

В. Т. ВАРЛАМОВ, В. В. ХАРИТОНОВ, Е. Т. ДЕНИСОВ

**МНОГОКРАТНЫЙ ОБРЫВ ЦЕПЕЙ НА АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНАХ  
ПРИ ОКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 7 X 1974)

Регенерация ингибиторов окисления в актах обрыва цепей открывает возможность длительного торможения окисления небольшими добавками антиоксидантов. Регенерация ароматических аминов известна в реакциях окисления спиртов (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>), циклогесадиена (<sup>3</sup>) и алифатических аминов (<sup>4</sup>), где она обусловлена восстановительными свойствами оксиперекисных, гидроперекисных и аминперекисных радикалов соответственно. Особый интерес представляет ингибирование углеводородов как модельных соединений

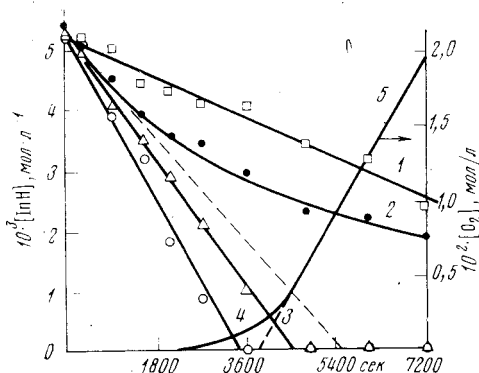


Рис. 1. Кинетика расходования ингибиторов в инициированном окислении пентадекана при 120°С и  $w_i=3 \cdot 10^{-6}$  мол/л·сек. 1 — диметилди-(*n*-фениламинофенокси)-силан; 2 — *n*-метоксибензиламин; 3 — *N,N'*-дифенилпарафенилендиамин; 4 — *N*-фенил-*N'*-изопропилпарафенилендиамин; 5 — кинетика поглощения кислорода в присутствии  $5 \cdot 10^{-4}$  мол/л *N*-фенил-*N'*-изопропилпарафенилендиамина

для карбоцепных полимеров, топлив и смазок. Имеющиеся в литературе данные указывают на то, что для ароматических аминов при окислении углеводородов стехиометрический коэффициент ингибирования невелик:  $f=(2 \div 3)$  (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>). Однако этот коэффициент измерялся только в окисляющемся кумоле. В настоящей работе была изучена стехиометрия обрыва цепей на ароматических аминах в окисляющемся пентадекане, циклогексене и кумоле и для двух из них впервые получены высокие значения  $f$ , указывающие на регенерацию в актах обрыва цепей на ингибиторе.

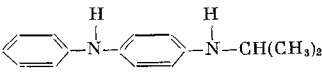
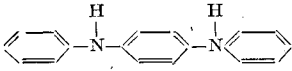
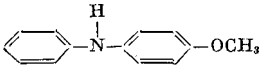
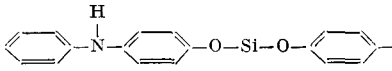
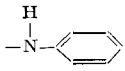
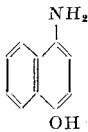

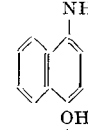

Пентадекан окислялся при 120°С с инициатором — перекисью кумила, который вводился в концентрации  $6 \cdot 10^{-2}$  мол/л, что обеспечивало постоянную скорость инициирования  $3,0 \cdot 10^{-6}$  мол/л·сек (константа скорости инициирования, согласно (<sup>6</sup>), равна  $5 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup>). Коэффициент ингибирования  $f$  определялся по периоду индукции  $\tau$ :  $f_i = w_i \cdot \tau [\text{InH}]_0^{-1}$ . Среди изученных ингибиторов два — *n*-метоксибензиламин и диметилди-(*n*-фениламинофенокси)-силан имели высокие значения  $f$  (см. табл. 1). При измерении по периоду индукции  $f$  характеризует суммарную тормозящую способность как исходного ингибитора, так и его продуктов. Поэтому коэффициент  $f$  был измерен также по скорости расходования исходного амина  $w_{\text{InH}}$ :  $f_{\text{InH}} = w_i \cdot w_{\text{InH}}^{-1}$ . С этой целью была разработана следующая методика анализа на ароматический амин.

Аликвота (5,00 мл) частично окисленного пентадекана подвергалась 5-кратной экстракции метанолом при комнатной температуре. Перемешивание фаз проводилось магнитной мешалкой в течение 5 мин; на каждую

экстракцию уходило 1,50 мл метанола. Спиртовые вытяжки объединялись и затем упаривались при комнатной температуре в токе азота до визуально полного удаления спиртовой фазы. Полученный раствор разбавлялся до 6,50 мл  $\text{CCl}_4$  и проводилось измерение оптической плотности раствора в области  $3400 \text{ см}^{-1}$  (поглощение в этой области вызвано валентными колебаниями по N—H-связи); измерения проводились на двухлучевом спектрофотометре UR-10, призма LiF. Для проверки влияния водородных связей

Таблица 1

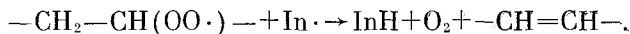
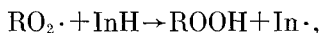
Значения стехиометрического коэффициента ингибирования ( $f$ ) для некоторых ингибиторов в пентадекане ( $120^\circ$ ,  $w_i = 3 \cdot 10^{-6}$  мол/л·сек,  $w_i = 5,4 \cdot 10^{-3}$  мол/л) и смесях хлорбензола с циклогексаном и кумолом ( $60^\circ$ ,  $w_i = 4,9 \cdot 10^{-8}$  мол/л·сек)

Среда	Ингибитор	По расходуванью InH	По кинетике поглощения кислорода
Пентадекан		$2 \pm 0,05$	$2,1 \pm 0,2$
		$2,5 \pm 0,05$	$2,5 \pm 0,2$
		$3,1 \pm 0,4$	$13 \pm 0,3$
		$8,1 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,8$
			
20% циклогексана в хлорбензоле		$4,1 \pm 0,2$	
		$2,1 \pm 0,2$	
20% кумола в хлорбензоле		$2,0 \pm 0,1$	
		$2,0 \pm 0,1$	

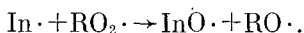
на интенсивность полосы  $\nu_{\text{NH}}$  проводились повторные измерения  $D$  при повышенной температуре (до  $65^\circ \text{C}$ ) и при больших разбавлениях пробы четыреххлористым углеродом. Точность измерений  $\pm 6\%$ .

На рис. 1 приведены кинетические кривые расходования ингибиторов, а в табл. 1 — коэффициенты  $f_{\text{InH}}$ . Опыты с разными концентрациями ингибитора дают практически одинаковые значения  $f_{\text{InH}}$ . Как видно из данных табл. 1, для первых двух изученных ингибиторов  $f_{\text{InH}}$  и  $f_t$  совпадают, для  $n$ -метоксидифениламина  $f_{\text{InH}} = 3$ , в то время как  $f_t = 13$ . Это обстоятельство, а также кинетика расходования этого ингибитора (рис. 1, 2) свидетельствуют о том, что в ходе реакции из этого амина образуется один или несколько продуктов, многократно обрывающих цепи. Для диметилди-( $n$ -фе-

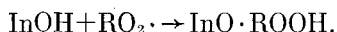
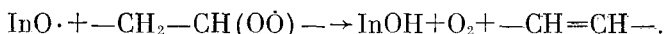
ниламинофенокси)-силана  $f_t=f_{\text{InH}}=8$ , что свидетельствует о регенерации ингибитора в акте обрыва цепи с участием радикала ингибитора. Для  $\alpha$ -нафтиламина были измерены коэффициенты  $f$  в окисляющемся циклогексене и кумоле по скорости его расходования. Опыты проводились при  $60^\circ$  в смеси: хлорбензол (80 об.%) + углеводород (20 об.%) с инициатором — азодиизобутиронитрилом ( $[\text{АИБН}] = 5 \cdot 10^{-3}$  мол/л,  $w_i = 4,9 \cdot 10^{-3}$  мол/л·сек). Для сравнения в тех же условиях измерялся коэффициент  $f$  для  $\alpha$ -нафтола. Оба ингибитора анализировались колориметрически (<sup>1</sup>). Значения приведены в табл. 1. По аналогии с регенерацией ароматических аминов в окисляющихся спиртах (<sup>2</sup>) и алифатических аминах (<sup>3</sup>) можно предположить следующий механизм:



Отрыв H от  $\alpha$ -C—H-связи (−80 ккал/моль) и разрыв C—OO-связи (−20 ккал/моль) компенсируется образованием In—H-связи (70—80 ккал/моль (<sup>8</sup>)) и двойной C=C-связи (60 ккал/моль), так что в целом реакция экзотермична на 30—40 ккал/моль. Регенерация зависит от конкуренции этой реакции с реакцией  $\text{In} \cdot + \text{RO}_2 \cdot \rightarrow$  продукты (не InH). Известно, что дифенилазотный радикал реагирует с перекисным с образованием дифенилазотокси (<sup>7</sup>):



Поэтому можно предположить альтернативный механизм регенерации ингибитора ( $\text{InO} \cdot$ ) при торможении окисления ароматическими аминами:



Выбор между этими механизмами можно будет сделать, изучив реакции  $\text{In} \cdot$  и  $\text{InO} \cdot$  с перекисными радикалами. Для  $\alpha$ -нафтиламина  $f=4$  в циклогексене и 2 в окисляющемся кумоле. Возможно, что более высокое значение  $f$  в циклогексене связано с регенерацией этого амина. Если это так, то, следовательно, регенерация зависит не только от структуры ароматического амина, но и от строения перекисного радикала. Вероятно, третичные перекисные радикалы менее склонны к регенерации InH из  $\text{In} \cdot$ , чем вторичные. Сам факт многократного обрыва цепей на одном из ароматических аминов важен, так как указывает на принципиальную возможность синтеза ингибиторов окисления карбоцепных полимеров, обладающих способностью к длительному торможению в малых концентрациях.

Отделение Института химической физики  
Академии наук СССР  
Черноголовка Московской обл.

Поступило  
4 X 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Т. Денисов, В. В. Харитоносов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 2222. <sup>2</sup> В. В. Харитоносов, Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2764. <sup>3</sup> Р. Л. Варданян, Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2818. <sup>4</sup> Г. А. Ковтун, А. Л. Александров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2208. <sup>5</sup> Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971. <sup>6</sup> Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Ценные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965. <sup>7</sup> Г. А. Ковтун, А. А. Александров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1274. <sup>8</sup> Е. Т. Денисов, Усп. хим., т. 52, 361 (1973).