

Катализ обрыва цепей окисления органических соединений свободными и координированными ароматическими аминами

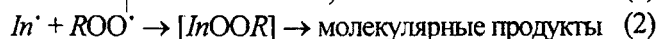
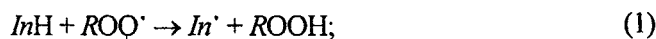
Г.А. Ковтун

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

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

Ароматические амины и их производные (InH) находятся в центре внимания нефтехимиков как антиокислительные присадки к нефтепродуктам (равноценные определения: стабилизаторы окисления, антиоксиданты, ингибиторы окисления) [1–3].

Антиокислительные свойства InH обусловлены обрывом цепей окисления органических соединений за счет протекания двух основных реакций [1, 2]:



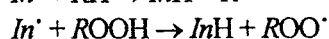
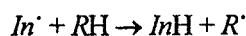
где $In\cdot$ и $ROOH$ – аминильный и пероксильный радикалы соответственно.

Для многочисленных экспериментальных наблюдений, когда продукты реакций (1) и (2), а также сам ароматический амин не участвует в побочных реакциях – стехиометрический коэффициент ингибирования $f = (\tau W_i) / [InH]_0 = 2$ [1], 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 $[InH]_0$. Следовательно, в реакциях (1) и (2) ароматические амины выступают в качестве стехиометрических (однократных) реагентов с носителями цепей окисления – пероксильными радикалами [1, 2].

В данной работе обобщены известные и изложены новые результаты, свидетельствующие о каталитическом (многократном) участии ароматических аминов в обрыве цепей окисления – 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_2 , а следовательно, и увеличение параметра $f =$

$[(\tau_2 / \tau) \gg 2]$. Обратим внимание на то, что в исследованиях ингибированного окисления органических соединений хорошо известны и изучены две реакции, которые ведут к регенерации исходного ингибитора – ароматического амина [1, 2]:



Однако в этих превращениях, как видим, наряду с регенерацией исходной молекулы ингибитора окисления InH происходит и регенерация носителей цепей окисления, т. е. фактически реализуется передача цепей окисления с мало реакционно-способного радикала $In\cdot$ на высоко реакционно-способные в окислении радикалы $R\cdot$ и $ROO\cdot$.

В ряде случаев молекулярные продукты превращения ароматических аминов также характеризуются ингибирующими свойствами (например, работы [4, 5]), и наблюдается $f > 2$. Однако ясно, что параметр f незначительно превышает значение два, так как 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, а 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 : $f = (W_{InH} / W_i) = 6-90$.

Позже аналогичное явление ($f \gg 2$) было обнаружено и при окислении углеводорода – циклогексана-1,4 [9], а также при систематическом исследовании

окисления большого круга первичных, вторичных и 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. Известен прогноз относительно новых соединений, представляющих интерес для дальнейших поисковых исследований [1, 2, 9, 14, 15].

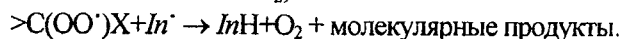
Характерно, что носителями цепей окисления всех перечисленных выше органических соединений выступают пероксильные радикалы, обладающие не только окислительными, а одновременно и восстановительными свойствами в реакциях со свободными радикалами. По строению пероксильные радикалы, образующиеся в ходе окисления исследуемых органических соединений, можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся гидропероксильные радикалы HOO^\cdot (образуются при окислении циклогексана-1,4, 1,2-замещенных этилена и спиртов) [1, 2]. Ко второй – радикалы общего строения: $>\text{C}(\text{OO}^\cdot)\text{X}$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{NH}_2, \text{NHR}, \text{NR}_1\text{R}_2$, где $\text{R}, \text{R}_1, \text{R}_2$ – алкильный заместитель) – образуются при окислении первичных и вторичных спиртов, а также алифатических аминов [1, 2].

Таблица 1. Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления органических соединений ароматическими аминами

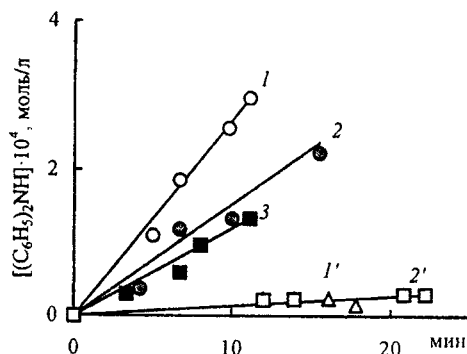
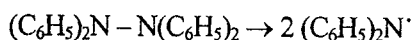
Ароматический амин	Окисляемый субстрат	$t, ^\circ\text{C}$	f	Источник литературы
α -Нафтил-амин	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	75	90	[7]
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	74	12	[7]
	$\text{втор-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	74	12	[7]
	цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	75	90	[16]
	То же	120	28	[6]
	“ ”	120	56	[17]
	цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	75	92	[10]
	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$	75	26	[10]
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}$	65	30	[12]
β -Нафтил-амин	цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_2$	55	14	[11]
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	74	6	[7]
Дифенил-амин	цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	120	28	[17]
	То же	120	6	[17]
N-Фенил- α -нафтил-амин	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	75	47	[18]
	цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	120	15	[17]
N-Фенил- β -нафтил-амин	То же	120	26	[17]
	цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	75	36	[10]
β -нафтил-амин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	65	52	[12]
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	50	20	[9]

Механизм регенерации исходного ароматического амина заключается в том, что пероксильный радикал (восстановитель) реагирует с образующимся в реакции (1) аминильным радикалом In^\cdot , восстанавливая его до

исходного InH (при этом подчеркнем, что одновременно происходит обрыв цепи окисления) [1–3]:

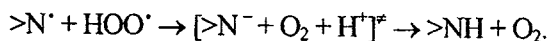
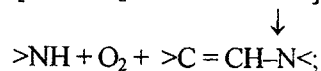
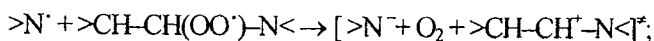
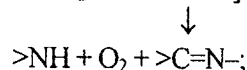
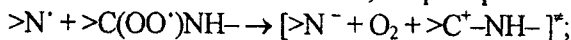


Прямые экспериментальные подтверждения протекания реакций (3) получены в работах [15, 19, 20], в которых было показано накопление дифениламина из дифениламинильного радикала (его генерировали при термическом распаде N, N', N, N'-тетрафенилгидразина) в процессе инициированного окисления циклогексанола [19, 20], циклогексиламина, n -октанола и циклогексана-1,4 [15, 20] (рисунок):



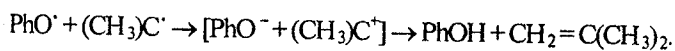
Образование дифениламина в окисляющемся циклогексанине для $W_i = 4,7 \cdot 10^{-7}$ (1) и 0 моль/(л·с) (1'); n -октаноле для $W_i = 2,5 \cdot 10^{-7}$ и 0 моль/(л·с) (2); циклогексаниене-1,4 для $W_i = 2,1 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с) (3) при термическом распаде N,N',N,N'-тетрафенилгидразина (65 °C) [15, 20]

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 [1, 14, 15] предполагается, что элементарный акт реакций (3) – одноэлектронный перенос от пероксильного к N-центрированному радикалу ($>\text{N}^\cdot$) как более электроноакцепторной частице, с последующими превращениями между возникшим карбокатионом $>\text{C}^+ - \text{X}$ или H^+ и анионом $>\text{N}^-$, например:



Отметим, что одноэлектронные переносы в реакциях свободных радикалов – хорошо известное и изученное явление [21]. Например, с таким механизмом свя-

зано протекание реакции между феноксильным (PhO[•]) 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 (дезактивации) своеобразного катализатора обрыва цепей окисления. Исходя из этих данных понятно, что степень восстановления аминильного радикала зависит от соотношения констант скоростей реакций (2) и (3): $f = 2 [1 + (k_3/k_2)]$ [1, 2], т. е. чем выше константа скорости k_3 , тем больше наблюдаемая величина параметра f , а следовательно, и величина периода индукции окисления $\tau_i \gg \tau$.

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, сконцентрированного на выяснение 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, прочность NH-связи, стабильность аминильного радикала, строение пероксильного радикала $>\text{C}(\text{OO}^{\bullet})\text{X}$, координация ароматического амина ионом и ядром кластера металла).

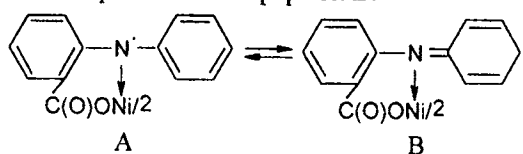
Таблица 2. Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления спиртов и циклогексилamina аминоккомплексами металлов и соответствующими свободными лигандами – ароматическими аминами [1, 20]

Катализатор обрыва цепей окисления	Циклогексанол (75 °C)	<i>n</i> -Октанол (90 °C)	Циклогексил-амин (80 °C)
$[2-(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]_2\text{Ni}$	40 ± 5	45 ± 5	60 ± 8
$[2-(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]_2\text{Ca}$	26 ± 4	–	–
$[2-(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]_2\text{Mg}$	32 ± 5	38 ± 4	–
$[2-(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]_2\text{VO}$	54 ± 5	–	75 ± 6
$2-(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	5 ± 1	3 ± 1	4 ± 1
$[2-(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]_2\text{Ni}$	12 ± 3	15 ± 3	32 ± 4
$2-(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	6 ± 1	–	5 ± 1
$[2-(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]_2\text{Ni}$	48 ± 4	49 ± 5	69 ± 8
$2-(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	4 ± 1	6 ± 2	23 ± 4
$[2-(4'-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{N}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]_2\text{Ni}$	63 ± 5	66 ± 7	83 ± 9
$2-(4'-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{N}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	4 ± 1	6 ± 2	23 ± 4

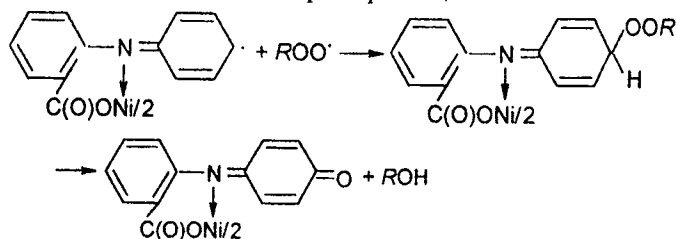
Примечание. Здесь и в табл. 6–8: (–) – отсутствие экспериментальных данных.

Отметим, что 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), за счет дополнительной делокализации 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 при реакции (3). Одновременно снижается и доля реакции (2), ведущей к дезактивации катализатора обрыва цепей:



Характерно, что исследуемые комплексы металлов, содержащие в качестве лигандов ароматические амины, способны дополнительно катализировать расщепление гидропероксидов (разветвляющих агентов цепей окисления) с крайне низкой вероятностью образования свободных радикалов ($\gamma \rightarrow 0$ при 70–120 °C) [1, 14].

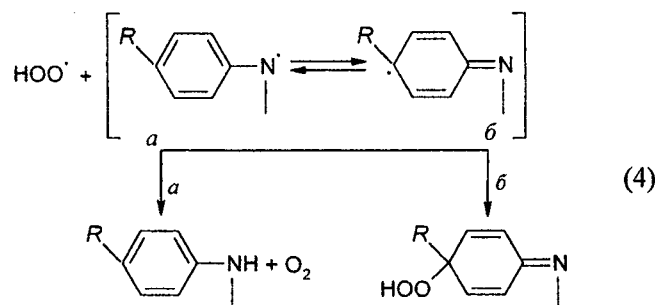
Подтверждают высказанные в работе [20] предположения и полученные величины параметра f для реакции гидропероксильных радикалов окисляющегося циклогексана-1,3 (50 °C) с 4-алкиламещенными N-метиланилинами 4-*R*-C₆H₄NHCH₃, где *R* = CH₃(I), CH(CH₃)₂(II), *трет*-C₄H₉(III), *трет*-C₄H₉CH₂(IV) [1] (табл. 3). Особенностью исследуемых ароматических аминов является то, что электронные свойства заместителей *R* близки [22], тогда как по объему они заметно различаются [23].

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

Заместитель <i>R</i>	f	V_R [23]
CH ₃	6,5 ± 1	0,52
CH(CH ₃) ₂	13 ± 3	0,76
C(CH ₃) ₃	28 ± 2	1,24
CH ₂ C(CH ₃) ₃	39 ± 4	1,34

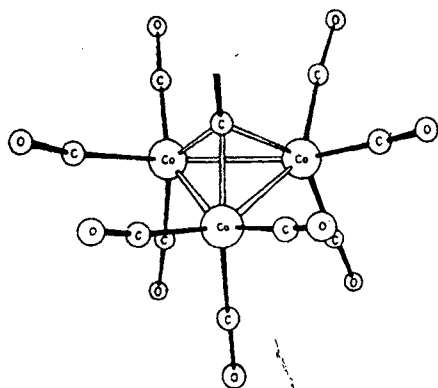
Из анализа данных табл. 3 следует, что соединения (I)–(IV) каталитически участвуют в обрыве цепей окисления этого углеводорода ($f \gg 2$). Величины f возрастают в следующем ряду 4-*R*-заместителей: (IV) > (III) > (II) > (I). Этот ряд совпадает с рядом уменьшения стерических свойств 4-*R*-заместителей,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

Согласно данным [1], взаимодействие гидропероксильного и аминильного радикалов (реакция 4) возможно по двум параллельным маршрутам – (4а) и (4б):



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

При использовании в качестве акцептора гидропероксильных радикалов окисляемых дигидробензолов (циклогексадиен-1,3, -1,4, дигидрофенантрен-9,10 трехядерного кластера кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3\text{-}p)(\text{CO})_9$, который содержит μ_3 -координированный ароматический амин $\mu_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3\text{-}p$), измеренный параметр $f = 94 \pm 10$ (50 °C) [24–30]. Можно предположить, что кластерная группировка, которая является заместителем в положении 4 молекулы *N*-метиланилина:



создает еще большие стерические препятствия протеканию реакции (4б), чем рассмотренные в табл. 3 органические заместители *R*.

Таблица 4. Величины f и k_1 для реакции гидропероксильных радикалов окисляемого α -терпинена с ароматическими аминами (50 °C) и прочности NH-связей ароматических аминов [1]

Ароматический амин	f	k_1 , л/(моль·с)	D_{NH} , кДж/моль [2]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	4 ± 1	$8,2 \cdot 10^2$	368,2
4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	9 ± 2	$2,1 \cdot 10^3$	343,1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	28 ± 2	$1,4 \cdot 10^4$	334,7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5$	64 ± 3	$5,6 \cdot 10^5$	306,7
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NHC}_{10}\text{H}_7$	184 ± 5	$9,4 \cdot 10^5$	297,1

В табл. 4 сопоставлены результаты величин параметра f с величинами констант k_1 и прочностью NH-связей ароматических аминов различного строения в окисляющемся α -терпинене при 50 °C (носители цепей его окисления – гидропероксильные радикалы) [1].

Из этих 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} к настоящему времени экспериментально накоплено 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- $\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{OO}^\cdot)\text{X}$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{NH}_2, \text{NHCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$) возрастают с увеличением электронодонорной способности заместителя X (75 °C) [1, 3]:

Заместитель X:	OH	NH ₂	NH(CH ₃)	N(CH ₃) ₂
f :	$8,9 \pm 1$	18 ± 2	39 ± 3	67 ± 4

Эти результаты согласуются с вышеизложенным предположением о промежуточном образовании карбокатиона $>\text{C}^+\text{-X}$ 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 $>\text{C}^+\text{-X}$ [1, 14, 15].

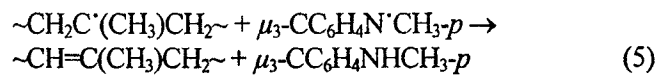
Сверхстехиометрические значения параметра f обнаружены также при окислении твердого полипропилена (ППИ) [31, 32], синтетического изопренового каучука (СКИ-3) [33, 34] и нефтепродуктов [27–30] трехядерными кластерами кобальта, содержащими μ_3 -координированные первичные и вторичные ароматические амины. Так, в работе [32] обнаружен катализ стадии обрыва цепей окисления твердого ППИ кластером кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3\text{-}p)(\text{CO})_9$, ведущий к длительному торможению окисления полимера. При

парциальном давлении кислорода $P_{O_2} = 0,01$ МПа наблюдаемый брутто-стехиометрический коэффициент обрыва цепей окисления полимера $f = 29 \pm 7$ (120°C) и, что характерно, уменьшается с ростом парциального давления кислорода (табл. 5).

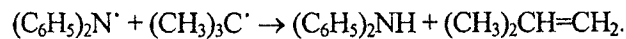
Таблица 5. Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления твердого полипропилена кластером кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_7\text{-p})(\text{CO})_9$ при различных парциальных давлениях кислорода ($W_1 = 8,0 \cdot 10^{-7}$ моль/(кг · с), 120°C) [32]

P_{O_2} , МПа	0,01	0,02	0,04	0,06	0,10	0,12
f	29 ± 7	19 ± 5	12 ± 3	$6,1 \pm 0,9$	$3,9 \pm 0,8$	$3,6 \pm 0,6$

Этот неординарный факт объяснен следующим образом [31, 32]: со снижением парциального давления кислорода в окисляемом твердом ППИ стационарная концентрация алкильных радикалов P^* всегда возрастает, так как $([P^*]/[POO^*]) \approx (1/P_{O_2})$ [1, 2] и становится соизмеримой со стационарной концентрацией пероксильных радикалов POO^* . При таких условиях становится возможной регенерация исходного кластера кобальта при реакции *кросс*-диспропорционирования:



Экспериментальным подтверждением протекания реакции типа (5) является образование дифениламина и изобутилена в модельной системе $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^* - (\text{CH}_3)_3\text{C}^* - \text{абсолютный бензол} - 50^\circ\text{C}]$ [31, 32]:



В этих опытах как источник аминильных радикалов $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^*$ использовали термическое расщепление $\text{N}_2\text{N}'\text{N}_2\text{N}'$ -тетрафенилгидразина, а радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{C}^*$ – фотохимическое расщепление азо-*бис-трет*-бутана.

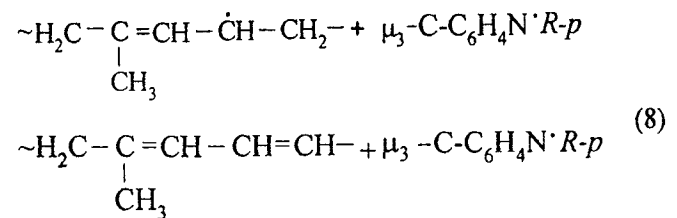
В результате из чередующихся стадий $POO^* + \mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_7\text{-p} \rightarrow POOH + \mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{N}^*\text{CH}_3\text{-p}$ (6) и (6) складывается каталитический цикл обрыва цепей окисления твердого ППИ исследуемым кластером кобальта ($f \gg 2$), а реакции $POO^* (P^*) + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}^*(\text{CH}_3) \rightarrow p\text{-POO}(p\text{-P})\text{-C}_6\text{H}_5\text{NCH}_3$ (7) ведут к необратимому расходованию катализатора (его дезактивации).

Таблица 6. 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 ($W_1 = 2,4 \cdot 10^{-7}$ моль/(кг · с), 75°C) [33]

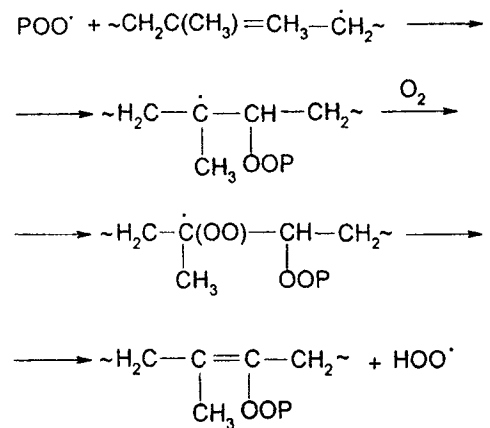
Заместитель R в молекуле кластера кобальта	f		
	0,02 МПа	0,04 МПа	0,1 МПа
H	$12,0 \pm 4$	–	$6,0 \pm 2$
CH ₃	$20,0 \pm 3$	$9,0 \pm 3$	$7,0 \pm 2$
C ₆ H ₅	$28,0 \pm 4$	$15,0 \pm 2$	$10,0 \pm 2$

В случае опытов 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. 6). Как и в случае с окислением ППИ, с уменьшением парциального давления кислорода параметр f возрастает.

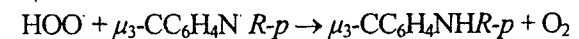
Как и в случае с окисляемым ППИ, со снижением P_{O_2} в окисляемом твердом каучуке доля алкильных радикалов P^* по сравнению с пероксильными радикалами возрастает [1, 2]. При таких условиях становится возможной регенерация исходного кластера кобальта по реакции *кросс*-диспропорционирования:



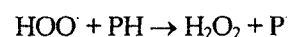
Из чередующихся стадий типа (6) и (8) складывается каталитический цикл обрыва цепей окисления каучука исследуемыми кластерами кобальта ($f > 2$), а реакции типа (7) ведут к необратимому расходованию катализатора. Дополнительной причиной наблюдаемых высоких значений f может быть и образование гидропероксильных радикалов HOO^* при окислении каучука, что характерно для окисления олефинов с фрагментом $-\text{CH}=\text{CH}-$ [2, 13]:



Гидропероксильный радикал, как 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^* при окислении каучука СКИ-3 является обнаружение H_2O_2 (идентификация по методу селективного разложения H_2O_2 каталазой *Penicilium Vitalae*):



наряду с основным продуктом – гидропероксидом ROOH. Отметим, 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 Л1-02-40) (табл. 7) [27, 28, 30].

Таблица 7. Брутто-стехиометрические коэффициенты f обрыва цепей окисления и нефтепродуктов кластерами кобальта общей формулы $Co_3(\mu_3-CC_6H_4R-p)(CO)_9$ [28]

Заместитель 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-дигрет-бутил-4-метилфенола $f = 1,6 \pm 0,3$.

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

– наблюдается кинетический изотопный эффект (k_1^H/k_1^D). Его величина, например в окисляющемся стироле, при 65 °С составляет: 3 (дифениламин), 4-(N-фенил- α -нафтиламин);

– 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. 8).

Величины констант скорости реакций k_1 для исследованных ароматических аминов изменяются в диапазоне $10^3 - 10^6$ л/(моль·с) (60 °С) ([1, 2]; табл. 8). Для 4-Y-замещенных N-метиланилина и дифениламина с пероксильными радикалами различного строения величины k_1 подчиняются уравнению Гаммета:

$$4-X-C_6H_4NCH_3 \quad \lg k_1 = 3,60 - 1,6 \sigma^+ [35];$$

$$\lg k_1 = 3,65 - 1,8 \sigma^+ [2];$$

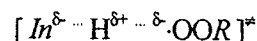
$$(4-X-C_6H_4)_2NH \quad \lg k_1 = 4,50 - 0,89 \sigma^+ [35].$$

Таблица 8. Прочности NH-связей ароматических аминов и их константы скорости взаимодействия с пероксильными радикалами [1, 15]

Ароматический амин	D_{NH} , кДж/моль	Заместитель R в радикале ROO·	k_1 , л/моль·с (60 °С)	$\lg A_1$, л/моль·с	E_1 , кДж/моль
C ₆ H ₅ NHCH	369,4	C ₆ H ₅ CHCH ₂ ~	$4,0 \cdot 10^3$	7,23	23,01
(C ₆ H ₅) ₂ NH	364,4	То же	$2,0 \cdot 10^3$	7,23	18,57
α -NH ₂ C ₁₀ H ₇	–	C ₆ H ₅ CHCH ₃	$1,3 \cdot 10^4$	7,23	19,79
α -C ₆ H ₅ NH C ₁₀ H ₇	357,3	C ₆ H ₅ CHCH ₂ ~	$1,4 \cdot 10^5$	7,23	13,30
β -C ₆ H ₅ NH C ₁₀ H ₇	366,3	То же	$1,4 \cdot 10^5$	7,23	13,30
β -C ₆ H ₅ NH C ₁₀ H ₇	368,3	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂	$6,8 \cdot 10^4$	7,03	13,07
C ₆ H ₅ NH C ₆ H ₄ NH C ₆ H ₅	338,5	То же	$4,4 \cdot 10^5$	7,53	12,01
C ₆ H ₅ NH C ₆ H ₄ NH (CH ₃) ₂ HC	–	”	$1,4 \cdot 10^6$	7,62	11,59

В общем случае, чем слабее NH-связь в молекуле ароматического амина, тем быстрее он реагирует с пероксильным радикалом (табл. 8). Однако подчеркнем, что высокая реакционная способность InH с пероксильными радикалами обусловлена не только сравнительно низкими прочностями их NH-связей. Это наглядно показывает сравнительный анализ констант скорости двух реакций: $(ROO \cdot + >NH)$ и $(ROO \cdot + RH)$ [15]. Например, для изопропилбензола [2] и C₆H₅NHC₆H₄NHC₆H₅ (табл. 8) прочности окисления CH- и NH-связей близки, тогда как энергии активации и константы скорости этих реакций сильно различаются: для изопропилбензола $E_{(ROO \cdot + RH)} = 41,8$ кДж/моль и $k_{(ROO \cdot + RH)} = 0,81$ л/(моль·с) (60 °С) [2], а для C₆H₅NHC₆H₄NHC₆H₅ $E_7 = 12,0$ кДж/моль и $k_1 = 4,4 \cdot 10^5$ л/(моль·с) (табл. 8). Объяснение столь большой разницы в реакционной способности NH-связей ароматических аминов и CH-связей углеводородов по отношению к пероксильным радикалам дают два ниже рассмотренных взаимодополняющих подхода [2].

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



Такая биполярная структура энергетически более выгодна, чем слабополярное переходное состояние реакции $[R \cdots H \cdots OOR]^\ddagger$, вследствие взаимодействия двух отрицательных диполей In^δ и ROO^δ с положи-

аминов в качестве лигандов для комплексов 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)X и(или) НОО. Среди исследованных нами совместно с С.А. Цыганковым органических соединений такого типа наиболее эффективны в качестве сокомпонентов спирты, аминокислоты и алифатические амины (первичные, вторичные) при концентрации мас. долей 0,5–5,0 %.

Необходимо отметить, что многие органические материалы заведомо содержат в своем компонентном составе молекулы с окси- и аминогруппами. Так, синтетические пластификаторы, а также базовые 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 мощнодиспергирующие 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 монокарбоновых кислот фракции C₅–C₉ в растворах μ_3 -аминокластера кобальта:

$\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5\text{-}p)(\text{CO})_9$
(мас. долей 0,5 %), а также в растворах известного органического ингибитора окисления – ионола (2,6-дигрет-бутил-4-метилфенола) (мас. долей 0,5 %) в зависимости от концентрации непроэтерифицированных спиртовых групп в пентаэритрите (α):

α , %	1,5	4,0	8,2	15,6
$\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5\text{-}p)(\text{CO})_9$	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

$$\tau_{\text{Co}_3(\mu_3\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5\text{-}p)(\text{CO})_9} / \tau_{\text{ионол}} = 28,8.$$

С увеличением α ингибирующая эффективность кластера кобальта возрастает, а 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 С-центрированными радикалами. Проблема ее эффективного использования состоит в том, что обычно концентрации С-центрированных радикалов в окисляющихся органических соединениях низкие, поскольку стационарные концентрации носителей цепей окисления $[\text{ROO}'] \gg [\text{R}']$ [1, 2]. Однако в определенных условиях, таких, как окисление твердых карбоцепных полимеров (концентрации радикалов ROO' и R' здесь соизмеримы [1, 2]), низкая концентрация окислителя – O_2 , обратимость реакции: $\text{R} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{ROO}'$ (чему способствует высокая температура > 150 °С [1]), наличие сильного сопряжения в радикале R' , обнаруженная реакция *кросс-*диспропорционирования 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, а также материалов на их основе.

1. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.
2. Denisov E.T., Azatyan V.V., *Inhibition of Chain Reactions*, London, Foundation for International Scientific and Educational Cooperation, Gordon and Breach Publ. Company Science Publishers, 2000.
3. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др., *Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы*, Киев, Наук. думка, 2002.
4. Денисов Е.Т., *Успехи химии*, 1973, **42** (3), 361–373.
5. Федорова В.В., Харитонов В.В., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1973, (11), 23–28.
6. Денисов Е.Т., Харитонов В.В., *Там же*, 1963, (12), 2222–2226.
7. Денисов Е.Т., Щередин В.П., *Там же*, 1964, (4), 919–922.
8. Денисов Е.Т., Мишкевич 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, (11), 2818–2821.
10. Ковтун Г.А., Александров А.Л., *Там же*, 1973, (10), 2208–2214.
11. Ковтун Г.А., Александров А.Л., *Там же*, 1974, (6), 1274–1278.

12. Ковтун Г.А., Александров А.Л., *Там же*, 1977, (1), 38–41.
13. Плисс Е.М., Александров А.Л., Могилевич М.М., *Там же*, 1976, (12), 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), 1536–1539.
17. Варданыч Р.Л., Харитонов В.В., Денисов Е.Т., *Нефтехимия*, 1971, (11), 247–251.
18. Шаля В.В., *Кинетика и катализ*, 1969, 10 (12), 1090–1094.
19. Харитонов В.В., Денисов Е.Т., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1967, (6), 2764–2767.
20. Ковтун Г.А., Лысенко Д.Л., Моисеев И.И., *Там же*, 1982, (1), 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), 1552–1558.
24. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (8), 23–25.
25. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., *Доп. НАН України*, 2002, (2), 148–151.
26. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Цыганков С.А., *Укр. хим. журн.*, 2002, 68 (7/8), 11–14.
27. Ковтун Г.А., Плужников С.А., Цыганков С.А., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (12), 81–83.
28. Цыганков С.А., Ковтун Г.А., Москаленко О.В., *Там же*, 2003 (12), 78–80.
29. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Плотникова Н.И., *Там же*, 2000, (7), 18–20.
30. Ковтун Г.А., *Там же*, 2001, (8), 23–25.
31. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Пилявский В.С., *Композиційні матеріали*, 2001, 23 (2), 75–78.
32. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Цыганков С.А., Пустарнакова Г.Ф., *Катализ и нефтехимия*, 2002, (9-10), 26–29.
33. Ковтун Г.А., Цыганков С.А., Плужников В.А., Пустарнакова Г.Ф., *Укр. хим. журн.*, 2003, 69 (4), 16–21.
34. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Цыганков С.А., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (11), 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., *Хим. физика*, 1983, 2 (3), 408–412.
37. Bennet J.E., Brunton G., Forrester A.R., *J. Chem. Soc. Percin Trans. II*, 1983, (10), 477–480.

Поступила в редакцию 10.11.2003 г.

Каталіз обриву ланцюгів окиснення органічних сполук вільними та координованими ароматичними амінами

Г.О. Ковтун

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

Узагальнено відомі й викладені нові результати дослідження механізмів каталізу обриву ланцюгів окиснення органічних сполук вільними та координованими ароматичними амінами.

The catalysis break of chain of oxidation of organic compounds by free and coordinated aromatic amines

G.A. Kovtun

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

Well-known results about mechanisms of catalysis break of chain of oxidation of organic compounds by free and coordinated aromatic amines have been generalized, the new ones have been stated.