

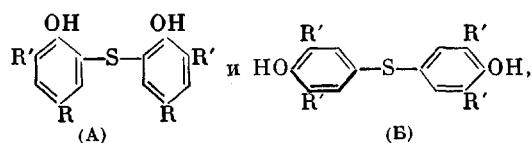
УДК 678.01:54

**СТРОЕНИЕ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
И ИНГИБИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ ТИОБИФЕНОЛОВ**

*И. Г. Арзаманова, А. С. Пращика, Е. Н. Гурьянова,  
А. Е. Гринберг*

В ранее опубликованных работах [1, 2] было показано, что на активность замещенных моно- и бифенолов как в модельных реакциях, так и в реакциях ингибирования процессов окисления каучука оказывают влияние строение *ортого*- и *пара*-заместителей, а также относительное расположение фенильных групп в молекулах бифенолов.

В продолжение работ по изучению зависимости между строением и активностью замещенных бифенолов представляется интересным исследовать свойства тиобифенолов типа:



где R, R' — радикалы различного состава и строения (см. таблицу).

Реакционную способность указанных соединений в реакции со свободным радикалом  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразилом (ДФПГ) исследовали спектрофотометрическим методом, в реакции комплексообразования с трипропиламином — с помощью метода дипольных моментов. Ингибирующую активность при термическом окислении каучука в растворах и пленках оценивали на основании измерения ИК-спектров и вязкости. Методики эксперимента описаны ранее [1, 2].

Результаты изучения кинетики реакций тиобифенолов с ДФПГ в растворе в бензоле при  $25,0-0,1^\circ$  (концентрация тиобифенолов  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л, ДФПГ  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л) приведены на рис. 1 в виде кривых зависимости разности оптической плотности  $\Delta D$  исследуемого и эталонного растворов при  $\lambda = 520 \text{ мкм}$  от времени  $t$ .

В таблице указаны величины дипольных моментов тиобифенолов, измеренные при  $25^\circ$  в октане  $\mu_0$  в смеси октана с трипропиламином ( $0,3-1,2$  моль/л)  $\mu_1$  и приросты дипольных моментов  $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_0$ .

На рис. 2 и 3 приведены данные об ингибирующей активности тиобифенолов.

Из рис. 1 видно, что большое влияние на скорость реакции радикального отрыва атома водорода от молекулы тиобифенола оказывает строение *ортого*- и *пара*-заместителей.

Замена группы  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  в *ортого*-положении по отношению к OH на  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$  (кривые I и II) сопровождается уменьшением скорости реакции; переход от  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$  к  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  и  $\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_{15}$  — увеличением скоро-

сти реакции (кривые II—IV). Скорость реакции понижается при замене  $\text{CH}_3$ -группы в положении 4 на атом хлора (кривые I и V).

Наблюдаемые различия в реакционной способности тиобифенолов по отношению к ДФПГ можно объяснить следующим образом.

Введение в *пара*-положение атома хлора приводит, в конечном итоге, к увеличению полярности связи О—Н. При этом гомолитический разрыв этой связи затрудняется, следовательно, уменьшается реакционная способность в радикальных реакциях. Аналогичное явление, по-видимому, имеет место при замене одной метильной группы в *о* =  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  на фенильную.

Дипольные моменты тиобифенолов \*

Соединение	Формула	$T_{\text{пл.}},^{\circ}\text{C}$	$\mu_2$ (октан)	$\frac{\mu_1}{\text{октан} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}}$	$\Delta\mu = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_2}$
2,2'-Тио-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол) (I)		84—85	1,68	2,12	0,44
2,2'-Тио-бис-(4-метил-6-кумилфенол) (II)		119—119,5	2,74	3,06	0,32
2,2'-Тио-бис-(4-метил-6-изоборнилфенол) (III)		188—190	1,75	2,55	0,80
2,2'-Тио-бис-(4-метил-6-метилбензилфенол) (IV)		102,5	2,39	3,55	1,14
2,2'-Тио-бис-(4-хлор-6-трет.бутилфенол) (V) **		110—112	2,06	9,28	7,22
4,4'-Тио-бис-(2,6-дигидро-2,6-дигидрофенол) (VI)		138—140	2,46	2,53	0,07

\* Точность определения величин дипольных моментов 0,02—0,04 D.

\*\* Дипольные моменты измеряли в бензоле.

Однако помимо полярного фактора, в случае *ортого*-заместителей на реакционную способность OH-группы влияет также стерический фактор. Пространственное экранирование гидроксильной группы, по-видимому, менее значительно, если *ортого*-заместитель — группа  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  и более значительно, если *ортого*-заместитель —  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ ; этим, вероятно, объясняется низкая реакционная способность соединения II (рис. 1). Сравнительно высокая скорость реакций соединений III и IV с ДФПГ обусловлена, по-видимому, наличием в их молекулах помимо атомов Н гидроксильных групп, дополнительных подвижных  $\alpha$ -метиленовых атомов водорода, сопряженных с фенильным кольцом, которые обладают повышенной реакционной способностью [3]. Кроме того, пространственные затруднения у реакционного центра здесь менее значительны, чем в случае соединения II.

Информацию о пространственном экранировании группы OH в молекулах тиобифенолов можно получить на основании экспериментальных данных о дипольных моментах [1, 2].

Из данных, приведенных в таблице, видно, что приросты дипольных моментов соединения I и II в присутствии трипропиламина по сравнению с дипольными моментами в октане малы —  $\Delta\mu = 0,3-0,4 D$ . Следовательно, эти соединения образуют слабые водородные связи.

Более высокими оказываются величины  $\Delta\mu$  в случае соединений III и IV: 0,8 и  $1D$ . Здесь способность к образованию водородных связей выражена более ярко. Соединение V характеризуется весьма значительным приростом дипольного момента ( $7,2 D$ ), что свидетельствует об образовании прочной водородной связи. Что же касается соединения VI, то величина  $\Delta\mu$  близка к 0 — водородные связи не образуются.

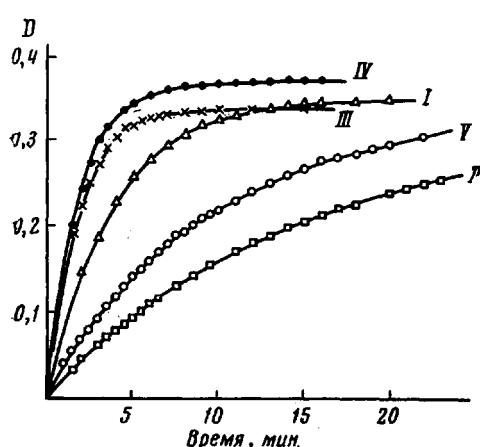


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые реакции ДФПГ с тиобифенолами

Обозначения кривых отвечают обозначениям тиобифенолов в таблице

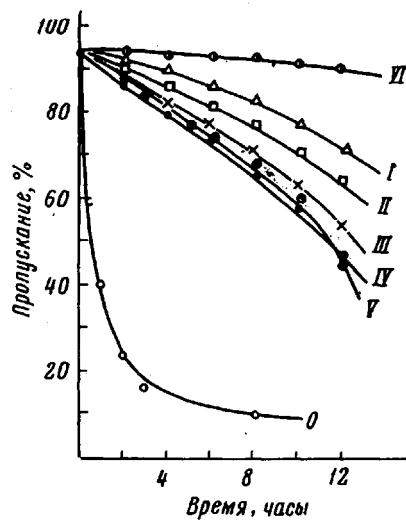


Рис. 2

Рис. 2. Изменение интенсивности полосы  $1725 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах пленок каучука СКИ-3 при термическом окислении в присутствии тиобифенолов

Обозначения те же, что и в таблице; 0 — без антиоксиданта

Таким образом, наибольший экранирующий эффект, сопровождающийся затруднением образования водородных связей, наблюдается при наличии в орто-положении к ОН-группе третичной бутильной и кумильной групп (I, II, VI).

Тиобифенолы с метилбензильным и изоборнильным орто-заместителями (III и IV) характеризуются меньшими стерическими препятствиями.

В случае соединения V (хлораамещенного производного) значительные стерические препятствия, создаваемые третичной бутильной группой, по-видимому, не играют определяющей роли в образовании водородных связей. Сильное полярное влияние хлора сопровождается образованием прочного комплекса.

Представляет интерес сопоставление данных о реакционной способности исследованных соединений (рис. 1, таблица) с результатами изучения их ингибирующей активности (рис. 2 и 3). Следует отметить, что данные об ингибирующей активности, полученные с помощью двух различных методов, хорошо согласуются между собою (рис. 2 и 3).

Ингибирующая активность соединений II и V ниже, чем соединения I. Такое же понижение реакционной способности при переходе от соединения I к соединениям II и V наблюдается в реакции с ДФПГ (рис. 1).

Соединения III и IV оказываются мало эффективными антиоксидантами, в то время как скорость реакций их с ДФПГ велика. По-видимому,

низкая ингибирующая активность этих соединений объясняется тем, что они могут быть инициаторами цепей окисления в силу повышенной реакционной способности.

Следовательно, необходима оптимальная реакционная способность соединения по отношению к свободным радикалам для максимальной ингибирующей активности.

При сопоставлении результатов изучения дипольных моментов тиобифенолов с данными об ингибирующей активности этих соединений можно

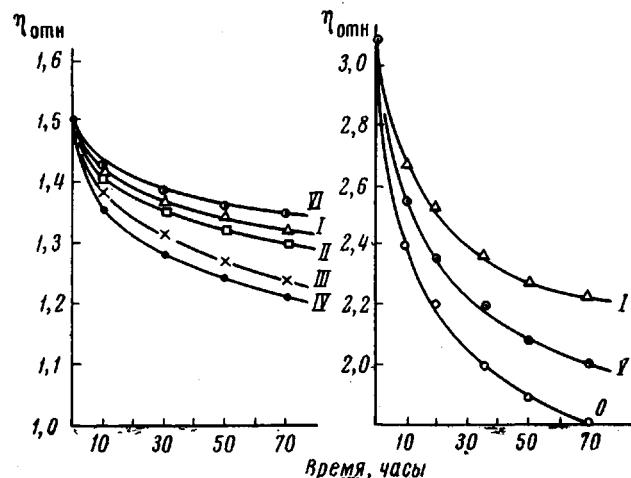


Рис. 3. Изменение вязкости растворов каучука СКИ-3 в бензоле при термическом окислении в присутствии тиобифенолов

Обозначения те же, что на рис. 1 и 2

сделать следующий вывод. Чем больше величина  $\Delta\mu$  в исследованном ряду соединений, т. е. чем более ярко выражена у тиобифенола способность к образованию межмолекулярных водородных связей, тем ниже эффективность данного соединения как антиоксиданта. Наблюдаемая зависимость может быть объяснена, во-первых, тем, что образование водородных связей между ингибиторами и кислородсодержащими молекулами, которые являются продуктами окисления полимера, затрудняет радикальный отрыв атома водорода OH-группы и приводит к уменьшению ингибирующей активности. В литературе имеются данные, свидетельствующие об уменьшении реакционной способности ингибиторов окисления класса фенолов в реакциях с радикалами в присутствии спиртов и кетонов [4–7]. Во-вторых, феноксирадикалы соединений, для которых величина  $\Delta\mu$  мала, в силу пространственного фактора более устойчивы, чем феноксирадикалы соединений, характеризующихся большими величинами  $\Delta\mu$ . Известно, что устойчивость феноксирадикала существенно влияет на ингибирующую активность.

В заключение следует отметить, что закономерности влияния строения тиобифенолов на их реакционную способность и ингибирующую активность, выявленные в данной работе, оказались, в основном, аналогичными закономерностям, установленным нами ранее для ряда монофенолов [1] и бифенолов [2].

### Выводы

1. Исследована реакционная способность ряда тиобифенолов в radicalной реакции с дифенилпикрилгидразилом методом спектрофотометрии и в реакции комплексообразования за счет водородной связи с трипропиламином — измерением дипольных моментов.

2. Оценена активность указанных соединений как ингибиторов окисления каучука с помощью ИК-спектроскопических и вискозиметрических измерений.

3. Показано, что для максимальной ингибирующей активности в данном ряду соединений необходима оптимальная реакционная способность в радикальных реакциях. Увеличение комплексообразующей способности бифенолов сопровождается уменьшением их ингибирующей активности.

Научно-исследовательский институт  
резиновых и латексных изделий

Поступила в редакцию  
13 VII 1967

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Аразаманова, А. С. Пращихина, Е. Н. Гурьянова, А. Е. Гринберг, Высокомолек. соед., Б10, 347, 1968.
2. И. Г. Аразаманова, А. С. Пращихина, Е. Н. Гурьянова, А. Е. Гринберг, Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, т. 10, Гостоптехиздат, 1966.
3. И. В. Березин, О. Доблин, Докл. АН СССР, 144, 374, 1962.
4. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, изд-во «Наука», 1965, стр. 270.
5. И. В. Березин, ГоЧу, Докл. АН СССР, 142, 383, 1962.
6. А. Л. Бучаченко, М. Е. Нейман, О. П. Суханова, Ю. Г. Мамедова, Ж. физ. химии, 37, 221, 1963.
7. Е. Т. Денисов, А. Л. Александров, В. П. Шередин, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1583.

---

#### STRUCTURE, REACTIVITY AND INHIBITING ACTIVITY OF THIOBIPHENOLES

I. G. Arzamanova, A. S. Prashchikina, E. N. Gur'yanova, A. E. Grinberg

#### Summary

Reactivity of some thiobisphenoles with different *ortho*- and *para*-substituents in model reactions (radical ones and complexing due to hydrogen bonds) and in inhibition of thermal oxidation of rubber has been studied using infrared and ultraviolet spectroscopy, dielectric and viscosimetric methods. For maximum inhibition thiobiphenoles have to show optimum reactivity towards free radicals. The higher their affinity to hydrogen bond complexing the lower their activity as antioxidants.

---