

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.654.1+541.64

СИНТЕЗ И АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
N-(2'-ФЕНИЛЭТИЛ)НАФТИЛАМИНОВА. Ц. МАЛХАСЯН, Ж. Л. ДЖАНДЖУЛЯН, Р. А. ПЕТРОСЯН,
К. А. ОРДУХАНИЯН и Э. И. БАГДАСАРЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 18 X 1978

Изучено катализируемое натрием алкилирование 1- и 2-нафтиламинов стиролом. Показано, что применение апротонных диполярных растворителей—гексаметилфосфортриамид и диметилсульфоксида, увеличивает выходы продуктов алкилирования.

Методом ИК спектроскопии исследованы свето- и термостабилизирующие свойства синтезированных продуктов при старении полихлоропрена.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 4.

Недавно на примере анилина, *o*- и *p*-толуидинов было показано, что применение апротонных диполярных растворителей в катализируемом натрием алкилировании ароматических первичных аминов стиролом позволяет резко увеличить выходы продуктов реакции [1]. Осуществление указанной реакции с 1- и 2-нафтиламинами привело бы к синтезу N-(2'-фенилэтил)-1-нафтиламина (I) и N-(2'-фенилэтил)-2-нафтиламина (II), которые по аналогии с изомерными N-фенилнафтиламинами могли обладать антиокислительными свойствами. При этом выяснение природы стабилизирующего действия N-(2'-фенилэтил)нафтиламинов должно проводиться при необходимом учете особенностей их молекулярных структур, которые в зависимости от условий могут способствовать резкому ускорению (или торможению) химических превращений полимеров.

Результаты и их обсуждение

Как видно из данных табл. 1, алкилирование 2-нафтиламина стиролом при 85° не происходит, а при 120° выход II составляет лишь 7%. Интересно отметить, что в отличие от данных [1] в этом случае ДМСО оказывает большее влияние на реакцию, чем ГМФТА. Аналогичная картина наблюдается также при алкилировании 1-нафтиламина.

Для экспериментальной оценки стабилизирующей активности синтезированных добавок использовали величину периода индукции (τ)—

время, за которое оптическая плотность карбонильных групп достигает значения 0,1 (вдвое больше относительной ошибки эксперимента).

Таблица 1
Катализируемое натрием алкилирование 1- и 2-нафтиламинов эквивалентным количеством стирола (продолжительность взаимодействия 5 час.)

Амин	Растворитель	Температура реакции, °С	Выход продукта алкилирования, %
2-Нафтиламин	—	85	—
	—	120	7
	ГМТА	85	36
	ГМФТА	120	52
1-Нафтиламин	ДМСО	85	50
	ГМФТА	85	46
	ДМСО	85	55

На рис. 1 представлены кинетические кривые роста карбонильных групп в структуре облученного полихлоропрена (ПХП) в присутствии добавок I и II. Для сравнения там же приводятся результаты испытания светостойкости ПХП без стабилизатора (кр. 1) и содержащего 2 вес. % аминного антиоксиданта неозона Д (кр. 4). Последний относится к числу окрашивающих стабилизаторов и применяется для практической стабилизации хлоропреновых каучуков. Из хода кинетических кривых следует, что при равных концентрациях (2 вес.%) и идентичных условиях внешнего воздействия величина индукционного периода окисления для добавок синтезированных продуктов увеличивается при переходе от I к II и составляет 40 и 50 мин., соответственно.

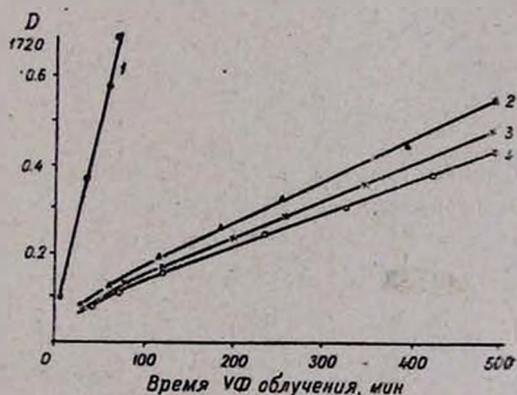
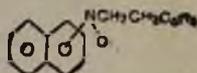


Рис. 1. Кинетика роста карбонильных (1720 см^{-1}) групп при УФ облучении ПХП без стабилизатора (1) и содержащего 2% I (2), II (3), неозона Д (4).

Термостабилизирующие свойства I и II при воздействии на ПХП высокой температуры (100°) изменяются аналогично светостабилизирующим (рис. 2). Полученные результаты свидетельствуют о том, что,

как и в случае УФ облучения, по своему защитному действию наиболее близок к неозону Д II. При этом наклон кинетических кривых на рис. 1 и 2 показывает, что окислительные превращения полимера после завершения периода индукции значительно заторможены по сравнению с неингибированным старением полимера, при котором процесс деструкции носит преимущественно автокаталитический характер (кр. 1 и 2). По-видимому, ингибированные при помощи I и II процессы старения после окончания периода индукции протекают при активном участии продуктов непосредственного превращения самих стабилизирующих добавок. Таковыми, в частности, могут по аналогии с большинством амин-

ных антиоксидантов [2] являться радикалы типа



способные замедлять деструкцию полимера.

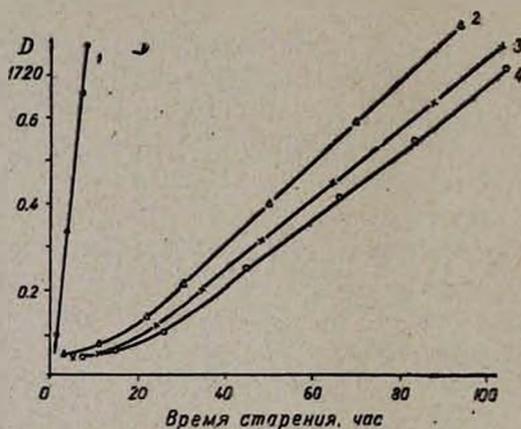


Рис. 2. Кинетика роста карбонильных (1720 см^{-1}) групп при термостарении (при 100°) ПХП без стабилизатора (1) и содержащего 2% I (2), II (3), неозона Д (4).

Обычно для сравнительной характеристики антиокислительной активности различных стабилизаторов, взятых в определенной концентрации, весьма удобным параметром является так называемый «коэффициент стабилизации» ($K_{\text{ст}}$) [3], определяемый по формуле

$$K_{\text{ст}} = \frac{\Delta\tau}{C},$$

где $\Delta\tau$ —приращение величины периода индукции (в час.) по сравнению с неингибированным процессом, C —концентрация введенной добавки (в вес. %).

Значения $K_{\text{ст}}$ для исследованных стабилизаторов представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что как при УФ облучении, так и при термостарении стабилизация ПХП добавкой II сопровождается ростом коэффициента стабилизации. При этом каучук обладает стабильностью, близкой к ПХП, стабилизированному неозоном Д.

Таблица 2

Стабилизатор	Коэффициент стабилизации	
	УФ облучение	термостарение при 100°
2% I	0,31	9
2% II	0,39	11
2% неозона Д	0,46	12

Интересно было также выяснить влияние I и II на комплекс физико-механических показателей резиновых смесей, изготовленных на основе каучуков, стабилизированных указанными соединениями. В табл. 3, в частности, приводятся результаты подобных исследований при термостарении (100°) резиновых смесей, где одновременно сведены аналогичные показатели для вулканизатов, содержащих в качестве стабилизатора неозон Д и не содержащего стабилизатора.

Таблица 3

Данные физико-механических показателей резиновых смесей до и после старения

Исследуемый образец	Физ.-мех. показатели				Скорчинг по Муни при 120°, ед	Старение при 100°			
	время вулканиз., при 143°, мин	разрывная прочность, кгс/см ²	относит. улл., %	остаточн. улл., %		Физ.-мех. показатели			
						время старения, сутки	разрывная прочность, кгс/см ²	относит. улл., %	остаточн. улл., %
ПХП без стабилиз.	20	270	870	12	42	1	292	822	8
	30	247	870	12		2	255	763	8
	45	250	850	12		4	183	728	8
ПХП + 2% неозона Д	20	270	1000	12	40	1	290	840	8
	30	272	920	12		2	320	820	8
	45	290	910	12		4	200	750	8
ПХП + 2% I	20	263	830	12	38	1	240	840	8
	30	250	845	12		2	200	780	8
	45	260	830	12		4	155	650	8
ПХП + 2% II	20	270	860	12	39	1	280	850	8
	30	250	855	12		2	235	820	8
	45	230	830	12		4	175	720	8

Таким образом, проведенные исследования показали, что по своим свето- и термостабилизирующим свойствам, а также физико-механическим характеристикам наиболее близок к неозону Д N-(2'-фенилэтил)-

2-нафтиламин (II), успешно применяемый для стабилизации хлоропреновых каучуков.

Экспериментальная часть

Смесь 0,1 моля нафтиламина, 0,1 моля стирола, 0,1 г натрия, 0,1 г ингибитора полимеризации—неозона Д, в 10 мл растворителя перемешивали 5 час. при 85—120° (табл. 1). Перегонкой в вакууме выделены продукты реакции.

I, т. кип. 189—190°/1 мм, т. пл. 65—66°, найдено %: С 87,09, Н 6,72, N 5,91; C₁₈H₁₇N, вычислено %: С 87,45, Н 6,88, N 5,67. ИК спектр: ν_{NH} 3350, δ_{NH} 1580. ПМР спектр: мультиплеты с центром при 2,2 м. д. (СН₂) и 7,4 м. д. (ароматич. протоны).

II, т. кип. 202—204°/1 мм, вязкая жидкость, найдено %: С 87,91, Н 6,82, N 5,83; C₁₈H₁₇N, вычислено %: С 87,45, Н 6,88, N 5,67. ИК спектр: ν_{NH} 3355, δ_{NH} 1580. ПМР спектр: мультиплеты с центром 2,1 м. д. (СН₂) и 7,2 м. д. (ароматич. протоны).

Индивидуальность I и II доказана при помощи ГЖХ на приборе ЛХМ-8МД, неподвижная фаза—апиезон L 10% на хромсорбе W, газ-носитель—гелий, скорость—60 мл/мин, размеры стальных колонок—2000×3 мм, температура—280°.

Для исследования антиокислительных свойств I и II использован ПХП, синтезированный эмульсионной полимеризацией хлоропрена в атмосфере воздуха при 40° и выделенный при глубине конверсии 98%. Добавки I и II в количестве 2 вес. % вводили в 3% раствор ПХП в четыреххлористом углероде непосредственно перед изготовлением полимерных пленок ($d=25$ мк) на ртутной поверхности [4, 5]. УФ облучение закристаллизованных пленок проводили в специальной установке полным светом ртутно-кварцевой лампы ПРК (мощность излучения 1,3 Вт/см²), а термостарение—в термошкафу при 100° ($\pm 2^\circ$) в среде воздуха.

Структурные превращения полимера, связанные с окислением, регистрировались на инфракрасном двухлучевом спектрофотометре «Nulger H-800» с призмой из NaCl в области 3500—700 см⁻¹. Процессы старения наблюдали по возникновению и последующему росту карбонильных (при 1720 см⁻¹) и карбоксильных (при 1780 см⁻¹) полос поглощений. Поведение карбоксильных полос идентично карбонильным, поэтому мы не останавливаемся на их рассмотрении.

Резиновые смеси в рецепте стандартного состава для нанрита II изготавливали на лабораторных вальцах по 15 мин. режиму. Антиокислительные действия добавок (2,0 вес. %) в резиновых смесях оценивали по сопротивлению вулканизатов тепловому старению.

**N-(2'-Ֆենիլէթիլ)նաֆթիլամիններու սինթեզը եւ
ԱՆՏՈՔՍՒԴԻԻՉ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, Ժ. Լ. ՋԱՆՋՈՒԼՅԱՆ, Ռ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ,
Կ. Ա. ՕՐԴՈՒԿԻԱՆՅԱՆ և Է. Ի. ԲԱԳԴԱՍՏԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է նատրիումով կատալիզվող նաֆտիլամինների ալկիլումը ստիրոլով: Ցույց է տրվել, որ ապրոտոնային դիպոլյար լուծիչների կիրառումը (հեքսամեթիլֆոսֆորտրիամիդ և դիմեթիլսուլֆօքսիդ) մեծացնում է ալկիլման արգասիքների ելքը: Ի՛նչ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով ուսումնասիրվել են պոլիքլորոպրենի ծերացման պրոցեսում սինթեզված արգասիքների լուսա- և ջերմակայունացնող հատկությունները:

**SYNTHESIS AND ANTIOXIDATIVE PROPERTIES OF
N-(2'-PHENYLETHYL)NAPHTHYLAMINES**

A. Ts. MALKHASSIAN, Zh. L. JANJULIAN, R. A. PETROSSIAN,
K. A. ORDUKHANIAN and E. I. BAGHDASSARIAN

The sodium-catalyzed alkylation of 1 and 2-naphthylamines with styrene has been studied. The use of aprotic dipolar solvents (hexamethylphosphorotriamide and dimethyl sulphoxide) has been shown to increase the yields of the alkylation products.

Light and thermal stabilizing properties of the obtained products in the aging of polychloroprene have been studied by IR spectroscopy.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 31, 870 (1978).
2. Сб. «Старение и стабилизация полимеров», под ред. М. Б. Неймана, Изд. «Наука», М., 1964, стр. 104.
3. И. Фойгт, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 83.
4. Р. А. Петросян, К. А. Ордуханян, В. Х. Кадырова, Н. А. Мукменева, Р. В. Багдасарян, П. А. Кирпичников, ЖПХ, 27, 389 (1974).
5. Р. А. Петросян, Р. В. Багдасарян, К. А. Ордуханян, Арм. хим. ж., 27, 389 (1974).