

# Катализ обрыва цепей окисления циклогекса-1,4-диена 4-*R*-замещенными *N*-метиланилина

Г.А. Ковтун, В.А. Плужников, С.А. Цыганков

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52

4-*R*-замещенные анилина ( $R = \text{CH}_3$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{изо-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{трет-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2$ ) катализируют обрыв цепей окисления циклогекса-1,4-диена. Обоснован механизм катализа и измерены стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления циклогекса-1,4-диена:  $f = 10 \pm 1$  ( $\text{CH}_3$ ),  $14 \pm 2$  ( $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ),  $17 \pm 2$  ( $\text{изо-C}_3\text{H}_7$ ),  $28 \pm 3$  ( $\text{трет-C}_4\text{H}_9$ ),  $39 \pm 3$  ( $\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2$ ) при 50 °С.

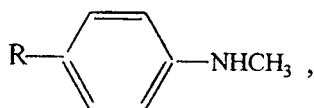
*N*-метиланилин и его производные исследуются в качестве стабилизаторов окисления нефтепродуктов (смазочных масел, автомобильных бензинов) [1, 2]. В основе стабилизирующего действия *N*-метиланилинов лежат реакции пероксильных радикалов ( $\text{ROO}$ ) с их  $-\text{NHCH}_3$ - и  $-\text{NCH}_3$ -группами [1]:



Согласно реакциям (1) и (2), стехиометрический коэффициент обрыва цепей окисления  $f = 2$  [1, 2], т. е. *N*-метиланилины выступают в качестве стабилизаторов окисления однократного действия.

В работе [1] нами приведены первые примеры многократного (*каталитического*) обрыва цепей окисления дигидробензолов производными *N*-метиланилина ( $f \gg 2$ ).

С целью поиска условий реализации катализа обрыва цепей окисления циклогекса-1,4-диена в данной работе впервые исследованы 4-*R*-замещенные анилина общей формулы:

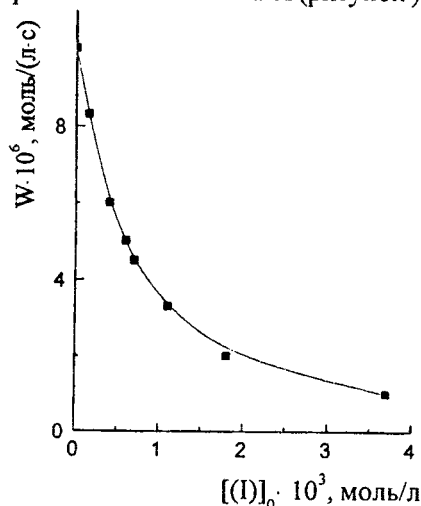


где  $R = \text{CH}_3$  (I),  $n\text{-C}_3\text{H}_7$  (II),  $\text{изо-C}_3\text{H}_7$  (III),  $\text{трет-C}_4\text{H}_9$  (IV),  $\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2$  (V).

Элементный анализ (С, Н, N) и ИК-спектры бензольных растворов полученных соединений (валентные колебания  $\text{NH}$ -групп) соответствовали формулам (I)–(V). В опытах сравнения использовали также кластер кобальта  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3\text{-}p)(\text{CO})_9$ , содержащий  $\mu_3$ -координированный *N*-метиланилин (его синтез и строение описаны в работе [3]). Характерной особенностью строения исследуемых *N*-метиланилинов (I)–(V) является то, что электронные свойства заместителей  $R$  (полярные, резонансные) близки [4], тогда как вследствие различного пространственного строения по объему они значительно различаются [5].

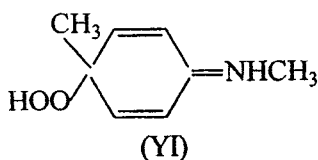
В качестве субстратов окисления кислородом использовали циклогекса-1,4-диен ( $\text{RH}$ ). Носителями его цепей окисления являются гидропероксильные радикалы  $\text{HOO}$  [2, 3]. Скорость инициированного окисления  $\text{RH}$  (1,0–1,5 моль/л в растворе бензола) измеряли по поглощению кислорода (методика [1, 2]) и независимо по накоплению  $\text{H}_2\text{O}_2$  (метод иодометрии в сочетании с селективным разложением оксидата катализатором гриба *Penicillium Vitale* [1]). В качестве инициатора цепей окисления использовали азо-бис-изобутиронитрил [2]. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) радикалов, образующихся при окислении растворов 4-метил-*N*-метиланилина, регистрировали при  $-70$  °С на приборе EX-2542 (методика [2]). Циклогекса-1,4-диен перед окислением очищали от возможных ингибирующих примесей пропусканием через колонку с активированным оксидом алюминия в атмосфере аргона и дополнительно перегоняли в атмосфере аргона в присутствии  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л стеарата кобальта (катализатор разложения пероксидов). Инертный к окислению растворитель (бензол) очищали согласно тем же методикам.

Исследуемые соединения (I)–(V) ингибируют инициированное окисление  $\text{RH}$  (рисунок).



Зависимость скорости окисления циклогекса-1,4-диена (1,1 моль/л в бензоле) от начальной концентрации 4-метил-*N*-метиланилина (I) при  $W_i = 2,6 \cdot 10^7$  моль/(л·с) при 50 °С

Подтверждением протекания реакции (1) при стабилизации окисления циклогекса-1,4-диена *N*-метиланилином (I) является его расходование (метод ИК-спектроскопии [1]; контроль по частоте валентных колебаний NH-связи), накопление  $H_2O_2$  (метод иодометрии [2]) и образование короткоживущих азотсодержащих радикалов (метод ЭПР [2], фактор  $g = 2,0033 \pm 0,0006$ ). В оксидате *RH* идентифицирован также хинолидный гидропероксид (YI) – продукт реакции (2):



Предполагаемое строение соединения (YI) подтверждено по результатам элементного анализа (C, H, N) и ИК-спектров.

Наблюдаемые периоды тормозящего действия *N*-метиланилинами (I)–(Y) в окисляющемся *RH* при 50 °С, измеренные по данным кинетики поглощения кислорода и в независимых опытах по скорости расходования *N*-метиланилинов, заметно превышают периоды торможения  $\tau$ . Величины  $\tau$  вычислены в соответствии с ожидаемым протеканием реакций (1) и (2):  $\tau = f[(I) - (Y)]_0 / W_i$ , где  $W_i$  – скорость иницирования цепей окисления,  $f = 2$ .

Наблюдаемые величины параметров  $f$  для исследуемых соединений (I) – (Y) приведены в таблице.

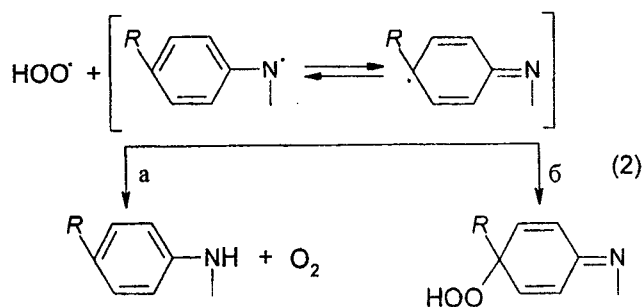
Стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления циклогексадиена-1,4 при 50 °С 4-*R*-замещенными *N*-метиланилинами, полученные по данным кинетики поглощения кислорода, и стерические константы Чартона  $V_R$  заместителей 4-*R*

4- <i>R</i>	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>iso</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CH <sub>2</sub>
$f$	9 ± 1	14 ± 2	17 ± 2	28 ± 3,0*	39 ± 3,0
$V_R$ [5]	0,52	0,68	0,76	1,24	1,34

\*  $f = 25 \pm 4$  – измерено по скорости расходования амина (IY).

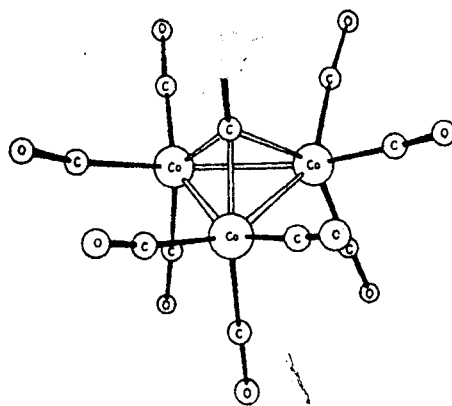
Из анализа данных таблицы следует, что соединения (I)–(Y) многократно (каталитически) участвуют в обрыве цепей окисления *RH* ( $f \gg 2$ ). Величины  $f$  возрастают в следующем ряду 4-*R*-заместителей: (Y) > (IY) > (III) > (II) > (I). Этот ряд совпадает с рядом уменьшения стерических свойств 4-*R*-заместителей, характеризуемых известными стерическими константами Чартона  $V_R$  [5].

Согласно выводам работы [3], взаимодействие гидропероксильного и аминильного радикалов возможно по двум параллельным маршрутам: (2а) и (2б):



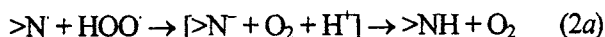
Реализация маршрута (2б) ведет к однократному обрыву цепи ( $f = 2$ ), а маршрута (2а) – к регенерации исходного *N*-метиланилина и, как следствие, к увеличению стехиометрического коэффициента обрыва цепей ( $f > 2$ ). Можно полагать, что увеличение пространственного объема 4-*R*-заместителя препятствует протеканию реакции (2б) и способствует, таким образом, регенерации амина по реакции (2а), т. е. протеканию каталитического обрыва цепей окисления.

При использовании нами в качестве акцептора гидропероксильных радикалов окисляемого *RH*-кластера кобальта  $Co_3(\mu_3-C-C_6H_4NHCH_3-p)(CO)_9$  измеренный параметр  $f = 92 \pm 8$  (50 °С). Можно полагать, что кластерная группировка, которая является заместителем в положении 4 молекулы *N*-метиланилина,

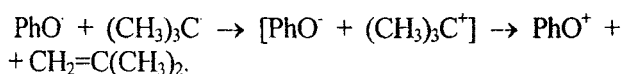


создает еще большие препятствия протеканию реакции (2б), чем заместители 4-*R*.

Элементарный акт реакции (2а), по-видимому, является одноэлектронным переносом от гидропероксильного радикала к аминильному радикалу (как более электроноакцепторной частицы) с последующим превращением между возникающим протоном  $H^+$  и анионом  $>N^-$ :



Отметим, что одноэлектронные переносы в реакциях свободных радикалов – хорошо известное и изученное явление [6]. Например, с таким механизмом связано протекание реакции между феноксильным и *трет*-бутильным радикалами:



Таким образом, полученные результаты дают принципиально новую возможность для использования производных N-метиланилина в качестве стабилизаторов окисления органических соединений и материалов на их основе, носителями цепей которых являются гидропероксильные радикалы.

1. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.

2. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К., *Ценные реакции окисления углеводов в жидкой фазе*, Москва, Наука, 1965.

3. Seyferth D., *Adv. Organometall. Chem.*, 1976, 14, 97–144.

4. Гордон А., Форд Р., *Спутник химика*, Москва, Мир, 1976.

5. Charton M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, (6), 1552–1559.

6. Походенко В.Д., Белодед А.А., Кошечко В.Г., *Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов*, Киев, Наук. думка, 1977.

Поступила в редакцию 20.10.2003 г.

## Каталіз обриву ланцюгів окиснення циклогекса-1,4-дієну 4-R-заміщеними N-метиланіліну

Г.О. Ковтун, В.О. Плужников, С.А. Циганков

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

4-R-заміщені аніліну ( $R = \text{CH}_3$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $izo\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $трет\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $трет\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2$ ) каталізують обрив ланцюгів окиснення циклогекса-1,4-дієну. Обґрунтовано механізм каталізу та виміряні стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення циклогекса-1,4-дієну:  $f = 10 \pm 1$  ( $\text{CH}_3$ ),  $14 \pm 2$  ( $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ),  $17 \pm 2$  ( $izo\text{-C}_3\text{H}_7$ ),  $28 \pm 3$  ( $трет\text{-C}_4\text{H}_9$ ),  $39 \pm 3$  ( $трет\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2$ ) при  $50^\circ\text{C}$ .

## Cyclohexa-1,4-dienes oxidation chain break catalyses by 4-R-substituted of N-methylanilines

G.O. Kovtun, V.O. Pluzhnikov, S.A. Tsigankov

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,  
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52

4R-Substituted of N-methylanilines ( $R = \text{CH}_3$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $izo\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $трет\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $трет\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2$ ) catalyses oxidation chain breaks for cyclohexa-1,4-diene. The mechanism of such catalyses has been substantiated. The stoichiometric coefficients of the cyclohexadiene-1,3 oxidation chain break by  $f = 10 \pm 1$  ( $\text{CH}_3$ ),  $14 \pm 2$  ( $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ),  $17 \pm 2$  ( $izo\text{-C}_3\text{H}_7$ ),  $28 \pm 3$  ( $трет\text{-C}_4\text{H}_9$ ),  $39 \pm 3$  ( $трет\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2$ ) have been calculated at  $50^\circ\text{C}$ .