

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИИ И ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ

Р.Ф. Тухватуллин, Г.Ю. Колчина, Э.М. Мовсумзаде, П.Ш. Мамедова, Э.Р. Бабаев

Рустам Фанисович Тухватуллин *, Эльдар Мирсамедович Мовсумзаде

Кафедра общей, аналитической и прикладной химии, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

E-mail: rust20-11@yandex.ru*, eldarmm@yahoo.com

Галина Юрьевна Колчина

Кафедра химии и химической технологии, Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, ул. Ленина 49, Стерлитамак, Российская Федерация, 453120

E-mail: kolchina.GYu@mail.ru

Парвиз Шамхаловна Мамедова, Эльбек Расимович Бабаев

Институт химии присадок, Национальная Академия Наук Азербайджана, Бейюкшорское шоссе, квартал 2062, Баку, Азербайджанская Республика, Az 1029

E-mail: elbeibabaev@yahoo.de

*В данной статье исследованы пространственно - затрудненные бисфенолы, используемые в качестве антиокислительных присадок к смазочным маслам и имеющие объемные α -метилбензильные радикалы в *o*-положении и дисульфидные мостики в *o*- и *p*-положении. Рассмотрено влияние структуры пространственно - затрудненных фенолов и наличия различных заместителей в бензольном кольце на их антиокислительную активность и обоснована целесообразность введения α -метилбензильных радикалов в состав пространственно – затрудненных фенолов для увеличения их антиокислительной активности за счет усиления донорной активности радикалов и усиления стерических затруднений, а также целесообразность введения атомов серы для получения эффекта авто-синергизма. Показан механизм окисления смазочных масел, а также механизм ингибирования процесса окисления пространственно-затрудненными фенолами. Рассмотрен проведенный синтез пространственно-затрудненных бисфенолов, содержащих дисульфидные мостики между бензольными кольцами в *o*- и *p*-положениях. Кроме того, в данной работе при помощи квантовохимических расчетов в рамках метода B3LYP/6-31++G(d,p) на программе GAMESS рассчитаны геометрические параметры (длины гидроксильных O-H связей пространственно – затрудненных бисфенолов). Теми же методами рассчитано распределение электронной плотности (парциальные заряды по Малликену) на атомах кислорода гидроксильной группы и атомах углерода, непосредственно связанных с фенольной группой изучаемых пространственно - затрудненных бисфенолов. На основе проделанной работы дано предположительное обоснование влияния длины гидроксильной связи, а также парциальных зарядов на атомах кислорода и непосредственно связанного с ним атома углерода, непосредственно зависящих от структуры изучаемых пространственно – затрудненных бисфенолов на их антиокислительную способность.*

Ключевые слова: пространственно-затрудненные фенолы, присадки, смазочные масла, механизм действия, антиоксиданты

SYNTHESIS AND RESEARCH OF GEOMETRY AND ELECTRONIC DENSITY OF HINDERED PHENOLS USED AS ANTIOXIDANT ADDITIVES FOR LUBRICATING OILS

R.F. Tukhvatullin, G.Yu. Kolchina, E.M. Movsumzade, P.Sh. Mamedova, E.R. Babaev

Rustam F. Tukhvatullin*, Eldar M. Movsumzade
Ufa State Oil Technical University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, 450062, Russia
E-mail: rust20-11@yandex.ru*, eldarmm@yahoo.com

Galina Yu. Kolchina
Sterlitamak Branch of Bashkir State University, Lenina str. 49, Sterlitamak, 453120, Russia
E-mail: kolchina.GYu@mail.ru

Parviz Sh. Mamedova, Elbek R. Babaev
Institute of Additive Chemistry, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Beyukshorskoe Highway, block 2062, Baku, Az 1029, Azerbaijan Republic
e-mail: elbeibabaev@yahoo.de

In this paper, we investigated the sterically hindered bisphenols used as antioxidant additives to lubricating oils and having bulky α -methylbenzyl radicals in the o-position and disulfide bridges in the o- and p-positions. The influence of the structure of sterically hindered phenols and the presence of various substituents in the benzene ring on their antioxidant activity is considered and the expediency of introducing of α -methylbenzyl radicals into the composition of sterically hindered phenols is proved to increase their antioxidant activity by enhancing the donor activity of the radicals and increasing sterical hindrance, and the expediency of introducing of sulfur atoms to obtain the effect of auto-synergism is shown. The mechanism of oxidation of lubricating oils is shown, as well as the mechanism of inhibiting of the oxidation process by spatially-hindered phenols. The performed synthesis of sterically-hindered bisphenols containing disulfide bridges between benzene rings in o- and p-positions is considered. In addition, in this paper, geometric parameters (lengths of hydroxyl O-H bonds of sterically-hindered bisphenols) were calculated using the quantum-chemical calculations within the framework of the B3LYP/6-31++G(d, p) method. The same methods were used to calculate the distribution of electron density (partial charges according to Mulliken) on the oxygen atoms of the hydroxyl group and carbon atoms directly related to the phenolic group of the studied sterically-hindered bisphenols. On the basis of the work done, an estimated substantiation of the influence of the length of the hydroxyl bond and of the partial charges on oxygen atoms and the carbon atom directly related to it (which directly depend on the structure of the studied spatially-hindered bisphenols) on their antioxidant activity, is given.

Key words: sterically-hindered phenols, additives, lubricating oils, action mechanism, antioxidants

Для цитирования:

Тухватуллин Р.Ф., Колчина Г.Ю., Мовсумзаде Э.М., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. Синтез и исследование геометрии и электронной плотности пространственно-затрудненных фенолов, используемых в качестве антиокислительных присадок к смазочным маслам. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 4-5. С. 84–92

For citation:

Tukhvatullin R.F., Kolchina G.Yu., Movsumzade E.M., Mamedova P.Sh., Babaev E.R. Synthesis and research of geometry and electronic density of hindered phenols used as antioxidant additives for lubricating oils. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 4-5. P. 84–92

Развитие области моторостроения напрямую связано с качеством применяемых топлив и смазочных масел. Существует необходимость подбора высококачественного сырья и улучшения технологии получения топлив и масел с высокими эксплуатационными показателями и имеющими оптимальный углеводородный состав.

Масла представляют из себя сложную смесь парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, а также их кислород-, азот-, серосодержа-

щих производных. Они подвержены глубоким химическим превращениям в процессе работы двигателя (окисление, алкилирование, разложение, полимеризация и т.д.). Из-за образующихся веществ происходит коррозия двигателя, нарушается его нормальная работа, повышается его износ, снижается мощность.

Решить эти проблемы в корне невозможно без применения присадок – это наиболее экономичный и прогрессивный способ для повышения качества масел и топлив.

В качестве присадок к маслам используют различные органические соединения с разными функциональными группами. Промышленные присадки и их композиции, как правило, содержат в своем составе кислород, серу, фосфор, азот и хлор.

Наиболее распространенными антиокислительными присадками являются ароматические амины и пространственно-затрудненные фенолы различного строения. Они прерывают цепь окисления, легко отдавая атом водорода гидроксильной группе радикалам, тем самым дезактивируя их.

Повысить эффективность фенольных антиокислителей можно замещением алкильных групп: двух в *o*-положении и одной в *p*-положении. Значительно этот эффект проявляется, если *o*-заместителями являются третичные алкильные группы, а *p*-заместителем – первичная алкильная группа. Очень часто в качестве антиокислительной присадки к маслам используют 2,6-ди-*tert*-бутил-4-метилфенол (ионол (рис. 1)).

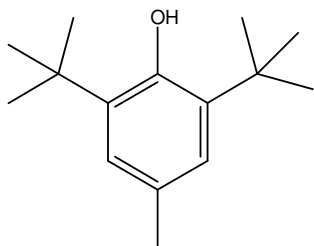


Рис. 1. Структура ионола, применяемого в качестве антиокислителя

Fig. 1. Structure of the ionole used as an antioxidant

Эффективность пространственно-затрудненных фенолов обусловлена наличием объемных заместителей в *o*-положениях, оптимально экранирующих водород ОН-группы и, соответственно, малой активностью феноксильного радикала, образующегося из ингибитора в реакции с пероксидными радикалами [1].

Целесообразность введения атомов серы в молекулы присадок обусловлена особенностью ее электронной структуры. При ее взаимодействии с металлической поверхностью деталей двигателя происходит модифицирование (изменение структуры) последней, и за счет образования защитных пленок обеспечиваются противокоррозионные, противоизносные и противозадирные свойства указанных соединений в маслах.

Установлено, что серосодержащие производные пространственно-затрудненных фенолов, по-видимому, проявляя эффект авто-синергизма,

обладают более эффективными антиокислительными, антикоррозионными и антимикробными свойствами. Этим объясняется большой интерес к ним в качестве присадок к смазочным маслам [2].

Как следует из названия, серосодержащие производные пространственно-затрудненных фенолов должны иметь в своей структуре фенольный фрагмент, объемные алкильные заместители и дисульфидный мостик. Алкильные заместители должны находиться в *o*-положении в бензольном кольце по отношению к гидроксильной группе, для эффективного ее экранирования (рис. 2). Как правило, в качестве заместителей используют *tert*-бутильные радикалы.

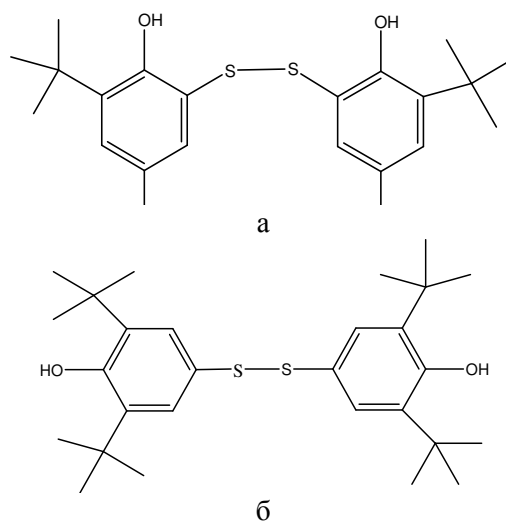


Рис. 2. Структура пространственно затрудненных *tert*-бутил-фенолов с дисульфидным мостиком в *o*- (а) и *p*-положениях (б)
Fig. 2. Structure of sterically-hindered *tert*-butyl phenols with a disulfide bridge in the *o*- (a) and *p*-positions (б)

Нами установлено, что эффективное экранирование гидроксильной группы в замещенных фенолах, наряду с широко применяемыми *tert*-бутильными радикалами, можно осуществлять введением в *o*-положения молекулы фенола α -метилбензильных групп (рис. 3) [3].

В качестве алкильного радикала могут быть использованы и другие объемные заместители, способные экранировать гидроксильную группу фенола.

В пространственно-затрудненных фенолах, содержащих объемные радикалы в *o*-положении (*tert*-бутил, α -метилбензил, циклопент-1-енил, гексил, 1,1-диметилгексил, 1,1-диметилгептил и т.д.), происходит отклонение гидроксильной группы от плоскости ароматического кольца из-за больших пространственных препятствий, то есть гидроксильная группа перестает быть копланарной ароматическому кольцу.

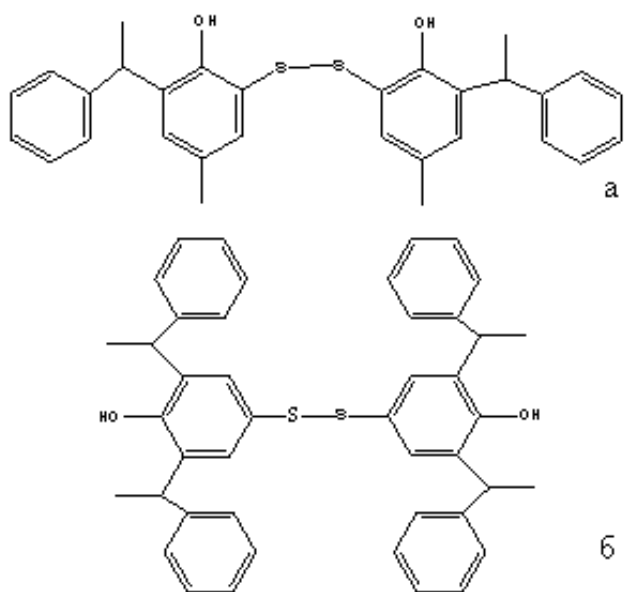


Рис. 3. Структура пространственно затрудненных α -метилбензил-фенолов с дисульфидным мостиком в *o*- (а) и *p*-положении (б)

Fig. 3. Structure of sterically-hindered α -methylbenzyl phenols with a disulfide bridge in the *o*- (a) and *p*-positions (b)

Нарушение данного сопряжения приводит к резкому изменению физико-химических свойств по сравнению с фенолами. Стерические затруднения, вызванные объемными заместителями, препятствуют нормальному вращению гидроксильной группы вокруг связи С–О, повышая барьер вращения.

Таким образом, особенность строения пространственно-замещенных фенолов заключается в том, что, хотя у них сохраняется сопряжение π -электронов ароматического кольца с *p*-электронами атома кислорода, система связей С–О–Н подвергается некоторым деформациям, при этом появляется некоторый барьер вращения (заторможенное вращение) гидроксильной группы вокруг связи С–О [4].

Введение алкильных радикалов в *o*-положения фенолов приводит к резкому снижению кислотности за счет положительного индуктивного эффекта (I^+) и нарушения копланарности ароматического кольца и гидроксильной группы, а также за счет пространственного затруднения сольватации образующегося аниона, вследствие чего снижается его стабильность.

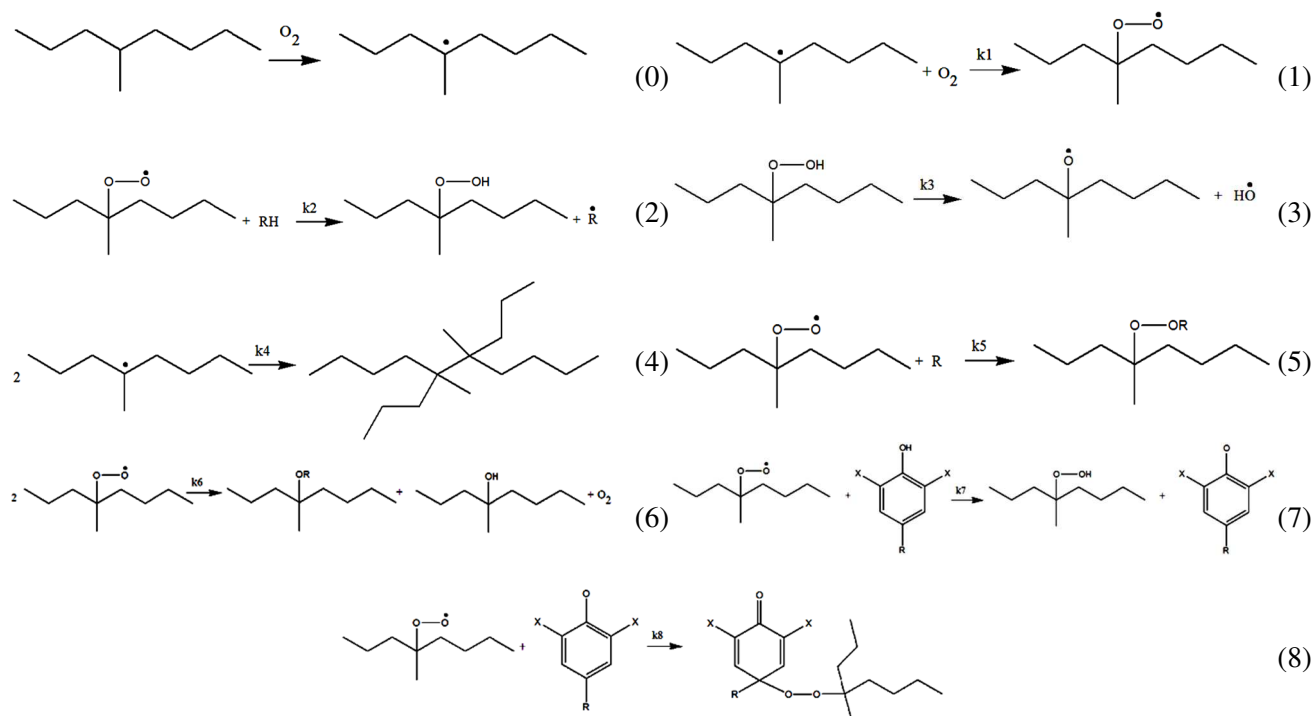


Рис. 4. Стадии процесса окисления: (0) – зарождение цепи, (1, 2) – продолжение цепи, (3) – вырождение разветвления, (4-6) – обрыв цепи, и (7, 8) – стадии ингибирования окисления, где X – *tert*-бутил, α -метилбензил, циклопент-1-енил, гексил, 1,1-диметилгексил, 1,1-диметилгептил и другие объемные радикалы

Fig. 4. Stages of the oxidation process: (0) - initiation of the chain, (1, 2) - continuation of the chain, (3) degeneration of the branching, (4-6) - chain termination, and (7, 8) - oxidation inhibition steps, where X is *tert*-butyl, α -methylbenzyl, cyclopent-1-enyl, hexyl, 1,1-dimethylhexyl, 1,1-dimethylheptyl and other bulky radicals

Кроме того, наличие алкильных заместителей приводит к снижению дипольного момента по сравнению с фенолом. Так же стерические затруднения влияют и на сорбционные свойства. Так, увеличение объема заместителей приводит к ухудшению сорбционных свойств фенолов, что видно по хроматографическому поведению пространственно-затрудненных фенолов [5].

В общем виде механизм процессов окисления и ингибирования пространственно-затрудненных фенолов может быть представлен схемой (рис. 4).

Показано, что пространственно-затрудненные фенолы (и получающиеся из них феноксильные радикалы) можно считать эффективными ингибиторами процессов окисления органических веществ, так как они в полной мере удовлетворяют требованиям, которые предъявляются к сильным антиоксидантам [6]. Такие фенолы легко вступают в реакцию с радикалами $ROO\cdot$ (по реакции 7, рис. 4) и прерывают цепь окисления (рис. 5).

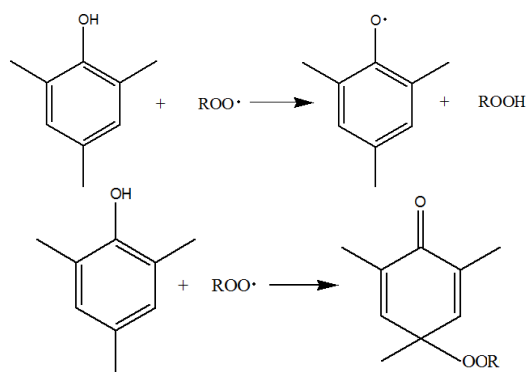


Рис. 5. Механизм ингибирующего действия пространственно-затрудненных фенолов

Fig. 5. Mechanism of the inhibitory effect of sterically-hindered phenols

Структура пространственно-затрудненных фенолов значительно влияет на их эффективность в качестве ингибиторов окисления [7]. Определяющими факторами являются стабильность феноксильного радикала, который образуется в процессе окисления, и полярность гидроксильной группы. При увеличении объема алкильных радикалов в *o*-положениях возрастает степень пространственного экранирования феноксильных радикалов, и, тем самым, их стабильность увеличивается.

Введение в *n*-положение молекулы пространственно-затрудненного фенола электронодонорных заместителей увеличивает его антиокислительную эффективность, введение же электроноакцепторных – уменьшает. Электронодонорная спо-

собность алкильных радикалов в *n*-положении возрастает с удлинением цепи, однако, несмотря на это, показано, что наибольшая стабилизирующая активность присуща алкилфенолам с метильным радикалом в *n*-положении. Следовательно, активность алкилфенолов зависит и от иных факторов. Предполагается, что продукты превращения первичных феноксильных радикалов при окислении так же играют определенную роль.

Следует учитывать, что при использовании 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов в качестве ингибиторов окисления, продукты рекомбинации феноксильных радикалов сами способны реагировать с $ROO\cdot$ и также являются ингибиторами (реакция 8, рис. 4). Подобные процессы особенно характерны для 4-алкил-2,6-ди-*трет*-бутил-фенолов.

Большое значение имеет тот факт, что многие стабилизаторы ряда пространственно-затрудненных фенолов в смеси с другими ингибиторами способны проявлять синергический эффект [8].

Под этим эффектом понимают резкое увеличение эффективности смеси двух ингибиторов по сравнению с суммой эффективностей каждого из них в отдельности. Одним из наиболее эффективных методов является использование пространственно-затрудненных фенолов с сульфидами, которые вызывают разрушение гидроперекисей до молекулярных продуктов и предотвращают тем самым возможность вырожденного разветвления цепи окисления (по реакции 3, рис. 4) [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами были синтезированы и изучены пространственно-затрудненные фенолы, представленные в табл. 1.

ИК спектры исследуемых соединений сняты на спектрометре UR-20 в интервале $400-4000\text{ см}^{-1}$. Чистоту соединений определяли методом тонкослойной хроматографии (адсорбент – силикагель, элюент – бензол). *Орто-α*-метилбензил-фенолы получали *орто*-алкилированием фенола стиролом в присутствии фенолята алюминия при температуре $180-190\text{ °C}$ при оптимальном мольном соотношении фенол:стирол, равном 1:1,5. При этом образовывались 2-, 2,4-, 2,6-ди-*α*-метилбензилзамещенные фенолы (рис. 6).

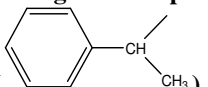
2,2'-Дитиобис(6-*α*-метилбензилфенол) получали по следующей методике (рис. 7). К 39,8 г 2-*α*-метилбензилфенола, растворенного в CCl_4 , в течение 1 ч в атмосфере азота при 15 °C по каплям добавляли 14 г S_2Cl_2 , растворенного в CCl_4 . Затем реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч

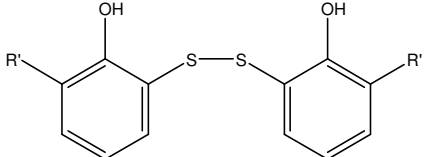
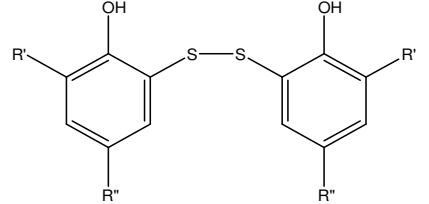
при той же температуре. После отгонки растворителя остаток очищали хроматографированием через колонку, наполненную силикагелем (элюент-бензол). Выход целевого продукта составил 93%, $n_D^{20} = 1,659$; $d_4^{20} = 1,1936$. Найдено, %: $\omega(C) = 72,82$; $\omega(H) = 5,13$; $\omega(S) = 14,4$. Вычислено, %: $\omega(C) = 73,37$; $\omega(H) = 5,67$; $\omega(S) = 13,96$ (рис. 6).

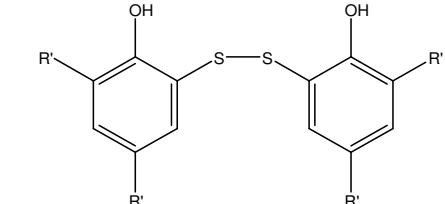
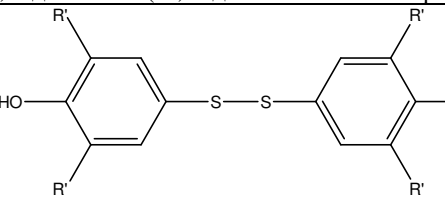
Аналогично получали и другие серосодержащие пространственно затрудненные фенолы: 2,2'-дителиобис (4-метил-6- α -метилбензилфенол), 2,2'-дителиобис (4-, 6-ди- α -метилбензилфенол), 4,4'-дителиобис(2,6-ди- α -метилбензилфенол). Информация о синтезированных соединениях представлена в табл. 2.

Таблица 1
Структуры исследуемых соединений, где R' – α -метилбензил (), R'' – метил (H3C–)

Table 1. The structures of the investigated compounds,

where R' - α -methylbenzyl (),
R'' - methyl (H3C–)

№	Структура фенола, название
1	 2,2'-дителиобис(6- α -метилбензилфенол)
2	 2,2'-дителиобис (4-метил-6- α -метилбензилфенол)

3	 2,2'-дителиобис (4-, 6-ди- α -метилбензилфенол)
4	 4,4'-дителиобис(2,6-ди- α -метилбензилфенол).

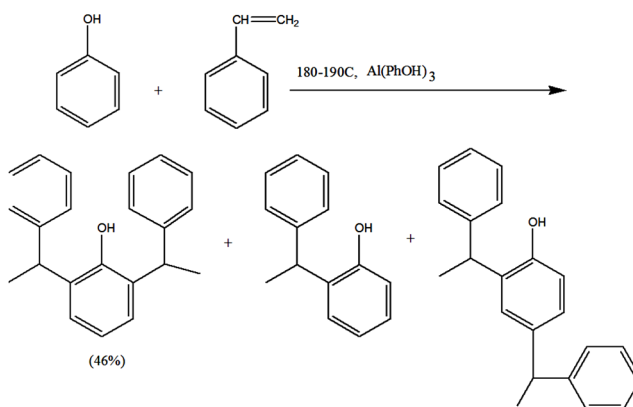


Рис. 6. Реакция получения *орто*- α -метилбензил замещенных фенолов
Fig. 6. Reaction of the *ortho*- α -methylbenzyl substituted phenols synthesis

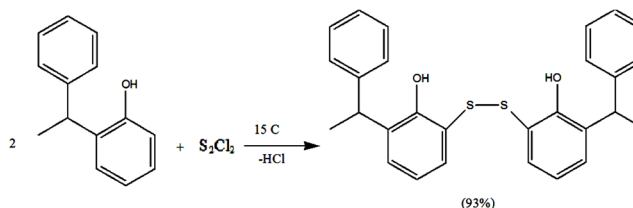


Рис. 7. Реакция получения 2,2'-дителиобис(6- α -метилбензилфенола)
Fig. 7. Reaction of the 2,2'-dithiobis (6- α -methylbenzylphenol) synthesis

Выход продукта, показатель преломления, плотность и атомный состав синтезированных пространственно-затрудненных фенолов

Table 2. Product yield, refractive index, density and atomic composition of synthesized sterically-hindered phenols

Соединение	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание, %					
				Найдено			Вычислено		
				C	H	S	C	H	S
1	93	1,659;	1,1936	72,82	5,13	14,4	73,33	5,71	13,98
2	72	1,6309	1,1496	73,92	6,68	12,22	74,04	6,21	13,18
3	76	1,641	1,16898	79,01	6,18	9,82	79,24	6,35	9,62
4	93	1,6423	1,1723	78,76	6,20	10,1	79,24	6,35	9,62

Геометрические параметры оптимизированных структур синтезированных серосодержащих пространственно-затрудненных фенолов были рассчитаны при помощи квантовохимической программы FireFly (GAMESS) [10] в рамках метода B3LYP/6-31++G(d,p).

Тем же методом рассчитаны частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении. Достижение минимума на поверхности потенциальной энергии исследуемых молекул контролировали с помощью собственных значений Гесссана, которые были всегда положительны [11-13].

В ходе исследования сопоставляли длины связи O–H гидроксильной группы исследуемых фенолов [14-16], а также распределение зарядов бензольного кольца исследуемых фенолов, а именно парциальные заряды по Малликену на атоме кислорода гидроксильной группы и на атоме углерода, непосредственно связанном с гидроксильной группой [17-21]. Вследствие того, что исследуемые соединения являются бисфенолами и содержат по две гидроксильные группы, для каждого соединения получили два набора значений. Полученные данные представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты расчета структуры исследуемых соединений методом B3LYP/6-311G++(d,p)

Table 3. Results of the calculation of the structure of investigated compounds by the B3LYP/6-311G++(d,p) method

Исследуемый Фенол	Длина связи O–H, Å	Парциальный заряд по Малликену	
		на атоме С	на атоме О
1	0,96764	0,332	-0,566
1	0,97604	0,315	-0,554
2	0,96509	0,325	-0,553
2	0,97450	0,313	-0,534
3	0,96625	0,326	-0,559
3	0,97596	0,309	-0,537
4	0,96494	0,258	-0,569
4	0,96942	0,234	-0,563

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С увеличением объема заместителя в *o*-положении фенола происходит все большее нарушение копланарности гидроксильной группы фенола плоскости бензольного кольца из-за все более сильных стерических затруднений. Это приводит к увеличению длины связи O–H и, как следствие, уменьшению ее прочности. Таким образом, от пространственно-затрудненных фенолов, имеющих более объемные заместители, вероятно, следует ожидать большей антиокислительной активности вследствие того, что с уменьшением прочности

связи O–H гидроксильной группы должна расти скорость взаимодействия фенола с пероксидными радикалами. Однако, существует и противоположный эффект: с увеличением объема заместителей стерические препятствия взаимодействия фенола с пероксидными радикалами также будут расти, и тот фактор, который приводит к образованию более стабильных феноксидных радикалов, в то же время будет в некоторой мере препятствовать реакции передачи радикальной цепи на фенол. Таким образом, влияние объемных заместителей неоднозначное и, вероятно, увеличение объема будет приводить к росту антиокислительной активности лишь до определенной степени.

Судя по длинам связи гидроксильных групп исследуемых соединений (табл. 3), следует ожидать, что наименьшей прочностью будут обладать связи O–H в соединении 1, а наибольшей прочностью – в соединении 4. Следовательно, можно предположить, что исследуемые соединения расположатся в следующем порядке $4 < 2 < 3 < 1$, по увеличению длин гидроксильных групп, и, следовательно, по их способности вступать в реакцию с гидроперекисными радикалами.

Другой важный фактор, от которого зависит реакционная способность фенолов, следовательно, и их антиокислительная активность – это распределение электронной плотности. Прочность связи O–H (DO–H) уменьшается с увеличением донорной способности заместителя [10]. Электрондонорные заместители, которыми являются метильные и α -метилбензильные группы, должны смещать электронную плотность к атому углерода, непосредственно связанному с гидроксильной группой и к гидроксильной группе в исследуемых пространственно-затрудненных фенолах.

Следовательно, для соединений, имеющих менее положительный заряд на атоме углерода, связанном с гидроксильной группой фенола, а также имеющих более отрицательный заряд на атоме кислорода гидроксильной группы фенола, следует ожидать большую антиокислительную активность.

По значениям парциальных зарядов по Малликену на атоме углерода и кислорода (табл. 3), исследуемые соединения можно расположить в следующем порядке: $2 < 3 < 1 < 4$, по увеличению способности заместителей в молекуле смещать электронную плотность к гидроксильной группе. Можно предположить, что исследуемые пространственно-затрудненные фенолы расположатся в этом порядке по способности реагировать с радикалами по реакции 7 на рис. 4.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Фарзалиев В.М., Бабаев Э.Р., Алиева К.И., Полетаева О.Ю., Мовсумзаде Э.М., Колчина Г.Ю.** Биоповреждение смазочных масел в условиях хранения. *Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья*. 2016. № 3. С. 24-28.
2. **Капустин В.М.** Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. М.: Колос. 2008. 232 с.
3. **Полетаева О.Ю., Колчина Г.Ю., Александрова А.Ю., Мовсумзаде Э.М., Мухаметзянов И.З.** Исследование влияния геометрического и электронного строения молекул антиокислительных присадок на эффективность их действия в топливе. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 6. С. 3-6.
4. **Rappoport Z.** The chemistry of phenols. Part 1. Wiley. 2003. 1667 p.
5. **Movsumzade E.M., Poletaeva O.Yu., Kolchina G.Yu.** Mechanism of action of antioxidant additives for hydrocarbons. *DGMK Tagungsbericht*. 2014. P. 189-196.
6. **Колчина Г.Ю., Полетаева О.Ю., Александрова А.Ю.** Квантово-химическое исследование антиокислительных присадок для реактивных топлив. Сб. науч. тр. по матер. Международ. науч.-практ. конф. Теоретич. и прикладн. вопр. образования и науки. 2014. С. 80-82.
7. **Мамедова П.Ш., Фарзалиев В.М., Велиева Ф.М., Бабаев Э.Р.** Оптимизация процесса орто-алкилирования фенола стиролом. *Нефтехимия*. 2006. Т. 46. № 5. С. 1-6.
8. **Kleina E., Lukesb V., Cibulkova Z.** On the energetics of phenol antioxidants activity. *Petroleum & Coal*. 2005. V. 47 (1). P. 33-39.
9. **Vaganek A., Rimarcik J., Lukes V., Rottmannova L., Klein E.** DFT/B3LYP study of the enthalpies of homolytic and heterolytic O-H bond dissociation in sterically hindered phenols. *Acta Chimica Slovaca*. 2011. V. 4. № 2. P. 55-71.
10. **Leszczynski J, Shukla M.K.** Practical Aspects of Computational Chemistry II: An Overview of the Last Two Decades and Current Trends. Springer Science+Business Media Dordrecht. 2012. 556 p.
11. **Колчина Г.Ю., Мовсумзаде Н.Ч., Бахтина А.Ю., Мовсумзаде Э.М.** Зарождение и хронология этапов развития квантовой химии. *История и педагогика естествознания*. 2015. № 4. С. 34-43.
12. **Колчина Г.Ю., Мовсумзаде Н.Ч., Бахтина А.Ю., Мовсумзаде Э.М.** Квантовая химия – перспективы и достижения. *Нефтегазохимия*. 2016. № 1. С. 51-60.
13. **Александрова Г.Ю., Мовсумзаде Н.Ч., Махмутова Р.И., Чувашов Д.А.** Этапы зарождения и становления квантово-химических расчетов. *История и педагогика естествознания*. 2011. № 1. С. 42-49.
14. **Movsumzade E.M., Kolchina G.Yu., Bakhtina A.Yu.** Assessment of the reactivity of combustion catalysts and investigation the mechanism catalysis in combustion methods of high-level quantum chemistry. Preprints of the DGMK-Conference "Catalysis - Novel Aspects in Petrochemistry and Refining" September 26-28, Berlin, Germany. 2016. P. 271-277.
15. **Movsumzade E.M., Kolchina G.Yu., Bakhtina A.Yu., Poletaeva O.Yu.** Quantum-chemical modeling and research of the mechanism of action antioxidant additives in motor fuel BOSS XIV 15th Belgian Organic Synthesis Symposium. July 10-15, 2016. Antwerp, Belgium. 2016. P. 79.
16. **Валиев Р.Р., Черепанов В.Н.** Практическое руководство по программному пакету GAMESS для ab initio

REFERENCES

1. **Farzaliev V.M., Babaev E.R., Alieva K.I., Poletaeva O.Yu., Movsumzade E.M., Kolchina G.Yu.** Biodamage of lubricating oils under storage conditions. *Transport i khranenie nefteproductov i uglevodородного syr'ya* 2016. N 3. P. 24-28 (in Russian).
2. **Kapustin V.M.** Petroleum and alternative fuels with additives and additives. M.: Kolos. 2008. 232 p. (in Russian).
3. **Poletaeva O.Yu., Kolchina G.Yu., Aleksandrova A.Yu., Movsumzade E.M., Mukhametzyanov I.Z.** Investigation of the influence of the geometric and electronic structure of the molecules of antioxidant additives on the effectiveness of their action in fuel. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. 2015. V. 58. N 6. P. 3-6 (in Russian).
4. **Rappoport Z.** The chemistry of phenols. Part 1. Wiley. 2003. 1667 p.
5. **Movsumzade E.M., Poletaeva O.Yu., Kolchina G.Yu.** Mechanism of action of antioxidant additives for hydrocarbons. *DGMK Tagungsbericht*. 2014. P. 189-196.
6. **Kolchina G.Yu., Poletaeva O.Yu., Aleksandrova A.Yu.** Quantum-chemical study of antioxidant additives for jet fuels. Collection of scientific papers on the basis of the International Scientific and Practical Conference Theoretical and applied problems of education and science. 2014. P. 80-82 (in Russian).
7. **Mamedova P.Sh., Farzaliev V.M., Veliyeva F.M., Babaev E.R.** Optimization of the process of ortho-alkylation of phenol with styrene. *Neftekhimiya*. 2006. V. 46. N 5. P. 1-6.
8. **Kleina E., Lukesb V., Cibulkova Z.** On the energetics of phenol antioxidants activity. *Petroleum & Coal*. 2005. V. 47 (1). P. 33-39.
9. **Vaganek A., Rimarcik J., Lukes V., Rottmannova L., Klein E.** DFT/B3LYP study of the enthalpies of homolytic and heterolytic O-H bond dissociation in sterically hindered phenols. *Acta Chimica Slovaca*. 2011. V. 4. № 2. P. 55-71.
10. **Leszczynski J, Shukla M.K.** Practical Aspects of Computational Chemistry II: An Overview of the Last Two Decades and Current Trends. Springer Science+Business Media Dordrecht. 2012. 556 p.
11. **Kolchina G.Yu., Movsumzade N.Ch., Bakhtina A.Yu., Movsumzade E.M.** Origin and chronology of the stages of development of quantum chemistry. *Istoriay i Pedagogika Estestvoznaniya*. 2015. N 4. P. 34-43 (in Russian).
12. **Kolchina G.Yu., Movsumzade N.Ch., Bakhtina A.Yu., Movsumzade E.M.** Quantum chemistry - prospects and achievements. *Neftegazokhim*. 2016. N 1. P. 51-60 (in Russian).
13. **Aleksandrova G.Yu., Movsumzade N.C., Makhmutova R.I., Chuvashov D.A.** Stages of the origin and development of quantum chemical calculations. *Istoriay i Pedagogika Estestvoznaniya*. 2011. N 1. P. 42-49 (in Russian).
14. **Movsumzade E.M., Kolchina G.Yu., Bakhtina A.Yu.** Assessment of the reactivity of combustion catalysts and investigation the mechanism catalysis in combustion methods of high-level quantum chemistry. Preprints of the DGMK-Conference "Catalysis - Novel Aspects in Petrochemistry and Refining" September 26-28, Berlin, Germany. 2016. P. 271-277.
15. **Movsumzade E.M., Kolchina G.Yu., Bakhtina A.Yu., Poletaeva O.Yu.** Quantum-chemical modeling and research of the mechanism of action antioxidant additives in motor fuel BOSS XIV 15th Belgian Organic Synthesis Symposium. July 10-15, 2016. Antwerp, Belgium. 2016. P. 79.
16. **Valiev R.R., Cherepanov V.N.** A practical guide to the GAMESS software package for ab initio quantum chemical

- квантовохимических расчётов. Томск: Томск. гос. ун-т. 2012. 52 с.
17. **Levine I.N.** Quantum Chemistry. New York, USA: Pearson education, Inc. 2014. 714 p.
18. **Hetteema H.** Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers Singapore: World Scientific, 2000. 514 p.
19. **Кобзев Г.И.** Применение неэмпирических и полуэмпирических методов в квантово-химических расчетах. Оренбург: ОГУ. 2004. 150 с.
20. **Блатов В.А., Шевченко А.П., Пересыпкина Е.В.** Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии. Самара: Изд-во «Универс-групп». 2005. 32 с.
21. **Tada T.** Quantum Chemistry - Molecules for Innovations. InTech, 2012. 200 p.
- calculations. Tomsk: Tomsk State University. 2012. 52 p. (in Russian).
17. **Levine I.N.** Quantum Chemistry. New York, USA: Pearson education, Inc. 2014. 714 p.
18. **Hetteema H.** Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers Singapore: World Scientific, 2000. 514 p.
19. **Kobzev G.I.** Application of non-empirical and semi-empirical methods in quantum chemical calculations. Orenburg: OSU. 2004. 150 p. (in Russian).
20. **Blatov V.A., Shevchenko A.P., Peresypkina E.V.** Semi-empirical calculation methods of quantum chemistry. Samara: Publishing house "Universes-groups". 2005. 32 p. (in Russian).
21. **Tada T.** Quantum Chemistry - Molecules for Innovations. InTech. 2012. 200 p.

*Поступила в редакцию 30.11.2017
Принята к опубликованию 12.03.2018*

*Received 30.11.2017
Accepted 12.03.2018*