DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 24, No. 5, 1980
Printed in the Republic Korea

MO 이론에 의한 반응성의 결정 (제17보). 페놀계 산화방지제에 관한 이론적 연구

李益春 · 全容求*
인하대학교 이과대학 화학과
*대전기계장
(1980. 2. 21 접수)

Determination of Reactivities by MO (XVII). Theoretical Studies on Phenolic Antioxidants

Ikchoon Lee and **Young Gu Cheun***
Department of Chemistry, Inha University, Inchon 160, Korea
**Daejeon Machine Development, P. O. Box 35, Daejeon 300, Korea*
(1980. 2. 21)

요 약. 페놀계 산화방지제들의 라디칼 생성반응을 분자궤도론적으로 고찰하였다. 결과로 페놀계 산화방지제는 전자공여성인 알킬기의 치환으로 phenoxy 라디칼 생성이 용이해지며, 따라서 산화방지 능력이 증가함을 알았다. 이것은 electrophilic 라디칼의 작용으로 형성되는 양이온을 안정화시켜 주기 때문임을 밝혔다.

ABSTRACT. Radical formation reaction of phenolic antioxidants were examined MO theoretically. Results show that substitution of electron-donating alkyl groups in phenol increases the rate of phenoxy radical formation when attacked by an electrophilic radical, by stabilization of cationic transition state.

1. 서 론

불포화 탄화수소계의 탄성중합체(elastomer)는 쉽게 산화되므로 합성과정이나 저장 또는 사용도중에 산화를 방지하기 위하여 안정제(stabilizer)를 첨가해 주어야 한다. 안정제로서는 일반적으로 방향족아민과 페놀계의 산화방지제(antioxidant)가 사용된다.[1] 예로써 고무의 노화현상은 산소흡수[2]에 의한 것임이 밝혀졌으며, 페놀계의 화합물이 이러한 산화를 지연 또는 방지해준다는 것이 확인되었다.[3,4] 최근 페놀계의 산화방지제가 산소를 흡수하는 메카니즘에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다.[5~8] 산화방지제가 존재하지 않을 때의 탄화수소의 산화는 다음과 같은 라디칼메카니즘으로 설명하고 있다.[9,10]

$$R-R \xrightarrow{k_1} 2R\cdot \quad (1)$$

$$R\cdot + O_2 \xrightarrow{k_2} RO_2\cdot \quad (2)$$

$$RO_2\cdot + RH \xrightarrow{k_3} RO_2H + R\cdot \quad (3)$$

$$2RO_2\cdot \xrightarrow{k_4} O_2 + \text{inert products} \quad (4)$$

일단 개시반응(1)에서 생긴 라디칼 R·은 산소를 흡수하는(2) 및 (3) 반응으로 라디칼 전파가 이루어진다.

그러나, 산화방지제(AH)가 존재할 때는 다음

과 같이 전파단계 (2) 및 (3)에서 R·이나 RH 대신에 AH와 A·가 반응하게 되어 지름길을 제공하는 결과를 가져와 탄화수소의 산화를 방지해 주게 된다[8,11,12].

$$RO_2\cdot + AH \underset{k_{-5}}{\overset{k_5}{\rightleftharpoons}} RO_2H + A\cdot \quad (5)$$

$$A\cdot + RO_2\cdot \xrightarrow{k_6} \text{inert products} \quad (6)$$

$$2A\cdot \xrightarrow{k_7} \text{inert products} \quad (7)$$

$$A\cdot + RH \xrightarrow{k_8} AH + R\cdot \quad (8)$$

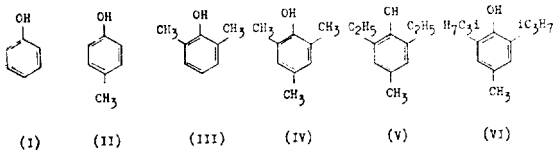
$$A\cdot + O_2 \xrightarrow{k_9} AO_2\cdot \quad (9)$$

$$AO_2\cdot + AH \xrightarrow{k_{10}} AO_2H + A\cdot \quad (10)$$

$$A\cdot + R\cdot \xrightarrow{k_{11}} AR \quad (11)$$

이 메카니즘에 따르면 peroxy radical $RO_2\cdot$와의 반응에서 생성된 antioxidant radical A·는 산화반응의 chain carrier인 $RO_2\cdot$와 R·을 제거해주며(반응(6) 및 (11)) 또한 산소를 흡수하여 (반응 (9)) 산소를 소모해준다. 따라서, 산화방지의 주역은 라디칼 A·가 맡고 있으며, 이 라디칼의 생성이 가장 중요한 단계가 될 것이다(반응 (5) 및 (10)). 이 라디칼의 생성은 언제나 산화방지제 AH가 peroxy radical, $RO_2\cdot$ 또는 $AO_2\cdot$과 반응하여 이루어지는 것이 특징이다.

본 연구에서는 다음과 같은 페놀계 화합물에 대한 분자궤도론 (MO)적 계산을 실시하고 산화방지 능력과 구조간의 관계를 이론적으로 고찰하였다.



(I) (II) (III) (IV) (V) (VI)

2. 계 산

각 화합물의 결합길이와 결합각은 표준값을 사용하였다. *Fig.* 1은 수소이외의 원자들의 번호 표지를 나타내며, 이들은 모두 동일평면상에 있는 것으로 생각하였다. 각 화합물의 가장 안정한 꼴은 우선 EHT[13]로 정하고 가장 안정한 형태에 대해서는 CNDO/2[14~16] 계산을 실시하여 eigenvector 성질을 논의하였다.

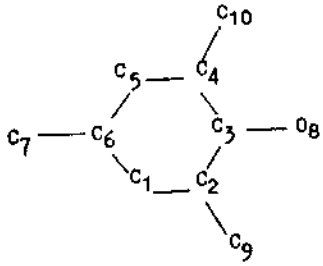


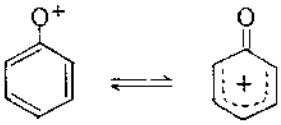
Fig. 1. Numbering scheme of heavy atoms.

3. 결과 및 고찰

Formal atomic charge와 π-overlap population을 중성분자, 라디칼 및 양이온에 대하여 각각 구하여 *Table* 1에 요약하였다.

이 표에서 보면 일반으로 치환기들의 전자공여성이 증가할 수록 산소원자의 전자밀도가 증가함을 알 수 있다. 양이온의 경우 산소원자의 양하전은 치환기의 전자공여성이 증가할수록 전하가 고리로 분산되어 감소하고 있다.

이것은 또한 C_3-O 간의 π-overlap population의 증가로 나타남을 *Table* 1에서 볼 수 있다.



(12)

앞에서 언급했듯이 산화방지작용에서 가장 중요한 단계는 우선 A · 라디칼이 생성되는 반응 (5), k_5이다. 여기서는 peroxy 라디칼이 페놀의 hydroxyl 수소를 받아들이게 된다.

이 때 peroxy 라디칼은 electrophilic 라디칼로 작용하므로[17] 반응(5)의 전이상태에서 phenoxy 기에 부분적인 양이온을 생성시킨다.[18,19]

$$X-C_6H_2-OH + \cdot O-O-R \xrightarrow{k_5} \quad (13)$$

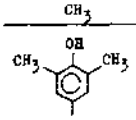
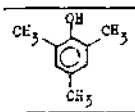
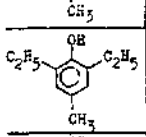
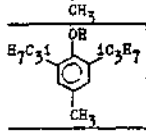
$$[X-C_6H_2-\overset{\delta+}{O}\cdots H\cdots \overset{\delta-}{O}-O-R]$$

$$\longrightarrow X-C_6H_2O_2\cdot + HOOR$$

$$(X=2,4,6-R_1R_2R_3)$$

이와 같은 전이상태에서의 phenoxy 양이온 형성은 전자공 여성이 큰 치환기를 가진 고리일 수

Table 1. Formal atomic charges and π-overlap population of phenols, radicals and phenoxy cations by CNDO/2 method.

Compounds	Forms	Charges						Overlap Populations			
		H	O	C_3	C_4	C_5	C_6	C_3O	C_3C_4	C_4C_5	C_5C_6
	Phenol	0.1271	-0.2554	0.1601	-0.0299	0.0222	-0.0105	0.0609	0.4260	0.4475	0.4422
	Radical		-0.1406	0.2223	-0.0661	0.0406	0.0039	0.1262	0.3853	0.4528	0.4377
	Cation		0.2323	0.1979	0.0335	0.0512	0.0264	0.0560	0.4165	0.442	0.4405
	Phenol	0.1250	-0.2563	0.1448	-0.0209	-0.0052	0.0431	0.0385	0.4230	0.4541	0.4109
	Radical		-0.2016	0.1753	0.0161	-0.0172	0.0690	0.2698	0.3065	0.4924	0.3748
	Cation		0.0366	0.1847	0.0919	-0.0397	0.2374	0.6922	0.1514	0.6354	0.2650
	Phenol	0.1295	-0.2657	0.1316	0.0221	-0.0111	-0.0052	0.0397	0.4117	0.4230	0.4440
	Radical		-0.2073	0.1571	0.0229	-0.0213	0.0265	0.2810	0.2937	0.4493	0.4154
	Cation		0.0289	0.1655	0.1435	-0.0545	0.1766	0.7095	0.1370	0.5259	0.3537
	Phenol	0.1264	-0.2624	0.1113	0.0254	-0.0272	0.0405	0.0365	0.4105	0.4264	0.4239
	Radical		-0.2139	0.1523	0.0253	-0.0380	0.0623	0.2919	0.2863	0.4585	0.4239
	Cation		0.0012	0.1696	0.1337	-0.0705	0.2117	0.7264	0.1299	0.5626	0.3034
	Phenol	0.1300	-0.2656	0.1039	0.0449	-0.0321	0.0457	0.0349	0.4117	0.4267	0.4267
	Radical		-0.2138	0.1480	0.0247	-0.0436	0.0653	0.2806	0.2912	0.4575	0.3918
	Cation		0.0008	0.1703	0.2778	-0.0176	0.2099	0.7290	0.1297	0.5573	0.3076
	Phenol	0.1331	-0.2693	0.0993	0.0292	-0.0384	0.0446	0.0333	0.4129	0.4251	0.4239
	Radical		-0.2145	0.1437	0.0263	-0.0481	0.0665	0.2868	0.2889	0.4571	0.3924
	Cation		0.0041	0.1666	0.1270	-0.0826	0.2048	0.7267	0.1297	0.5485	0.3142

록 전하분산에 의하여 용이해지며, 따라서 전이상태가 안정화되어 활성화에너지의 감소로 반응이 촉진될 것이다.

대부분의 라디칼은 하전이 없으며 중성분자와 반응하는 것이 보통이다.[19] 따라서, Coulomb 력에 의한 반응(charge controlled reaction)[20]은 어려우며, orbital controlled reaction을 이르키는 것이 보통이다. 그러므로, frontier orbital (FMO) 간의 상호작용이 반응성을 좌우하게 된다. 라디칼의 FMO는 singly occupied MO (SOMO)이며, 이 SOMO의 에너지가 낮을 때는 반응분자의 highest occupied MO (HOMO)와의 에너지 차이가 작아지며, SOMO-HOMO 상호작용이 반응성을 결정한다. 이와 같이 낮은 에너지의 SOMO를 가진 라디칼이 친전자성 라디칼이다. 반대로 SOMO의 에너지가 비교적 높을 때는 라디칼의 SOMO는 반응분자의 lowest unoccupied MO (LUMO)와 가까워지며, SOMO-LUMO 상호작용이 강해져서 반응성을 좌우하

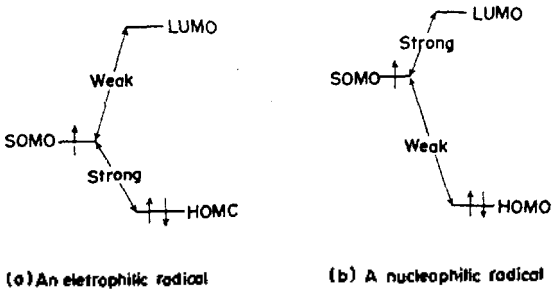


Fig. 2. Frontier orbital interaction for an electrophilic and nucleophilic radical[17].

게 된다. 그러한 라디칼이 친핵성 라디칼이다.

Peroxy 라디칼이나 산소(O_2)는 낮은 에너지 SOMO를 가진 친전자성 라디칼의 대표적인 예이다.[17] 따라서, 이들의 SOMO와 반응분자의 HOMO와의 작용이 반응성을 결정한다. 반응성은 overlap을 무시할 때 식 (14)로 주어진다.[21]

$$\text{반응성} \propto \frac{H^2}{\Delta E} \qquad (14)$$

여기서 $\Delta E = E_{SO} - E_{HO}$이며, E_{SO} 및 E_{HO}는 각각 SOMO 및 HOMO의 에너지값이고, H는 이들 두 orbital 간의 상호작용 matrix element이다. 즉 에너지 차, ΔE는 작을 수록 matrix element, ΔH는 클수록 반응성이 커진다.

반응성을 좌우하는 이들 두 요소, H 및 ΔE, 중에서는 ΔE가 비교적 작을때는 ΔE의 효과가 월등하게 커져 ΔE가 반응성을 좌우하고(energy gap controlled)[21], ΔE가 비교적 클 때는 H가 반응성을 좌우한다(matrix element controlled).[21]

일반으로 라디칼-중성분자 반응은 ΔE가 작을 것이므로 energy gap controlled reaction이 될 것이다. Peroxy 라디칼이 산화방지제 AH로부터 수소를 homolytic 하게 떼어내는 과정(k_5 및 k_{10})에서는 식 (14)에 의하여 energy gap controlled reaction을 가정할 때, ΔE가 작을수록 반응성이 커질 것이며, 산화방지제 AH의 산화방지능력이 커진다고 할 수 있다.

한가지 peroxy 라디칼(고정된 E_{SO})을 생각할 때는 이 반응성은 AH의 HOMO의 에너지 E_{HO}의 크기에 따라 정해질 것이며, HOMO는 높을수록 ΔE가 작아지고 반응성은 커질 것이다. 일반으로 전자공여성인 치환체가 치환되면 HOMO가 상승하므로[17] 전자공여성인 치환체가 치환된 페놀유도체의 산화방지 능력이 커질 것이 예상된다. O-H 간의 거리를 변화시키면서 계산한 페놀유도체들의 HOMO를 *Table* 2에 요약하였다.

Table 2에서 보면 HOMO 에너지의 증가순서는 대체로 치환체의 전자공여도가 클수록 높아지는 순서로 되어 있으며, 다음과 같다.

I<III<II<IV<V<VI

이것은 페놀에 전자공여성 치환체가 치환되면 산화방지작용이 커진다는 실험결과[8,11,12,23]와 일치하는 것으로서 위의 논의를 타당한 것으로 뒷받침해 준다.

Ingold[11]의 연구결과에 따르면 페놀계 산화방지제의 반응에서는 O-H 결합이 homolytic 하게 절단되어 라디칼이 생성되는 단계, k_5(식 (13))가 속도 결정단계이다. 식 (13)에 따르면 이때 페놀유도체에는 부분적인 양이온 형성이 이루어진다. 각 유도체의 양이온 형성에너지를 구하여 라디칼 형성에너지와 함께 *Table* 3에 요약하였다.

페놀의 *ortho* 및 *para* 치환기들의 라디칼 형성에너지와 양이온 형성에너지에 미치는 효과를, Hammett형 관계[24]로 관계짓기 위하여 각각을 $\Sigma\sigma_i$[22] 및 $\Sigma\sigma_i^+$[22]에 대하여 나타낸 것이 *Fig.* 3이

Table 2. Energies and π-HOMO'S for substituted phenols (in hartree).

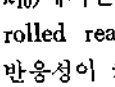
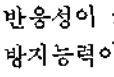
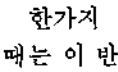
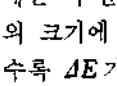
Compound	O-H (Å)	Total Energy	HOMO
	1.02	-65.4219	-0.4762
	1.52	-65.1452	-0.4388
	1.77	-65.0363	-0.4330
	1.02	-74.0680	-0.4352
	1.52	-73.7914	-0.4094
	1.77	-73.6807	-0.4049
	1.02	-82.5836	-0.4515
	1.52	-82.4036	-0.4222
	1.77	-82.2937	-0.4169
	1.02	-91.3281	-0.4325
	1.52	-91.0446	-0.4067
	1.77	-90.9386	-0.4015
	1.02	-108.5917	-0.4319
	1.52	-108.3127	-0.4061
	1.77	-108.1982	-0.3961
	1.02	-125.6042	-0.4314
	1.52	-125.5288	-0.4076
	1.77	-125.4176	-0.4007

Table 3. Sum of substituent constant[22], radical formation (ΔE_R) and cation formation (ΔE^+) energies for phenols.

Compounds		Total energy(a.u)	$\Sigma\sigma_i$	ΔE_R	$\Sigma\sigma_i^+$	ΔE^+
	normal	-65.4219	0.0	0.8776	0.0	1.3253
	radical	-64.5443				
	cation	-64.0966				
	normal	-74.0680	-0.14	0.8812	-0.31	1.2497
	radical	-73.1868				
	cation	-72.8183				
	normal	-82.5836	-0.26	0.8787	-0.26	1.2458
	radical	-81.6049				
	cation	-81.4382				
	normal	-91.3281	-0.40	0.8781	-0.57	1.2265
	radical	-90.4500				
	cation	-90.1096				
	normal	-108.5917	-0.60	0.8609	-0.57	1.2268
	radical	-107.7107				
	cation	-107.3629				
	normal	-125.6042	-1.19	0.8724	-0.77	1.2140
	radical	-124.9318				
	cation	-124.5902				

다.

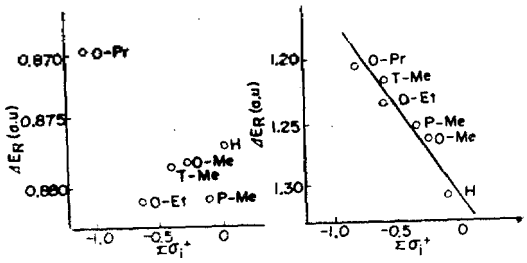


Fig. 3. Relative reactivity of phenoxy radical and cation formation of 2, 4, 6-substituented phenol versus the $\Sigma\sigma_i$ and $\Sigma\sigma_i$ constant. (phenol(H), *p*-cresol (*p*-Me), 2, 6-dimethylphenol (O-Me), 2, 6-dimethyl-*p*-cresol(T-Me), 2, 6-diethyl-*p*-cresol (O-Et), 2, 6-isopropyl-*p*-cresol (O-Pr)).

여기서 보면, 라디칼 형성에너지 보다는 양이온 형성에너지쪽이 Hammett형 직선관계를 더 잘 만족시킴을 알 수 있다. 기울기가 음의 값을 가진 것은 전자공여성이 큰 치환기일 수록 양이온 형성을 용이하게 하며, 따라서 식 (13)에 의하여 k_5와 k_{10}이 커지고, 따라서 A· 라디칼 생성속도가 커지며 산화방지작용이 증가할 것임을 말해준다.

이것은 peroxy 라디칼이 electrophilic 라디칼이기 때문이고 식 (13)의 전이상태 안정화로 반응속도가 촉진될 것이기 때문이다.

결론적으로 말해서 페놀계 산화방지제는 전자공여성 알킬기의 치환으로 산화방지 능력이 증가하는데 이것은 산화방지 역할을 담당하는 phenoxy 라디칼이 생성되는 단계에서, electrophilic 라디칼의 작용을 받아 형성되는 양이온을 안정화시켜 주기 때문인 것이라 할 수 있다.

인 용 문 헌

1. A. R. Patel, A. D. Dibattista, and P. P. Klemchuk, *J. Polymer Sci.*, **16**, 2751 (1972).
2. A. W. Hoffman, *J. Chem. Soc.*, **13**, 87 (1861).
3. W. L. Hawkins, "Polymer Stabilization", Wiley-Interscience, 1972.
4. C. Moureu and C. Dufraisse, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **31**, 1152 (1922)
5. A. F. Bickel and E. C. Kooyman, *J. Chem. Soc.*, (*London*), 2215 (1956).
6. J. A. Howard and K. U. Ingold, *Can. J. Chem.*, **40**, 1852 (1962).
7. L. R. Machoney, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3035 (1966).
8. L. R. Mahoney, *Angew. Chem. Internat.*, **8**, 547 (1969).
9. J. R. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2166 (1963).
10. L. R. Mahoney and F. C. Ferris, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2345 (1963).
11. J. A. Howard and K. U. Ingold, *Can. J. Chem.*, **42**, 2324 (1964).
12. K. U. Ingold, *Pure Appl. Chem.*, **15**, 49 (1967).
13. R. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963); **40**, 2474, 2480, 2745 (1964).
14. J. A. People and P. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", P. 77, McGraw-Hill, New York, 1970.
15. M. A. Whitehead, "Sigma Molecular Orbital Theory", P. 49, Yale University Press, New Haven, 1970.
16. J. A. People, D. P. Santry and G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, 129 (1965).
17. I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", Wiley, New York, 1976.
18. D. C. Nonheble and J. C. Walton, "Free-radical Chemistry", P. 401, University Press, Cambridge, 1974.
19. W. A. Pryor, "Free-radicals", P. 326, McGrew-Hill, New York, 1966.
20. G. Klopman, "Chemical Reactivity and Reaction Paths", Interscience, New York, 1974.
21. N. D. Epiotis *et al.*, "Structural Theory of Organic Chemistry", Springer-Verlag, Berlin, 1978.
22. Herbert. C. Brown and Y. Okamoto, *J. Amer. Chem.* Soc., **74**, 4979 (1952).
23. J. A. Howard and K. U. Ingold, *Can. J. Chem.*, **43**, 2724 (1965).
24. C. D. Johnson, "The Hammett Equation", University Press, Cambridge, 1973.