



NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG NHÓM THỂ ĐẾN NĂNG LƯỢNG LIÊN KẾT N-H VÀ ÁI LỰC PROTON ANION CỦA DẪN XUẤT DIPHENYLAMINE BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHIẾM HÀM MẬT ĐỘ B3P86

Phạm Thị Thu Thảo^{1,2}, Nguyễn Hữu Chơn^{1,3}, Võ Văn Quân⁴,
Nguyễn Minh Thông⁵, Phạm Cẩm Nam^{1*}

¹ Khoa Hóa, Trường Đại học Bách Khoa - Đại học Đà Nẵng, 54 Nguyễn Lương Bằng, Đà Nẵng, Việt Nam

² Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa Học Huế - Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

³ Khoa Hóa, Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định, Việt Nam

⁴ Khoa Tự nhiên, Trường Cao Đẳng Sư Phạm Quảng Trị, km3, Quốc lộ 9, Đông Hà, Quảng Trị, Việt Nam

⁵ Đại học Đà Nẵng, Phân hiệu Đại học Đà Nẵng tại Kontum, 704 Phan Đình Phùng, Kon Tum, Việt Nam

Tóm tắt. Trong bài báo này, phương pháp B3P86/6-311G được sử dụng để tính giá trị năng lượng phân ly liên kết (BDE)N-H của các dẫn xuất hai nhóm thế diphenylamine ($(Y-Ar)_2-NH$ ($Y = H, NH_2, NO_2, CF_3, N(CH_3)_2, Cl, F, OCH_3, CH_3, CN$) với độ lệch khoảng 0,2 kcal/mol so với dữ liệu thực nghiệm. Ảnh hưởng của nhóm thế đến $BDE(N-H)$ tại vị trí *meta* là không đáng kể, còn hiệu ứng nhóm thế rõ hơn ở vị trí *para* so với vị trí *meta*. Giá trị $BDE(N-H)$ giảm mạnh khi các nhóm đẩy điện tử (EDG) như $OCH_3, NH_2, N(CH_3)_2$ ở vị trí *para* lần lượt là 4,3, 7,9 và 7,9 kcal/mol và có sự tương quan cao với hằng số thế Hammett. Các nhóm hút điện tử (EWG) ở vị trí *para* làm tăng $BDE(N-H)$ đến khoảng 4,5 kcal/mol. Bề mặt thế năng (PES), ái lực proton (PA) và độ dài liên kết $d(C1-N)$ cũng được xây dựng và tính toán để làm rõ ảnh hưởng nhóm thế và cơ chế phản ứng chống oxi hóa.

Từ khóa: diphenylamine, B3P86, năng lượng phân ly liên kết N-H, hằng số Hammett, ái lực proton

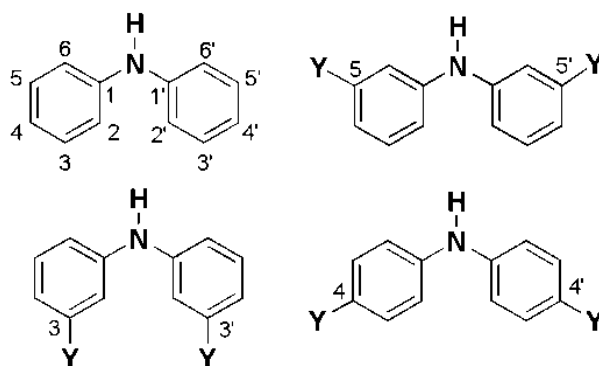
1 Giới thiệu

Hiện nay, nhiều sản phẩm có nguồn gốc từ dầu mỏ như dầu nhớt (dầu bôi trơn), polymer, cao su... không đảm bảo độ bền và các tính chất trong quá trình sử dụng. Nguyên nhân là do các gốc tự do như peroxy (ROO^*) hay hydroxyl (HO^*)... sinh ra trong quá trình tổng hợp và sử dụng gây ra quá trình tự oxi hóa của các hợp chất hydrocarbon trong vật liệu. Vì vậy, việc tìm các hợp chất dập tắt gốc tự do đang là vấn đề cấp thiết. Bên cạnh đó, vấn đề nghiên cứu ảnh hưởng nhóm thế đến năng lượng phân ly liên kết N-H ($BDE(N-H)$) tác động đến các tính chất hóa học, sinh học... đang được chú trọng và mở rộng nghiên cứu trong lĩnh vực thực nghiệm

* Liên hệ: pcnam@dut.udn.vn

và hóa tính toán [6, 14–16, 18, 21, 25, 27, 29]. Việc nghiên cứu hoạt tính chống oxi hóa của các dẫn xuất diphenylamine liên quan đến $BDE(N-H)$ được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu trong vai trò bắt giữ gốc tự do theo cơ chế chuyển nguyên tử hydro (HAT) [1, 11, 12, 20, 28]. Tuy nhiên, việc sử dụng các phương pháp lượng tử tối ưu để đánh giá $BDE(N-H)$ cũng như phân tích rõ hơn ảnh hưởng nhóm thế đến $BDE(N-H)$ và làm rõ cơ chế phản ứng vẫn đang tiếp tục nghiên cứu.

Bài báo này sẽ tập trung khảo sát hệ chứa hai nhóm thế của dẫn xuất diphenylamine tại vị trí số 5 và 5' (ký hiệu: *meta-up*), số 3 và 3' (ký hiệu: *meta-down*) và vị trí số 4 (*para*) (Hình 1). Các tác giả cũng đánh giá khả năng chống oxi hóa trong hệ nghiên cứu theo cơ chế chuyển nguyên tử hydro và phân tích ảnh hưởng nhóm thế qua giản đồ tương quan giữa các thông số nhiệt động với hằng số thế Hammett, đồng thời làm rõ cơ chế phản ứng của dẫn xuất diphenylamine với gốc tự do qua giản đồ bề mặt thế năng (PES).



Với Y là H, NH_2NO_2 , CF_3 , $N(CH_3)_2$, Cl, F, OCH_3 , CH_3 , CN.

Hình 1. Các dẫn xuất hai nhóm thế của diphenylamine.

2 Cơ sở lý thuyết và phương pháp tính toán

Quá trình oxi hóa của các hợp chất hữu cơ nhìn chung liên quan đến chuỗi phản ứng gốc tự do, bắt đầu bằng việc hình thành một gốc tự do đầu tiên In^{\bullet} (Initiating radical), các In^{\bullet} tạo ra do các quá trình nhiệt hoặc quang hóa. Quá trình tự oxi hóa của hydrocarbon của cơ chế chuỗi gốc tự do được mô tả qua 3 bước: bước khơi mào là sự hình thành các gốc peroxy và alkyl từ gốc In^{\bullet} ; bước phát triển mạch là quá trình oxi hóa các hydrocarbon bằng gốc tự do (ROO^{\bullet} hay HO^{\bullet}) gây ra chuỗi phản ứng gốc tự do; bước cuối cùng là ngắt mạch với sự với việc hình thành sản phẩm không có gốc tự do.

Các phản ứng chính không chế quá trình tự oxi hóa của các hợp chất hydrocarbon bằng hợp chất diphenylamine theo cơ chế HAT và SPLET (Sequential proton loss electron transfer) được mô tả như sau:

– Cơ chế HAT: Chất chống oxy hóa là Ar_2NH sẽ dập tắt các gốc tự do như gốc peroxy (ROO^\bullet), hydroxyl (HO^\bullet)... bằng việc chuyển nguyên tử hydro của nhóm NH sang gốc tự do



Hiệu quả phản ứng quyết định bởi enthalpy phân cắt đồng ly của liên kết N–H xác định bằng phương trình

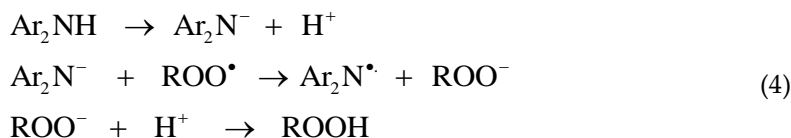
$$\text{BDE}(\text{N-H}) = \text{H}(\text{Ar}_2\text{N}^\bullet) + \text{H}(\text{H}^\bullet) - \text{H}(\text{Ar}_2\text{NH}) \quad (2)$$

$$\text{H}(X) = E_{el} + ZPE + H_{trans} + H_{rot} + H_{vib} + RT \quad (3)$$

với $\text{H}(X)$ là enthalpy của phân tử X, H_{trans} , H_{rot} và H_{vib} lần lượt là enthalpy của sự tịnh tiến, sự quay và sự dao động, E_{el} là tổng năng lượng electron của hệ và ZPE là năng lượng điểm không.

Cũng có thể đánh giá khả năng chống oxy hóa theo chu kỳ Denisov do phản ứng tạo nitroxide ($\text{Ar}_2\text{NO}^\bullet$) của gốc aminyl ($\text{Ar}_2\text{N}^\bullet$) [4, 5, 26]. Tuy nhiên, nghiên cứu này sẽ tập trung vào cơ chế HAT, sự chuyển nguyên tử hydro từ chất chống oxy hóa đến gốc tự do. Thông số quan trọng để đánh giá hoạt tính các chất chống oxy hóa dập tắt gốc tự do (RTA) là đại lượng $\text{BDE}(\text{N-H})$.

– Cơ chế SPLET [8, 31]: Trước hết, một proton H^+ của amine bị mất và được đặc trưng bằng ái lực proton PA (Proton affinity) và tiếp theo là sự chuyển electron và được đặc trưng bằng năng lượng chuyển electron ETE (Electron transfer enthalpy). Quá trình được mô tả trong các phương trình (4).



Sử dụng phần mềm Gaussian 09 và phương pháp B3P86/6-311G để tối ưu các cấu trúc của hệ nghiên cứu. Phương pháp này cũng đã từng được sử dụng để đánh giá năng lượng phân ly liên kết và thu được kết quả có độ chính xác cao so với dữ liệu thực nghiệm [7, 9, 13]. Dựa vào cấu trúc bền, có thể tính các thông số nhiệt động, thông số cấu trúc, xây dựng bề mặt thế năng và phân tích làm rõ ảnh hưởng nhóm thế.

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Năng lượng phân ly liên kết $BDE(N-H)$ của các dẫn xuất hai nhóm thế diphenylamine. Sự tương quan giữa $BDE(N-H)$ với hằng số thế Hammett

Phương pháp B3LYP được đánh giá là tốt để tính toán năng lượng phân ly liên kết cho những nghiên cứu trước đây [22–24]. Tuy nhiên, trong nghiên cứu này các giá trị $BDE(N-H)$ được tính theo phương pháp B3P86/6–311G và đối chiếu với giá trị thực nghiệm của một số dẫn xuất diphenylamine. Kết quả cho thấy phương pháp B3P86/6–311G cho sai số nhỏ và phù hợp để nghiên cứu dẫn xuất hệ diphenylamine. Độ sai lệch lớn nhất chỉ là 0,5 kcal/mol đối với $p-CH_3-Ar_2NH$ với độ lệch trung bình 0,2 kcal/mol (Bảng 1). Trên cơ sở đó, phương pháp B3P86/6–311G được đề xuất sử dụng để tính toán $BDE(N-H)$ tại vị trí *meta* và *para* của dẫn xuất hai nhóm thế diphenylamine và số liệu được trình bày ở Bảng 2.

Bảng 1. Giá trị $BDE(N-H)$ (kcal/mol) của một số dẫn xuất diphenylamine tính bằng phương pháp B3P86/6–311G

Hợp chất	$BDE(N-H)$	Hợp chất	$BDE(N-H)$
Ar_2NH	87,2 (87,2) [30, 32]	$(p-Br-Ar)_2NH$	87,0 (87,0) [3]
$m-F-Ar_2NH$	88,1 (88,4) [3]	$(p-CH_3-Ar)_2NH$	85,6 (85,4) [19]
$m-CH_3-Ar_2NH$	87,6 (87,6) [3]	$(p-OCH_3-Ar)_2NH$	83,1 (83,3) [19]
$p-CH_3-Ar_2NH$	86,4 (86,9) [3]	$(p-N(CH_3)_2-Ar)_2NH$	79,3 (79,5) [25]

Bảng 2. Giá trị $BDE(N-H)$ (kcal/mol) của $(Y-Ar)_2-NH$ ở vị trí *meta* và *para* theo phương pháp B3P86/6–311G

Nhóm thế (Y)	Vị trí nhóm thế					
	<i>meta</i>				<i>para</i>	
	3Y	ΔBDE	5Y	ΔBDE	4Y	ΔBDE
H	87,2	0,0	87,2	0,0	87,2	0,0
F	88,5	1,3	88,7	1,5	86,2	-1,0
Cl	88,2	1,0	88,6	1,4	87,2	0,0
CH_3	87,1	-0,1	86,9	-0,3	85,6	-1,6
OCH_3	88,2	1,0	88,9	1,7	82,9	-4,3
NH_2	87,6	0,4	86,7	-0,5	79,3	-7,9
$N(CH_3)_2$	87,6	0,4	86,5	-0,7	79,3	-7,9

Nhóm thế (Y)	Vị trí nhóm thế					
	<i>meta</i>			<i>para</i>		
CF ₃	88,9	1,7	89,3	2,1	90,7	3,5
CN	88,9	1,7	89,3	2,1	89,5	2,3
NO ₂	89,1	1,9	90,5	3,3	91,7	4,5

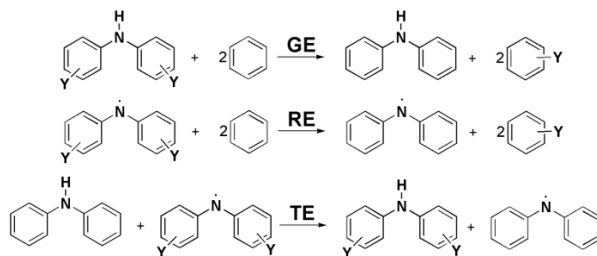
$\Delta BDE = BDE((Y-Ar)_2-NH) - BDE(Ar_2-NH)$

Từ Bảng 2 ta thấy $BDE(N-H)$ tăng đối với nhóm EDG và giảm đối với nhóm EWG ở cả hai vị trí. Với nhóm halogen và EDG, sự thay đổi $BDE(N-H)$ ở vị trí *meta* là không đáng kể (<1,5 kcal/mol), đối với nhóm EWG thay đổi nhiều hơn khoảng 2–3 kcal/mol. Tuy nhiên, ở vị trí *para* ảnh hưởng nhóm thế là rõ ràng hơn, đặc biệt đối với nhóm OCH₃, NH₂ và N(CH₃)₂ có sự giảm mạnh BDE tương ứng là 4,3; 7,9 và 7,9 kcal/mol. Nhóm EWG làm tăng $BDE(N-H)$, tăng nhiều đối với nhóm EWG mạnh như NO₂ là 4,5 kcal/mol.

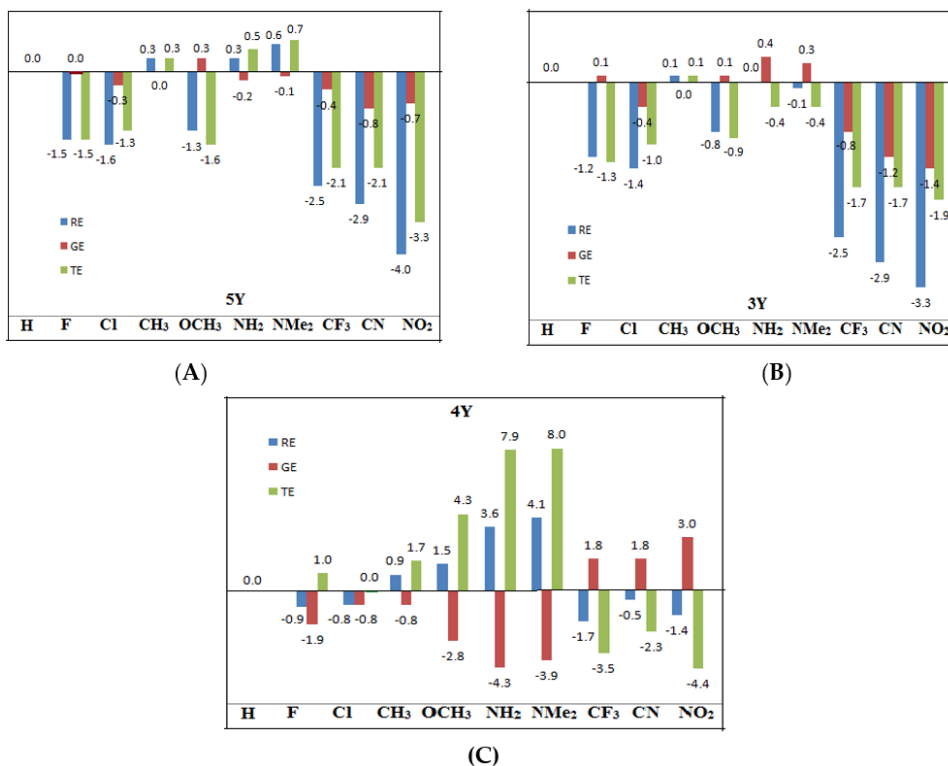
Để làm rõ hơn ảnh hưởng nhóm thế đến $BDE(N-H)$ có thể được định lượng bằng các giá trị GE (Ground effect), RE (Radical effect) và TE (Total effect, với $TE = RE - GE$). Các thông số này được tính toán thông qua phản ứng diễn tả trên Hình 2.

Sự thay đổi giá trị GE , RE , TE theo phương pháp B3P86/6-311G được mô tả trên Hình 3. Tại vị trí *meta*, nhìn chung các nhóm thế halogen và EDG ảnh hưởng không đáng kể đến sự ổn định của gốc tự do và phân tử trung hòa; với F, Cl giá trị $|RE|$ lớn nhất chỉ 1,6 kcal/mol; nhóm EDG có $|RE| < 1$ kcal/mol và $|GE| < 0,4$ kcal/mol; điều này dẫn đến giá trị $\Delta BDE(N-H)$ thay đổi không đáng kể (<1,7 kcal/mol).

Nhóm EWG có hiệu ứng mạnh hơn; chúng làm giảm sự ổn định trạng thái cơ bản và gốc tự do. Tuy nhiên, nhìn chung hiệu ứng tổng $|TE| < 2,1$ kcal/mol, hiệu ứng mạnh nhất là nhóm NO₂, do giá trị GE là -4, âm hơn so với RE là -0,7 nên giá trị TE là -3,3. Điều này giải thích sự tăng mạnh $BDE(N-H)$ của nhóm NO₂ tại vị trí *meta*. Như vậy, tại vị trí *meta*, các nhóm thế có hiệu ứng không đáng kể, ngoại trừ nhóm EWG mạnh; điều này làm cho $BDE(N-H)$ thay đổi không đáng kể. Tại vị trí *para*, hiệu ứng các nhóm thế mạnh hơn so với vị trí *meta*. Các nhóm halogen và CH₃ ảnh hưởng không đáng kể. Các nhóm EDG như OCH₃, NH₂ và N(CH₃)₂ có hiệu ứng mạnh làm ổn định gốc tự do và mất sự ổn định phân tử trung hòa với giá trị RE từ 1,5 đến 4,1 kcal/mol và GE từ -2,8 đến -4,3 kcal/mol. Các nhóm EWG có xu hướng ngược lại với giá trị RE từ -0,5 đến -1,7 kcal/mol và GE từ 1,8 đến 3,0 kcal/mol; điều này cũng lý giải sự tăng và giảm mạnh giá trị $BDE(N-H)$ của hai nhóm này. Có thể giải thích là do nguyên tử ni to còn cặp electron và diphenylamine thuộc loại "Class O" [2, 17], tức là gốc tự do được bền hóa bằng nhóm EDG và kém bền hóa bằng nhóm EWG.



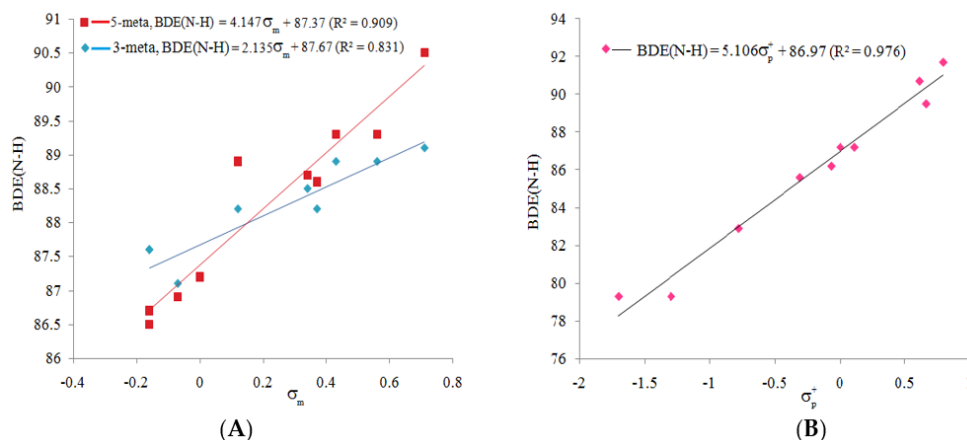
Hình 2. Phương trình phản ứng trao đổi.



Hình 3. Sự thay đổi GE , RE , TE (kcal/mol) của $(Y-Ar)_2-NH$ tại vị trí *meta* (A, B); Sự thay đổi GE , RE , TE (kcal/mol) của $(Y-Ar)_2-NH$ tại vị trí *para* (C)

Để làm rõ ảnh hưởng nhóm thế, giản đồ tương quan giữa $BDE(N-H)$ với hằng số thế Hammett σ_m và σ_p^+ được xây dựng và tính toán bởi Hansch, Leo và Taft [10] (Hình 4).

Dựa vào Hình 4 ta thấy sự tương quan giữa $BDE(N-H)$ và hằng số thế Hammett tại vị trí 5-*meta* ($R^2 = 0,909$) tốt hơn vị trí 3-*meta* ($R^2 = 0,831$); ở vị trí *para* có sự tương quan mạnh ($R^2 = 0,976$). Như vậy, việc thiết kế các dẫn xuất diphenylamine nhóm EDG tại *para* có hoạt tính tốt hơn so với vị trí *meta*.



Hình 4. Sự tương quan giữa $BDE(N-H)$ (kcal/mol) và hằng số thế Hammett tại vị trí *meta* (A) và *para* (B).

3.2 Ảnh hưởng của nhóm thế đến ái lực proton anion và độ dài liên kết C1-N của các dẫn xuất hai nhóm thế của diphenylamine

Theo cơ chế SPLET, đại lượng PA là thông số đặc trưng cho khả năng chống oxi hóa. Giá trị PA anion của các dẫn xuất diphenylamine được trình bày ở Bảng 3.

Bảng 3 cho thấy tại vị trí *meta*, sự thay đổi giá trị PA ở cả hai vị trí 3 và 5 là như nhau. Xét cả hai vị trí, đối với nhóm halogen (F, Cl) giá trị PA giảm từ 8,3 đến 15,2 cal/mol. Nhóm CH_3 và OCH_3 có PA tăng không đáng kể; nhóm NH_2 và $N(CH_3)_2$ có PA tăng từ 5,6 đến 11,0 kcal/mol. Các nhóm EWG làm giảm mạnh PA từ 20,8 đến 38,9 kcal/mol. Xét các nhóm EDG và EWG, sự giảm và tăng giá trị PA tại vị trí *para* nhiều hơn *meta*; điều này có thể do tại vị trí *para* xảy ra sự cộng hưởng trực tiếp với điện tích âm trên nguyên tử ni tơ.

Bảng 3. Giá trị PA (kcal/mol) của các anion cho các dẫn xuất hai nhóm thế diphenylamine ((Y-Ar₂)-N⁻)

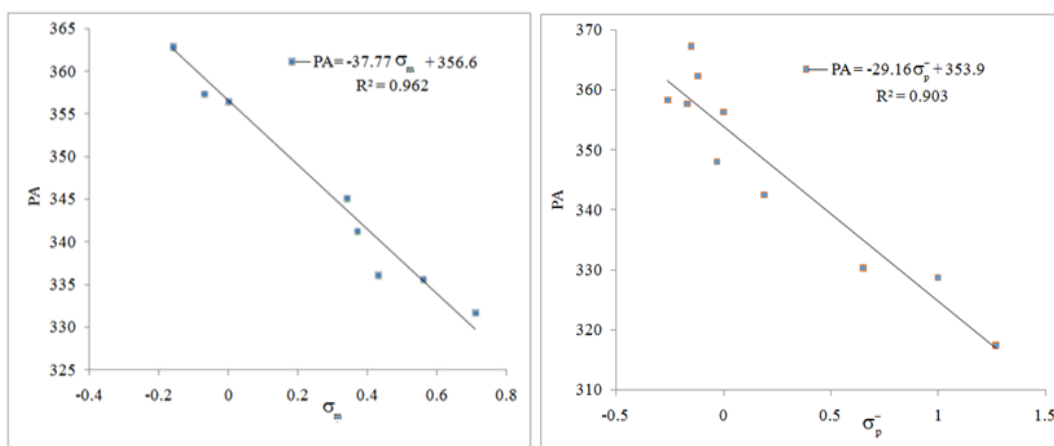
Nhóm thế (Y)	Vị trí nhóm thế					
	<i>meta</i>				<i>para</i>	
	3Y	ΔPA	5Y	ΔPA	4Y	ΔPA
H	356,4	0,0	356,4	0,0	356,4	0,0
F	345,1	-11,3	345,1	-11,3	348,1	-8,3
Cl	341,2	-15,2	341,2	-15,2	342,6	-13,8
CH_3	357,3	0,9	357,1	0,7	357,8	1,4
OCH_3	356,4	0,0	356,8	0,4	358,4	2,0

Nhóm thế (Y)	Vị trí nhóm thế					
	<i>meta</i>				<i>para</i>	
	3Y	ΔPA	5Y	ΔPA	4Y	ΔPA
NH ₂	362,8	6,4	362,6	6,2	367,4	11,0
N(CH ₃) ₂	362,9	6,5	362,0	5,6	362,4	6,0
CF ₃	336,0	-20,4	336,1	-20,3	330,4	-26,0
CN	335,6	-20,8	335,1	-21,3	328,8	-27,6
NO ₂	331,6	-24,8	331,5	-24,9	317,5	-38,9

$\Delta PA = PA(Y-Ar)_2-NH - PA(Ar_2-NH)$

Các nhóm EWG làm cho PA giảm mạnh so với nhóm EDG do sự giải tỏa điện tích trên nguyên tử ni to và anion được ổn định bởi nhóm EWG. Để làm rõ ảnh hưởng của nhóm thế đến giá trị PA có thể dựa vào giản đồ tương quan với hằng số thế Hammett σ (Hình 5). Kết quả cho thấy có sự tương quan tốt giữa PA và thông số Hammett ở cả hai vị trí *meta* và *para*. Tuy nhiên, vị trí *meta* có sự tương quan mạnh hơn so với vị trí *para* với giá trị R^2 lần lượt là 0,962 và 0,903.

Để làm rõ ảnh hưởng của nhóm thế đến thông số cấu trúc cần tính giá trị độ dài liên kết C–N (Bảng 4).



(A)

(B)

Hình 5. Sự tương quan giữa PA (kcal/mol) của $((Y-Ar)_2N^-)$ và hằng số Hammett tại *meta* (A) và *para* (B).

Bảng 4. Giá trị $d(\text{C1-N})$ (Å) của các $(\text{Y-Ar})_2\text{-NH}$ tại vị trí *meta* và *para*

Nhóm thế	<i>meta</i>		<i>para</i>
	3Y	5Y	4Y
H	1,3998	1,3998	1,3998
F	1,3975	1,3983	1,4007
Cl	1,3985	1,3988	1,3991
CH ₃	1,4002	1,3999	1,4003
OCH ₃	1,3984	1,3990	1,4026
NH ₂	1,4001	1,4004	1,4048
N(CH ₃) ₂	1,4010	1,4011	1,4041
CF ₃	1,3984	1,3986	1,3956
CN	1,3991	1,3991	1,3954
NO ₂	1,3982	1,3979	1,3932

Từ Bảng 4 có thể thấy các nhóm EDG làm tăng và EWG làm giảm giá trị $d(\text{C1-N})$. Điều này có thể là do sự giải tỏa mật độ electron trên nguyên tử ni tơ và làm tăng sự liên kết của C-N bởi các nhóm EWG. Vị trí *para* làm tăng và giảm giá trị này nhiều hơn so với *meta*; điều này có thể là do sự liên hợp trực tiếp giữa nhóm thế với electron π trên nguyên tử ni tơ nên hiệu ứng nhóm thế mạnh hơn ở vị trí *para*.

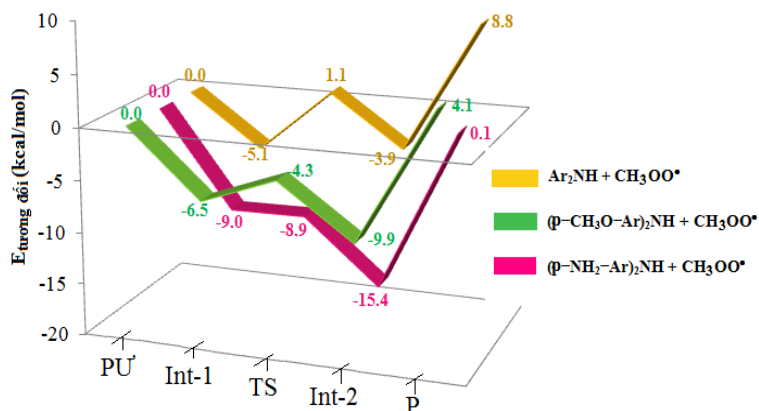
3.3 Bề mặt thế năng phản ứng đập tắt gốc tự do $\text{CH}_3\text{OO}^\bullet$ theo cơ chế HAT

Nhìn chung, tại vị trí *para* các nhóm EDG làm giảm mạnh $BDE(\text{N-H})$ và giá trị này thấp hơn nhiều so với $BDE(\text{O-H})$ của phenol ($88,0 \pm 1,5$ kcal/mol [10, 19]) nên khả năng chống oxi hóa theo cơ chế HAT là phù hợp. Để làm rõ cơ chế phản ứng đập tắt gốc tự do dựa vào giản đồ PES của phản ứng giữa các dẫn xuất diphenylamine có hoạt tính tốt bao gồm $(p\text{-CH}_3\text{O-Ar})_2\text{NH}$, $(p\text{-NH}_2\text{-Ar})_2\text{NH}$ và diphenylamine với $\text{CH}_3\text{OO}^\bullet$, vì $BDE(\text{N-H})$ của $(p\text{-NH}_2\text{-Ar})_2\text{NH}$ và $(p\text{-(CH}_3)_2\text{N-Ar})_2\text{NH}$ có cùng giá trị nên chỉ chọn một dẫn xuất để xét cơ chế HAT. Đầu tiên, phản ứng tạo thành trạng thái trung gian (Intermediate-Int) Int-1, hợp chất trung gian Int-2 hình thành qua trạng thái chuyển tiếp (Transition state - TS) và cuối cùng tạo ra sản phẩm (Product - P) (Hình 6).

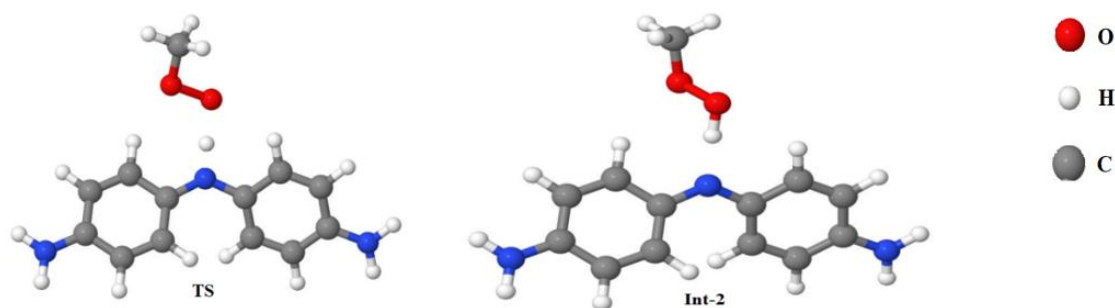
Dựa vào Hình 6 có thể thấy các trạng thái Int và TS có năng lượng âm hơn so với chất ban đầu phản ứng. Năng lượng trạng thái chuyển tiếp cao hơn ở các chất trung gian; đối với nhóm

NH₂ thì năng lượng TS gần bằng năng lượng Int-1 (cách nhau 0,1 kcal/mol) và các Int-2 bền hơn các Int-1. Hiệu ứng nhiệt phản ứng cho thấy phản ứng tạo sản phẩm của nhóm EDG là thuận lợi về mặt nhiệt động và giá trị hiệu ứng nhiệt càng bé thì *BDE(N-H)* của dẫn xuất diphenylamine càng nhỏ. Giản đồ năng lượng cho thấy hàng rào năng lượng *E_r* phản ứng của Ar₂NH, (*p*-NH₂-Ar)₂NH và (*p*-N(CH₃)₂-Ar)₂NH có giá trị lần lượt 6,3, 2,2 và 0,1 kcal/mol. Giá trị này phù hợp với sự biến thiên của *BDE(N-H)* tương ứng là -4,3 và -7,9 kcal/mol; điều đó chứng tỏ năng lượng phân ly liên kết N-H càng giảm thì năng lượng hoạt hóa càng thấp tức khả năng dập tắt gốc tự do càng thuận lợi.

Cách thiết kế các TS và Int của các dẫn xuất là tương tự nhau và được minh họa cấu trúc các TS và Int của nhóm thế NH₂ trên Hình 7.



Hình 6. Bề mặt thế năng của phản ứng giữa (*p*-Y-Ar)₂NH với gốc tự do CH₃OO[•]



Hình 7. Cấu trúc trạng thái trung gian, trạng thái chuyển tiếp của phản ứng (*p*-NH₂-Ar)₂NH với gốc tự do CH₃OO[•].

4 Kết luận

Bằng phương pháp B3P86/6-311G đã khảo sát đầy đủ về ảnh hưởng của nhóm thế đến $BDE(N-H)$ của dẫn xuất hai nhóm thế diphenylamine. Qua đó có thể nhận thấy giá trị $BDE(N-H)$ giảm nhiều với các nhóm thế EDG mạnh (như OCH_3 , NH_2 , $N(CH_3)_2$) tại vị trí *para* và tương quan mạnh với hằng số thế Hammett. Cơ chế phản ứng dập tắt gốc tự do theo HAT cũng được phân tích và làm rõ thông qua giản đồ PES. Đó là cơ sở cho việc thiết kế các dẫn xuất diphenylamine có hoạt tính cao có khả năng ứng dụng thực tiễn và bổ sung dữ liệu $BDE(N-H)$ cho thực nghiệm.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104,06-2016.03.

Tài liệu tham khảo

1. Avirah S., Joseph R. (1994). Studies on natural rubber-bound diphenylamine antioxidants. *Polym. Degrad. Stabil.*, Vol. 46(2), 251–257.
2. Bordwell F. G., Cheng J. P. (1991). Substituent effects on the stabilities of phenoxyl radicals and the acidities of phenoxyl radical cations. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 113(5), 1736–1743.
3. Bordwell F. G., Zhang X. M., Cheng J. P. (1993). Bond dissociation energies of the *ni* *to*-hydrogen bonds in anilines and in the corresponding radical anions. Equilibrium acidities of aniline radical cations. *J. Org. Chem.*, Vol. 58(23), 6410–6416.
4. Denisov E. T., Afanas'ev I. B. (2005). *Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology*. CRC press.
5. Denisov E. T., Denisova T. (1999). *Handbook of Antioxidants: Bond Dissociation Energies, Rate Constants, Activation Energies, and Enthalpies of Reactions*. CRC Press.
6. Denisov E. T., Denisova T. G. (2015). Dissociation energies of N-H bonds in aromatic amines (review). *Petro. Chem.*, Vol. 55(2), 85–103.
7. DiLabio G. A., Pratt D. A. (2000). Density Functional Theory Based Model Calculations for Accurate Bond Dissociation Enthalpies. 2. Studies of X-X and X-Y (X, Y = C, N, O, S, Halogen) Bonds. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 104(9), 1938–1943.
8. Foti M. C., Daquino C., Geraci C. (2004). Electron-Transfer Reaction of Cinnamic Acids and Their Methyl Esters with the DPPH· Radical in Alcoholic Solutions. *J. Org. Chem.*, Vol. 69(7), 2309–2314.
9. Gillies M. B. *et al.* (2003). A DFT Study of R-X Bond Dissociation Enthalpies of Relevance to the Initiation Process of Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, Vol. 36(22), 8551–8559.
10. Hansch C., Leo A., Taft R. (1991). A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. *Chem. Rev.*, Vol. 91(2), 165–195.
11. Hanthorn J. J., Valgimigli L., Pratt D. A. (2012). Incorporation of Ring Nitrogens into Diphenylamine Antioxidants: Striking a Balance between Reactivity and Stability. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 134(20), 8306–8309.

12. Ingold K. U., Pratt D. A. (2014). Advances in radical-trapping antioxidant chemistry in the 21st century: a kinetics and mechanisms perspective. *Chem. Rev.*, Vol. 114(18), 9022–9046.
13. Johnson E. R., Clarkin O. J., DiLabio G. A. (2003). Density Functional Theory Based Model Calculations for Accurate Bond Dissociation Enthalpies. 3. A Single Approach for X–H, X–X, and X–Y (X, Y = C, N, O, S, Halogen) Bonds. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 107(46), 9953–9963.
14. Kaur D., Kaur R. P., Kohli R. (2009). Substituent Effect on N–H Bond Dissociation Enthalpies of Amines and Amides: A Theoretical Study. *Int. J. Quantum Chem.*, Vol. 109(3), 559–568.
15. Klein E. *et al.* (2006). The applicability of AM1 and PM3 semi-empirical methods for the study of N–H bond dissociation enthalpies and ionisation potentials of amine type antioxidants. *Polym. Degrad. Stabil.*, Vol. 91(2), 262–270.
16. Lalevee J., Allonas X., Fouassier J. P. (2002). N–H and α (C–H) bond dissociation enthalpies of aliphatic amines. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 124(32), 9613–9621.
17. Li Z., Cheng J. P. (2003). A Detailed Investigation of Substituent Effects on N–H Bond Enthalpies in Aniline Derivatives and on the Stability of Corresponding N-Centered Radicals. *J. Org. Chem.*, Vol. 68(19), 7350–7360.
18. Lucarini M. *et al.* (1999). Bond Dissociation Energies of the N–H Bond and Rate Constants for the Reaction with Alkyl, Alkoxy, and Peroxyl Radicals of Phenothiazines and Related Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 121(49), 11546–11553.
19. Luo Y. R. (2002). *Handbook of bond dissociation energies in organic compounds*. CRC press.
20. MacFaul P. A., Ingold K. U., Luszyk J. (1996). Kinetic solvent effects on hydrogen atom abstraction from phenol, aniline, and diphenylamine. The importance of hydrogen bonding on their radical-trapping (antioxidant) activities. *J. Org. Chem.*, Vol. 61(4), 1316–1321.
21. Najafi M., Najafi M., Najafi H. (2012). DFT/B3LYP study of the substituent effects on the reaction enthalpies of the antioxidant mechanisms of Indole-3-Carbinol derivatives in the gas-phase and water. *Computat. Theor. Chem.*, Vol. 999(1).
22. Nam P. C., Chandra A. K., Nguyen M. T. (2013). Performance of an integrated approach for prediction of bond dissociation enthalpies of phenols extracted from ginger and tea. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 555, 44–50.
23. Nam P. C., Nguyen M. T. (2013). The Se–H bond of benzeneselenols (ArSe–H): Relationship between bond dissociation enthalpy and spin density of radicals. *Chem. Phys.*, Vol. 415, 18–25.
24. Nam P. C., Nguyen M. T., Chandra A. K. (2005). The C–H and α (C–X) Bond Dissociation Enthalpies of Toluene, C₆H₅–CH₂X (X= F, Cl), and Their Substituted Derivatives: A DFT Study. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 109(45), 10342–10347.
25. Pratt D. A. *et al.* (2002). Substituent Effects on the Bond Dissociation Enthalpies of Aromatic Amines. I. *Am. Chem. Soc.*, Vol. 124(37), 11085–11092.
26. Puškárová I., Cibulková Z., Breza M. (2017). On NMR prediction of the antioxidant effectiveness of heterocyclic ni to compounds and substituted amines in styrene–butadiene rubber. *Polym. Degrad. Stabil.*, Vol. 144, 1–6.
27. Rittle J., Peters J. C. (2017). N–H Bond Dissociation Enthalpies and Facile H Atom Transfers for Early Intermediates of Fe–N–2 and Fe–CN Reductions. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 139(8), 3161–3170.

28. Shah R. *et al.* (2015). Unprecedented inhibition of hydrocarbon autoxidation by diarylamine radical-trapping antioxidants. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 137(7), 2440–2443.
29. Vagánek A. *et al.* (2013). Homolytic N–H bond cleavage in anilines: Energetics and substituent effect. *Computat. Theor. Chem.*, Vol. 1014, 60–67.
30. Varlamov V., Denisov E. (1987). Study of forward and back reactions of peroxyradical with diphenylamine by the kinetic spectrophotometry. *Doklady akademii nauk sssr*, Vol. 293(1), 126–128.
31. Zhang H. Y., Ji H. F. (2006). How vitamin E scavenges DPPH radicals in polar protic media. *New J. Chem.*, Vol. 30(4), 503–504.
32. Zhang X. M., Bordwell F. G. (1992). Homolytic bond dissociation energies of the benzylic carbon-hydrogen bonds in radical anions and radical cations derived from fluorenes, triphenylmethanes, and related compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 114(25), 9787–9792.

EFFECT OF SUBSTITUENTS ON N–H BOND DISSOCIATION ENTHALPIES AND PROTON AFFINITIES OF ANIONS OF DIPHENYLAMINE DERIVATIVES: A DFT STUDY USING B3P86 FUNCTIONAL

Pham Thi Thu Thao^{1,2}, Huu Chon Nguyen^{1,2}, Quan V. Vo⁴,
Nguyen Minh Thong⁵, Pham Cam Nam^{1*}

¹ Department of Chemistry, University of Science and Technology - The University of Danang,
54 Nguyen Luong Bang street, Danang city, Viet Nam

² Department of Chemistry, University of Sciences – Hue University, 77 Nguyen Hue street,
Hue city, Viet Nam

³ Department of Chemistry, Quy Nhon University, 170 An Duong Vuong street, Quy Nhon city,
Binh Dinh province, Viet Nam

⁴ Department of Natural Sciences, Quang Tri Teacher Training College, Km3, No.9 Highway,
Dong Ha city, Quang Tri province, Viet Nam

⁵ The University of Danang, Campus in Kontum, 704 Phan Dinh Phung street, Kon Tum city, Viet Nam

Abstract. In this article, the N–H bond dissociation enthalpies (*BDE*) of a series of di-substituted diarylamines (Y–Ar)₂–NH (Y = H, NH₂, NO₂, CF₃, N(CH₃)₂, Cl, F, OCH₃, CH₃, CN) were determined using the DFT-based method of B3P86/6-311G with the deviation from the experimental data (about 0.2 kcal/mol). It was found that the effects of the substituents on the *BDE*(N–H) change slightly for the *meta* substituted position, and a clear effect trend was found when the substituent was at the *para* position. The *BDE*(N–H)s decrease remarkably at the *para* site with strong electron donating groups (EDGs) like OCH₃, NH₂, N(CH₃)₂ with the amount of 4.3, 7.9 và 7.9 kcal/mol, respectively, and a good correlation was observed between the Hammett constants and the *BDE*(N–H) values. Electron withdrawing groups (EWGs) increase the *BDE*(N–H)s up to 4.5 kcal/mol. In addition, the insight into the

effects of the substituents and the theoretical mechanism of antioxidant activity of these compounds were clarified *via* the potential energy surfaces (PES), proton affinity (PA), and bond length (C1-N).

Keywords: diphenylamine, B3P86, N-H bond dissociation, Hammett constant, proton affinity.