

<http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-1-45-52>

УДК 678.01:547.21:541.64:544.18

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ КОМБИНАТОРНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ ВАНИЛИНА ПРИ ТЕРМООКИСЛЕНИИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК И АНАЛИЗ РАСЧЕТНЫХ ДЕСКРИПТОРОВ

Е. В. ВОРОБЬЕВА¹⁺, Е. А. ДИКУСАР²

¹Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины, ул. Советская, 104, 246028, г. Гомель, Беларусь

²Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 13, 220072, г. Минск, Беларусь

Цель работы — исследование антиокислительной активности ванилина и его комбинаторных молекул в процессах ингибирования окисления полиэтиленовых пленок, анализ расчетных дескрипторов молекул.

В работе была проведена оценка антиоксидантных свойств ванилина и его производных при термоокислении полиэтиленовых пленок. Установлено, что в условиях эксперимента (расплав полиэтилена при температуре 150 °C) ванилин, ваниль и ацетат ваниля не проявляют значительного ингибирующего эффекта на процесс окисления полимера. Однако комбинаторные молекулы, образованные из ваниля и 4-аминоантипирина посредством азометиновой (CH=N) связи, продемонстрировали выраженную антиокислительную активность. Наиболее эффективным оказался [(E)-4-(4-ацетокси-3-этоксипензильден)амино-1,5-диметил-2-фенил-1,2-дигидро-3H-пиразол-3-он, обеспечивший индукционный период окисления (ИПО) полиэтиленовой пленки продолжительностью 58 часов.

Выполнен квантово-химический расчет на уровне теории функционала плотности (DFT) с применением базиса B3LYP/MIDI, рассчитаны ключевые молекулярные дескрипторы апробированных в эксперименте молекул веществ: полная энергия молекулы, энергии молекулярных орбиталей (МО), энергии высших занятых и нижних вакантных молекулярных орбиталей (ВЗМО и НВМО), дипольный момент (D) и индекс активности (I). На основании рассчитанных данных молекул и их экспериментальной оценки антиоксидантных свойств был установлен оптимальный интервал значений индекса активности (от 0,75 до 1,03 ед.). Этот диапазон может служить ориентиром при разработке стратегий синтеза новых нетоксичных антиоксидантов с аналогичной структурой.

Ключевые слова: полиэтилен, индукционный период окисления, ИК-спектроскопия, антиокислительная активность, азометиновая связь, квантово-химический расчет, дескриптор, индекс активности, синтез антиоксидантов.

INVESTIGATION OF THE ANTIOXIDANT ACTIVITY OF COMBINATORIAL MOLECULES BASED ON VANILLIN IN THERMAL OXIDATION OF POLYETHYLENE FILMS AND ANALYSIS OF CALCULATED DESCRIPTORS

Е. В. VOROBYOVA¹⁺, Е. А. DIKUSAR²

¹Francisk Skorina Gomel State University, Sovetskaya St., 104, 246028, Gomel, Belarus

²Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences, Surganova St., 13, 220072, Minsk, Belarus

The aim of the work is to study the antioxidant activity of vanillin and its combinatorial molecules in the

⁺Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: evorobyova@gsu.by

processes of inhibiting the oxidation of polyethylene films, and to analyze the calculated descriptors of molecules.

The study evaluated the antioxidant properties of vanillin and its derivatives during the thermal oxidation of polyethylene films. It was found that under experimental conditions (molten polyethylene at a temperature of 150 °C), neither vanillin nor vanillal nor vanillyl acetate exhibited significant inhibitory effects on polymer oxidation. However, combinatorial molecules formed from vanillal and 4-aminoantipyrine via an azomethine (CH=N) bond demonstrated pronounced antioxidant activity. The most effective compound was (*E*)-4-(4-acetoxy-3-ethoxybenzylidene)amino-1,5-dimethyl-2-phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-one, which provided an induction period of oxidation (IPO) for the polyethylene film lasting 58 hours.

A quantum chemical calculation was performed using density functional theory (DFT) with the B3LYP1/MIDI basis set. Key molecular descriptors were calculated for the experimentally tested compounds: total energy of the molecule, energies of molecular orbitals (MOs), energies of highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals (HOMO and LUMO), dipole moment (*D*), and activity index (*I*). Based on these calculations and the experimental evaluation of antioxidant properties, an optimal range of values for the activity index (from 0.75 to 1.03 units) was established. This range can serve as a guideline for developing strategies to synthesize new non-toxic antioxidants with similar structures.

Keywords: polyethylene, induction period of oxidation, IR spectroscopy, antioxidant activity, azomethine bond, quantum chemical calculation, descriptor, activity index, synthesis of antioxidants.

Поступила в редакцию 18.12.2024

© Е. В. Воробьева, Е. А. Дикусар, 2025

Для приобретения полного текста статьи, обращайтесь в [редакцию журнала](#)
Full text of articles can be purchased from the editorial office

Адрес редакции: ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь
Телефон/факс: +375 (232) 34 06 36 / 34 17 11

Address: Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus
Phone: +375 (232) 34 06 36. Fax: +375 (232) 34 17 11

E-mail: polmattex@gmail.com
Web: <http://mpri.org.by/izdaniya/pmt/>

Образец цитирования:

Воробьева Е. В., Дикусар Е. А. Исследование антиокислительной активности комбинаторных молекул на основе ванилина при термоокислении полиэтиленовых пленок и анализ расчетных дескрипторов // Полимерные материалы и технологии. 2025. Т. 11, № 1. С. 45–52. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-1-45-52>

Citation sample:

Vorob'eva E. V., Dikusar E. A. Issledovanie antiokislitel'noy aktivnosti kombinatornykh molekul na osnove vanilina pri termookislenii polietilenovykh plenok i analiz raschetnykh deskriptorov [Investigation of the antioxidant activity of combinatorial molecules based on vanillin in thermal oxidation of polyethylene films and analysis of calculated descriptors]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2025, vol. 11, no. 1, pp. 45–52. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-1-45-52>

Литература

1. Денисов Е. Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Ленинград : Химия, 1990. 286 с.
2. Воробьева Е. В. Применение галловой кислоты в качестве антиоксиданта для полиэтилена и его медьсодержащих композитов // Полимерные материалы и технологии. 2024. Т. 10, № 3. С. 54–63.
3. Воробьева Е. В. Антиокислительные свойства экстрактов трутовика окаймленного *Fomitopsis pinicola* в составе полиэтиленовых пленок // Химия растительного сырья. 2023. № 2. С. 143–151. doi: 10.14258/jcprtm.20230211375
4. Гайдарова Т. В. Получение пищевых добавок из дикорастущих растений // IV Лужские научные чтения. Современное научное знание: теория и практика : материалы международной научно-практической конференции, 22 мая 2016. СПб : ЛГУ им. А.С. Пушкина, 2016. С. 23–25.
5. Денисов Е. Т. Элементарные реакции ингибиторов окисления // Успехи химии. 1973. Т. 42, № 3. С. 361–390.
6. Денисов Е. Т., Денисова Т. Г. Реакционная способность природных фенолов // Успехи химии. 2009. Т. 78, № 11. С. 1129–1155.
7. Aytac S. Gundogdu O., Bingol Z. Gulcin I. Synthesis of Schiff bases containing phenol rings and investigation of their antioxidant capacity,

- anticholinesterase, butyrylcholinesterase, and carbonic anhydrase inhibition properties // *Pharmaceutics*, 2023, vol. 15, no. 3. doi: 10.3390/pharmaceutics15030779
8. Qin W., Long Sha, Panunzio M., Biondi S. Schiff bases: A short survey on an evergreen chemistry tool // *Molecules*, 2013, vol. 18, is. 10, pp. 12264–12289. doi: 10.3390/molecules181012264
 9. Rahmawati N. R., Ngadiwiyana, Prasetya N. B. A., Sarjono P. R., Andriani Y., Syamsumir D. F., Ismiyarto. Synthesis of hydroxylated azomethine compounds and the antioxidant activity // *AIP Conference Proceedings*, 2020, vol. 2237. doi: 10.1063/5.0005806
 10. Rana M. S., Rayhan N. M. A., Emon M. S. H., Islam M. T., Rathry K., Hasan M. M., Mansur M. M. I., Srijon B. C., Islam M. S., Ray A., Rakib M. A., Islam A., Kudrat-E-Zahan Md., Hossena Md. F., Asraf M. A. Antioxidant activity of Schiff base ligands using the DPPH scavenging assay: an updated review // *RSC advances*, 2024, vol. 14, is. 45, pp. 33094–33123. doi: 10.1039/D4RA04375H
 11. Kareem M. J., Al-Hamdani Abbas A. S., Ko Y. G., Zoubi W. Al, Mohammed S. G. Synthesis, characterization, and determination antioxidant activities for new Schiff base complexes derived from 2-(1H-indol-3-yl)-ethylamine and metal ion complexes // *Journal of molecular Structure*, 2021, vol. 1231. doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129669
 12. Shanty A. A., Mohanan P. V. Heterocyclic Schiff bases as nontoxic antioxidants: Solvent effect, structure activity relationship and mechanism of action // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, vol. 192, pp. 181–187. doi: 10.1016/j.saa.2017.11.019
 13. Кулев Л. П., Степнова Г. М. Ацилпроизводные 4-аминоантипирина // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 1960. Т. 92. С. 56–59.
 14. Li Y., Liu Y., Wang H., Xiong X., Wei P., Li F. Synthesis, crystal structure, vibration spectral, and DFT studies of 4-aminoantipyrine and its derivatives // *Molecules*, 2013, vol. 18, no. 1, pp. 877–893. doi: 10.3390/molecules18010877
 15. Дикусар Е. А., Акишина Е. А., Стёпин С. Г., Мукушева Г. К., Жасымбекова А. Р., Тойгамбетова Н. Н., Сейдахметова Р. Б., Поткин В. И. Изучение противовоспалительной активности серии азотистых гетероциклических соединений и сравнение полученных данных с результатами квантово-химических расчетов // *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. 2024. Т. 68, № 6. С. 454–459. doi: 10.29235/1561-823-2024-68-6-454-459
 16. Дикусар Е. А., Козлов Н. Г., Поткин В. И., Ювченко А. П., Тлегинов Р. Т. Замещенные бензальдегиды ванилинового ряда в органическом синтезе: получение, применение, биологическая активность. Минск : Право и экономика, 2011. 446 с.
 17. Ворона Д. С., Степин С. Г., Дикусар Е. А. Взаимодействие 4-гидроксибензальдегида и его алкоксипроизводных с 4-аминоантипирином // *Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений: сборник тезисов V Всероссийской молодежной конференции (г. Уфа, 18–19 ноября 2021 г.) / редкол.: Р. Ф. Талипов (отв. ред.) [и др.]. Уфа : РИЦ БашГУ, 2021. С. 12–13.*
 18. Стёпин С. Г., Дикусар Е. А., Ворона Д. В., Акишина Е. А. Синтез и физико-химические характеристики (E)-4-[(2-гидрокси-3-метоксифенилиден)амино]-1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3H-пиразолона-3 // *Достижения фундаментальной, клинической медицины и фармации : материалы 75-ой научной сессии ВГМУ, 29–30 января 2020 г. / под ред. А. Т. Щасного*. Витебск : ВГМУ, 2020. С. 316–318.
 19. Казак Д. В., Дикусар Е. А., Стёпин С. Г. Новые подходы к синтезу гетероциклических производных пиридинкарбоновых кислот, акридина и пиразолона // *Вестник фармации*. 2021. № 1 (91). С. 65–85.
 20. Shmidt M. W., Baldridge K. K., Boatz J. A., Elbert S., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S. J., Windus T. L., Dupris M., Montgomery J. A. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System // *Journal of Computational Chemistry*, 1993, vol. 14, no. 11, pp. 1347–1363. doi: 10.1002/jcc.540141112
 21. Huzinaga S., Andzelm J., Radzio-Andzelm E., Sakai Y., Tatewaki H., Klobukowski M. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. Amsterdam : Elsevier, 1984. 426 p.
 22. Fukui K., Yonezawa T., Shingu H. A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons // *J. Chem. Phys.*, 1952, vol. 20, no. 4, pp. 722–725. doi: 10.1063/1.1700523
 23. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей. Москва : Мир, 1977. 696 с.
 24. Putz M. V., Putz A. M. DFT Chemical Reactivity Driven by Biological Activity: Applications for the Toxicological Fate of Chlorinated PAHs // *Applications of Density Functional Theory to Biological and Bioinorganic Chemistry / Eds. M. V. Putz, D. M. P. Mingos*. Berlin : Springer, 2013, pp. 181–231.

References

1. Denisov E. T. *Okislenie i destruktziya karbotsepykh polimerov* [Oxidation and destruction of carbon-chain polymers]. Leningrad : KhimiyaPubl., 1990. 286 p.
2. Vorob'eva E. V. Primenenie gallovoy kisloty v kachestve antioksidanta dlya polietilena i ego med'soderzhashchikh kompozitov [Application of gallic acid as an antioxidant for polyethylene and its copper-containing composites]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2024, vol. 10, no. 3, pp. 54–63.
3. Vorob'eva E. V. Antiokislitel'nye svoystva ekstraktov trutovika okaymlennogo Fomitopsis pinicola v sostave polietilenovykh plenok [Antioxidant properties of *Fomitopsis pinicola* extracts in polyethylene films]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant materials], 2023, no. 2, pp. 143–151. doi: 10.14258/jcprm.20230211375
4. Gaydarova T. V. Poluchenie pishchevykh dobavok iz diko-rastushchikh rasteniy [Obtaining food additives from wild plants]. *Materialy mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «IV Luzhskie nauchnye chteniya. Sovremennoe nauchnoe znanie: teoriya i praktika»* [Proceedings of the International Scientific and Practical Conference “IV Luga Scientific Readings. Modern Scientific Knowledge: Theory and Practice”]. Saint-Petersburg : LGU im. A.S. Pushkina Publ., 2016, pp. 23–25.
5. Denisov E. T. Elementarnye reaktsii inhibitorov okisleniya [Elementary reactions of oxidation inhibitors]. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 1973, vol. 42, no. 3, pp. 361–390.
6. Denisov E. T., Denisova T. G. Reaktsionnaya sposobnost' prirodnkh fenolov [Reactivity of Natural Phenols]. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 2009, vol. 78, no. 11, pp. 1129–1155.
7. Aytac S., Gundogdu O., Bingol Z., Gulcin I. Synthesis of Schiff bases containing phenol rings and investigation of their antioxidant capacity, anticholinesterase, butyrylcholinesterase, and carbonic anhydrase inhibition properties. *Pharmaceutics*, 2023, vol. 15, no. 3. doi: 10.3390/pharmaceutics15030779
8. Qin W., Long Sha, Panunzio M., Biondi S. Schiff bases: A short survey on an evergreen chemistry tool. *Molecules*, 2013, vol. 18, is. 10, pp. 12264–12289. doi: 10.3390/molecules181012264
9. Rahmawati N. R., Ngadiwiyana, Prasetya N. B. A., Sarjono P. R., Andriani Y., Syamsumir D. F., Ismiyarto. Synthesis of hydroxylated azomethine compounds and the antioxidant activity. *AIP Conference Proceedings*, 2020, vol. 2237. doi: 10.1063/5.0005806
10. Rana M. S., Rayhan N. M. A., Emon M. S. H., Islam M. T., Rathry K., Hasan M. M., Mansur M. M. I., Srijon B. C., Islam M. S., Ray A., Rakib M. A., Islam A., Kudrat-E-Zahan Md., Hossena Md. F., Asraf M. A. Antioxidant activity of Schiff base ligands using the DPPH scavenging assay: an updated review. *RSC advances*, 2024, vol. 14, is. 45, pp. 33094–33123. doi: 10.1039/D4RA04375H

11. Kareem M. J., Al-Hamdani Abbas A. S., Ko Y. G., Zoubi W. Al, Mohammed S. G. Synthesis, characterization, and determination antioxidant activities for new Schiff base complexes derived from 2-(1H-indol-3-yl)-ethylamine and metal ion complexes. *Journal of molecular Structure*, 2021, vol. 1231. doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129669
12. Shanty A. A., Mohanan P. V. Heterocyclic Schiff bases as nontoxic antioxidants: Solvent effect, structure activity relationship and mechanism of action. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, vol. 192, pp. 181–187. doi: 10.1016/j.saa.2017.11.019
13. Kulev L. P., Stepnova G. M. Atsilproizvodnye 4-amino-antipirina [Acyl derivatives of 4-aminoantipyrine]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov* [News of Tomsk Polytechnic University. Engineering of Georesources], 1960, vol. 92, pp. 56–59.
14. Li Y., Liu Y., Wang H., Xiong X., Wei P., Li F. Synthesis, crystal structure, vibration spectral, and DFT studies of 4-aminoantipyrine and its derivatives. *Molecules*, 2013, vol. 18, no. 1, pp. 877–893. doi: 10.3390/molecules18010877
15. Dikuser E. A., Akishina E. A., Stepin S. G., Mukusheva G. K., Zhasymbekova A. R., Toygambekova N. N., Seydakhmetova R. B., Potkin V. I. Izuchenie protivovospalitel'noy aktivnosti serii azotistyykh geterotsiklicheskiykh soedineniy i sravnenie poluchennykh dannykh s rezul'tatami kvantovo-khimicheskikh raschetov [Study of anti-inflammatory activity of a series of nitrogen heterocyclic compounds and comparison of the obtained data with the results of quantum-chemical calculations]. *Doklady Natsional'noy akademii nauk Belarusi* [Reports of the National Academy of Sciences of Belarus], 2024, vol. 68, no. 6, pp. 454–459. doi: 10.29235/1561-823-2024-68-6-454-459
16. Dikuser E. A., Kozlov N. G., Potkin V. I., Yuvchenko A. P., Tlegenov R. T. *Zameshchennyye benzal'degidy vanilinovogo ryada v organicheskoy sinteze: poluchenie, primeneniye, biologicheskaya aktivnost'* [Substituted benzaldehydes of the vanillin series in organic synthesis: production, application, biological activity]. Minsk : Pravo i ekonomika Publ., 2011. 446 p.
17. Vorona D. S., Stepin S. G., Dikuser E. A. Vzaimodeystvie 4-gidroksibenzenal'degida i ego alkoksiproizvodnykh s 4-aminoantipirinom [Interaction of 4-hydroxybenzaldehyde and its alkoxy derivatives with 4-aminoantipyrine]. *Sbornik tezisov V Sserossiyskoy molodezhnoy konferentsii «Problemy i dostizheniya khimii kislorod- i azotsoderzhashchikh biologicheskii aktivnykh soedineniy»* [Collection of abstracts of the V All-Russian youth conference “Problems and achievements of the chemistry of oxygen- and nitrogen-containing biologically active compounds”]. Eds: R. F. Talipov [et al.]. Ufa : RITs BashGU Publ., 2021, pp. 12–13.
18. Stepin S. G., Dikuser E. A., Vorona D. V., Akishina E. A. Sintez i fiziko-khimicheskie kharakteristiki (E)-4-[(2-gidroksi-3-metoksibenzeniliden)amino]-1,2-digidro-1,5-dimetil-2-fenil-3N-pirazolona-3 [Synthesis and physicochemical characteristics of (E)-4-[(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)amino]-1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-3H-pyrazolone-3]. *Materialy 75-oy nauchnoy sessii VGMU «Dostizheniya fundamental'noy, klinicheskoy meditsiny i farmatsii»* [Proceedings of the 75th scientific session of VSMU “Achievements of fundamental, clinical medicine and pharmacy”]. Ed. A. T. Shchasnyy. Vitebsk : VGMU Publ., 2020, pp. 316–318.
19. Kazak D. V., Dikuser E. A., Stepin S. G. Novyye podkhody k sintezu geterotsiklicheskiykh proizvodnykh piridinkarbonovykh kislot, akridina i pirazolona [New approaches to the synthesis of heterocyclic derivatives of pyridinecarboxylic acids, acridine and pyrazolone]. *Vestnik farmatsii* [Herald of Pharmacy], 2021, no. 1(91), pp. 65–85.
20. Shmidt M. W., Baldridge K. K., Boatz J. A., Elbert S., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S. J., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System. *Journal of Computational Chemistry*, 1993, vol. 14, no. 11, pp. 1347–1363. doi: 10.1002/jcc.540141112
21. Huzinaga S., Andzelm J., Radzio-Andzelm E., Sakai Y., Tatewaki H., Klobukowski M. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*. Amsterdam : Elsevier, 1984. 426 p.
22. Fukui K., Yonezawa T., Shingu H. A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 1952, vol. 20, no. 4, pp. 722–725. doi: 10.1063/1.1700523
23. D'yuar M., Dogerti R. *Teoriya vozmushcheniy molekulyarnykh orbitaley* [Molecular orbital perturbation theory]. Moscow : Mir Publ., 1977. 696 p.
24. Putz M. V., Putz A. M. DFT Chemical Reactivity Driven by Biological Activity: Applications for the Toxicological Fate of Chlorinated PAHs. *Applications of Density Functional Theory to Biological and Bioinorganic Chemistry*. Eds. M. V. Putz, D. M. P. Mingos. Berlin : Springer, 2013, pp. 181–231.