

Редколлегия Украинского химического журнала продолжает публикацию серии проблемных и обзорных статей ведущих химиков страны, посвященных современным вопросам фундаментальной и прикладной химии. Хотя предлагаемая читателю статья "Ароматические амины в катализе обрыва цепей окисления" на первый взгляд носит частный характер, она содержит важные, новые и обобщающие результаты, свидетельствующие о каталитическом антиоксидантном действии ароматических аминов по отношению к различным органическим соединениям и материалам. Статья принадлежит перу известного специалиста в этой области члена-корреспондента НАН Украины Г.А. Ковтуна и основана, главным образом, на отечественном, в том числе на его личном с коллегами, экспериментальном материале, полученном в Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины.

УДК 541.40:541.124

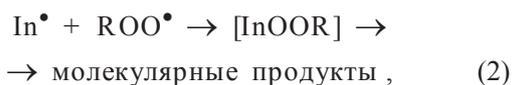
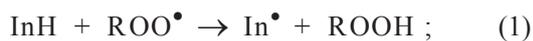
Г.А. Ковтун

АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ В КАТАЛИЗЕ ОБРЫВА ЦЕПЕЙ ОКИСЛЕНИЯ

Обобщены известные и изложены новые результаты исследования механизмов катализа обрыва цепей окисления органических соединений свободными и координированными ароматическими аминами.

Ароматические амины (InH) находятся в центре внимания современной химии как стабилизаторы окисления (антиоксиданты, ингибиторы окисления) органических соединений [1—3].

Антиокислительные свойства InH обусловлены обрывом цепей окисления органических соединений вследствие протекания двух основных реакций [1, 3]:



где In^\bullet и ROO^\bullet — аминильный и пероксильный радикалы соответственно.

В случае многочисленных экспериментальных наблюдений, когда продукты реакций (1) и (2), а также сам ароматический амин не участвуют в побочных реакциях, стехиометрический коэффициент ингибирования $f = (\tau W_i) / [\text{InH}]_0 = 2$ [1, 3], где τ — период индукции на кинетических кривых поглощения кислорода или накопления основных продуктов окисления органическим соединением, W_i — скорость инициирования (генерирования) пероксильных радикалов при известной начальной концентрации ароматического амина $[\text{InH}]_0$. Следовательно, в реакциях

(1) и (2) ароматические амины выступают в качестве стехиометрических (однократных) реагентов с носителями цепей окисления — пероксильными радикалами [1, 3].

В настоящей работе обобщены известные и изложены новые результаты исследований, свидетельствующие о каталитическом (многократном) участии ароматических аминов в обрыве цепей окисления. Это — перспективное направление в создании ингибиторов окисления органических соединений и материалов на их основе, развиваемое в Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины.

Нетрудно убедиться в том, что если реализовать возобновление (регенерацию) исходного ароматического амина, но без образования в этом акте свободных радикалов, то можно осуществить каталитический цикл обрыва цепей окисления. Его итогом будет увеличение наблюдаемого периода торможения процесса окисления τ_Σ , а следовательно, и увеличение параметра $f = [(\tau_\Sigma/\tau) \gg 1]$. Следует отметить, что в исследованиях ингибированного окисления органических соединений хорошо известны и изучены две реакции, которые ведут к регенерации исходного ароматического амина [1, 3]:



© Г.А. Ковтун, 2005



Однако в этих превращениях, как мы видим, наряду с регенерацией исходной молекулы ингибитора окисления InH происходит и регенерация носителей цепей окисления ROO[•], то есть фактически реализуется передача цепей окисления с малореакционноспособного радикала In[•] на высокорекционноспособные в окислении радикалы R[•] и ROO[•]. В ряде случаев молекулярные продукты превращения ароматических аминов также характеризуются ингибирующими свойствами (см. например [4, 5]), и наблюдается $f > 2$. Ясно, что параметр f значительно превышает значение 2, поскольку таких продуктов ингибирования, последовательно превращающихся друг в друга и, к тому же, характеризующихся достаточным ингибирующим действием, априори не может быть много.

Механизм катализа обрыва цепей окисления. Впервые при изучении инициированного окисления вторичного спирта — циклогексанола — в присутствии α -нафтиламина было обнаружено, что скорость расходования этого ингибитора окисления в десятки раз меньше скорости инициирования цепей [6]. Аналогичное явление наблюдали при окислении не только вторичных, но и первичных спиртов [7]; оно характерно не только для α -нафтиламина, но и для других ароматических аминов (первичных, вторичных) [1, 8]. Значения параметра f , вычисленные по данным начальной скорости расходования ароматического амина W_{InH} при известной скорости инициирования W_i : $f = (W_{\text{InH}}/W_i) = 6 \div 90$. Позже аналогичное явление ($f \gg 2$) было обнаружено и при окислении циклогексадиена-1,4 [9], а также при систематическом исследовании окисления большого круга первичных, вторичных, третичных алифатических аминов [10—12] и винильных мономеров класса 1,2-замещенных этилена [13]. Примеры величин параметра f для исследованных систем приведены в табл. 1. Предполагаются новые органические соединения RH, представляющие интерес для дальнейших поисковых исследований [2, 3, 9, 14, 15].

Характерно, что носителями цепей окисления всех перечисленных выше органических соединений выступают пероксильные радикалы, обладающие не только окислительными, но, одновременно, и восстановительными свойствами в реакциях со свободными радикалами. По строению пероксильные радикалы, образующиеся в

Т а б л и ц а 1

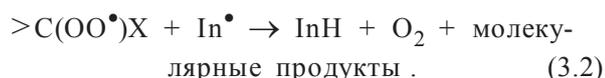
Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления органических соединений ароматическими аминами

Ароматический амин	Окисляемый субстрат	t , °C	f	Литература
α -Нафтиламин	(CH ₃) ₂ CHOH	75	90	[7]
	<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	74	12	[7]
	<i>втор</i> -C ₄ H ₉ OH	74	12	[7]
	<i>цикло</i> -C ₆ H ₁₁ OH	75	90	[16]
	<i>цикло</i> -C ₆ H ₁₁ OH	120	28	[6]
	<i>цикло</i> -C ₆ H ₁₁ OH	120	56	[17]
	<i>цикло</i> -C ₆ H ₁₁ NH ₂	75	92	[10]
	(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ NH	75	26	[10]
β -Нафтиламин	C ₆ H ₅ CH ₂ NH	65	30	[12]
	<i>цикло</i> -C ₆ H ₁₁ N(CH ₃) ₂	55	14	[11]
	<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	74	6	[7]
Дифениламин	<i>цикло</i> -C ₆ H ₁₁ OH	120	28	[17]
	<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	120	6	[17]
N-Фенил- α -нафтиламин	<i>цикло</i> -C ₆ H ₁₁ OH	75	47	[18]
	<i>цикло</i> -C ₆ H ₁₁ OH	120	15	[17]
N-Фенил- β -нафтиламин	<i>цикло</i> -C ₆ H ₁₁ OH	120	26	[17]
	<i>цикло</i> -C ₆ H ₁₁ NH ₂	75	36	[10]
	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	65	52	[12]
	(C ₂ H ₅) ₃ N	50	20	[9]

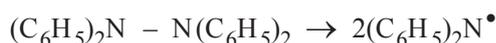
ходе окисления исследуемых органических соединений, можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся гидропероксильные радикалы HOO[•] (образуются при окислении циклогексадиена-1,4, 1,2-замещенных этилена) [1, 3]. Ко второй группе — радикалы общего строения >C(OO[•])X (X = OH, NH₂, NHR, NR₁R₂, где R, R₁, R₂ — алкильный заместитель), которые образуются при окислении первичных и вторичных спиртов, а также алифатических аминов [1, 3].

Механизм регенерации исходного ароматического амина заключается в том, что пероксильный радикал — восстановитель — реагирует с образующимся в реакции (1) аминильным радикалом In[•], восстанавливая его до исходного InH (при этом, подчеркнем, одновременно происходит обрыв цепи окисления) [1—3]:

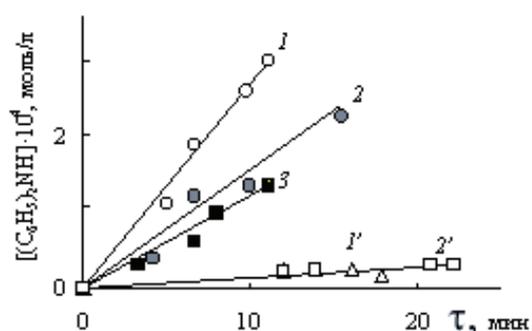




Прямые экспериментальные подтверждения протекания реакций (3) получены в работах [15, 19, 20], в которых показано накопление дифениламина из дифениламинильного радикала. Его генерировали при термическом распаде N,N',N,N'-тетрафенилгидразина:

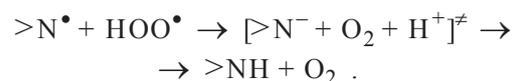
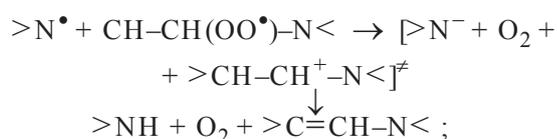
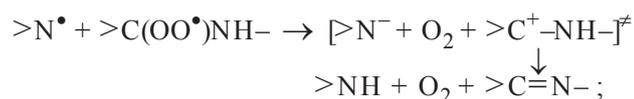


в процессе инициированного окисления циклогексанола [19, 20], циклогексиламина, *n*-октанола и циклогексадиена-1,4 [15, 20] (рисунок).

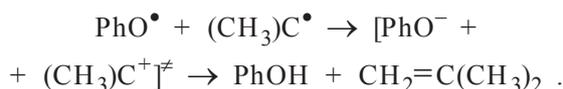


Образование дифениламина в окисляющемся циклогексилаmine для $W_i = 4.7 \cdot 10^{-7}$ (1) и 0 моль/(л·с) (1'); *n*-октаноле для $W_i = 2.5 \cdot 10^{-7}$ и 0 моль/(л·с) (2); циклогексадиене-1,4 для $W_i = 2.1 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с (3) при термическом распаде N,N',N,N'-тетрафенилгидразина (65 °C).

Молекулярными продуктами превращения пероксильных радикалов в реакциях (3) являются карбонильные соединения — альдегиды (первичные спирты), кетоны (вторичные спирты), имины (первичные и вторичные алифатические амины), β -енамины (третичные алифатические амины) [14]. С учетом этих данных в работах [3, 14, 15] предполагается, что элементарный акт реакций (3) — одноэлектронный перенос от пероксильного к N-центрированному радикалу ($>N^{\bullet}$) как к более электроноакцепторной частице, с последующими превращениями между возникшим карбокатионом $>C^+-X$ или H^+ и анионом $>N^-$, например:



Одноэлектронные переносы в реакциях свободных радикалов — известное и изученное явление [21]. Например, с таким механизмом связано протекание реакции между феноксильным (PhO^{\bullet}) и *трет*-бутильным радикалами:



Таким образом, в результате чередования реакций окисления ароматического амина (1) и восстановления аминильного радикала (3) пероксильным радикалом реализуется каталитический обрыв цепей окисления ($f \gg 2$). Реакция (2) ведет к необратимому расходованию (деактивации) своеобразного катализатора обрыва цепей окисления. Из этих данных следует, что степень восстановления аминильного радикала зависит от отношения констант скоростей реакций (2) и (3): $f = 2 \cdot [1 + (k_3/k_2)]$ [1, 3]. Поэтому, чем выше константа скорости k_3 , тем больше наблюдаемая величина параметра f , а значит, и величина периода индукции окисления $\tau_{\Sigma} \gg \tau$.

Результаты рассмотренных выше работ были направлены, прежде всего, на доказательство этого уникального явления в радикальных реакциях ($f \gg 2$) и не имели систематического характера исследований, сконцентрированных на выяснении реакционной способности пероксильных радикалов в реакциях (2) и (3). В последнее время нами получены результаты, которые дополняют представления о связи параметра f с величинами k_1 , свойствами молекулы ароматического амина (например, такими, как прочность NH-связи, стабильность аминильного радикала, строение пероксильного радикала $>C(OO^{\bullet})X$, координация ароматического амина ионом и ядром кластера металла).

Еще в работе [20] мы обратили внимание на то, что при переходе от свободной NH-группы ароматического амина к координированной NH-группе ионом металла, например никелем (II) или барием (II), параметр f заметно возрастал по сравнению со свободным лигандом (табл. 2).

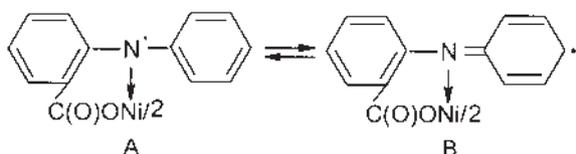
Обнаруженное явление было объяснено тем, что координация NH-группы ионом металла способствует стабилизации N-центрированного радикала, образующегося по реакции (1),

Т а б л и ц а 2

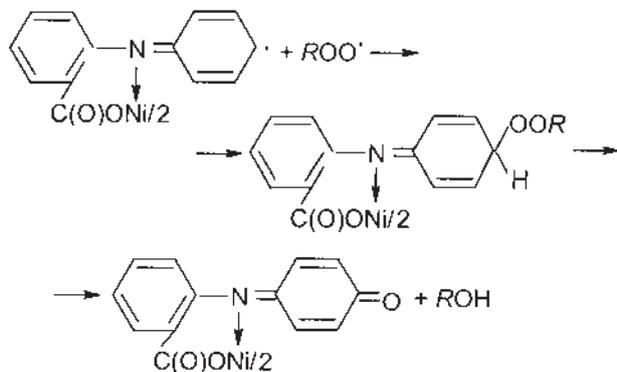
Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления спиртов и циклогексиламина аминоккомплексами металлов и соответствующими свободными лигандами — ароматическими аминами [3, 20]

Катализатор обрыва цепей окисления	Циклогексанол, 75 °С	<i>n</i> -Октанол, 90 °С	Циклогексил-амин, 80 °С
$[2-(C_6H_5NH)C_6H_4COO]_2Ni$	40 ± 5	45 ± 5	60 ± 8
$[2-(C_6H_5NH)C_6H_4COO]_2Ca$	26 ± 4	—	—
$[2-(C_6H_5NH)C_6H_4COO]_2Mg$	32 ± 5	38 ± 4	—
$[2-(C_6H_5NH)C_6H_4COO]_2VO$	54 ± 5	—	75 ± 6
$2-(C_6H_5NH)C_6H_4COOH$	5 ± 1	3 ± 1	4 ± 1
$[2-(C_6H_5CH_2NH)C_6H_4COO]_2Ni$	12 ± 3	15 ± 3	32 ± 4
$2-(C_6H_5CH_2NH)C_6H_4COOH$	6 ± 1	—	5 ± 1
$[2-(C_6H_5CH=N-NH)C_6H_4COO]_2Ni$	48 ± 4	49 ± 5	69 ± 8
$2-(C_6H_5CH=N-NH)C_6H_4COOH$	4 ± 1	6 ± 2	23 ± 4
$[2-(4'-CH_3C_6H_4NH-N=CH)C_6H_4O]_2Ni$	63 ± 5	66 ± 7	83 ± 9

за счет дополнительной делокализации его неспаренного электрона на электронных орбиталях центрального атома. Это приводит к тому, что удельный вес резонансной формы А увеличивается по сравнению с резонансной формой В:



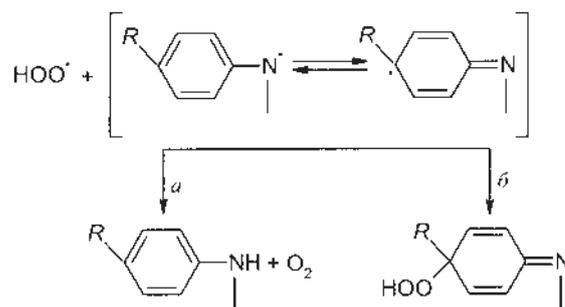
Вследствие этого должна возрастать способность пероксильного радикала к регенерации (восстановлению) исходного аминоккомплекса по реакции (3). Одновременно снижается и доля реакции (2), ведущей к дезактивации катализатора обрыва цепей [3]:



Характерно, что исследуемые комплексы металлов, содержащие в качестве лигандов ароматические амины, способны дополнительно катализировать распад гидропероксидов (разветвляющих агентов цепей окисления) с крайне низкой вероятностью образования свободных радикалов ($\gamma \rightarrow 0$ при 70—120 °С) [3, 14]. Подтверждают высказанные в работе [20] предположения и полученные величины параметры f для реакции гидропероксильных радикалов окисляющегося циклогексадиена-1,3 (50 °С) с 4-алкилзамещенными *N*-метиланилинами 4-*R*- $C_6H_4NHCH_3$, где $R = CH_3$ (I), $CH(CH_3)_2$ (II), *meta*- C_4H_9 (III), *meta*- $C_4H_9CH_2$ (IV)[1] (табл. 3). Особенностью исследуемых ароматических аминов является то, что электронные свойства заместителей R близки [22], тогда как по объему они заметно отличаются [23].

Из табл. 3 следует, что соединения I—IV каталитически участвуют в обрыве цепей окисления этого углеводорода ($f \gg 2$). Величины f возрастают в следующем ряду 4- R -заместителей: IV > III > II > I. Этот ряд совпадает с рядом уменьшения стерических свойств 4- R -заместителей, характеризуемых известными стерическими константами Чартона V_R .

Согласно работе [3], взаимодействие гидропероксильного и аминильного радикалов (реакция (3)) возможно по двум параллельным маршрутам — a и b :



Реализация маршрута b ведет к однократному обрыву цепи ($f=2$), а маршрута a — 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

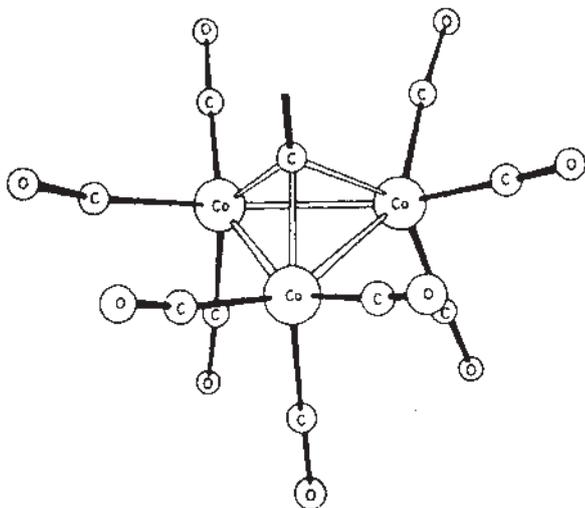
Т а б л и ц а 3

Параметр f для реакции гидропероксильных радикалов окисляемого циклогексадиена-1,3 при 50 °С с ароматическими аминами 4-R-C₆H₄NHCH₃ и стерические константы Чартона R-заместителей (V_R) [3]

Заместитель R	f	V_R [23]
CH ₃ (I)	6.5 ± 1	0.52
CH(CH ₃) ₂ (II)	13 ± 3	0.76
C(CH ₃) ₃ (III)	28 ± 2	1.24
CH ₂ C(CH ₃) ₃ (IV)	39 ± 4	1.34

реакции b и способствует, таким образом, регенерации амина по маршруту a , то есть протеканию каталитического обрыва цепей окисления.

При использовании в качестве акцептора гидропероксильных радикалов окисляемых дигидробензолов (циклогексадиен-1,3,-1,4, дигидрофенантрен-9,10) трехъядерного кластера кобальта Co₃(μ₃-C-C₆H₄NHCH₃-*p*)(CO)₉, который содержит μ₃-координированный ароматический амин μ₃-C-C₆H₄NHCH₃-*p*, измеренный параметр $f = 94 ± 10$ (50 °С) [24–30]. Можно полагать, что кластерная группировка, которая является заместителем в положении 4 молекулы



N-метиланилина,

создает еще большие стерические препятствия протеканию маршрута реакции b , чем рассмотренные в табл. 3 органические заместители R.

В табл. 4 сопоставлены величины параметра f с величинами констант k_1 и прочностями N–H-связей ароматических аминов различного

Т а б л и ц а 4

Величины параметров f и k_1 для реакции гидропероксильных радикалов окисляемого α-терпинена с ароматическими аминами (50 °С) и прочности NH-связей ароматических аминов [3]

Ароматический амин	f	k_1 , л/(моль·с)	D_{NH} , кДж/моль [1]
C ₆ H ₅ NH ₂	4 ± 1	8.2·10 ²	368.2
4-CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	9 ± 2	2.1·10 ³	343.1
(C ₆ H ₅) ₂ NH	28 ± 2	1.4·10 ⁴	334.7
C ₆ H ₅ NHC ₆ H ₄ NHC ₆ H ₅	64 ± 3	5.6·10 ⁵	306.7
C ₁₀ H ₇ NHC ₆ H ₄ NHC ₁₀ H ₇	184 ± 5	9.4·10 ⁵	297.1

строения в окисляющемся α-терпинене при 50 °С (носители цепей его окисления — гидропероксильные радикалы) [1]. Из приведенных в табл. 4 данных следует, что параметр f возрастает в двух случаях: с увеличением константы скорости k_1 и с уменьшением прочности NH-связи ароматического амина.

Количественных данных для получения надежных линейных эмпирических корреляций параметра f с величинами V_R , k_1 и D_{NH} , экспериментально накопленных к настоящему времени, пока недостаточно. Можно лишь качественно использовать эти наблюдения для предварительного подбора катализаторов обрыва цепей окисления органических соединений.

И наконец, отметим, что величины параметра f для реакций N-метил-4-метиланилина с пероксильными радикалами общего строения цикло-C₆H₁₁(OO[•])X (X = OH, NH₂, NHCH₃, N(CH₃)₂) возрастают с увеличением электронодонорной способности заместителя X (75 °С) [2, 3]:

Заместитель X	OH	NH ₂	NH(CH ₃)	N(CH ₃) ₂
Параметр f	8.9 ± 1	18 ± 2	39 ± 3	67 ± 4

Эти результаты согласуются с изложенным выше предположением о промежуточном образовании карбокатиона >C⁺-X в ходе переноса электрона от пероксильного радикала к N-центрированному радикалу. В соответствии с таким представлением механизма реакции (3) наблюдаемый рост величин f симбиотен увеличению способности заместителей X стабилизировать возникающий карбониевый центр >C⁺-X [3, 14, 15].

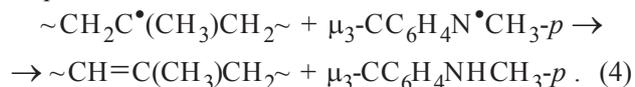
Сверхстехиометрические значения параме-

тра f обнаружены также при окислении твердого полипропилена (ППИ) [31, 32], синтетического изопренового каучука (СКИ-3) [33, 34] и нефтепродуктов [27—30] трехъядерными кластерами кобальта, содержащими μ_3 -координированные первичные и вторичные ароматические амины. Так, в работе [32] обнаружен катализ стадии обрыва цепей окисления твердого ППИ кластером кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3\text{-}p)(\text{CO})_9$, ведущий к длительному торможению окисления полимера. При парциальном давлении кислорода $P_{\text{O}_2} = 0.01$ МПа наблюдаемый брутто-стехиометрический коэффициент обрыва цепей окисления полимера $f = 29 \pm 7$ (120 °С) и, что характерно, уменьшается с ростом парциального давления кислорода.

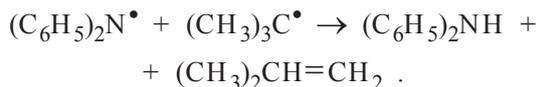
Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления твердого полипропилена кластером кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3\text{-}p)(\text{CO})_9$ при различных парциальных давлениях кислорода ($W_i = 8.0 \cdot 10^{-7}$ моль/(кг·с), 120 °С) [32] приведены ниже:

P_{O_2} , МПа	0.01	0.02	0.04	0.06	0.10	0.12
Параметр f	29 ± 7	19 ± 5	12 ± 3	6.1 ± 0.9	3.9 ± 0.8	3.6 ± 0.6

Этот неординарный факт объяснен следующим образом [31, 32]. Со снижением парциального давления кислорода в окисляемом твердом ППИ стационарная концентрация алкильных радикалов P^\bullet всегда возрастает, так как $([\text{P}^\bullet]/[\text{POO}^\bullet]) \approx (1/P_{\text{O}_2})$ [1, 2], и становится соизмеримой со стационарной концентрацией пероксильных радикалов POO^\bullet . При таких условиях возможна регенерация исходного кластера кобальта при реакции *кросс-диспропорционирования*:



Экспериментальным подтверждением протекания реакции типа (3.1) является образование дифениламина и изобутилена в модельной системе $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^\bullet\text{-(CH}_3)_3\text{C}^\bullet\text{-абсолютный бензол — 50 °С}]$ [31, 32]:



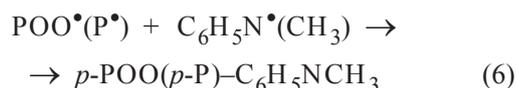
В этих опытах источником аминильных радикалов $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^\bullet$ использовали термический распад N,N',N',N' -тетрафенилгидразина, а радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet$ — фотохимический распад *азо-*

бис-третбутана.

В результате из чередующихся стадий (4) и (5)



складывается каталитический цикл обрыва цепей окисления твердого ППИ исследуемым кластером кобальта ($f \gg 2$), а реакция



ведет к необратимому расходованию катализатора (его дезактивации).

В опытах с синтетическим каучуком СКИ-3 [33, 34] параметры f для кластеров кобальта общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$ также больше двух (табл. 5). Как и в случае с окислением ППИ, с уменьшением парциального да-

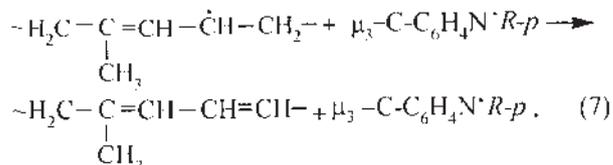
Т а б л и ц а 5

Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления каучука СКИ-3 кластерами кобальта общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHR-}p)(\text{CO})_9$ при различных парциальных давлениях кислорода ($W_i = 2.4 \cdot 10^{-7}$ моль/(кг·с), 75 °С) [33]

R в молекуле кластера кобальта	f		
	0.02 МПа	0.04 МПа	0.1 МПа
H	12.0 ± 4	—	6.0 ± 2
CH_3	20.0 ± 3	9.0 ± 3	7.0 ± 2
C_6H_5	28.0 ± 4	15.0 ± 2	10.0 ± 2

вления кислорода параметр f возрастает.

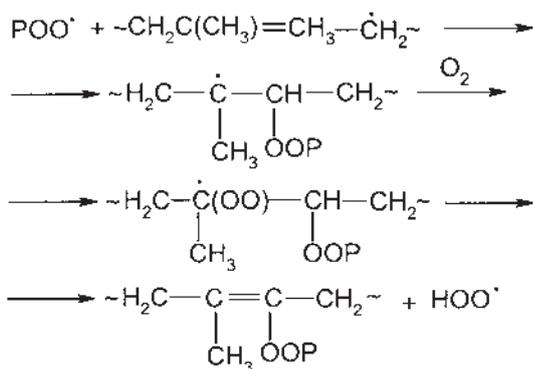
Со снижением P_{O_2} в окисляемом твердом каучуке, как и при окислении ППИ, доля алкильных радикалов P^\bullet по сравнению с пероксильными радикалами также возрастает [1, 2]. При таких условиях становится возможной регенерация исходного кластера кобальта по реакции



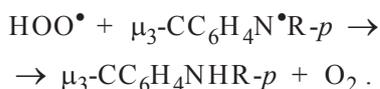
кросс-диспропорционирования:

Из чередующихся стадий типа (5) и (7) складывается каталитический цикл обрыва цепей окисления каучука исследуемыми кластерами ко-

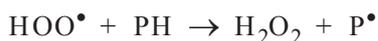
бальта ($f > 2$), а реакции типа (6) ведут к необратимому расходованию катализатора. Дополнительной причиной наблюдаемых высоких значений f может быть и образование гидропероксильных радикалов HOO^\bullet при окислении каучука, что характерно для окисления олефинов с фрагментом $-\text{CH}=\text{CH}-$ [2, 13]:



Гидропероксильный радикал, как это показано выше, взаимодействуя с аминильным радикалом, регенерирует исходный μ_3 -лиганд кластера кобальта, что может создать дополнительный каталитический цикл обрыва цепей:



Экспериментальным аргументом в пользу образования радикалов HOO^\bullet при окислении каучука СКИ-3 (РН) является обнаружение H_2O_2 (идентификация по методу селективного разложения H_2O_2 каталазой *Penicilium Vitalae*):



наряду с основным продуктом — гидропероксидом POOH . Следует отметить, что образование H_2O_2 не характерно для окисления твердого ППИ.

В рамках изложенных представлений о каталитическом действии ароматических аминов, координированных кластерным ядром кобальта, объяснены и наблюдаемые сверхстехиометрические значения параметра f в окисляющихся нефтепродуктах (базовое смазочное масло на основе эфиров пентаэритрита, дизельное топливо Л-02-40) (табл. 6) [27, 28, 30].

Механизм окисления NH-связи. Окисление NH-связи ароматических аминов пероксильными радикалами описывается известной реакцией (1). Механизм этой реакции подтверждают следующие экспериментальные факты [1, 2]:

– наблюдается кинетический изотопный эф-

Т а б л и ц а 6

Брутто-стехиометрические коэффициенты f обрыва цепей окисления и нефтепродуктов кластерами кобальта общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{R-}p)(\text{CO})_9$ [28]

R в кластере кобальта	f	
	Смазочное масло, 110 °С *	Дизельное топливо, 100 °С
H	10 ± 3	12 ± 4
CH ₃	18 ± 4	—
изо-C ₃ H ₇	—	10 ± 4
трет-C ₄ H ₉	29 ± 9	—
C ₆ H ₅	—	14 ± 7

* Для промышленного стабилизатора окисления 2,6-дитретбутил-4-метилфенола $f = 1.6 \pm 0.3$.

фект ($k_1^{\text{H}}/k_1^{\text{D}}$). Его величина, например, в окисляющемся стироле при 65 °С составляет: 3 — для дифениламина, 4 — для N-фенилнафтиламина;

– экспериментально зарегистрированы N-центрированные (аминильные) радикалы (метод электронно-парамагнитного резонанса);

– ароматические амины, которые вместо >NH-связей имеют >N-CH₃-фрагменты, не являются ингибиторами окисления органических соединений;

– имеется прямая связь между прочностью NH-связи в молекуле ароматического амина и константой скорости реакции k_1 (табл. 7).

Величины констант скорости реакций k_1 для исследованных ароматических аминов изменяются в диапазоне 10^3 — 10^6 л/моль·с (60 °С) (см. [1, 3], табл. 7). Для 4-Y-замещенных N-метиланилина и дифениламина с пероксильными радикалами различного строения величины k_1 подчиняются уравнению Гаммета:

$$4\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{NCH}_3: \lg k_1 = 3.60 - 1.6\sigma^+ \quad [35],$$

$$\lg k_1 = 3.65 - 1.8\sigma^+ \quad [1];$$

$$(4\text{-X-C}_6\text{H}_4)_2\text{NH}: \lg k_1 = 4.50 - 0.89\sigma^+ \quad [35].$$

В общем случае, чем слабее NH-связь в молекуле ароматического амина, тем быстрее он реагирует с пероксильным радикалом (табл. 7). Однако подчеркнем, что высокая реакционная способность InH с пероксильными радикалами обусловлена не только сравнительно низкими прочностями их NH-связей. Это наглядно пока-

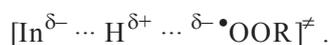
Т а б л и ц а 7

Прочности NH-связей ароматических аминов и их константы скорости взаимодействия с пероксильными радикалами [3, 15]

Ароматический амин	D_{NH} , кДж/моль	R в радикале ROO•	k_1 , л/(моль·с), 60 °С	$\lg A_1$, л/(моль·с)	E_1 , кДж/моль
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$	369.4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2\sim$	$4.0 \cdot 10^3$	7.23	23.01
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	364.4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2\sim$	$2.0 \cdot 10^3$	7.23	18.57
$\alpha\text{-NH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$	—	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3$	$1.3 \cdot 10^4$	7.23	19.79
$\alpha\text{-C}_6\text{H}_5\text{NHC}_{10}\text{H}_7$	357.3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2\sim$	$1.4 \cdot 10^5$	7.23	13.30
$\beta\text{-C}_6\text{H}_5\text{NHC}_{10}\text{H}_7$	366.3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2\sim$	$1.4 \cdot 10^5$	7.23	13.30
$\beta\text{-C}_6\text{H}_5\text{NHC}_{10}\text{H}_7$	368.3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$6.8 \cdot 10^4$	7.03	13.07
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5$	338.5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$4.4 \cdot 10^5$	7.53	12.01
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$	—	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$1.4 \cdot 10^6$	7.62	11.59

зывает сравнительный анализ констант скорости двух реакций: $(\text{ROO}^\bullet + >\text{NH})$ и $(\text{ROO}^\bullet + \text{RH})$ [15]. Например, для изопропилбензола [1] и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5$ (табл. 7) прочности окисления СН- и NH-связей близки, тогда как энергии активации и константы скорости этих реакций сильно различаются: для изопропилбензола $E_{(\text{ROO}^\bullet + \text{RH})} = 41.8$ кДж/моль и $k_{(\text{ROO}^\bullet + \text{RH})} = 0.81$ л/(моль·с) (60 °С) [2], а для $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5$ $E_1 = 12.0$ кДж/моль и $k_1 = 4.4 \cdot 10^5$ л/(моль·с) (табл. 7). Объяснение столь большой разницы в реакционной способности NH-связей ароматических аминов и СН-связей углеводородов по отношению к пероксильным радикалам дают два ниже рассмотренных взаимодополняющих подхода [1, 2].

Согласно электростатической модели, переходное состояние реакции $[\text{InH} \cdots \text{H} \cdots \text{OOR}]^\ddagger$ имеет биполярную структуру, где положительно заряженный атом водорода находится между двумя отрицательно заряженными гетероатомами (азота и кислорода):



Такая биполярная структура энергетически более выгодна, чем слабополярное переходное состояние реакции $[\text{R} \cdots \text{H} \cdots \text{OOR}]^\ddagger$, вследствие взаимодействия двух отрицательных диполей $\text{In}^{\delta-}$ и $\text{ROO}^{\delta-}$ с положительно заряженным атомом $\text{H}^{\delta+}$. Возникающее кулоновское притяжение ведет к снижению энергии активации E_1 по сравнению с энергией активации $E_{(\text{ROO}^\bullet + \text{RH})}$.

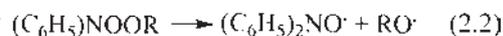
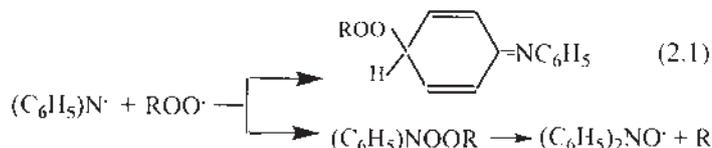
Согласно второму подходу — квантово-химическому, переходное состояние реакции (1)

можно рассматривать как комплекс, в котором существует притяжение электронов с антипараллельными спинами на атомах N и H, C и H соответственно. Наряду с притяжением в этих системах реализуется и отталкивание электронов, спины которых параллельны. Энергия этого отталкивания тем выше, чем больше прочность соответствующей связи. Поскольку прочности связей составляют: $D_{\text{C-O}} = 359.8$, $D_{\text{O-O}} = 148.2$, $D_{\text{N-O}} = 164.4 \div 200.8$ кДж/моль [1], то энергия отталкивания при атаке пероксильного радикала на СН-связь выше, чем на NH-связь. Поэтому наблюдаемые энергии активации E_1 существенно ниже, чем $E_{(\text{ROO}^\bullet + \text{RH})}$.

Реализацию реакции (1) подтверждают также наблюдаемые кинетические закономерности для скорости ингибированного окисления органических соединений (W) от начальных концентраций исследуемых реагентов (RH, InH, O_2 , ROOH) и скорости иницирования свободных радикалов W_i . Например, в работах [3, 28] показано, что скорость ингибированного окисления дигидробензолов при $P_{\text{O}_2} = 0.02 \div 0.1$ МПа не зависит от концентрации растворенного в окисляемом субстрате кислорода ($[\text{O}_2]_0$), прямо пропорциональна $[\text{RH}]_0$, W_i и обратно пропорциональна начальной концентрации ароматического амина $[\text{InH}]_0$, где $\text{InH} = \text{N-метиланилин}$. Для достаточно больших значений $[\text{InH}]_0$ величины W стремятся к нулю. Именно эти данные являются достаточным кинетическим тестом обрыва цепей окисления по реакции (1) [1].

Реакция (2). Более быстрая (приблизительно на 2-3 порядка) реакция (2), чем реакция (1),

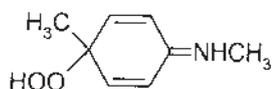
приводит к образованию набора продуктов обрыва цепей окисления по двум параллельным



маршрутам, например, [1, 2]:

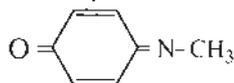
Так, в оксидате циклогексадиена-1,4 идентифицирован 4-иминохинон гидропероксид — основной продукт реакции радикалов HOO^\bullet с аминильным радикалом $4-CH_3-C_6H_5N^\bullet-CH_3$ [27]:

При нагревании до $120^\circ C$ в инертной атмосфере этот гидропероксид распадается до



хинонимина и метилового спирта.

Соотношение скоростей этих двух реакций



в случае дифениламинильного радикала зависит от структуры радикала ROO^\bullet : для вторичных пероксильных радикалов выход нитроксильных радикалов по реакции (2.1) составляет 0.11—0.19, а для третичных — 0.20—0.33 [1]. Константа скорости реакции цикло- $C_6H_{11}OO^\bullet$ с $(C_6H_5)_2N^\bullet$ равна $6 \cdot 10^8$ л/(моль·с) ($10-30^\circ C$, метод импульсного фотолиза) [36].

Образующиеся нитроксильные радикалы по маршруту (2.1) также способны взаимодействовать с пероксильными радикалами, но гораздо медленнее, чем аминильные. Так, константы скорости взаимодействия метилциклогексилпероксильных радикалов с рядом нитроксильных радикалов имеют значения ($20^\circ C$, импульсный фотолиз) [37]:

Нитроксильный радикал	$k_{2.1}$, л/(моль·с)
$\alpha-C_{10}H_8(NO^\bullet)C_6H_5$	$3.4 \cdot 10^3$
$\alpha-C_{10}H_8(NO^\bullet)C_6H_5CH_3$	$3.3 \cdot 10^3$
$\alpha-C_{10}H_8(NO^\bullet)C_6H_5(CH_3)_3$	$1.4 \cdot 10^3$

Таким образом, рассмотренные результаты исследований свидетельствуют о том, что свободные и координированные ароматические амины представляют интерес при поиске и разработке нового типа ингибиторов радикальноцепного окисления органических соединений —

ингибиторов каталитического действия в актах обрыва цепей. Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по реакционной способности свободных и координированных ионами и кластерными ядрами металлов ароматических аминов в реакциях с пероксильными радикалами позволяет сформулировать следующие основные требования к составу и строению ароматических аминов, потенциальных катализаторов обрыва цепей окисления органических соединений.

Для обеспечения эффективного каталитического обрыва цепей целесообразно использовать ароматические амины двух групп. К первой относятся соединения, имеющие объемные стерические 4-R-заместители в ароматическом ядре (R = алкил, кластерное ядро металла). Ко второй группе относятся координированные ионами переходных и не переходных металлов ароматические амины, что обеспечивает в возникающих комплексах металлов центры координации $>NH$ и $>N^\bullet$. Координированные аминильные радикалы способны к реакциям восстановления радикалами общего строения $>C(OO^\bullet)X$ и HOO^\bullet . Эту же группу соединений целесообразно использовать в реакциях катализа распада гидропероксидов с низкой долей выхода свободных радикалов в объем. При выборе ароматических аминов в качестве лигандов для комплексов и кластеров металлов необходимо учитывать и то, что заместители в их молекулах, сопряженно связанные с центральным атомом М, способны изменять реакционную $>NH$ -групп в окислительно-восстановительных превращениях с пероксильными радикалами.

Каталитический обрыв цепей достигается также при одновременном введении в состав стабилизируемого продукта ароматического амина и органического соединения, совместное окисление которого со стабилизированным продуктом служит донором пероксильных радикалов $>C(OO^\bullet)X$ и(или) HOO^\bullet . Среди исследованных нами органических соединений такого типа наиболее эффективны в качестве сокомпонентов спирты, аминокислоты и алифатические амины (первичные, вторичные) при концентрации 0.5—5.0 % мас. Необходимо отметить, что многие органические материалы заведомо содержат в своем компонентном составе молекулы с окси- и аминогруппами. Так, синтетические пластификаторы, а также базо-

вые смазочные масла и пластичные смазки на основе эфиров полиолов содержат до 1—8 % не вошедших в этерификацию спиртовых групп. Ряд технологических жидкостей и смазочных масел на углеводородной основе содержат моюще-диспергирующие присадки — производные алифатических аминов, иминов и амидов, например, алкенилсукцинимиды диэтилентриамина. В качестве одной из характерных иллюстраций ниже приведены периоды индукции τ , мин при 180 °С на кинетической кривой поглощения кислорода эфирами пентаэритрита и монокарбонных кислот фракции $C_5—C_9$ в растворах аминокластера кобальта

$Co_3(\mu_3-C-C_6H_4NHC_6H_5-p)(CO)_9$ (0.5 % мас.), а также в растворах известного органического ингибитора окисления — ионола (2,6-дитретбутил-4-метилфенола) (0.5 % мас.) в зависимости от концентрации непроэтерифицированных спиртовых групп в пентаэритрите (α):

α , %	1.5	4.0	8.2	15.6
$Co_3(\mu_3-C-C_6H_4NHC_6H_5-p)(CO)_9$	72	106	236	>600
Ионол	14	18	20	25

Полученные результаты свидетельствуют о том, что ингибирующая эффективность кластера кобальта значительно выше, чем органического антиоксиданта. Так, при $\alpha=8.2$ отношение $\tau_{Co_3(\mu_3-C-C_6H_4NHC_6H_5-p)(CO)_9} / \tau_{\text{ионол}} = 28.8$.

С увеличением значения ингибирующей эффективности кластера кобальта возрастает, а у органического ингибитора не изменяется. Привлекательным вариантом регенерации NH-связи в μ_3 -аминокластерах кобальта является обнаруженная нами новая реакция *кросс*-диспропорционирования между μ_3 -аминильными и C-центрированными радикалами. Проблема ее эффективного использования состоит в том, что обычно концентрации C-центрированных радикалов в окисляющихся органических соединениях низки, поскольку стационарные концентрации носителей цепей окисления удовлетворяют условию: $[ROO^\bullet] \gg [R^\bullet]$ [1, 3]. Но в определенных условиях, таких, как окисление твердых карбоцепных полимеров (концентрации радикалов ROO^\bullet и R^\bullet здесь соизмеримы [1, 3]), низкая концентрация окислителя O_2 , обратимость реакции $R^\bullet + O_2 \leftrightarrow ROO^\bullet$ (чему способствует высокая температура, >150 °С [3]), сильное сопряжение в радикале R^\bullet , обнаруженная реакция *кросс*-диспропорционирова-

ния может быть плодотворной при конструировании каталитического цикла обрыва цепей окисления.

В заключение отметим, что условия для эффективного катализа обрыва цепей окисления ароматическими аминами имеются далеко не для всех стабилизируемых систем. Поэтому поиск новых механизмов каталитического обрыва цепей окисления свободными и координированными ароматическими аминами остается одной из важных задач теории и практики ингибированного окисления органических соединений.

РЕЗЮМЕ. Узагальнено відомі і викладені нові результати щодо механізмів каталізу обриву ланцюгів окиснення органічних сполук вільними та координуваними ароматичними амінами.

SUMMARY. Known and new results about mechanisms of catalysis break of chain of oxidation of organic compounds by free and coordinated aromatic amines are generalized.

1. Denisov E.T., Azatyan V.V. Inhibition of Chain Reactions. -London: Foundation for International Scientific and Educational Cooperation, Gordon and Breach Publ. Company Science Publ., 2000.
2. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. -Киев: Наук. думка, 2002.
3. Ковтун Г.А., Плужников В.А. Химия ингибиторов окисления органических соединений. -Киев: Наук. думка, 1995.
4. Денисов Е.Т. // Успехи химии. -1973. -42, № 3. -С. 361—373.
5. Федорова В.В., Харитонов В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1973. -№ 11. -С. 23—28.
6. Денисов Е.Т., Харитонов В.В. // Там же. -1963. -№ 12. -С. 2222—2226.
7. Денисов Е.Т., Щередин В.П. // Там же. -1964. -№ 3. -С. 919—922.
8. Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. -Минск: Наука и техника, 1975.
9. Варданян Р.Л., Денисов Е.Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1971. -С. 2818—2821.
10. Ковтун Г.А., Александров А.Л. // Там же. -1973. -№ 10. -С. 2208—2214.
11. Ковтун Г.А., Александров А.Л. // Там же. -1974. -№ 6. -С. 1274—1278.
12. Ковтун Г.А., Александров А.Л. // Там же. -1977. -№ 1. -С. 38—41.
13. Плисс Е.М., Александров А.Л., Могилевич М.М. // Там же. -1976. -№ 12. -С. 2823—2827.
14. Ковтун Г.А., Моисеев И.И. Металлокомплексные ингибиторы окисления. -Киев: Наук. думка, 1993.

15. Ковтун Г.А., Плужников В.А. Химия и технология металлокомплексных стабилизаторов окисления. - Киев: ИБОНХ НАН Украины, 1994.
16. Варданыч Р.Л., Харитонов В.В., Денисов Е.Т. // Изв. АН СССР. Сер.хим. -1970. -№ 7. -С. 1536—1539.
17. Варданыч Р.Л., Харитонов В.В., Денисов Е.Т. // Нефтехимия. -1971. -№ 11. -С. 247—251.
18. Шаля В.В. // Кинетика и катализ. -1969. -10, № 12. -С. 1090—1094.
19. Харитонов В.В., Денисов Е.Т. // Изв. АН СССР. Сер.хим. -1967. -№ 6. -С. 2764—2767.
20. Ковтун Г.А., Лысенко Д.Л., Моисеев И.И. // Там же. -1982. -№ 1. -С. 56—59.
21. Походенко В.Д., Белодед А.А., Кошечко В.Г. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов. -Киев: Наук. думка, 1977.
22. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -Москва: Мир, 1976.
23. Charton M. // J. Amer. Chem. Soc. -1975. -97, № 6. -P. 1552—1558.
24. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф. // Катализ и нефтехимия. -2001. -№ 8. -С. 23—25.
25. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф. // Доп. НАН України. -2002. -№ 2. -С. 148—151.
26. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Цыганков С.А. // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 7—8. -С. 11—14.
27. Ковтун Г.А., Плужников С.А., Цыганков С.А. // Катализ и нефтехимия. -2003. -№ 12. -С. 16—19.
28. Цыганков С.А., Ковтун Г.А., Москаленко О.В. // Там же. -2003. -№ 12. -С. 65—63.
29. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Плотникова Н.И. // Там же. -2000. -№ 7. -С. 18—20.
30. Ковтун Г.А. // Там же. -2001. -№ 8. -С. 23—25.
31. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Пилявский В.С. // Композиційні матеріали. -2001. -23, № 2. -С. 75—78.
32. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Цыганков С.А., Пустарнакова Г.Ф. // Катализ и нефтехимия. -2002. -№ 9—10. -С. 26—29.
33. Ковтун Г.А., Цыганков С.А., Плужников В.А., Пустарнакова Г.Ф. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 4. -С. 16—21.
34. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Цыганков С.А. // Катализ и нефтехимия. -2003. -№ 11. -С. 39—41.
35. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин В.В. Пространственно-затрудненные фенолы. -Москва: Химия, 1972.
36. Варламов В.Т., Сафиуллин Р.Л., Денисов Е.Т. // Химическая физика. -1983. -2, № 3. -С. 408—412.
37. Bennet J.E., Brunton G., Forrester A.R. // J. Chem. Soc. Percin Trans. II. -1983. -№ 10. -P. 477—480.

Институт биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины, Киев

Поступила 25.02.2004