

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) X

1968

№ 10

УДК 678.01:54

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ π -КОМПЛЕКСОВ АНТРАЦЕНА С ПЕНТАЦЕНОМ В ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ

А. А. Берлин, А. А. Иванов, А. Н. Фирсов

Благодаря радикальной реакционноспособности [1—4], полисопряженные ароматические углеводороды, наряду с другими соединениями с системой сопряжения, могут находить применение в качестве ингибиторов термоокислительной деструкции полимеров [3, 5, 6].

В ряде работ показано, что ингибирующая активность полисопряженных соединений (ПСС), в частности антрацена, резко увеличивается в присутствии добавок полисопряженных парамагнитных частиц [5]. Активирующее влияние последних, согласно гипотезе о «локальной активации» [7], предложенной одним из авторов данной статьи, сводится к образованию π -комплексов с переносом заряда (КПЗ) с диамагнитными молекулами ПСС. В таких комплексах существенно увеличивается вероятность перехода диамагнитных молекул в возбужденное триплетное состояние и, следовательно, реакционноспособность ингибирующей системы по отношению к перекисным радикалам.

Можно, однако, представить себе и другую возможность образования КПЗ между полисопряженными молекулами. Известно, что величины ионизационного потенциала и сродства к электрону ПСС зависят от степени сопряжения в них. В ряду полиаценов, так же как и в любом гомологическом ряду ПСС, имеют место уменьшение ионизационного потенциала и увеличение сродства к электрону с ростом цепи сопряжения [8]. Поскольку это свидетельствует о возрастании как донорных, так и акцепторных свойств ПСС, то с ростом цепи сопряжения увеличивается способность полиаценов к образованию КПЗ. Предполагая, что π -комpleксы обладают большей радикальной реакционноспособностью, чем отдельные молекулы ПСС, следует ожидать, что в аценовом ряду ингибирующая активность должна нарастать с увеличением степени сопряжения. Однако при этом следует учитывать, что параллельно должна увеличиваться и способность полиаценов к ассоциации вследствие возрастания сил межмолекулярного взаимодействия. Последнее обстоятельство может очень существенно повлиять на понижение концентрации КПЗ в окисляемом веществе.

Указанного осложнения, по-видимому, можно избежать, если использовать для образования π -комплексов бинарные системы полисопряженных соединений с различной степенью сопряжения. Можно ожидать, что в этом случае ассоциаты будут разрушаться благодаря перекомплексованию с полисопряженными соединениями, обладающими меньшей степенью сопряжения. Очевидно, бинарные системы ПСС следует подбирать таким образом, чтобы один из компонентов обладал достаточной акцепторной способностью, а другой был хорошим донором. Например, при взаимодействии антрацена и пентацена условия образования КПЗ благоприятны: сродство к электрону антрацена равно 1,19 эв [9], ионизационный потенциал пентацена составляет 6,23 эв [10].

Однако при повышенных температурах взаимодействие полисопряженных соединений может не ограничиться образованием π -комплекса, а носить более сложный характер. В частности, могут протекать радикальные реакции, приводящие к образованию устойчивых парамагнитных частиц [7]. Последние были бы способны образовывать π -комплексы с диамагнитными молекулами полисопряженных соединений [7]. Например, в работе [11] было показано, что при взаимодействии антрацена с тетрацианэтilenом, в котором первое соединение выступает в роли донора, а второе — в роли акцептора, при повышенных температурах образование КПЗ является только первой стадией. В дальнейшем КПЗ переходит в аддукт, который, в свою очередь, претерпевает дальнейшие превращения, приводящие к образованию устойчивых парамагнитных частиц. Последние при взаимодействии с диамагнитными полисопряженными молекулами образуют π -комплексы.

Данная работа кладет начало систематическим исследованиям различного рода взаимодействий полисопряженных соединений и влияния их на ингибирующую активность в термоокислительных процессах.

Методика работы

В качестве объекта окисления использовали церезин — узкую фракцию парафиновых углеводородов нормального строения; технический продукт очищали разгонкой в вакууме (1 мм) в токе азота. Отбирали фракцию с т. кип. 250—300°, которую многократно обрабатывали серной кислотой при 80° в токе азота, затем водой, раствором соды и снова водой до нейтральной реакции. После сушки в вакууме церезин снова перегоняли. Получали белый продукт с $M = 480$, т. кип. 250—300°/1 мм, т. пл. 60°; найдено: С 85,52%, Н 14,41%. Антрацен — синтетический, высшей очистки, дополнительной очистке не подвергали. Пентацен — специальной очистке не подвергали.

Антрацен вводили в церезин из бензольного раствора. Пентацен вследствие слабой растворимости вводили механически, при тщательном перемешивании. Основную часть бензола выпаривали в атмосфере азота при 40—50°, затем смеси вакуумировали при комнатной температуре до постоянного веса.

Окисление проводили на статической манометрической установке [12] при $160 \pm 0,5^\circ$ и $180 \pm 0,5^\circ$. Во всех опытах использовали навески церезина в 0,1 г и давление кислорода 760 мм рт. ст. За индукционный период (τ_{ii}) принимали время, соответствующее изменению давления в системе на 2 мм. Воспроизводимость опытов была удовлетворительной (5—10%). Все данные, приведенные в экспериментальной части, представляют собой средние значения, полученные по меньшей мере из двух опытов.

Спектры поглощения снимали в бензольных растворах при 50° на спектрофотометре СФ-4 в интервале длин волн 320—700 мк. Для спектрофотометрических измерений использовали кюветы с толщиной слоя 1 см.

Результаты опытов и их обсуждение

На рис. 1 представлены экспериментальные данные о влиянии добавок антрацена, пентацена и их смеси на развитие термоокислительного процесса в церезине. Как видно, антрацен (A) (кривая 3) и пентацен (П) (кривая 2) оказались сравнительно малоэффективными ингибиторами. Так, в присутствии 5 вес. % A индукционный период (τ_{ii}) составил 76 мин., а в присутствии 0,3 вес. % П — 36 мин! Однако совместное введение 0,3% П и 5% А привело к резкому возрастанию индукционного периода ($\tau_{ii} = 960$ мин.) (кривая 5). Наблюдалось более чем восьмикратное отклонение от аддитивности.

Поскольку было обнаружено существенное усиление ингибирующего действия при совместном введении А и П в церезин, то представляло интерес более детально изучить это явление. Были проведены две серии опытов. В одной из них окислению подвергали образцы церезина, в которые предварительно вводили смеси, содержащие различные количества А и постоянные количества П. В другой серии указанные смеси содержали различные концентрации как А (при постоянных концентрациях П) (рис. 2, а), так и П (при постоянных концентрациях А) (рис. 2, б) приводят к возрастанию индукционного периода. При этом более высоким концентрациям неварьируемого компонента в обоих случаях соответствует более резкое увели-

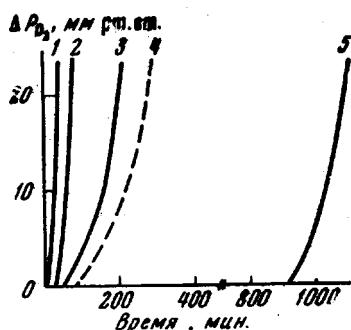


Рис. 1. Типичные кинетические кривые поглощения кислорода при окислении церезина при 160° и давлении 760 мм рт. ст.:

1 — чистый церезин; 2 — церезин + 0,3 вес. % П; 3 — церезин + 5 вес. % А; 4 — гипотетическая аддитивная кривая смеси 0,3% П + 5% А; 5 — церезин + 0,3 вес. % П + 5 вес. % А

ные количества П и постоянные количества А. Полученные результаты представлены на рис. 2, а и б. Как видно из рис. 2, а и б, увеличение концентрации как А (при постоянных концентрациях П) (рис. 2, а), так и П (при постоянных концентрациях А) (рис. 2, б) приводят к возрастанию индукционного периода. При этом более высоким концентрациям неварьируемого компонента в обоих случаях соответствует более резкое увели-

чение τ_i . Видно также, что зависимость τ_i от концентрации каждого из компонентов носит сложный характер, причем изменение концентрации Π сильнее влияет на τ_i , чем изменение концентрации A .

Покажем, что выдвинутое в начале статьи предположение о том, что при ингибиции термоокислительных процессов добавками смесей A и Π главную роль должны играть комплексы A с Π , находится в соответствии с полученными экспериментальными данными.

Допустим, что Π и A образуют π -комплекс по схеме



где n и m — количество молекул соответственно A и Π , входящих в комплекс, K_p — константа равновесия.

Отсюда концентрацию комплекса можно выразить как

$$\begin{aligned} [A_n\Pi_m] &= K_p[A]^n[\Pi]^m = \\ &= K_p([A]_0 - n[A_n\Pi_m])^n([\Pi]_0 - m[A_n\Pi_m])^m, \end{aligned} \quad (2)$$

где $[\Pi]_0$ и $[A]_0$ — исходные концентрации Π и A .

Предположим, что величина K_p достаточно мала, и вследствие этого лишь небольшая доля от всей массы молекул Π и A входит в состав

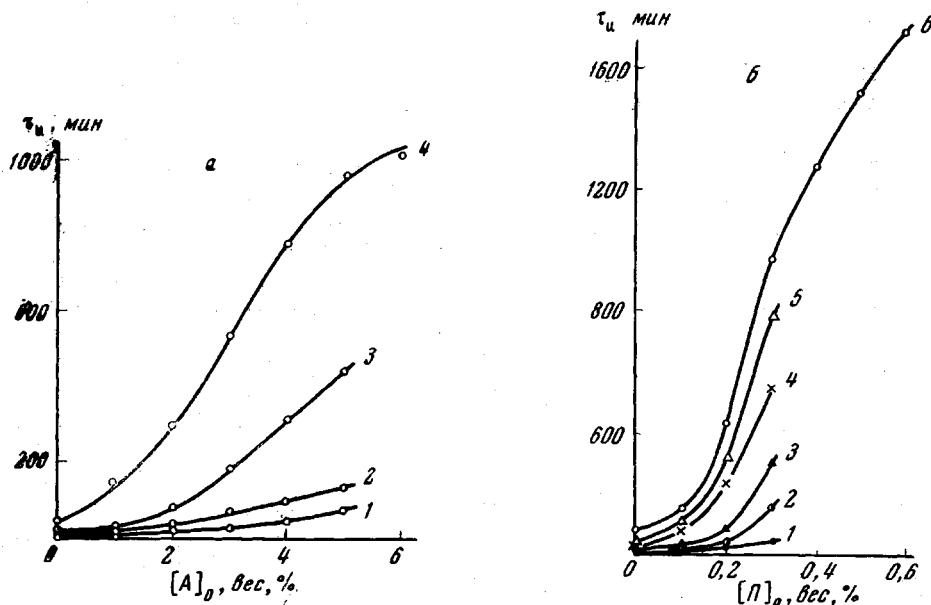


Рис. 2. Зависимости индукционного периода:

a — от концентрации антрацена при постоянных концентрациях Π (вес. %): 1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,2; 4 — 0,3; 160°, P_{O_2} = 760 мм рт. ст.; б — от концентрации Π при постоянных концентрациях A (вес. %): 1 — 0; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 3; 5 — 4; 6 — 5; 160°, P_{O_2} = 760 мм рт. ст.

комплекса. В этом случае справедливым будет выражение

$$[A_n\Pi_m] \approx K_p[A]_0^n[\Pi]_0^m. \quad (3)$$

Полагая, что ингибитор расходуется лишь по реакции с перекисными радикалами, концентрация которых принимается неизменной в индукционном периоде ($\frac{d[R\dot{O}_2]}{dt} = 0$), имеем

$$-\frac{d[In]}{dt} = k_7[In][R\dot{O}_2]_{ct}, \quad (4)$$

где $[In]$ — концентрация ингибитора; $[R\dot{O}_2]_{ct}$ — стационарная концентрация перекисных радикалов; k_7 — константа скорости реакции ингибирования.

Интегрируя (4), получаем

$$\ln [In]_0 - \ln [In]_{kp} = k_7 [RO_2]_{ct} \tau_i, \quad (5)$$

где $[In]_0$ и $[In]_{kp}$ — соответственно начальная и критическая концентрации ингибитора.

Пренебрегая ингибирующим действием индивидуальных компонентов смеси вследствие малой их эффективности и полагая, что

$$[In]_0 \approx [A_n \Pi_m]_0 \approx K_p [A]_0^n [\Pi]_0^m, \quad (6)$$

при подстановке (6) в (5) имеем

$$\tau_i \approx \frac{2,3}{a} \lg [A]_0^n [\Pi]_0^m - b, \quad (7)$$

где $a = k_7 [RO_2]_{ct}$ и $b = \frac{\ln [In]_{kp} - \ln K_p}{k_7 [RO_2]_{ct}}$

Представим уравнение (7) в виде

$$\tau_i \approx 2,3 \frac{m}{a} \lg [\Pi]_0 + 2,3 \frac{n}{a} \lg [A]_0 - b \quad (8)$$

Нетрудно убедиться, что выражение (8) открывает возможность, с одной стороны, проверки справедливости уравнения (7)

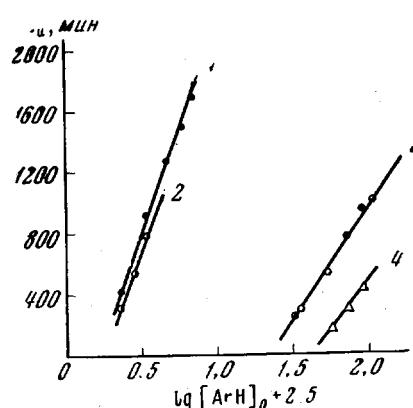


Рис. 3. Полулогарифмические аноморфозы кривых рис. 2 (для больших индукционных периодов):

для 1 и 2 $\text{AgH} - \Pi$. Для 3 и 4 $\text{AgH} - A$. Постоянные концентрации (вес. %): 1 — $[A]_0 = 5$, 2 — $[A]_0 = 4$; 3 — $[\Pi]_0 = 0,3$; 4 — $[\Pi]_0 = 0,2$.

рис. 3, равны $2,3 m/a = 2,73$ и $2,3 n/a = 1,38$, откуда $m/n = 2$. Из этого следует, что в состав π -комплекса входит в два раза больше молекул Π , чем молекул A . Наиболее вероятно, что КПЗ состоит из одной молекулы A и двух молекул Π . Более высокомолекулярные КПЗ, по-видимому, были бы неспособны растворяться в церезине. Приняв значение n и m соответственно равными 1 и 2, представим выражение (7) в виде

$$\tau_i \approx \frac{2,3}{a} \lg [A]_0 [\Pi]_0^2 - b. \quad (7a)$$

Согласно (7а), τ_i линейно зависит от $\lg ([A]_0 [\Pi]_0^2)$. Выражение (7а) интересно тем, что оно позволяет одной линейной зависимостью

представить всю совокупность полученных экспериментальных результатов. На рис. 4, а по данным рис. 2, а и б приведена зависимость τ_u от $\lg ([A]_0 [\Pi]_0^2)$. Видно, что она носит линейный характер. Отклонения от линейности, наблюдаемые при малых количествах введенного ингибитора, по всей видимости обусловлены тем, что концентрация его в этой области ниже критической.

Исходя из рассмотренных результатов, можно было ожидать появления экстремума и зависимости индукционного периода от состава антрацен-пентаценовой смеси. На рис. 4, б приведена указанная зависимость, полученная при окислении церезина при 180° в присутствии 0,1 моль/кг смеси А и П различного состава. Из него следует, что зависимость имеет ярко выраженный максимум, положение которого отвечает соотношению компонентов в ингибирующей смеси $\Pi : A \approx 2 : 1$, соответствующему ранее найденному составу комплекса. При этом в положении максимума наблюдается 14-кратное отклонение от аддитивности.

Таким образом, данные рис. 4, б также указывают на то, что эффективный ингибитор термоокислительного процесса представляет собой π -комплекс, образовавшийся при взаимодействии А и П.

В связи с вышеизложенным было интересно изучить электронные спектры А и П, а также их смеси в различных условиях. Известно, что полосы поглощения в электронных спектрах полиаценовых соединений связаны с системами π -электронов их молекул [13]. В случае тех или иных взаимодействий А и П так или иначе должны быть затронуты си-

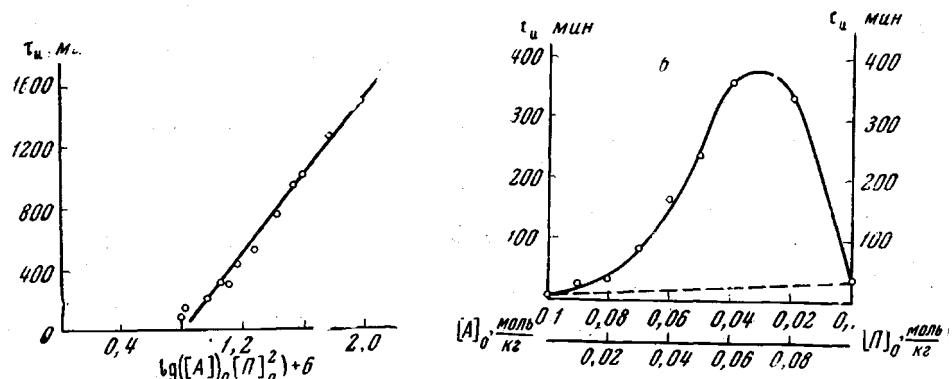


Рис. 4. Зависимость индукционного периода:
а — от $\lg ([A]_0 [\Pi]_0^2)$; б — от состава ингибирующей смеси А — П при постоянной суммарной концентрации смеси, равной 0,1 моль/кг при 180°

стемы их π -электронов. Поэтому можно ожидать, что при наличии каких-либо взаимодействий указанных соединений будет иметь место соответствующее проявление их в электронных спектрах.

Были сняты спектры в области 320—700 мк при 50° : 1) А, П и их смеси; 2) предварительно термообработанных (при 180° в атмосфере аргона в течение 30 мин.) А, П и их смеси. Оказалось, что спектры обычного и термообработанного А одинаковы (рис. 5, кривая 1). То же наблюдалось и для П (рис. 5, кривая 2). Спектр смеси обычных А и П сводится к суперпозиции их индивидуальных спектров. Однако в спектре предварительно термообработанной смеси А и П были обнаружены новые полосы (630 и 662 мк) малой интенсивности, отсутствовавшие во всех других изученных случаях (рис. 5, кривая 3). Эти полосы хорошо воспроизводились и наблюдалось возрастание их интенсивности с ростом концентрации термообработанной смеси А и П.

Из сказанного выше и из приведенных данных следует, что только в одном из изученных случаев происходит определенное взаимодействие между молекулами А и П, находящее свое отражение в появлении новых

полос в электронных спектрах. Как было показано, предварительная термообработка одного А или одного П не внесла каких-либо изменений в их спектры. При низких температурах 20–50° не наблюдалось заметного взаимодействия между молекулами А и П. И только при достаточно высоких температурах (180°) указанные полисопряженные соединения оказались способными к взаимодействию друг с другом. Однозначно охарактеризовать его не представляется возможным. Новые полосы (630 и 662 мкм), возможно, связаны с синглет-триплетными переходами антрацена [14]. В ряде работ [5, 7, 15–19] имеются указания на то, что запрещенные правилами отбора $S_0 \rightarrow T$ -переходы могут быть активированы в присутствии парамагнитных частиц или соединений, отличающихся легкостью перехода в триплетное состояние. Одним из таких соединений, по-

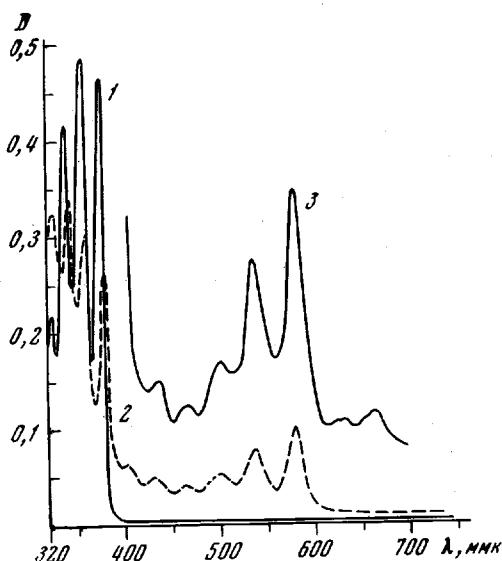


Рис. 5. Спектры поглощения:
1 — чистого и термообработанного А; 2 — чистого и термообработанного П; 3 — термообработанной смеси А с П

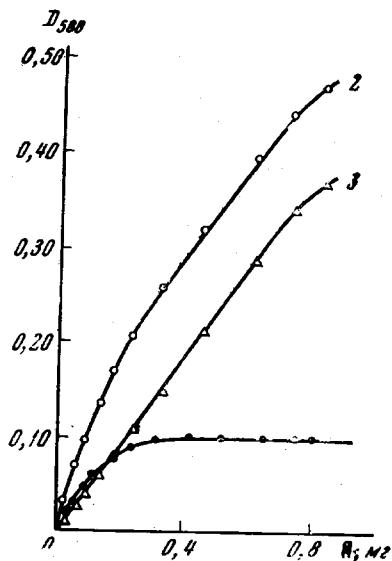


Рис. 6. Зависимость оптической плотности при $\lambda = 580$ мкм от содержания пентацена в исходной смеси для случаев:

1 — чистый; 2 — термообработанная смесь А с П; 3 — рассчитанная оптическая плотность, отвечающая комплексу

видимому, может быть П, энергия $S_0 \rightarrow T$ -перехода которого сравнительно низка и составляет 0,44 β (в единицах резонансного интеграла) [8]. Для А энергия указанного перехода равна 0,82 β [8]. П может активировать А путем образования с ним π-комплекса. Однако не исключена возможность активации А через образование π-комплекса с продуктом превращения П, имеющим парамагнитную природу. В настоящее время вопрос о механизме образования КПЗ при взаимодействии А и П находится в стадии исследования.

Дополнительным доказательством наличия взаимодействия между А и П могут служить данные о влиянии термообработки их смеси на интенсивность полос поглощения П. П мало растворим в бензole. Отклонение от закона Бера наступает уже при низких концентрациях П. Это видно из рис. 6 (кривая 1), на котором приведена зависимость оптической плотности полосы 580 мкм П от его концентрации. Однако после термообработки смеси П и А в вышеуказанных условиях интенсивность полосы 580 мкм резко возрастает (примерно в 4,5 раза, рис. 6, кривая 2). Этого не наблюдается, если термообработку подвергать только П. По мере образования комплекса с антраценом П, судя по всему, переходит в раствор.

В результате в растворе в условиях термообработки П находится в двух формах: свободной (П) и в виде комплекса с антраценом (AP_2). При охлаждении смеси и переводе ее в бензольный раствор оптическая плотность полосы 580 мкм будет определяться как концентрацией [П], термодинамически соответствующей 50° , так и концентрацией [AP_2]:

$$D_{580} = D_{580}^0 + D_{580}^{\text{AP}_2}, \quad (9)$$

откуда

$$D_{580}^{\text{AP}_2} = D_{580} - D_{580}^0, \quad (10)$$

где D_{580} , D_{580}^0 и $D_{580}^{\text{AP}_2}$ соответственно оптические плотности: суммарная, чистого П и комплекса [AP_2].

Исходя из кривых 1 и 2 рис. 6 и уравнения (10), можно выразить зависимость оптической плотности комплекса [AP_2] от количества П в исходной смеси. На рис. 6 кривая 3 отображает указанную зависимость. Видно, что оптическая плотность $D_{580}^{\text{AP}_2}$ практически линейно зависит от количества П в смеси.

Таким образом, имеются определенные основания считать, что при достаточно высоких температурах происходит взаимодействие П или продукта его превращения с А, приводящее к образованию КПЗ. В этом комплексе, по-видимому, существенно облегчаются синглет-триплетные переходы А. Вследствие этого увеличивается ингибирующая активность смеси П и А в термоокислительных процессах.

Выходы

1. Изучено ингибирующее действие антрацена, пентацена и их смесей различного состава в процессе окисления церезина при 160 и 180° . Показано, что совместное введение в окисляемый углеводород антрацена и пентацена, т. е. двух полисопряженных соединений, отличающихся степенью сопряжения, приводит к значительным синергическим эффектам.

2. При постоянной концентрации одного из компонентов в ингибирующей смеси индукционный период возрастает с увеличением концентрации другого компонента.

3. Зависимость продолжительности индукционного периода от состава смеси при постоянной молярной концентрации ингибитора носит экстремальный характер, причем оптимальное соотношение между пентаценом и антраценом равно $2 : 1$.

4. На основании полученных экспериментальных данных сделан вывод об образовании при температурах окисления комплекса с переносом заряда между пентаценом или продуктами его превращения и антраценом. В состав комплекса вероятнее всего входят две молекулы пентацена и одна молекула антрацена. Этот комплекс ответствен за наблюдавшиеся синергические эффекты.

5. В спектрах поглощения смесей церезин — пентацен — антрацен, термообработанных при 180° , обнаружены новые полосы, возможно отвечающие синглет-триплетным переходам антрацена. Это согласуется с активирующим влиянием комплексов с переносом заряда на вероятность $S_0 \rightarrow T$ -переходов в соединениях с системой сопряжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. P. Stefani, M. Szwarc, J. Chem. Phys., **22**, 1621, 1954.
2. L. R. Mahoney, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 444, 1964.
3. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1960, 880.
4. Е. Коуман, E. Fahrenhorst, Trans. Faraday Soc., **49**, 58, 1953.
5. А. А. Берлин, С. И. Басс. Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 129.
6. А. А. Берлин и др., Пласт. массы, 1965, № 12, 15; 1967; № 4, 24; Высокомолек. соед., 8, 736, 1966; А9, 556, 1967.
7. А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 59.
8. М. Е. Дяткина, Я. К. Сыркин, Успехи химии, **16**, 29, 1947.
9. N. S. Hush, J. A. Pople, Trans. Faraday Soc., **51**, 600, 1959.
10. R. M. Hedges, F. A. Matsen, J. Chem. Phys., **28**, 950, 1958.
11. С. И. Басс, Диссертация, 1964.
12. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
13. Сб. Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 570.
14. P. Avakian, E. Abramson, R. G. Kepler, J. C. Caris, J. Chem. Phys., **39**, 1127, 1963; Phys. Rev. Letters, **10**, 400, 1963.
15. J. Czeccalla, Z. Electrochem., **66**, 65, 1962.
16. D. F. Evans, Nature, **173**, 534, 1954; J. Chem. Soc., 1957, 1351.
17. G. M. Schwab, V. Agliardi, Ber., **73**, 95, 1940.
18. S. P. McGlynn, R. Sunseri, N. Christodouleas, J. Chem. Phys., **37**, 1818, 1962.
19. J. Nag-Chaudhuri, L. Stoessell, S. P. McGlynn, J. Chem. Phys., **38**, 2027, 1963.

STUDYING OF INHIBITING ACTIVITY OF π -COMPLEXES OF ANTHRACENE WITH PENTACENE IN THERMOOXIDATION PROCESSES

A. A. Berlin, A. A. Ivanov, A. P. Firsov

Summary

Inhibiting effect of anthracene, pentacene and their mixture on ceresine oxidation at 160 and 180°C has been studied. Combined action gives much longer induction period, the optimum ration being 2 : 1. Rising of change transfer complex between pentacene or its conversion products with anthracene which is responsible for increase of inhibition action is proposed. In spectra of pentacene — anthracene mixture teated at 180°C new bands probably responsible for singlet — triplet transition in anthracene appear. It is in accord with ideas of activating effect of charge transfer complex on probability of $S_0 \rightarrow T$ transitions in conjugated systems.
