35]	0.0 –	0.0 –
	366.1 [29]* –	383.5 [33] 382.8 [35]	5.4 –	7.4 –
	–	390.8 [34]	–5.5	9.0
	–	383.8 [35]	5.5	7.9
	372.9 [8]	376.8 [33]	11.0	22.4
	–	376.8 [35]	–	–
	–	391.5 [33]	–6.2	4.4
	–	382.8 [34]	2.5	14.5
	–	371.8 [35]	24.0	46.8
	382.0 [29]*	–	4.7	3.6
	–	385.2 [33]	0.1	0.6
	–	386.0 [33]	–0.7	–0.8
	–	388.1 [33]	–2.8	9.2
	–	384.8 [33]	0.5	8.8
	–	388.5 [33]	–3.2	–

Таблица 1. Продолжение

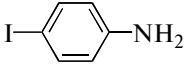
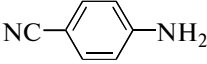
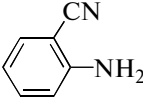
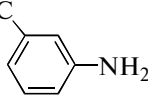
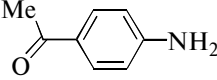
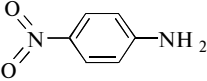
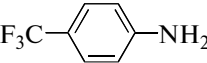
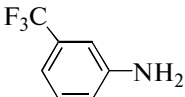
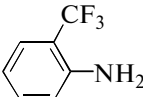
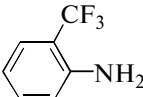
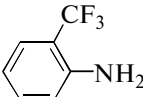
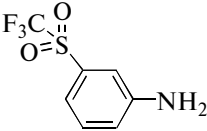
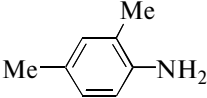
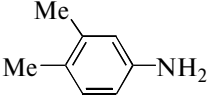
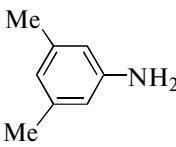
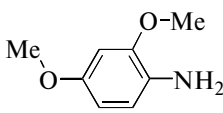
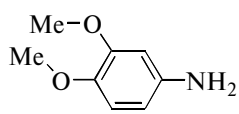
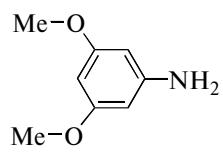
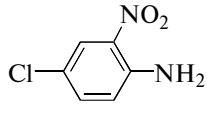
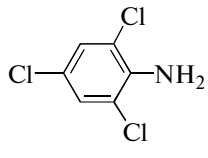
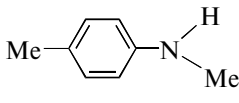
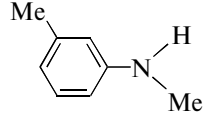
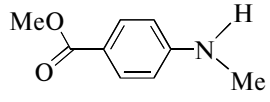
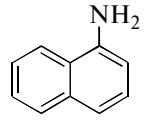
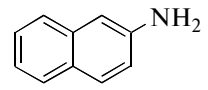
Амин	D_{N-H} (МІР), кДж моль ⁻¹	D_{N-H} (АОР), кДж моль ⁻¹	ΔE_{RS} (XC ₆ H ₄ N ⁺ H), кДж моль ⁻¹	ΔE_{RS} (XC ₆ H ₄ O ⁺), кДж моль ⁻¹
	—	384.8 [35]	0.3	—
	—	396.9 [33]	-11.4	-20.8
	—	396.5 [33]	-11.2	—
	—	392.3 [33]	-7.0	9.4
	—	392.7 [33]	-8.2	—
	—	403.2 [33]	-15.7	-4.2
	—	402.4 [33]	-12.3	-9.2
	—	396.8 [35]	—	—
	—	399.0 [33]	-13.7	-16.7
	—	401.8 [34]	-16.5	—
	—	398.8 [34]	-13.5	—
	—	399.0 [33]	-13.7	—
	—	379.8 [34]	5.5	17.7
	—	382.8 [34]	2.5	23.6

Таблица 1. Окончание

Амин	D_{N-H} (МІР), кДж моль ⁻¹	D_{N-H} (АОР), кДж моль ⁻¹	ΔE_{RS} (XC ₆ H ₄ N [•] H), кДж моль ⁻¹	ΔE_{RS} (XC ₆ H ₄ O [•]), кДж моль ⁻¹
	–	389.8 [34]	–4.5	4.8
	–	378.8 [34]	6.5	–
	–	381.8 [34]	3.5	–
	–	394.8 [34]	–9.5	–
	–	407.0 [33]	–21.7	–
	–	398.2 [33]	–12.9	–
PhNHMe	377.8 [36]	372.2 [33]	13.1	–
	371.6 [36]	–	13.7	–
	376.5 [36]	–	8.8	–
	385.6 [36]	–	–0.3	–
	374.2 ± 1.4 [36]	–	11.1	–
	378.6 ± 1.1 [36]	–	6.7	–

* Измерено методом РАС.

Таблица 2. Энергии диссоциации N–H-связей ($T = 298.15$ К) диариламинов, измеренные методами СНЕ, МІР, РАС и АОР

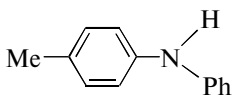
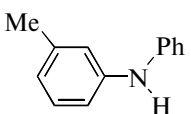
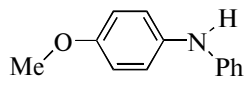
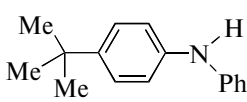
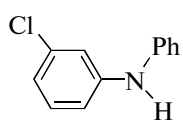
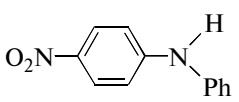
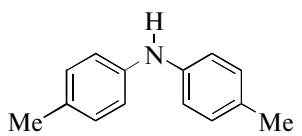
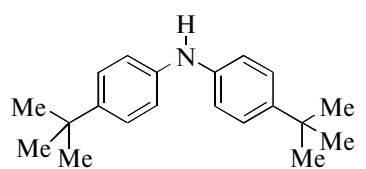
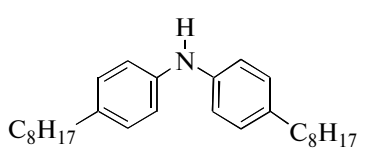
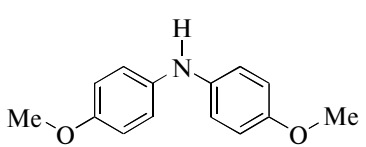
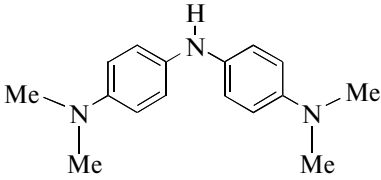
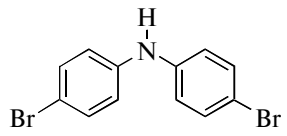
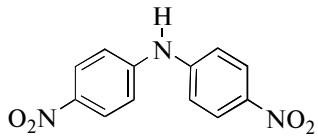
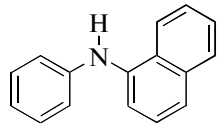
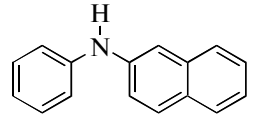
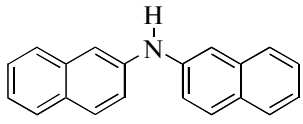
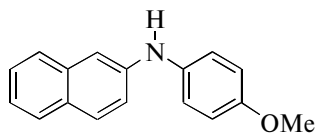
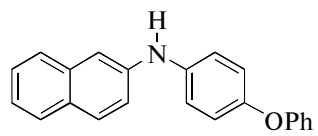
Амин	D_{N-H} , (СНЕ), кДж моль ⁻¹	D_{N-H} , (МІР), кДж моль ⁻¹	D_{N-H} , (АОР), кДж моль ⁻¹
Ph ₂ NH	364.7 ± 0.5 [16]	364.7 [13], 373.2 [29]*	364.7 [33]
	–	–	362.2 [33]
	–	–	365.1 [33]
	355.9 ± 0.5 [16]	356.6 ± 1.8 [13]	356.8 [33]
	360.3 ± 0.5 [16]	362.0 [13]	–
	–	370.0 [13]	368.5 [33]
	372.9 ± 0.5 [16]	374.3 ± 2.0 [13]	376.8 [33]
	355.8 ± 1.7 [16],	359.0 ± 1.6 [13] 360.7 [29]*	–
	358.8 ± 0.5 [16]	358.7 ± 0.1 [13]	–
	–	359.7 [13]	–
	Среднее: 348.3 ± 0.3 [16], [17]	348.9 ± 2.0 [13]	350.9 [33]

Таблица 2. Окончание

Амин	D_{N-H} , (СНЕ), кДж моль ⁻¹	D_{N-H} , (МІР), кДж моль ⁻¹	D_{N-H} , (АОР), кДж моль ⁻¹
	338.3 ± 1.2 [17]	–	–
	364.2 ± 0.5 [16]	363.6 ± 0.5 [13]	367.2 [33]
	–	382.8 [13]	–
	357.1 ± 0.5 [16]	358.4 ± 1.3 [36]	–
	362.9 ± 0.5 [16]	359.2 ± 1.3 [36]	–
	360.2 ± 0.5 [16]	355.5 [8]	–
	–	353.6 [12]	–
	–	349.4 [36]	–

* Измерено методом РАС.

$$D_{N-H}(XC_6H_4NHRh)(\text{кДж моль}^{-1}) =$$

$$= 364.2 - 0.59\Delta E_{RS}(XC_6H_4N^{\cdot}H), \quad (21)$$

$$D_{N-H}((XC_6H_4)_2N-H)(\text{кДж моль}^{-1}) =$$

$$= 363.8 - 1.18\Delta E_{RS}(XC_6H_4N^{\cdot}H). \quad (22)$$

Корреляционная зависимость между энергией стабилизации 3,7-бис-замещенных фенолтиазинов и $\Delta E_{RS}(XC_6H_4N^{\cdot}H)$ также носит линейный характер:

$$\Delta E_{RS}(3,7-X_2C_{12}H_6SN^{\cdot}) = -0.10 \pm 0.37 +$$

$$+ (1.12 \pm 0.06)\Delta E_{RS}(XC_6H_4N^{\cdot}H). \quad (23)$$

Таблица 3. Сопоставление энергий стабилизации диариламинильных радикалов ΔE_{RS} в расчете на один заместитель

Заместитель	4-Me	4,4'-Me	4-Me ₃ C	4,4'-Me ₃ C	4-MeO	4,4'-MeO	4-NO ₂	4,4'-NO ₂
ΔE_{RS} (СНЕ)	—	4.4	4.4	3.0	8.8	8.2	-8.2	—
ΔE_{RS} (МІР)	—	2.8	2.7	3.0	8.1	7.9	-9.5	-9.0
ΔE_{RS} (АОР)	2.5	2.0	—	—	7.9	6.9	-12.1	—
Среднее	2.7 ± 0.9		3.3 ± 0.7		8.0 ± 0.6		-9.7 ± 1.5	

Таблица 4. Сравнение энергий стабилизации в аминильных радикалах $XN^{\cdot}H$ и $XN^{\cdot}Ph$

X	H	Ph	1-C ₁₀ H ₇	2-C ₁₀ H ₇
$E_{RS}(XN^{\cdot}H)$, кДж моль ⁻¹	0	67.4	78.0	74.1
$\Delta E_{RS}(XN^{\cdot}Ph)$, кДж моль ⁻¹	0	20.6	26.9	26.1

Корреляционное уравнение для оценки D_{N-H} в замещенных фенотиазинах имеет вид:

$$D_{N-H}(3,7-X_2C_{12}H_6SN-H) = 337.4 - 1.12\Delta E_{RS}(XC_6H_4N^{\cdot}H). \quad (24)$$

В стабилизирующем действии арильных заместителей в моно- и бис-ароматических аминильных радикалах аддитивности не наблюдается, как это видно из табл. 4.

Действительно, замена в фениламинильном радикале еще одного H на Ph стабилизирует дифениламинильный радикал не на 67.4, а всего на 20.6 кДж моль⁻¹. Точно также обстоит дело и в других случаях, представленных выше.

Энергии диссоциации D_{N-H} феназинов и гидрохинолинов приведены в табл. 5.

Значения D_{N-H} , полученные разными методами, хорошо согласуются друг с другом (среднее расхождение составляет всего ±1.0 кДж моль⁻¹).

В табл. 6 представлены D_{N-H} , полученные для серии двухатомных аминов (14 соединений) по кинетическим данным методом МІР [13].

Как видно из данных, приведенных в табл. 6, *n*-аминозаместители оказывают сильное стабилизирующее действие на соответствующие аминильные радикалы. В табл. 7 приведены D_{N-H} для ряда парафенилендиаминов и значения ΔE_{RS} (радикал сравнения – фениламинильный радикал) для образующихся из них аминильных радикалов.

Как мы видим, энергия стабилизации для одного из них достигает 40 кДж моль⁻¹. Интересно отметить, что метильный радикал вызывает более сильную стабилизацию ($\Delta E_{RS} = 36.4$ кДж моль⁻¹), чем фенильный ($\Delta E_{RS} = 32.5$ кДж моль⁻¹). Еще слабее стабилизирует 2-нафтильный заместитель ($\Delta E_{RS} = 30.7$ кДж моль⁻¹).

Как видно из табл. 1–6, значения D_{N-H} , полученные разными методами, как правило, близки. Среднеквадратичное расхождение между ними составляет всего 1.5 ± 0.9 кДж моль⁻¹ и только для четырех аминов оно превышает 2 кДж моль⁻¹. Из значений D_{N-H} , представленных в табл. 1–4, результаты сильно расходятся только для двух аминов. Первое: $D_{N-H} = 392.8$ кДж моль⁻¹ для анилина (МІР, табл. 1) представляется сильно завышенным; по-видимому, это обусловлено тем, что образующийся из такого амина аминильный радикал очень активен и поэтому быстро вступает в обратную реакцию с гидропероксидом. Это снижает эмпирическую константу скорости реакции $RO_2^{\cdot} + AmH$ и завышает вычисляемую по уравнениям (6)–(8) величину D_{N-H} . Второе: значение $D_{N-H} = 442.9$ кДж моль⁻¹ в фенотиазине (АОР, табл. 3), видимо, также завышено; оно выше значений D_{N-H} , определенных другими методами.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗЕЙ

В последние годы для оценки энергий диссоциации связей все чаще используются квантово-химические методы расчета. В применении к ароматическим аминам эти методы были использованы в работах [17, 39, 40]. В [17] для расчета использовался метод функционала плотности с оптимизацией геометрии и вибрационных частот полуэмпирическим методом AM1. Были вычислены D_{N-H} для анилина и серии замещенных анилинов, а также для ряда замещенных дифениламинов и фенотиазинов. В работе [39] расчет был выполнен для серии замещенных анилинов с использованием GAUSSIAN-98 и метода UB3LYP/6-311++g**//UB3LYP/6-311+g* и ROMP2/6-311+g**//6-311+g*. В [40] для расчета D_{N-H} в замещенных анилинах использовались пакеты программ GAMESS-US и GAUSSIAN-98.

Таблица 5. Энергии диссоциации N–H-связей ($T = 298.15$ К) феназинов и гидрохинолинов, измеренные методами: СНЕ, МІР, РАС и АОР

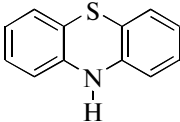
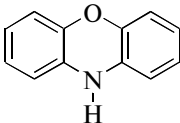
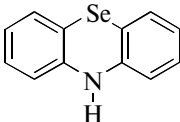
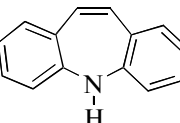
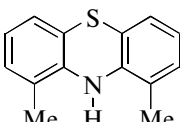
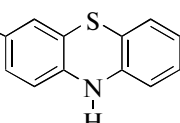
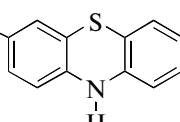
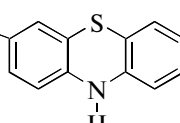
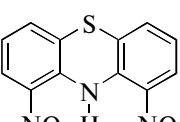
Антиоксидант	D_{N-H} (СНЕ), кДж моль ⁻¹	D_{N-H} (МІР), кДж моль ⁻¹	D_{N-H} (АОР), кДж моль ⁻¹
	337.5 ± 1.2 [18]	337.5 [13]	342.9 [33]
	328.7 ± 1.2 [18]	326.5 [13]	332.0 [33]
	342.1 ± 1.2 [18]	344.1 [13]	—
	350.5 ± 1.2 [18]	—	—
	330.8 ± 1.2 [18]	—	—
	332.5 ± 1.2 [18]	335.5 [13]	—
	324.5 ± 1.2 [18]	324.2 [13]	—
	339.6 ± 1.2 [18]	341.0 [13]	—
	344.6 ± 1.2 [18]	—	—

Таблица 5. Окончание

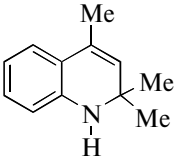
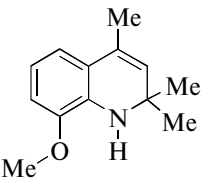
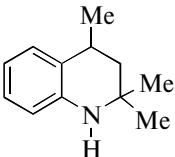
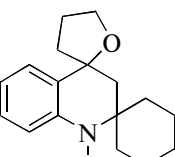
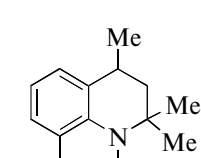
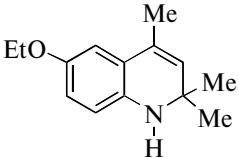
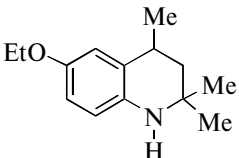
Антиоксидант	D_{N-H} (СНЕ), кДж моль ⁻¹	D_{N-H} (МІР), кДж моль ⁻¹	D_{N-H} (АОР), кДж моль ⁻¹
	—	355.9 [13, 38]	—
	—	383.3 [13, 38]	—
	—	375.5 [13, 38]	—
	—	383.1 [13, 38]	—
	—	380.6 [13, 38]	—
	—	348.2 [13, 38]	—
	—	345.3 [13, 38]	—

Таблица 6. Исходные константы скорости реакции (k_i) и вычисленные методом МПР по уравнениям (6)–(8) значения D_{N-H} ($T = 298.15$ К) для ароматических диаминов [12]

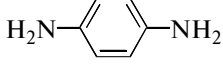
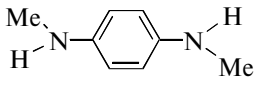
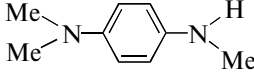
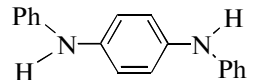
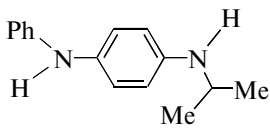
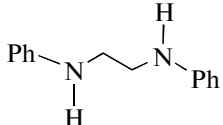
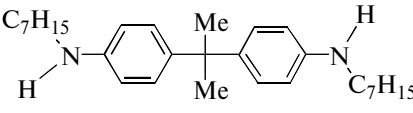
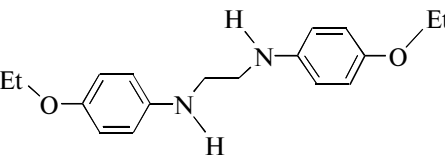
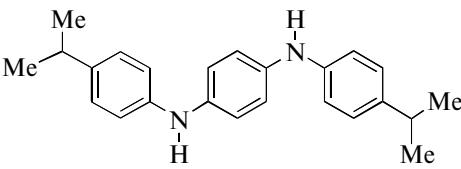
Амин	RO_2^{\cdot}	T, K	$k_i, \text{л моль}^{-1} \text{с}^{-1}$	$\Delta E_i, \text{кДж моль}^{-1}$	$\Delta D_i, \text{кДж моль}^{-1}$	$D_{N-H}, \text{кДж моль}^{-1}$
	PhMeCHO_2^{\cdot}	333	1.0×10^6	-2.8	-6.0	358.6
	PhRCHO_2^{\cdot}	338	7.5×10^5	-1.8	-3.7	360.9
$D_{N-H} = 359.8 \pm 1.1$						
	PhRCHO_2^{\cdot}	338	2.5×10^6	-7.1	-15.7	348.9
	PhRCHO_2^{\cdot}	338	3.3×10^6	-9.8	-22.4	342.4
	PhMeCHO_2^{\cdot}	333	1.7×10^6	-6.2	-13.7	351.0
	PhRCHO_2^{\cdot}	338	1.9×10^6	-6.3	-13.9	350.8
	$\text{цикло-C}_6\text{H}_9\text{O}_2^{\cdot}$	333	8.6×10^5	-4.3	-9.4	355.3
	PhRCHO_2^{\cdot}	303	1.17×10^6	-6.4	-14.2	350.4
	$\text{PhMe}_2\text{CO}_2^{\cdot}$	333	2.19×10^5	-3.9	-8.1	356.6
	$D_{N-H} = 352.8 \pm 2.6$					
	$\text{PhMe}_2\text{CO}_2^{\cdot}$	333	6.31×10^5	-6.9	-14.5	350.2*
	$\text{R}_3\text{CO}_2^{\cdot}$	398	5.92×10^4	4.1	8.0	372.7
	$\text{R}_3\text{CO}_2^{\cdot}$	398	5.01×10^4	4.6	9.0	373.7
	$\text{R}_3\text{CO}_2^{\cdot}$	398	2.49×10^5	-0.7	-1.3	363.3
	PhMeCHO_2^{\cdot}	333	4.5×10^6	-8.9	-20.0	344.6

Таблица 6. Окончание

Амин	RO ₂ [•]	T, К	k _i , ⁻¹ с ⁻¹ л моль ⁻¹	ΔE _i , ⁻¹ кДж моль ⁻¹	ΔD _i , ⁻¹ кДж моль ⁻¹	D _{N-H} , ⁻¹ кДж моль ⁻¹
	PhMe ₂ CO ₂ [•]	298	1.8 × 10 ⁵	-5.4	-11.3	353.4
	цикло- C ₆ H ₉ O ₂ [•]	333	1.07 × 10 ⁶	-4.9	-10.7	-353.9
	PhMe ₂ CO ₂ [•]	333	2.75 × 10 ⁵	-4.6	-9.4	355.2
<i>D_{N-H} = 354.6 ± 0.7</i>						
	R ₃ CO ₂ [•]	398	1.24 × 10 ⁵	1.4	2.8	367.4
	цикло- C ₆ H ₉ O ₂ [•]	333	1.1 × 10 ⁶	-5.0	-10.9	353.7
	PhMe ₂ CO ₂ [•]	333	6.6 × 10 ²	-1.4	-2.4	384.2
	PhMe ₂ CO ₂ [•]	333	6.0 × 10 ³	-7.5	-13.7	372.9
	PhMeCHO ₂ [•]	343	1.28 × 10 ⁵	1.6	3.3	367.9

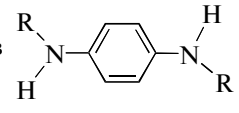
Результаты расчетов в сопоставлении с экспериментальными данными представлены в табл. 8.

Как видно из табл. 8, расчетные D_{N-H} во многих случаях близки к экспериментальным (ΔD_{N-H} отличаются от эмпирических не более чем на 5 кДж моль⁻¹). Для анилинов с заместителями: 2-Ме, 2-МеО, 4-МеО и 3-СF₃ это различие, однако, достигает 7 кДж моль⁻¹. Наблюдается линейная корреляция между ΔD_{N-H} и функцией σ^+ Брауна [17].

ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ N-H, O-H И S-H СВЯЗЕЙ В ГИБРИДНЫХ АНТИОКСИДАНТАХ

Бифункциональные антиоксиданты, в частности, аминофенолы обладают высокой реакционной способностью в радикальных реакциях и используются на практике для стабилизации каучуков и нефтепродуктов [13]. В последнее время гибридные антиоксиданты находят все возрастающее применение как лекарственные препараты

Таблица 7. Энергии стабилизации, вызванные заместителем R в диариламинильных радикалах

Заместитель R в 	H	Me	Ph	2-C ₁₀ H ₇	4-C ₆ H ₄ CHMe ₂
D_{N-H} , кДж моль ⁻¹	359.8	348.9	352.8	354.6	344.6
ΔE_{RS} , кДж моль ⁻¹	25.5	36.4	32.5	30.7	40.7

для лечения разнообразных заболеваний [41]. Механизм их тормозящего действия более сложен, чем монофункциональных антиоксидантов, т.к. в обрыве цепей окисления принимают участие обе функциональные группы, и из одной молекулы такого ингибитора образуются и принимают участие в радикальных реакциях два разных промежуточных радикала: феноксильный и аминильный. Определение такой важной энергетической характеристики молекулы, как энергия диссоциации реагирующей связи, для таких соединений представляет собой сложную задачу. Дело в том, что аминофенол имеет две разные по своей природе, но реакционноспособные связи: O–H и N–H, а все существующие методы определения энергий диссоциации связей применимы только для соединений с одной или несколькими эквивалентными связями. Величины D_{N-H} и D_{O-H} в гибридном ингибиторе отличаются от D_{N-H} и D_{O-H} в аналогичных по строению монофункциональных соединениях из-за взаимного влияния этих групп. Поэтому решение поставленной задачи (оценка индивидуальных связей в гибридном антиоксиданте) требует особых подходов.

В работе [14] для оценки D_{N-H} и D_{O-H} в аминофенолах и гидросихинолинах использован метод МПР в сочетании с кинетическими данными по реакциям пероксильных радикалов с аминофенолами и их алкилзамещенными аналогами. Принималась во внимание следующая закономерность. Введение еще одной группы OH в молекулу фенола в *para*-положении снижает D_{O-H} на 17 ± 2 кДж моль⁻¹: в феноле C₆H₅OH $D_{O-H} = 369.0$ кДж моль⁻¹, а в гидросихиноне $D_{O-H} = 352.0$ кДж моль⁻¹ [23]. Такое же снижение D_{O-H} в феноле вызывает и метоксильная группа в *para*-положении: $\Delta D_{O-H} = D_{O-H}(C_6H_5OH) - D_{O-H}(MeOC_6H_4OH) = 16.5$ кДж моль⁻¹, $\Delta D_{O-H} = 16.6$ кДж моль⁻¹ (метод СНЕ), $\Delta D_{O-H} = 16.3$ кДж моль⁻¹ (метод пиролиза замещенных анизолов) [23]. Поэтому было принято: $D_{N-H}(HOArAmH) = D_{N-H}(ROArAmH)$, что позволило представить $k(RO_2^{\cdot} + HOArAmH)$ как сумму: $k_{\Sigma} = k_{O-H}(RO_2^{\cdot} + H-OArAmH) + k_{N-H}(RO_2^{\cdot} + HOArAm-H)$, и, приняв $k(RO_2^{\cdot} + H-OArAmH) +$

$+ k_{N-H}(RO_2^{\cdot} + ROArAm-H)$, вычислить D_{O-H} и D_{N-H} в гибридном антиоксиданте, используя метод МПР. В случае гидросихенимидазолов использован аналогичный прием: индентификация k_{O-H} и k_{N-H} проведена при предположении:

$k_{O-H}(RO_2^{\cdot} + HOArAmH) = k_{O-H}(RO_2^{\cdot} + HOArAmR)$.
Результаты представлены в табл. 9.

Полученные данные (D_{N-H}) дают возможность оценить энергию стабилизации аминильного радикала $\Delta E_{RS} = \Delta D_{N-H}$, которую вносит гидроксильная группа. Ниже в табл. 10 приведено сравнение D_{N-H} в аминах и гидросихинаминах:

Как мы видим, у дифениламинов энергия стабилизации аминильного радикала, которую вызывает гидроксильная группа, составляет 8.8 кДж моль⁻¹, у гидрированных 6-гидросихинолинов эта энергия составляет 29.5 ± 0.7 кДж моль⁻¹.

Серосодержащие антиоксиданты (аминосурфиды) также широко применяются для стабилизации углеводородных топлив и масел [5, 6]. Они обладают комбинированным механизмом антиокислительного действия. С одной стороны, своими N–H- и S–H-связями они реагируют с пероксильными радикалами и обрывают цепи, а с другой, их сульфогруппы разрушают гидропероксиды и, таким образом, снижают скорость генерирования радикалов в окисляющейся системе [7, 9, 10]. Кроме того, продукты их превращения создают на поверхности металла пленку, обладающую антикоррозионными свойствами [5].

В работе [15] была проведена оценка D_{N-H} , и D_{S-H} в гибридных серосодержащих антиоксидантах. Для таких ингибиторов имеется очень мало данных по энергиям диссоциации, значения D_{N-H} и D_{S-H} приведены в табл. 9. Вообще говоря, RO_2^{\cdot} могут реагировать как с N–H-, так и S–H-группами аминотиолов. Однако, из сравнения констант скорости реакций RO_2^{\cdot} с последними двумя соединениями следует, что реакция RO_2^{\cdot} с HSR протекает намного медленнее, чем RO_2^{\cdot} с AmH. Вычисленные по кинетическим данным, D_{N-H} варьируют в диапазоне 366–371 кДж моль⁻¹, среднеквадратичная величина для D_{N-H} в соединении

Таблица 8. Результаты квантово-химического расчета D_{N-H} ($T = 298.15$ К) ароматических аминов, в скобках указана разность $\Delta D_{N-H} = \Delta D_{N-H}(XC_6H_4NH_2) - \Delta D_{N-H}(PhNH_2)$ в кДж моль⁻¹

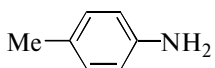
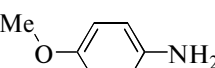
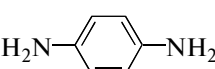
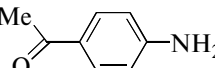
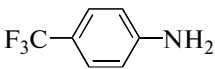
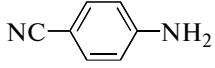
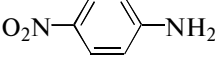
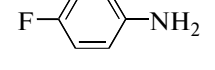
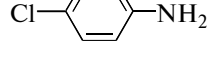
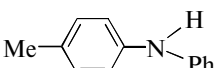
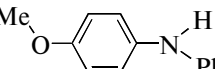
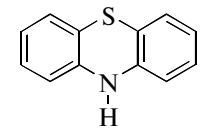
Амин	ВЗЛП [17], кДж моль ⁻¹	ВЗЛП [39], кДж моль ⁻¹	MP2 [39], кДж моль ⁻¹	ВЗЛП [40], кДж моль ⁻¹	Опыт
PhNH ₂	382.8 (0.0)	382.4 (0.0)	382.4 (0.0)	385.8 (0.0)	385.3 (0.0)
	374.9 (-7.9)	380.3 (-2.1)	378.2 (-4.2)	379.0 (-6.8)	379.8 (-5.5)
	365.6 (-17.2)	366.1 (-16.3)	369.0 (-13.4)	368.6 (-17.2)	374.8 (-10.5)
	359.4 (-23.4)	357.3 (-25.1)	364.0 (-18.4)	359.5 (-26.3)	359.8 (-25.5)
	—	390.8 (8.4)	389.9 (7.5)	—	391.7 (6.4)
	395.8 (13.0)	—	—	396.8 (11.0)	399.6 (14.3)
	395.8 (13.0)	392.4 (10.0)	392.4 (10.0)	398.3 (12.5)	396.3 (11.0)
	402.5 (19.7)	399.6 (17.2)	393.3 (10.9)	403.2 (17.4)	403.2 (17.9)
	—	377.4 (-5.0)	378.6 (-3.8)	381.3 (-4.5)	381.5 (-3.8)
	—	380.3 (-2.1)	382.4 (0.0)	383.7 (-2.1)	385.2 (-0.1)
Ph ₂ NH	355.2 (0.0)	—	—	—	364.7 (0.0)
	347.3 (-7.9)	—	—	—	358.2 (-6.5)
	335.1 (-20.1)	—	—	—	349.4 (-15.3)
	320.5 (0.0)	—	—	—	340.5 (0.0)

Таблица 9. Значения D_{O-H} и D_{N-H} ($T = 298.15$ К) для аминофенолов, гидрокси-гидрохинолинов, 5-гидроксiben-зимидазолов и D_{S-H} и D_{N-H} для аминотиолов, МПР

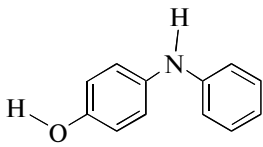
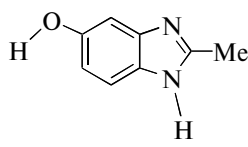
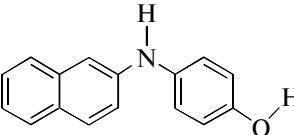
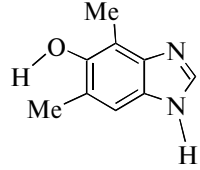
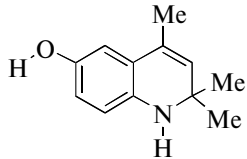
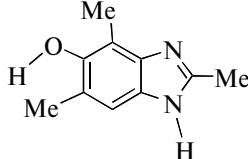
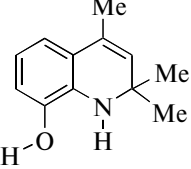
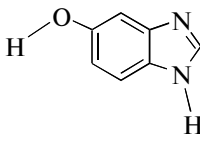
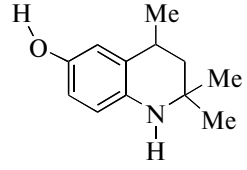
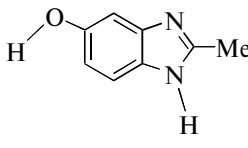
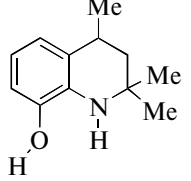
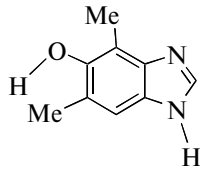
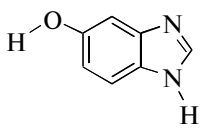
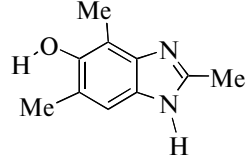
Антиоксидант	D_{O-H} ,	D_{N-H} ,	Антиоксидант	D_{O-H} ,	D_{N-H} ,
	кДж моль ⁻¹			кДж моль ⁻¹	
	338.8 339.3	355.9 [14] 253.4 [42]		351.3	362.6 [14]
	335.4	353.6 [14]		346.7	357.3 [14]
	338.0	348.2 [14]		347.7	358.7 [14]
	329.7	383.3 [14]		368.4	356.4 [14]
	324.4	345.3 [14]		362.6	351.3 [14]
	329.4	380.6 [14]		357.3	346.7 [14]
	356.4	368.4 [14]		358.7	347.7 [14]

Таблица 9. Окончание

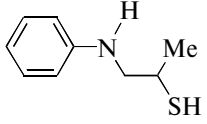
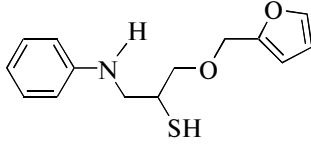
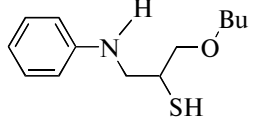
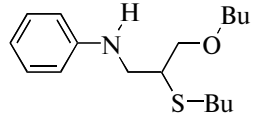
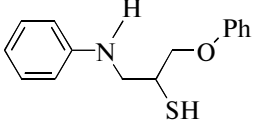
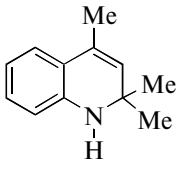
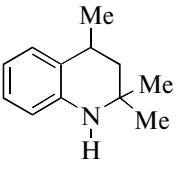
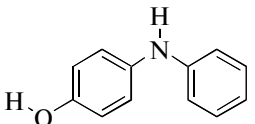
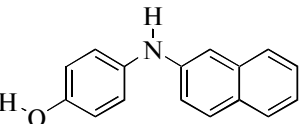
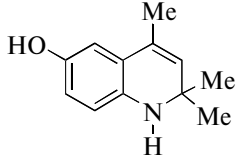
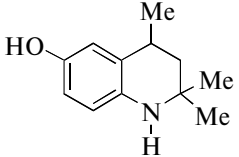
Антиоксидант	D_{S-H} ,	D_{N-H} ,	Антиоксидант	D_{S-H} ,	D_{N-H} ,
	кДж моль ⁻¹			кДж моль ⁻¹	
	360.0	366.4 [15]		360.0	369.1 [15]
	360.0	370.6 [15]		—	369.3 [15]
	360.0	366.0 [15]	—	—	—

Таблица 10. Сравнение D_{N-H} ($T = 298.15$ K) в аминах и соответствующих гидроксиаминах

AmH	Ph ₂ NH	2-C ₁₀ H ₇ NHPh		
D_{N-H} , кДж моль ⁻¹	364.7	362.4	377.0	375.5
HOAmH				
D_{N-H} , кДж моль ⁻¹	355.9	353.6	348.2	345.3
ΔD_{N-H} , кДж моль ⁻¹	8.8	8.8	28.8	30.2

ях, представленных в табл. 9, равна $368.3 \pm \pm 1.8$ кДж моль⁻¹. Это значение близко к значению D_{N-H} , приведенному в табл. 1 для ближайшего аналога этих соединений, а именно N-метиланилина ($D_{N-H} = 372.2$ и 377.8 кДж моль⁻¹).

Таким образом, современный массив ароматических аминов, охарактеризованных D_{N-H} , охватывает 89 соединений. Разные методы оценки D_{N-H} , как правило, дают их согласованные значения. Тем не менее, для ряда аминов целесообразна дополнительная проверка значений D_{N-H} . Важным достижением является оценка энергий диссоциации разных связей (N—H и O—H, N—H и S—H) в гибридных антиоксидантах (19 соединений). Это

открывает возможность оценивать парциальные константы скорости реакций как радикалов с этими связями, так и реакций промежуточных радикалов ингибиторов с самими антиоксидантами и на этой основе строить детальную кинетическую картину процесса ингибирования. Полученные в настоящем обзоре корреляционные соотношения позволяют расширить число аминов, охарактеризованных D_{N-H} . Особого внимания заслуживают корреляционные соотношения между энергиями стабилизации фениламинильных радикалов и аминильных радикалов разных классов. В связи с интенсивным развитием квантово-химических методов важную перспективу в предсказании аминов

с низкими значениями D_{N-H} представляет сочетание квантово-химических расчетов с экспериментальными методами.

Работа поддержана грантом в рамках программы № 1 “Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов” ОХНМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972. 544 с.
2. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Ленинград: Химия, 1990. 288 с.
3. Пиотровский К.Б., Тарасова З.Б. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизаторов. М.: Химия, 1980.
4. Pospíšil J. // Adv. Polym. Sci. 1995. V. 124. P. 87.
5. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. М.: Химия, 1985. 358 с.
6. Денисов Е.Т., Ковалев Г.И. Окисление и стабилизация реактивных топлив. М.: Химия. 1983. 272 с.
7. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton, FL: CRC Press. Taylor and Francis Group, 2005. 981 p.
8. Howard J.A. // Absolute rate constants for reactions of oxyl radicals. In Advances in Free Radical Chemistry. / Ed. Williams G.H. London: Logos Press, 1972. V. 4. P. 49.
9. Denisov E.T., Azatyan V.V. Inhibition of Chain Reactions, London, Gordon and Breach Sci. Publishers, 2000. 337 p.
10. Denisov E.T., Denisova T.G. Handbook of Antioxidants. Bond Dissociation Energies, Rate Constants, Activation Energies and Enthalpies of Reactions. Boca Raton, FL: CRC Press, 2000. 289 p.
11. Luo Y.R. Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds. Boca Raton, FL: CRC Press, 2003. 380 p.
12. Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 1. С. 30
13. Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // Журн. физ. хим. 2014. Т. 88. № 4. С. 629.
14. Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 6. С. 717.
15. Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 2. С. 146. // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 2. P. 142.
16. Варламов В.Т., Денисов Е.Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 4. С. 743.
17. Pratt D.A., DiLabio G.A., Valgimigli L., Pedulli G.F., Ingold K.U. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 11085.
18. Lucarini M., Pedrielli P., Pedulli G.F., Valgimigli L., Gimes D., Tordo P. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 11546.
19. Варламов В.Т., Денисов Н.Н., Надточенко В.А., Марченко Е.П., Петров И.В., Плеханова Л.Г. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. С. 838.
20. Ефремкина Е.А., Худяков И.В., Денисов Е.Т. // Хим. физика. 1987. Т. 6. С. 1289.
21. Денисов Е.Т. // Успехи химии. 1997. Т. 66. С. 953.
22. Денисов Е.Т. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. С. 381.
23. Denisov E.T., Denisova T.G. In: Application of Thermodynamics to Biological and Materials Science / Ed. Mizutani T. Rijeka, Croatia: INTECH, 2011. P. 405.
24. Rothberg L.J., Simon J.D., Bernstein M., Peters K.S. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 3664.
25. Simon J.D., Peters K.S. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 5156.
26. Grabowski J.J., Simon J.D., Peters K.S. // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 4615.
27. Wayner D.D.M., Luszyk E., Page D., Ingold K.U., Mulder P., Laarhoven L.J.J., Aldrich H.S. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 8737.
28. Wayner D.D.M., Luszyk E., Ingold K.U., Mulder P. // J. Org. Chem. 1996. V. 61. P. 6430.
29. MacFaul P.A., Wayner D.D.M., Ingold K.U. // J. Org. Chem. 1997. V. 62. P. 3413.
30. Bordwell F.G., Bausch M. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 1979.
31. Bordwell F.G., Cheng J.-P., Ji G.-Z., Satish A., Zhang X. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 9790.
32. Bordwell F.G., Cheng J.-P. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 1736.
33. Bordwell F.G., Zhang X.M., Cheng J.-P. // J. Org. Chem. 1993. V. 58. P. 6410.
34. Jonsson M., Lind J., Merenyi G., Eriksen T.E. // J. Chem. Soc. Trans. 2. 1995. P. 61.
35. Jonsson M., Lind J., Eriksen T.E., Merenyi G. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 1423.
36. Denisov E.T., Denisova T.G., Trepalin S.V., Drozdova T.I. // Data Base of Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry. Boca Raton, FL: CRC Press. Taylor and Francis Group, 2005.
37. Henry D.J., Parkinson C.J., Mayer P.M., Radom L. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 6750.
38. Русина И.Ф. Дисс. соиск. уч. ст. кандидата хим. наук. М.: Институт химической физики РАН. 2011. 137 с.
39. Song K.-Sh., Liu L., Guo Q.-X. // J. Org. Chem. 2003. V. 68. P. 262.
40. Gomes J.R.B., Ribeiro da Silva M.D.M.C., Ribeiro da Silva M.A.V. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 2119.
41. Burlakova E.B., Molochkina E.M., Nikiforov G.A. // Polym. Resear. J. 2008. V.1. № 3. P. 361.
42. Варламов В.Т. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 2. С. 293.