

УДК 547.732

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ АРИЛАМИНОВ РЯДА ТИОФЕНА С ТИОЭФИРНОЙ ГРУППОЙ

*А. Ф. Луковников, Б. П. Федоров, Ф. М. Столинович,
Т. А. Булгакова, П. И. Левин*

Ранее было показано [1], что некоторые вторичные амины ряда тиофена, в частности 2-тенил- β -нафтиламин или 2-тенил-*n*-метоксифениламин, по своему ингибирующему действию при окислении натрийбутадиенового каучука не уступают фенил- β -нафтиламину, широко применяемому в промышленности. С другой стороны, некоторые органические сульфиды, в том числе сульфиды ряда тиофена, обладают защитными свойствами против окисления масел [2, 3] и полимерных материалов [4]. Известно [5] также, что смеси фенолов или ароматических аминов с некоторыми сераорганическими соединениями при стабилизации масел или полимеров действуют значительно эффективнее, чем каждый из них в отдельности.

В настоящем сообщении мы поставили своей целью проследить антиокислительную эффективность при окислении полипропилена таких соединений, которые содержат две активные группы $>\text{NH}$ и $-\text{S}-$ в одной молекуле, а именно, сульфидов ряда тиофена с ариламиновой группировкой, недавно описанных двумя из нас [6].

В таблице приведены изученные соединения такого типа и некоторые другие, иного строения, необходимые для выяснения влияния отдельных функциональных групп на стабилизирующую способность. Исследование проводили при 200° в атмосфере кислорода (200 мм рт. ст.). Измеряли величину периода индукции в зависимости от концентрации введенного в полимер соединения или смеси двух соединений с различными функциональными группами. Для одной стандартной концентрации 0,1 моль / кг полимера в таблице приведены значения периодов индукции для всех исследованных соединений. В той же таблице для сравнения приведены значения периодов индукции стабилизаторов, используемых на практике (соединения XVI—XVIII). Как видно из таблицы, ариламины ряда тиофена как антиоксиданты для полипропилена не уступают по своей

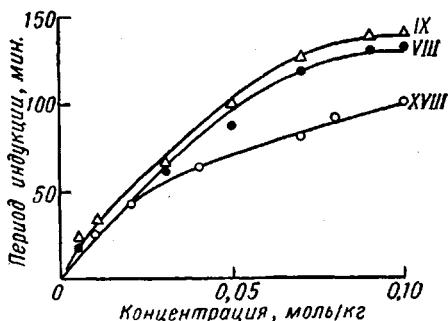


Рис. 1. Влияние замены фенильного радикала на тенильный и бензильный
Номера кривых соответствуют нумерации соединений в таблице

эффективности таким антиоксидантам, как оксидафениламин или *n*-оксифенил- β -нафтиламин (оксинаозон), а некоторые (X и XV) даже превосходят их. Сопоставление зависимости изменения периода индукции от концентрации (см. рис. 1) *n*-оксидафениламина (XVIII), с одной стороны, и N-(2-тенил)-*n*-аминофенола (VIII) и N-(бензил)-*n*-аминофенола (IX), с другой, показывает, что присутствие тенилового или бензилового

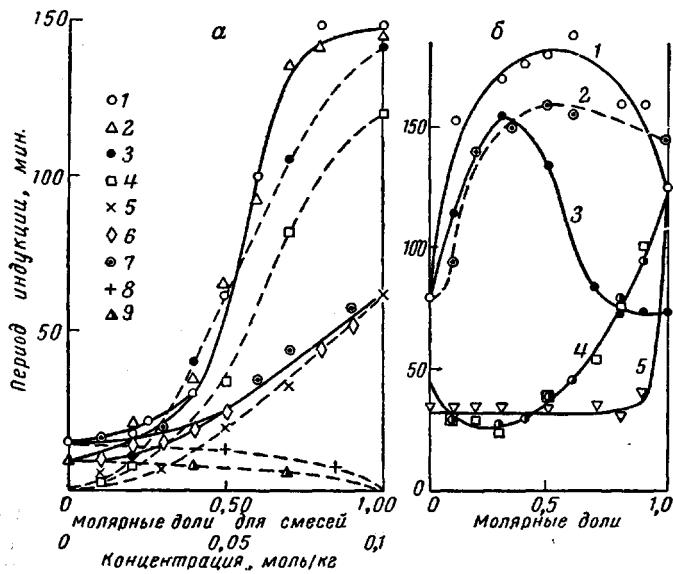


Рис. 2. Зависимость периода индукции от молярного состава смеси сульфида и амина:

a: 1 — II + III; 2 — I + IV; 3 — III; 4 — IV; 5 — XIX;
6 — I + XIX; 7 — II + XIX; 8 — II; 9 — I. Для соединений I и II возрастание концентрации от 0 до 0,1 м/кг справа — налево; 6 — меркаптобензимидазол (МБИ) + IV; 2 — МБИ + VI;
3 — МБИ + VII; 4 — тетраметилтиурамдисульфид (ТДС) + IV
и VII; 5 — меркаптобензотиазол (МБТ) + VII. По оординатам:
слева — МБИ, ТДС; справа — IV, VI и VII. Суммарная
концентрация смеси 0,1 м/кг

радикала в молекуле ариламина благоприятно сказывается на эффективности соединения, которая в этом случае выше эффективности *n*-оксидафениламина. Аналогичное явление наблюдалось на примере торможения окисления каучуков и резин неозоном Д и N-(2-тенил)- β -нафтиламином (III) [1]. В нашем случае сопоставление двух последних соединений показывает, что неозон Д (XVI) оказался более эффективным антиоксидантом.

Сульфиды ряда тиофена (I и II) сами по себе не являются антиоксидантами для полипропилена, как это видно из кривых 1 и 2 на рис. 2, *a*. Мы исследовали влияние этих соединений на эффективность ариламинов. Для этого была измерена зависимость периода индукции окисления полипропилена от молярного состава смесей I и III, I и XIX, II и III, II и XIX и найденные величины сопоставлены с соответствующими величинами для соединения IV, содержащего тиоэфирную и аминогруппы. Каждая из компонент в исследованных смесях как бы моделировала отдельные части молекулы соединения IV.

Результаты опытов, представленные на рис. 2, *a*, показывают, что тиоэфирная группа не оказывает на ариламин усиливающего действия ни тогда, когда сульфиды добавляются к аминам, ни тогда, когда тиоэфирная группа входит в состав молекулы амина. В этом случае эффективность смеси амина с сульфидом и соединения, содержащего тиоэфирную группу

и аминогруппу, определяется эффективностью аминогруппы. Это видно также и на проявлении синергизма при добавлении меркаптобензимидазола, меркаптобензотиазола и тетраметилтиурамдисульфида к ариламинам с тиоэфирной группой (IV, VI, VII).

Соединение	Формула	T. пл., °C	T. кип, °C (м.м)	n_D^{20}	Способ получения по литературы данным	Период инкубации τ при 0,1 моль/л
I	<chem>C4H9SCH2c1ccsc1</chem>	—	126—128 (13)	1,5443	[6]	10—15
II	<chem>C4H9SCH2c1ccsc1CC3</chem>	—	125,5—126(4)	1,5405	(*)	10—15
III	<chem>C4H9SCH2c1ccsc1Cc2ccccc2</chem>	66—67	195—197 (3)	—	[1]	140
IV	<chem>C4H9SCH2c1ccsc1Cc2ccccc2Nc3ccccc3</chem>	2—4	—	1,6506	[6]	120—125
V	<chem>C4H9SCH2c1ccsc1Cc2ccccc2Nc3ccccc3</chem>	—	—	1,6743	[6]	125
VI	<chem>C4H9SCH2c1ccsc1Sc2ccccc2Nc3ccccc3</chem>	85—86	—	—	[6]	80
VII	<chem>C4H9SCH2c1ccsc1Cc2ccccc2Nc3ccccc3</chem>	29—30	—	—	[6]	145
VIII	<chem>C4H9SCH2c1ccsc1Cc2ccccc2O</chem>	104—105	—	—	(*)	135
IX	<chem>C4H9SCH2c1ccsc1Cc2ccccc2O</chem>	88,5—89,5	—	—	[6]	135
X	<chem>C4H9SCH2c1ccsc1Cc2ccccc2O</chem>	131—132	—	—	(*)	230
XI	<chem>C4H9SCH2c1ccsc1Cc2ccccc2=NNc3ccccc3</chem>	225—226	—	—	[1]	210
XII	<chem>C4H9SCH2c1ccsc1Cc2ccccc2Nc3ccccc3O</chem>	69—70	—	—	[6]	135
XIII	<chem>C4H9SCH2c1ccsc1Cc2ccccc2Nc3ccccc3O</chem>	63—64	—	—	[6]	80
XIV	<chem>C4H9SCH2c1ccsc1Cc2ccccc2Nc3ccccc3O</chem>	83—84	—	—	[6]	145
XV	<chem>C4H9SCH2c1ccsc1Cc2ccccc2O</chem>	89—90	—	—	[6]	280
XVI	<chem>c1ccccc1Nc2ccccc2</chem>	105—107	—	—	—	680
XVII	<chem>Oc1ccccc1Nc2ccccc2</chem>	—	—	—	—	150
XVIII	<chem>c1ccccc1Nc2ccccc2O</chem>	70	—	—	—	100
XIX	<chem>CH3Nc1ccccc1</chem>	—	207 (60)	—	[7]	60

* Синтез будет опубликован позднее.

Как показывает рис. 2, б, добавление 2-меркаптобензимидазола приводит к усилению эффективности соединений IV, VI, VII, а добавки 2-меркаптобензотиазола или тиурамдисульфида — к ослаблению их эффективности. В общем наблюдается такая же картина, что и в смесях указанных серусодержащих соединений с фенил- β -нафтиламином [5].

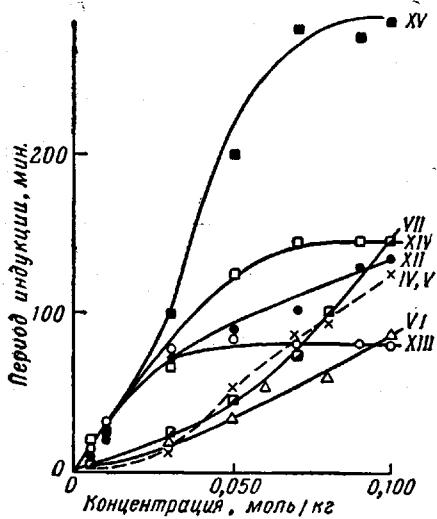


Рис. 3. Изменение периода индукции с концентрацией антиоксидантов

Номера кривых соответствуют соединениям в таблице

деляется видом тиоэфирной группы. Следует также отметить, что основная масса исследованных в настоящей работе соединений (применительно к полипропилену) может быть отнесена к антиоксидантам средней эффективности.

Выводы

1. Исследована эффективность некоторых ариламинов ряда тиофена с тиоэфирной группой как антиоксидантов для полипропилена. Показано, что такие соединения не уступают по эффективности используемым на практике *n*-оксидафениламины и *n*-оксифенил- β -нафтиламины.

2. Показано, что введение тиоэфирной группы в молекулу мало сказывается на эффективности ариламина и несколько повышает эффективность производных *n*-аминофенола.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19 VII 1962

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Г. Ангерт, Я. Л. Гольдфарб, Г. И. Горушкина, А. И. Зенченко, А. С. Кузьминский, Б. П. Федоров, Ж. прикл. химии, 32, 408, 1959.
- J. W. Brooks, S. J. Lukasiewicz, пат. США 2480832, 1949; Chem. Abstrs., 44, 2035, 1950; J. W. Brooks, E. G. Howard, J. J. Wehrle, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1289, 1950.
- D. Bargard, L. Bateman, M. E. Cain, T. Colclough, J. I. Cunneen, J. Chem. Soc., 1961, 5339.
- W. L. Hawkins, V. L. Lanza, B. B. Loeffler, W. Matreyek, T. H. Winslow, Rubber Chem. and Technol., 32, 1179, 1959.
- П. И. Левин, А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман, М. С. Хлоплянкина, Высокомолек. соед., 3, 1243, 1961; М. С. Хлоплянкина, А. Ф. Луковников, П. И. Левин, Высокомолек. соед., 5, 195, 1963.
- Б. П. Федоров, Ф. М. Стоянович, Ж. общ. химии, 32, 1518, 1962.
- G. T. Morgan, E. P. Evans, J. Chem. Soc., 115, 1140, 1919.

**ARYLAMINES OF THE THIOPHENE SERIES WITH A THIOETHER GROUP
AS POLYPROPENE STABILIZERS**

***A. F. Lukovnikov, B. P. Fedorov, F. M. Stoyanovich, T. A. Bulgakova,
P. I. Levin***

Summary

The stabilizing efficiency of certain arylamines of the thiophene series containing a thioether group in the oxidation of polypropene has been investigated. It has been shown that the thioether group has little effect on the efficiency of arylamines, but increases the efficiency of p-phenolamine derivatives. Some of these compounds have been shown to possess very high efficiencies.