

## ОЦЕНКА ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АЛКИЛАРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ С ИХ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Э.Р. Бабаев

Эльбей Расим оглы Бабаев \*

Лаборатория «Защитные присадки», Институт химии присадок им.акад. А.Кулиева НАН Азербайджана, Бююкшорское шоссе, квартал 2062, Баку, Азербайджан, AZ 1029.

E-mail: elbeibabaev@yahoo.de \*

*В работе описаны результаты исследований некоторых N-содержащих производных 2,6-ди- $\alpha$ -метилбензилфенола в качестве антиокислительных, антимикробных и противоизносных присадок к смазочным маслам. Ранее в модельных реакциях окисления углеводородов была показана эффективность некоторых азотсодержащих производных  $\alpha$ -метил-бензилзамещенных фенолов. Из результатов исследования механизма ингибирующего действия трех 4-N-замещенных аминометил-2,6-ди- $\alpha$ -метилбензилфенолов следует, что они обладают близкой антирадикальной активностью,  $K_7=6-6,5 \cdot 10^4$  л/моль·с (60 °С), превышающей  $K_7$  ионола ( $2,2 \cdot 10^4$  л/моль·с). Стехиометрические коэффициенты ингибирования  $f = 2-2,6$ . Наибольшей реакционной способностью и высоким фактором каталитичности обладает 2,6-ди- $\alpha$ -метилбензил-4-диэтиламинометилфенол. К тому же выводу можно прийти из результатов квантово-химических расчетов. Для подтверждения найденных закономерностей они были испытаны в смазочных маслах в качестве антиокислительных присадок. Антимикробные свойства исследуемых соединений изучали в составе вазелинового масла. Синтезированные аминометильные производные 2,6-ди- $\alpha$ -метилбензилфенола при концентрации 0,5-1 % обеспечивают устойчивость вазелинового масла к биоповреждениям, проявляют антимикробную, большие антигрибковую активность. Эти соединения по эффективности превосходят применяемый на практике биоцид - пентахлорфенолят натрия. На четырехшариковой машине трения по ГОСТ 9490-75 оценивали смазывающие свойства исследуемых соединений, по величине пятна износа ( $D_{10}$ ). Исследование противоизносных свойств показало, что эти соединения наряду с антиокислительными, обладают и смазочными свойствами, по противоизносной эффективности превосходят известную присадку аналогичного назначения - трикрезилфосфат. Проведен анализ взаимосвязи кинетических характеристик (констант скоростей, стехиометрических коэффициентов), полученных в модельных реакциях ингибирования окисления углеводородов, с квантово-химическими параметрами молекулярных структур ингибиторов (энтальпии, электронной заселенности, дипольных моментов), антиокислительными и антимикробными свойствами соединений в вазелиновом масле.*

**Ключевые слова:** пространственно-затрудненные фенолы, присадки, смазочные масла, квантово-химический параметр, ингибирование окисления, антимикробные свойства, электронная заселенность

**ESTIMATION OF INTERRELATION BETWEEN STRUCTURE OF SOME NITROGEN-CONTAINING ALKYLARYL-SUBSTITUTED PHENOLS AND THEIR REACTIVITY AND FUNCTIONAL PROPERTIES**

**E.R. Babaev**

Elbay R.Babaev \*

Laboratory of Protective Additives, acad. A. Guliyev Institute of Chemistry of Additives of ANAS, Sh.Me-hdiyev st., 97, Apt. 53, AZ 1141, Baku, Azerbaijan

E-mail: elbeibabaev@yahoo.de \*

*The paper describes the results of the research of some N-containing 2,6-di- $\alpha$ -methylbenzylphenols as antioxidants, antimicrobial and antiwear additives to the lubricating oils. In the model reactions of oxidation of hydrocarbons it has been earlier shown the efficiency of some nitrogen-containing derivatives of  $\alpha$ -methylbenzyl-substituted phenols. As it can be seen from the results of research of mechanism of inhibiting action of three 4-N-substituted aminomethyl-2,6-di- $\alpha$ -methylbenzylphenols they have approximate antiradical efficiency,  $K_7=6-6.5 \cdot 10^4$  l/mol s (60 °C), exceeding  $K_7$  of ionol ( $2.2 \cdot 10^4$  l/mol s). The stoichiometric inhibition coefficients are  $f=2-2.6$ . 2,6-di- $\alpha$ -methylbenzyl-4-diethylaminomethylphenol has the highest reactivity and high catalytic factor. The same conclusion can be drawn from the results of quantum chemical calculations. To confirm the found regularities, they were tested in lubricating oils as antioxidants. Antimicrobial properties of the investigated compounds were studied in the composition of vaseline oil. The synthesized aminomethyl derivatives of 2,6-di- $\alpha$ -methylbenzylphenol at a concentration of 0.5-1% ensure the stability of the vaseline oil to biodeterioration, show antimicrobial, more antifungal activity. These compounds show better efficiency than the biocide used in practice - sodium pentachlorophenolate. The lubricating properties of the test compounds were evaluated by the wear spot diameter ( $D_w$ ) on Four-Ball Wear Test Machine in accordance with RF State Standard 9490-75. Investigations of antiwear properties have shown that these compounds, along with antioxidant properties, have also lubricating properties. They are better than the known additive for the similar purpose - tricresyl phosphate in anti-wear efficiency. The analysis of interrelations of kinetic indicators (rate constant, stoichiometric coefficients), obtained in the model reactions of inhibition of hydrocarbons oxidation with quantum chemical parameters of inhibitors molecular structure (enthalpy, electron population, dipole moment) antioxidant and anti microbial properties of compounds in vaseline oil has been conducted.*

**Key words:** spatially-hindered phenols, additives, lubricating oils, quantum-chemical parameter, inhibition of oxidation, antimicrobial properties, electron population

**Для цитирования:**

Бабаев Э.Р. Оценка взаимосвязи структуры некоторых азотсодержащих алкиларилзамещенных фенолов с их реакционной способностью и функциональными свойствами. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 5. С. 51–56.

**For citation:**

Babaev E.R. Estimation of interrelation between structure of some nitrogen-containing alkylaryl-substituted phenols and their reactivity and functional properties. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 5. P. 51–56.

Пространственно-затрудненные фенолы, являясь ингибиторами свободно-радикальных процессов, широко применяются в качестве антиоксидантов для стабилизации углеводородных топлив, смазочных масел, полимерных материалов [1]. Ингибирующая активность подобных антиоксидантов во многом обусловлена пространственным экранированием гидроксильной группы и зависит от объема *орто*-заместителей. Среди пространственно-затрудненных фенолов особый интерес в виду их низкой токсичности и высокой антиокислительной эффективности представляют  $\alpha$ -метил-бензилзамещенные фенолы и их функциональные производные [2].

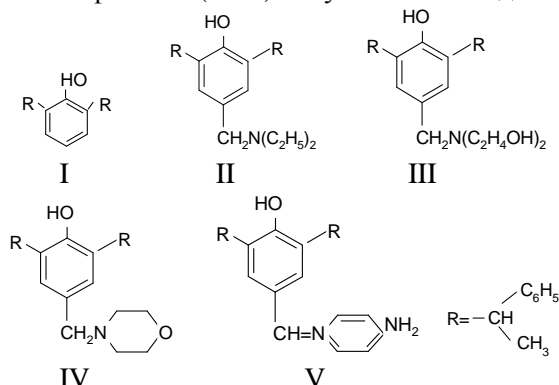
Ранее были описаны результаты синтеза и изучения свойств аминометильных производных 2,4-ди- $\alpha$ -метилбензилфенола [3].

В продолжение этих работ проведены исследования по оценке взаимосвязи реакционной способности 4-N-замещенных аминометил – 2,6-ди- $\alpha$ -метилбензилфенолов с параметрами молекулярной структуры ингибиторов (энтальпии, электронной плотности, дипольного момента), а также эффективностью их антиокислительного и антимикробного действия в вазелиновом масле.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом *орто*-алкилирования фенола стиролом в присутствии фенолята алюминия получен 2,6-ди- $\alpha$ -метилбензилфенол (I) [4].

Аминометильные производные 2,6-ди- $\alpha$ -метилбензилфенолов (II-IV) получены по методике [3].



**Основание Шиффа (V).** К 1,5 г (0,005 моль)

3,5-ди- $\alpha$ -метилбензил-4-оксибензальдегида в серном эфире приливают раствор 0,5 г и-фенилендиамина в эфире. Смесь нагревают 1 ч, после чего из раствора выделяют кристаллы коричневого цвета.  $T_{пл}$  97-98 °С, выход 74%. Найдено, %: С 82,45; Н 6,91; N 6,12;  $C_{29}H_{29}ON_2$ . Вычислено, %: С 82,92; Н 6,66; N 6,6.

Методом MNDO осуществлены квантово-химические расчеты исследуемых соединений с целью установления структуры молекул, изучения

реакционной способности и выявления некоторых их параметров (электронная плотность, ВЗМО, НВМО, теплота образования и дипольный момент).

Противоизносные свойства соединений определяли на четырехшариковой машине трения ЧШМ-3 по ГОСТ 9490-75 с применением шаров из стали марки ШХ-15, диаметром 12,7 мм при постоянной нагрузке 392 Н, скорости вращения верхнего шара 1500 об/мин в течение 1 ч и оценивали по величине диаметра пятна износа.

Антимикробные свойства соединений исследовались методом лунки на агаровой среде по ГОСТ 9.052-88, ГОСТ 9.082-77. В качестве тест-культур микроорганизмов были использованы: бактериальные (*Mycobacterium lacticola*, *Pseudomonas aeruginosa*), грибковые (*Aspergillus niger*, *Cladosporium resinae*), дрожжевые (*Candida tropicalis*). В качестве питательной среды были использованы: для бактерий – мясопептонный агар (МПА), а для грибов и дрожжей – сусло-агар (СА).

Антиокислительные свойства исследуемых соединений изучены методом хемилюминесценции в вазелиновом масле при 200 °С [5, 6]. На основании полученных данных определяли относительную антиокислительную эффективность ингибитора по формуле  $E_{xc} = (1-P/P_0) \cdot 100\%$ , где  $P/P_0$  – отношение площадей пиков хемилюминесцентного свечения за время опыта при ингибированном и неингибированном окислении масел.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Квантово-химическим методом (MNDO) расчета определены молекулярная структура и некоторые параметры: потенциал ионизации, теплота образования, электронная заселенность, дипольный момент синтезированных соединений (табл. 1).

При изучении реакционной способности соединений были использованы расчетные значения индексов реакционной способности. В качестве последних обычно рассматривали заряды на атомах, порядки связей, энергии граничных орбиталей – низшей вакантности молекулярной орбитали (НВМО) и высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО).

Оценка реакционной способности исследуемых аминометильных соединений II и IV методами квантовой химии показала преимущество II перед III и исходным I. Так, при сравнении суммарной электронной занятости ВЗМО и НСМО орбиталей I, II-III имеет место небольшая разница II 8,94 эв; III 9,11, составляющая 0,17 эв, т.е. небольшой потенциал ионизации амино-метилпроизводных фенолов II < III : 8,94 < 9,11, т.е. реакционная

способность II больше, чем III, что согласуется с большим значением энтальпий образования  $H_f^{II} > H_f^{III} : 30,9 \text{ ккал/моль} > 23,9 \text{ ккал/моль}$  и меньшим значением дипольного момента  $D_{II} < D_{III} : 1,24 \text{ дВ} < 2,32 \text{ дВ}$ .

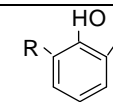
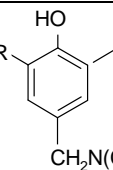
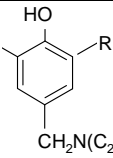
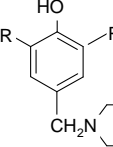
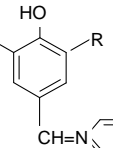
Исследования механизма антиокислительного действия и реакционной способности исследуемых азотсодержащих алкиларил-фенолов в реакциях ингибированного окисления углеводородов велись с использованием волнометрического (по поглощению кислорода) и хемиллюминесцентного методов [6]. Этими методами на модели инициированного окисления этилбензола (60 °С) при различных скоростях инициирования ( $W_i$ ) измерены константы скорости взаимодействия антиоксидантов (InH) с пероксирадикалами ( $K_7$ ) и стехиометрические коэффициенты ингибирования ( $f$ ). Инициатор – динитрилазоизомаляная кислоты.

Из результатов исследования механизма ингибирующего действия трех (II-IV) 4-N-замещенных аминотил-2,6-ди- $\alpha$ -метилбензилфенолов следует, что они обладают близкой антирадикальной активностью,  $K_7 = 6,6 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$  (60 °С), превышающей  $K_7$  ионола ( $2,2 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ ). Стехиометрические коэффициенты ингибирования  $f = 2-3$ . Из табл. 1 следует, что наибольшей реакционной способностью и высоким фактором каталитичности обладает 2,6-ди- $\alpha$ -метилбензил-4-диэтиламинотилфенол (II). К тому же выводу можно прийти из результатов квантово-химических расчетов.

Ранее в модельных реакциях окисления углеводородов была показана эффективность некоторых азотсодержащих производных  $\alpha$ -метилбензилзамещенных фенолов. Для подтверждения найденных закономерностей, они были испытаны в смазочных маслах в качестве антиокислительных

Таблица 1

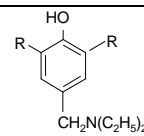
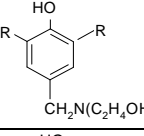
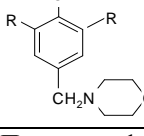
Значения квантово-химических и кинетических параметров  
Quantum chemical and kinetic parameters

N	Формула соединения	Квантово-химические параметры				Кинетические параметры		Концентрация, %	В вазелиновом масле		
		$H_f$ ккал/ моль	D, t дВ	ВЗМО ЭВ	НСМО Эв	$K_7 \cdot 10^4$ л/моль·с	f		Относительная антиокис. эфф. $\epsilon_{\text{хе}}, \%$	Противоизносные свойства, Ди, мм	
										137 Н 4 ч	392 Н 1 ч
I		29,8	1,24	9,02	0,07	-	-	0,5 1,0	37 44	-	-
II		30,9	1,24	-8,89	0,05	6,0	2,6	0,5 1,0	62 70	0,45	0,50
III		-23,8	2,32	-9,03	-0,08	4,5	-	0,5 1,0	58 66	0,45	0,55
IV						6,5	2,0	0,5 1,0	68 72	0,40	0,50
V		78,5	2,12	-8,51	-0,41	-	-	0,5 1,0	60 64	0,40	0,56
VI	ДФ-11 (эталон)							0,5 1,0		0,53	0,65

присадок. Значение относительной антиокислительной эффективности синтезированных аминотильных производных 2,6-ди- $\alpha$ -метилбензилфенолов сведены в табл. 1, откуда следует, что при введении в вазелиновое масло исследуемых соединений в количестве 0,5 и 1,0% относительная антиокислительная эффективность по хемилюминесцентному свечению составляет 60-70%, т.е. находится на уровне промышленной присадки ионол, а в некоторых случаях и превосходит ее (соединения II и IV).

Таблица 2

**Исследования антимикробных свойств синтезированных соединений**  
**Investigation of antimicrobial properties of the synthesized compounds**

Наименование соединений	Концентрация, %	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Candida tropicalis</i>	<i>Aspergillus niger</i>
	1 0,5 0,25	1,4 - 1,6 1,2 - 1,4 1,0 - 1,0	2,6 - 3,0 1,6 - 1,6 1,2 - 1,4	2,0 - 2,4 1,6 - 1,8 1,4 - 1,6
	1 0,5 0,25	1,0 - 1,0 + + + +	1,4 - 1,6 1,2 - 1,4 1,0 - 1,0	1,2 - 1,6 1,4 - 1,4 1,2 - 1,0
	1 0,5 0,25	1,6 - 1,8 1,2 - 1,2 0,8 - 1,0	2,4 - 3,0 1,4 - 1,6 1,2 - 1,2	2,2 - 2,6 1,4 - 1,8 1,2 - 1,2
Пентахлорфенолят натрия	1 0,5	1,3 0,7	1,4 0,8	1,4 0,7
Вазелиновое масло без биоцида	-	+ +	+ +	+ +

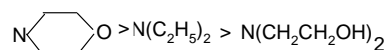
Примечание: + сплошной рост микроорганизмов  
 Note: + - abundant microorganisms around the hole

На четырехшариковой машине трения по ГОСТ 9490-75 оценивали смазывающие свойства исследуемых соединений по величине пятна износа ( $D_{и}$ ). Исследование противоизносных свойств показало, что эти соединения наряду с антиокислительной способностью обладают и смазочными свойствами, по противоизносной эффективности превосходят известную присадку аналогичного назначения – трикрезилфосфат.

Антимикробные свойства исследуемых соединений изучали в составе вазелинового масла (табл. 2). Образцы, не пораженные микроорганизмами, считают практически не подверженными микробиологической коррозии. Эффективность антимикробного действия применяемых присадок в масле оценивалась по величине диаметра зоны угнетения роста грибов и бактерий вокруг лунки с присадкой и без нее: чем она больше, тем эффективнее антимикробное действие [7]. Из данных табл. 2 следует, что синтезированные аминотильные производные 2,6-ди- $\alpha$ -метилбензилфенола при концентрации 0,5-1% обеспечивают устойчивость вазелинового масла к биоповреждениям, проявляют антимикробную и антигрибковую активность. Эти соединения по эффективности превосходят применяемый на практике биоцид – пентахлорфенолят натрия.

Из анализа полученных данных следует, что исследуемые аминотильные производные 2,6-ди- $\alpha$ -метилбензилфенолов обладают сочетанием высокой антиокислительной эффективности с антимикробными и противоизносными свойствами.

Наблюдается определенная корреляция эффективности антиокислительных и антимикробных свойств с их молекулярной структурой. В зависимости от природы заместителя при атоме азота эффективность их возрастает в ряду:



ЛИТЕРАТУРА

1. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно-затрудненные фенолы. М.: Химия. 1972. 435 с.
2. Мамедова П.Ш., Аббасова С.Н., Тагиева З.Д., Житнинова Л.П. Синтез и исследование S-замещенных производных  $\alpha$ -метилбензилфенолов в качестве антиокислителей масел. *Нефтехимия*. 1988. Т. XXVIII. № 2. С. 247-250.

REFERENCES

1. Ershov V.V., Nikiforov G.A., Volod'kin A.A. Spatially hindered phenols. M.: Khimiya. 1972. 435 p. (in Russian).
2. Mamedova P.Sh., Abbasova S.N., Tagieva Z.D., Zhitinova L.P. Synthesis and study of S-substituted derivatives of  $\alpha$ -methylbenzylphenols. *Neftekhimiya*. 1988. V. XXVIII. N 2. P. 247-250 (in Russian).

3. **Бабаев Э.Р.** Аминометильные производные 2,4-ди- $\alpha$ -метилбензилфенолов – многофункциональные присадки к смазочным маслам. *Нефтехимия*. Т. 46. № 3. С. 230-232.
4. **Мамедова П.Ш., Фарзалиев В.М., Велиева Ф.М., Бабаев Э.Р.** Оптимизация процесса орто-алкилирования фенола стиролом. *Нефтехимия*. 2007. Т. 47. № 1. С. 58-63.
5. **Кулиев А.М., Оруджева И.М., Намазов И.И.** А.С. 741118 (СССР). опуб. В БП 1980. №22. С. 226.
6. **Шляпинтох В.Я., Карпухин О.Н., Постников Л.М., Захаров И.В., Вичутинский А.А., Цепанов В.Ф.** Хемилюминисцентные методы исследования медленных химических процессов. М.: Наука. 1966.
7. **Каневская И.Г.** Биологическое повреждение промышленных материалов. Л.: Наука. 1984. 232 с.
3. **Babayev E.R.** Aminomethyl derivatives of 2,4—di- $\alpha$ -methylbenzylphenols – multi-functional additives to oil lubricants. *Neftekhimiya*. V. 46. N 3. P. 230-232 (in Russian).
4. **Mamedova P.Sh., Farzaliev V.M., Velieva F.M., Babayev E.R.** Optimization of process of ortho-acylation of phenol with styrene. *Neftekhimiya*. 2007. V. 47. N 1. P. 58-63 (in Russian).
5. **Kuliev A.M., Orudjeva I.M., Namazov I.I.** USSR inventors certificate. Publ. V BP 1980. N 22. P. 226 (in Russian).
6. **Shlyapintokh V.Ya., Karpukhin O.N., Postnikov L.M., Zakharov I.V., Vichutinskiy A.A., Tsepanov V.F.** Chemoluminescence methods of study of slow chemical processes. M.: Nauka. 1966. (in Russian).
7. **Kanevskaya I.G.** Biological damage of industrial materials. L.: Nauka. 1984. 232 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 24.01.2017  
Принята к опубликованию 20.04.2017*

*Received 24.01.2017  
Accepted 20.04.2017*