

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XII

1970

№ 8

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 669.094.3:541.64

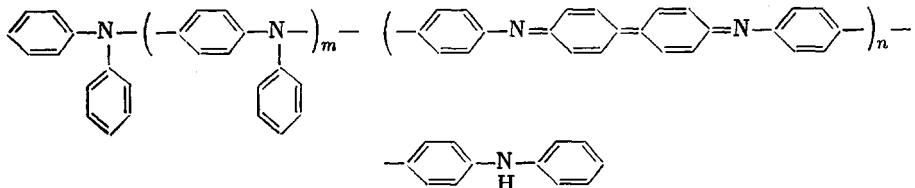
**О ПРЕВРАЩЕНИИ ИНГИБИТОРОВ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ
В ПОЛИСОПРЯЖЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И РОСТЕ
ИХ ИНГИБИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ**

Глубокоуважаемый редактор!

При термоокислении различных органических веществ (1,4-цис-поли-
бутадиена, церезина, органических масел и др.) ароматические амины,
используемые в качестве ингибиторов, и в частности дифениламин (ДФА),
при повышенных концентрациях подвергаются окислительной дегидропо-
ликонденсации, превращаясь в олигомеры с системой сопряжения, ра-
створимые в различных органических растворителях. Нами установлено,
что аналогичные вещества можно получить непосредственной окислитель-
ной дегидрополиконденсацией ароматических аминов. Олигомеры, выде-
ленные вакуумной сублимацией непрореагировавшего ДФА из продуктов
его окислительной конденсации, полученных при 200—250°, дают узкий
синглет ЭПР, характерный для полисопряженных систем, с концентраци-
ей свободных спинов до $5 \cdot 10^{18}$ г и с g-фактором свободного электрона.
Продукты конденсации дифениламина (ПДА) представляют собой темно-
окрашенные смелообразные или твердые продукты с молекулярным весом,
отвечающим 3—6 мономерным звеньям ДФА, и с повышенным значением
отношения С:Н по элементарному составу. ИК-спектры ПДА имеют су-
щественные отличия от спектра исходного ДФА. Наблюдается заметное
уменьшение интенсивности полос поглощения N—H-связи (3370, 1455,
870 cm^{-1}), фенильных колец (1590, 745, 688 cm^{-1}) [1], а также группы
полос, относящихся к C—N-связи, в области 1170—1415 cm^{-1} . Появляют-
ся новые полосы, относящиеся к пара-замещенным бензольным кольцам
(1100 и 830 cm^{-1}), и интенсивная широкая полоса при 1270 cm^{-1} , которую
можно отнести к колебаниям C—N-связи в третичных ароматических
аминах и в хинониминах [2]. В электронных спектрах поглощения имеет
место батохромный сдвиг максимума поглощения при 279 мкм . Согласно
данным элементарного анализа и ИК-спектров, в ПДА практически от-
сутствуют кислородсодержащие группы. Они появляются лишь на глубо-
ких стадиях окисления ДФА. Зависимость молекулярного веса ПДА от
количества поглощенного кислорода, приходящегося на 1 моль ДФА, про-
ходит через максимум, что указывает на протекание определенных
деструктивных процессов параллельно с конденсацией. Полученные дан-
ные позволяют предположить, что ПДА включает в себя фрагменты хинон-

иминной структуры, а также блоки типа $(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-)_n$, наличие

которых предполагает Муссо в продуктах распада тетрафенилгидразина [3]. Структуру ПДА можно представить следующим образом:



Наибольший интерес вызывает то обстоятельство, что ПДЛ является значительно более эффективным ингибитором термосцинтильной деструкции, чем исходный ДФА (таблица), причем его активность симбатна

Сравнение ингибирующей активности ДФА и ПДА

Окисляемый субстрат	Температура, °С	Концентрация ингибитора		Период индукции (мин.) в присутствии	
		моль/кг	вес. %	ДФА	ПДА ($\bar{M}_n = 570$)
1,4-Цис-полибутидиен	160	0,05	—	3	535
Органическое масло	225	0,015	2,0	25	260
Церезин	180	0,035	—	5	620
		—	0,5	260	380
		—	1,5	32	1200
		—	—	100	880

изменению молекулярного веса. По-видимому, высокая эффективность указанных веществ обусловлена как наличием полисопряженной структуры, обладающей повышенной радикальной реакционноспособностью, так и активирующим действием парамагнитных центров, комплексующихся с диамагнитными молекулами ПДА (эффект «локальной активации») [4].

*А. А. Берлин, А. А. Иванов,
И. И. Миротворцев, Г. К. Горячева*

Поступило в редакцию
12 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд-во иностр. лит., 1957.
 - М. А. Салимов, Вестник МГУ, 1958, № 5, 205.
 - Н. Musso, Chem. Ber., 92, 2881, 1959.
 - А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 59.