

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том XIII

1971

№ 7

УДК 541.64 : 547.024

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ  
СОЕДИНЕНИЯМИ С СОПРЯЖЕННЫМИ  $>C=N-$  СВЯЗЯМИ

Ю. Н. Поляков, Б. И. Тихомиров, О. В. Свердлова,  
А. И. Якубчик

Известно, что низкомолекулярные ароматические азометины способны ингибировать радикальные процессы [1—4]. Тот факт, что их ингибирующая активность невысока, объясняют наличием сильного сопряжения между азометиновыми группировками и бензольными кольцами [5], причем для низкомолекулярных соединений этого класса установлено, что с удлинением системы сопряжения ингибирующая активность несколько возрастает [3].

Можно предположить, что с удлинением цепи сопряжения удастся получить более эффективные ингибиторы радикальных процессов, чем соответствующие низкомолекулярные соединения.

Ингибирование радикальных процессов некоторыми полисопряженными системами (поливинилены, полиазофенилены, полифенилы и т. д.) было предметом ряда исследований [6]. Электроны таких систем способны возбуждаться, переходя на более высокие энергетические уровни, что обуславливает эффективность полимеров с системой сопряжения в качестве акцепторов свободных радикалов [7]. Было показано, что полимеры обладают ингибирующей активностью, но плохая растворимость требует применения значительных количеств ингибитора, так как процесс проходит гетерогенно на поверхности частиц полимеров.

В данной работе изучали ингибирующую активность полимеров с системой сопряжения, относящихся к классу полишифовых оснований (ПШО).

Улучшеннной растворимости таких полимеров можно достичь путем некоторого понижения их молекулярного веса. С этой целью при синтезе ПШО поликонденсацией диаминов с бензилом применяли избыток одного из реагентов, причем изменение соотношения позволило также получать полимеры различного молекулярного веса (табл. 1).

Поликонденсацию проводили в расплаве, в токе инертного газа, по методике [8].

ПШО, полученные из *n*-фенилендиамина и бензила с избытком диамина обозначены ПФБ; с избытком бензила — БПФ; полученные из *m*-фенилендиамина и бензидина с бензилом — МФБ и ББ соответственно. Продукты ПФБ-3 и БПФ-2 получены без применения разрежения на заключительном этапе.

Синтезированные нами полимеры растворимы в ацетоне, бензоле, дихлорэтане, хлороформе, тетрагидрофуране, диметилформамиде, кислотах.

ПШО, полученные при избытке диамина, содержали на обоих концах молекулы первичные аминные группы, которые, как известно, являются ингибиторами радикальных процессов [9]. Такие полимеры должны быть способны к ингибированию за счет как сопряженных  $>C=N-$  связей, так и концевых аминных групп. Таким образом, ингибирующая активность ПШО с концевыми аминными группами должна быть выше, чем у полимеров с концевыми карбонильными группами (БПФ-1, БПФ-2). Сравнительное изучение этих продуктов показало, что введение 2 вес. % полимера с аминными концевыми группами (ПФБ-1, ПФБ-2, ПФБ-3, МФБ и ББ) подавляет радикальную полимеризацию стирола в течение

Таблица 1

## Условия синтеза и свойства полишиффовых оснований

Продукт	Структурная формула	Молевое соотношение диамин : дикетон	Выход, %	Мол. вес	Т. размягч. (плавл.), °C	Фазовое состояние	Цвет продукта
ПФБ-1		5 : 4	57,8	1330	168—170	Аморфное	Темно-коричневый
ПФБ-2		4 : 3	60,0	1000	145—150	*	Коричневый
ПФБ-3		4 : 3	56,8	600	110—112	Кристаллическое	Светло-коричневый
БПФ-1		3 : 4	69,5	800	176—186	То же	Оранжево-желтый
БПФ-2		3 : 4	63,0	400	140—145	*	Желтый
ББ		4 : 3	64,1	1200	210—215	*	Желто-зеленый
МФБ		4 : 3	81,0	1680	163—166	Аморфное	Желтый

всего времени эксперимента (6 час.). Аналогичные результаты получены при введении этих полимеров в количествах 1,0; 1,0 и 0,5% (рис. 1, а). Учитывая, что в систему вводили 1% перекиси бензоила, можно утверждать, что ингибирующая активность таких полимеров высока.

В то же время полимер с концевыми карбонильными группами (БПФ-1), введенный в количестве 2%, с самого начала лишь частично ингибитирует полимеризацию.

Таким образом, показано, что в реакциях ингибирования радикальных процессов участвуют как сопряженные  $\text{C}=\text{N}$ -связи, так и концевые аминные группы ПШО, причем роль последних существенна.

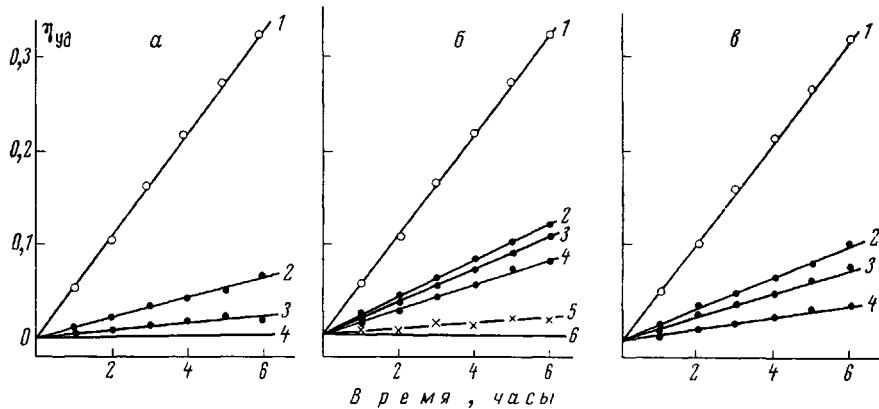


Рис. 1. Ингибирование радикальной полимеризации стирола ПШО; 1 вес.% перекиси бензоила, 80°,  $\eta_{10}$  — удельная вязкость 10%-ного раствора в бензиле при 20°

а: 1 — без ингибитора, 2 — БПФ-2 (2%), 3 — БПФ-1 (2%), 4 — ПФБ-1, ПФБ-2, ПФБ-3, МФБ, ББ (каждый в отдельности вводили в количестве 0,5%); б: 1 — без ингибитора, 2 — БА (2%), 3 — ДФХО (2%), 4 — ДБПФ (2%), 5 — ПФБ (0,25%), 6 — МФБ (0,25%); в: 1 — без ингибитора, 2 — ПФБ-1 (мол. вес 1330), 3 — ПФБ-2 (мол. вес 1000), 4 — ПФБ-3 (мол. вес 600)

Сравнение активности полимеров, полученных на основе *m*- и *n*-фенилендиамина (МФБ и ПФБ-2), взятых в количестве 0,25%, показало, что МФБ полностью ингибирует радикальные процессы в течение всего времени опыта, а ПФБ-2 — лишь частично (рис. 2). Цепь полимера из *m*-фенилендиамина характеризуется менее совершенной делокализацией электронов по цепи, что согласуется с общими представлениями о различном характере передачи электронных влияний в *pара*- и *мета*-замещенных бензольных кольцах. Об этом свидетельствует и окраска полимеров, которая, как известно [10], углубляется с совершенством или с ростом цепи сопряжения. Полимер ПФБ-2 коричневый, а МФБ желтый, хотя молекулярный вес последнего выше. Кроме того, следует отметить, что поскольку молекулярный вес полимера МФБ больше, чем ПФБ-2, то относительное содержание концевых аминных групп у МФБ меньше.

Эти данные говорят о том, что активность полисопряженных систем в реакциях со свободными радикалами не определяется однозначно энергией возбуждения  $\pi$ -электронов, но может зависеть и от других факторов. Можно предположить, что в цепи с менее совершенной делокализацией электронов создаются более благоприятные условия, по крайней мере, для колебаний одних участков цепи относительно других, что должно улучшить стерические условия протекания реакции со свободными радикалами и может привести к увеличению скорости реакции в целом.

Для выяснения влияния степени совершенства делокализации на ингибирующую активность  $\text{C}=\text{N}$ -связей нами были синтезированы модельные соединения (табл. 2): бензальанилин (БА); дibenзальпарафенилендиамин (ДБПФ); 2,3-дифенилхиноксалин (ДФХО).

Установлено, что введение 2 вес. % каждого из исследуемых модельных соединений частично ингибитирует полимеризацию в исследуемых условиях (рис. 1, б).

ДБПФ и ДФХО имеют равные молекулярные веса и содержание  $\text{>C=N}$ -групп. Но второй имеет циклическую структуру, что приводит к более высоким энергиям возбуждения электронов и к меньшей активности ДФХО в радикальных реакциях.

Ингибирующая активность ДБПФ выше, чем у БА, по-видимому, за счет делокализации электронов по всей длине молекулы первого соединения.

Характеристика модельных соединений

Таблица 2

Продукт	Структурная формула	Мол. вес	Элементарный состав, %						T <sub>пл.</sub> , °C	Цвет продукта		
			найдено			вычислено						
			C	H	N	C	H	N				
БА		181	86,22	6,12	7,61	86,19	6,08	7,73	54,5	Светло-желтый		
ДБПФ		284	84,08	5,97	9,06	84,50	5,64	9,86	136	Желтый		
ДФХО		282	84,90	5,10	9,95	85,10	4,96	9,94	122	Белый		

Усиление ингибирующей активности с ростом длины цепи сопряжения наблюдалось и при исследовании ингибирования полимеризации стирола полимерами БПФ-1 и БПФ-2 с молекулярными весами 800 и 400 (рис. 1, а).

Как уже отмечалось, аминные концевые группы ПШО играют существенную роль в ингибировании радикальных реакций. В связи с этим представлялось интересным исследовать влияние длины сопряжения на ингибирующую активность аминных групп. С этой целью была изучена ингибирующая активность полимеров ПФБ с молекулярными весами 1330, 1000, 600.

При исследовании ингибирования полимеризации стирола эти полимеры вводили в таких количествах, чтобы мольные концентрации концевых аминных групп во всех случаях были равны (рис. 1, б).

Установлено, что с увеличением длины сопряжения активность концевых аминных групп падает. Это тем более показательно, что относительное содержание и активность сопряженных  $\text{>C=N}$ -групп возрастают с ростом молекулярного веса полимера.

В молекулах с сопряженными краевыми связями, содержащими гетероатомы (N, S, O и т. д.), наряду с эффектом  $\pi,\pi$ -сопряжения имеет место эффект сопряжения неподеленной пары электронов азота с  $\pi$ -электронами —  $p,\pi$ -сопряжение. Влияние этих двух конкурирующих эффектов сказывается на геометрии молекул [11]. В УФ-спектрах модельных соединений БА и ДБПФ имеются полосы (табл. 3), которые можно от-

Положение полос поглощения в УФ-спектрах модельных соединений

Соединение	Растворитель	$\lambda_{\text{макс.}}$ , м $\mu$	$\epsilon \cdot 10^4$ , л/см $\cdot$ моль
БА	Гентан	350	1,0
	Метиловый спирт	322	3,4
ДБПФ	Гентан	360	2,3
	Метиловый спирт	348	6,9

ности к полосам сопряженных систем с участием в сопряжении *p*-электронов азота [12]. Участие в сопряжении этих электронов подтверждается смещением полос поглощения в коротковолновую часть спектра при переходе от гептанового раствора к спиртовому ( $c = 10^{-3}$  г-моль/л).

На основе анализа УФ-спектров исследуемых полимеров (рис. 2) установлено, что замена концевых карбонильных групп на аминные батохромно смещает длинноволновый переход, смещение достигает 25 мк, что

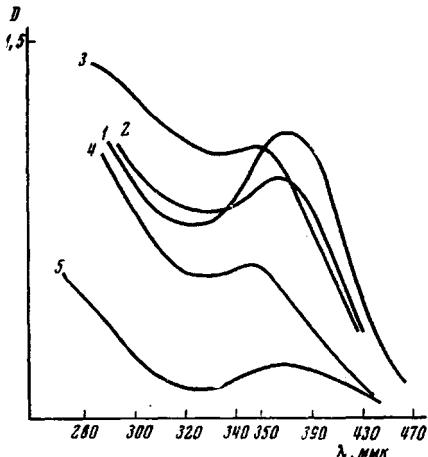


Рис. 2

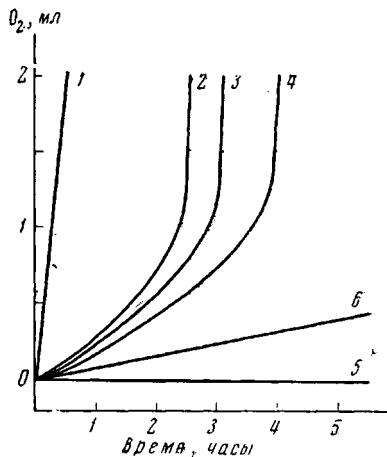


Рис. 3

Рис. 2. УФ-спектры:

1 — ПФБ-3, 2 — ПФБ-2, 3 — ПФБ-1, 4 — БПФ-1, 5 — БПФ-2

Рис. 3. Кривые окисления каучука СКД, стабилизированного различными антиоксидантами:

Добавки: 1 — нет, 2 — анилин, 3 — *n*-анизидин, 4 — *n*-аминофенол, 5 — ПФБ, 6 — смесь неозона Д и дифенил-*n*-фенилендиамина

согласуется с литературными данными [13] и свидетельствует о взаимодействии неподеленных электронов концевых аминных групп с общей системой сопряжения.

На ряде низкомолекулярных соединений было установлено, что удлинение цепи сопряжения приводит, как правило, к батохромному сдвигу длинноволновых полос поглощения [14]. Этот факт наблюдался нами в низкомолекулярных соединениях (БА и ДБПФ): полоса 315 мк смещается с удлинением цепи сопряжения до 353 мк. В случае полимерных соединений (ПФБ) при увеличении молекулярного веса в ряду  $600 \rightarrow 1000 \rightarrow 1300$  наблюдается гипсохромный сдвиг  $372 \rightarrow 368 \rightarrow 350$  мк, а в случае полимера из *m*-фенилендиамина полоса смещается к 310 мк. Полученные данные позволяют высказать предположение, что для полимеров с сопряженными связями при увеличении молекулярного веса не наблюдается удлинения единой цепи сопряжения и происходит ослабление делокализации электронов по цепи. Этим объясняется и падение ингибирующей активности концевых аминных групп с ростом длины цепи сопряжения. Локализация неспаренных электронов затрудняет отрыв радикалами атомов водорода от первичных аминогрупп.

Измаильским [15] было высказано предположение, что эффект конкуренции *p*,*π*- и *π*,*π*-сопряжений в сочетании со стерическими факторами приводит к неплоскостным конформациям молекул. Это было подтверждено в [11], где с помощью расчета по методу молекулярных орбиталей для азометинов установлено, что полная энергия молекул проходит через максимум в зависимости от конформационного угла между системами, связанными *π*, *π*- и *p*, *π*-сопряжением.

Таким образом, рост делокализации с удлинением системы сопряжения осуществляется до определенной длины цепи, после чего делокализация ослабляется за счет вывода отдельных участков цепи из копланарности и образования локальных участков сопряжения. Это явление может улучшать стерические условия протекания реакции с радикалами, так что в целом для всех изученных полисопряженных полимеров наблюдается повышение ингибирующей активности с ростом длины цепи.

Синтезированные нами ПШО, являющиеся ингибиторами радикальных процессов, нелетучи, устойчивы к вымыванию водой, хорошо растворимы и совместимы с рядом полимеров, что позволило нам испытать эти полимеры в качестве антиоксидантов для каучуков.

Стабилизирующую активность изучали при окислении кислородом при 130° каучука СКД (1,4-цикло-полибутадиен), содержащего исследуемые ПШО в количестве 1% (рис. 3).

Установлено, что ПШО с аминными концевыми группами ингибируют окислительные процессы в каучуке при 130° гораздо эффективнее ряда ароматических аминов, применяемых в промышленности.

Известно, что наиболее эффективными антиоксидантами аминного типа являются ароматические амины, содержащие вторичные аминогруппы [16, 17]. Поэтому можно было ожидать, что восстановление полисопряженных полимеров усилит их ингибирующую активность за счет образовавшихся вторичных аминных групп.

Нами проведено восстановление ряда синтезированных ПШО в соответствующие полиамины, причем окраска полимеров стала более светлой, а температура размягчения понизилась следующим образом: для продукта восстановления ПФБ — 75—80°, МФБ — 112—116°, ББ — 135—140°. При испытании ингибирующей активности продуктов восстановления установлено, что полиамины, введенные в количестве 0,25%, нацело ингибируют полимеризацию стирола в течение времени опыта (6 час.).

Таким образом, показано, что ингибирующая активность полиаминов выше, чем у исходных ПШО, что, по-видимому, обусловлено большей активностью атомов водорода вторичных аминогрупп по сравнению с азометиновыми группировками в реакциях со свободными радикалами. Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности широких испытаний описанных полимеров в качестве стабилизаторов.

### Экспериментальная часть

Полимеры с сопряженными  $\text{C}=\text{N}$ -связями получены и охарактеризованы методами, описанными ранее [8].

Модельные соединения получали по методике [1], очищали перекристаллизацией, характеризовали элементарным составом, температурой плавления, ИК-спектрами.

Восстановление ПШО в полиамины проводили методом катализитической гидрогенизации. Процесс вели в автоклаве при температуре 200—240° и давлении 20—80 атм. Гидрирование проходило нацело и выход полиаминов достигал 90—97%. Молекулярные веса полиаминов незначительно отличались от молекулярных весов исходных ПШО. Ингибирующую активность синтезированных полимеров изучали по изменению при 20° относительной вязкости 10%-ного раствора стирола в бензоле, выдерживаемого в течение заданного времени при температуре 80°, количество перекиси бензоила 1% от веса мономера [6].

УФ-спектры снимали в диметилформамиде на спектрофотометре Perkin-Elmer M-402.

### Выводы

1. Установлено, что полишиффловы основания (ПШО) с сопряженными  $\text{C}=\text{N}$ -связями и концевыми аминными или карбонильными группами способны ингибировать радикальные процессы как за счет азометиновых, так и концевых аминогрупп. Ингибирующая активность последних падает с ростом длины цепи сопряжения.

2. На модельных соединениях и полимерах показано, что с ростом длины цепи сопряжения ингибирующая активность сопряженных  $\text{C}=\text{N}$ -связей растет.

3. Более высокая ингибирующая активность полимера из *m*-фенилендиамина, по сравнению с полимером из *пара*-изомера объяснена более благоприятными стерическими условиями протекания реакции с радикалами в случае полимеров с локализованными участками сопряжения.

4. Продукты восстановления ПШО — полиамины являются более активными ингибиторами радикальных процессов, чем исходные ПШО.

5. Синтезированные ПШО и продукты их восстановления совместимы с каучуками и способны эффективно ингибировать окислительную деструкцию последних при 130°.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
8 I 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1955, стр. 572.
2. Ю. И. Темчин, Н. М. Мартынов, Л. П. Булгакова и др., Пласт. массы, 1969, № 9, 37.
3. М. М. Зарубин, Н. Г. Зарубин, Е. В. Вичутинская, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, № 2, 260.
4. Е. Н. Матвеева, Ф. Ю. Рачинский, М. З. Кремень, Пласт. массы, 1961, № 2, 43.
5. Э. И. Кириллова, Е. Н. Матвеева, Пласт. массы, 1961, № 5, 15.
6. Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин, В. А. Александров и др., Химия и химич. технология, 2, 1123, 1969.
7. А. А. Берлин, Р. Н. Белов, А. П. Фирсов, Высокомолек. соед., А11, 1452, 1969.
8. А. И. Якубчик, Б. И. Тихомиров, Ю. И. Поляков, О. К. Трошкова, Высокомолек. соед., А11, 2472, 1969.
9. J. R. Shelton, H. Winn, Industr. and Engng Chem., 30, 728, 1944; 30, 71, 1946.
10. G. Marvel, N. Tarkoy, J. Amer. Chem. Soc., 79, 6000, 1957.
11. Сб. Азометины, Изд-во Ростовского ун-та, 1967, стр. 72.
12. Б. В. Иоффе, О. В. Свердлова, Л. М. Коржикова, Ж. теорет. и экспер. химии, 3, 119, 1967.
13. L. E. Orgel, J. Chem. Soc., 1955, 121; Н. Вайба, J. Chem. Soc. Japan., 72, 341, 1951.
14. К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум, Квантовая органическая химия, изд-во «Мир», 1967, стр. 201.
15. В. А. Измайловский, Е. А. Смирнов, Ж. общ. химии, 26, 3042, 1956.
16. А. С. Кузьминский, Сб. Старение и утомление каучуков и резин и повышение их стойкости, 1955, стр. 157.
17. Л. Г. Ангерт, Роль и применение антиоксидантов в каучуках и резинах, Госхимиздат, 1957.

#### A STUDY OF RADICAL INHIBITION OF COMPOUNDS CONTAINING

$\text{C}=\text{N}$ -CONJUGATED BONDS SYSTEMS  
*Yu. N. Polyakov, B. I. Tikhomirov, O. V. Sverdlova,  
A. I. Yakuþchik*

#### Summary

It was established that polymers containing  $\text{C}=\text{N}$ -conjugated bonds and amine or carbonyl end groups can inhibit radical processes due to azomethine of amine end groups. The capacity of amine end groups to inhibit radical processes decreases with an increase in the length of the conjugated bond system. The capacity of conjugated  $\text{C}=\text{N}$ -bonds to inhibit radical processes increases with an increase in the length of the conjugated bond system. With an increase in the length of the conjugated bond system electrons tend to be located in certain regions of the conjugated bond chain. It was established that the capacity of *m*-phenylenediamine to inhibit radical processes is greater than *p*-phenylenediamine. This is due to more favourable steric factors between the electron localized regions of the conjugated polymer and radicals which are to be inhibited.