

УДК 547.442.3+547.665.

## 2-АРИЛИНДАНДИОНЫ-1,3 — НОВЫЙ КЛАСС РАДИКАЛЬНОАКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*В. В. Моисеев и И. Т. Полуэктов*

2-Арилиндандионы-1,3, являющиеся представителями циклических β-дикетонов, активно участвуют в радикальных реакциях: энергично реагируют со стабильными радикалами, ингибируют автоокисление углеводов и полимеров, ускоряют радикальную полимеризацию, выступают в качестве эффективных передатчиков цепи при полимеризации, окисляются кислородом и органическими окислителями. В ряде радикальных реакций 2-арилиндандионы-1,3 ведут себя подобно фенолам и по реакционной способности превосходят последние.

Библиография — 141 наименование.

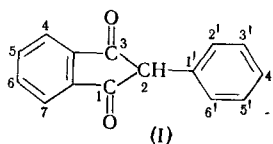
### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	471
II. Окисление 2-арилиндандионов-1,3 кислородом	472
III. Действие неорганических окислителей	475
IV. Взаимодействие 2-арилиндандионов-1,3 с хинонами	477
V. Взаимодействие со стабильными радикалами	478
VI. 2-Арилиндандионы-1,3 как ингибиторы окисления в жидкой фазе	481
VII. 2-Арилиндандионы-1,3 как стабилизаторы полимеров	484
VIII. Влияние 2-арилиндандионов-1,3 на радикальную полимеризацию	486

### I. ВВЕДЕНИЕ

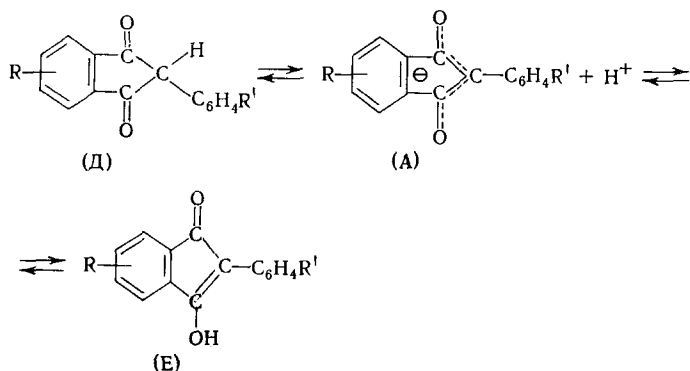
Фенолы, амины, меркаптаны, содержащие сульфиды, фосфорсоединения — основные классы органических соединений, активно влияющих на радикальные реакции. Они широко используются в качестве ингибиторов автоокисления органических соединений в жидкой фазе, стабилизаторов полимеров, регуляторов полимеризации, ингибиторов радикальной полимеризации<sup>1-6</sup>.

За последние годы внимание исследователей привлекает новый класс радикальноактивных соединений — 2-арилиндандионы-1,3. Наиболее известным представителем этого типа соединений является 2-фенилиндандион-1,3 (ФН, I):



Синтез его впервые осуществил Натансон в 1893 г.<sup>7</sup> За прошедшее время в этой области проведены большие работы по получению замещенных ФН. Синтез 2-арилиндандионов-1,3 достаточно прост и может быть осуществлен несколькими методами<sup>8-15</sup>. Все известные 2-арилинданди-

оны-1,3 — кристаллические соединения, некоторые из них окрашены<sup>16</sup>. 2-Арилиндандионы-1,3 могут существовать в трех формах<sup>17</sup>: дикетоформе (Д), в виде аниона (А) и енола (Е):



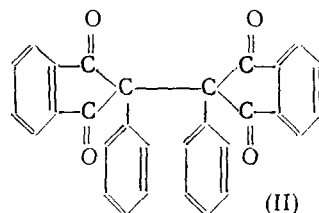
Между этими формами устанавливается равновесие в зависимости от характера заместителей, pH раствора, среды, что делает 2-арилиндандионы-1,3 исключительно благодатными объектами исследования со многих точек зрения. Работы по синтезу замещенных индандиона-1,3 стимулировались ввиду их практического применения в качестве антикоагулянтов крови. 2-Фенилиндандион-1,3 под названием «фенилин» прочно вошел в лечебную практику<sup>10</sup>.

Несмотря на то, что первые радикальные реакции наблюдал еще Натансон, при изучении окисления 2-фенилиндандиона-1,3 окислами азота и другими окислителями, исследования этих реакций в приложении к 2-арилиндандионам-1,3 только начались. Вопрос о необходимости изучения поведения 2-арилиндандионов-1,3 в радикальных реакциях поставлен<sup>18</sup> как составная часть проблемы взаимосвязи строения, реакционной способности в гомолитических реакциях и физиологической активности в ряду производных индандиона-1,3. Хотя последних двух зависимостей установить не удалось<sup>19,20</sup>, рассмотрение радикальных реакций 2-арилиндандионов-1,3 представило самостоятельный практический и теоретический интерес. Первое систематическое исследование в этом направлении проведено в работе<sup>21</sup>. В результате этой и последующих работ, а также исследованиями других авторов показано, что 2-арилиндандионы-1,3 являются радикальноактивными соединениями с широким спектром действия. Они активно реагируют со стабильными радикалами, являются ингибиторами окисления соединений в жидкой фазе, стабилизаторами полимеров. Своеобразно влияют на радикальную полимеризацию, выступая в качестве ускорителей и регуляторов. В ряде случаев по реакционной способности 2-арилиндандионы-1,3 превосходят эффективность известных соединений других классов.

## II. ОКИСЛЕНИЕ 2-АРИЛИНДАНДИОНОВ-1,3 КИСЛОРОДОМ

2-Арилиндандионы-1,3 окисляются кислородом достаточно легко. При длительном кипячении<sup>22</sup> спиртового раствора 5-метил-2-фенилиндандиона-1,3 на воздухе происходит димеризация. В растворе бикарбоната натрия 2-фенилиндандион-1,3 превращается в димер — 1,2-дифенил-1,2-дифталоилэтан (II) — через шесть недель, спиртовый раствор

дикетона обесцвечивается через три недели <sup>23</sup>:



Метанольные растворы 2-ариллиндандионов-1,3 более устойчивы, чем водные <sup>24</sup>. Наименее устойчива в ряду этих соединений натриевая соль 2-фенилиндандион-1,3-сульфо-4-кислоты (III). За 1 час водный раствор этого дикетона с концентрацией  $10^{-4}$  моль/л при pH 4,3 разлагается на 50%, при концентрации  $10^{-3}$  моль/л — на 30%, а при концентрации  $10^{-2}$  моль/л — на 5%. Скорость окисления соединения (III) зависит от pH раствора. Соединение наиболее устойчиво при pH 0. При изменении концентрации водородных ионов в любую сторону, скорость окисления возрастает. В сильно щелочных средах, где ионов водорода мало,  $10^{-3}$  моль/л раствор соединения (III) за 1 час практически не изменяется. Об участии ионов водорода в процессе превращения натриевой соли 2-фенилиндандион-1,3-сульфо-4-кислоты свидетельствует и значительное повышение pH, наблюдаемое в ходе окисления. Предложена схема окисления 2-фенилиндандиона-1,3 в димер через сопряженный анион:

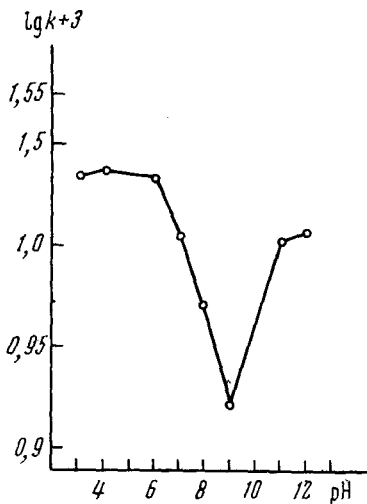
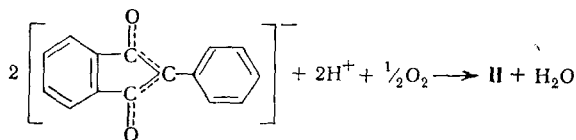


Рис. 1. Зависимость скорости окисления 2-фенилиндандиона-1,3 от pH раствора

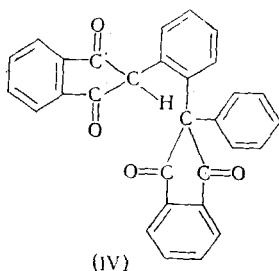


Кинетику окисления 2-фенилиндандиона-1,3 в водных растворах изучила Штарк <sup>25</sup>; в ее работе показано, что окисление протекает по реакции первого порядка со скоростью  $2,45 \cdot 10^{-4}$  час.<sup>-1</sup> при 20° и pH равным 12. Энергия активации составляет  $6,164 \cdot 10^{-4}$  дж/моль·град. Средний температурный коэффициент реакции равен 1,7. Экстраполированное время полураспада при 20° составляет 164 дня.

На рис. 1 показана зависимость скорости окисления 2-фенилиндандиона-1,3 от pH раствора. Как видно из рис. 1, дикетон наиболее устойчив при pH 9.

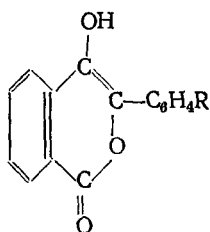
Окисление 2-ариллиндандионов-1,3 кислородом может протекать в двух направлениях — с образованием димеров, как указывалось выше, и 4-оксиизокумаринов <sup>26, 27</sup>, которые далее превращаются в кислоты и производные бензоилфталида. Димер (II) всегда образуется при окислении ФН в спирте, эфире, а также в пиридине в присутствии полубромистой меди <sup>28, 29</sup>. Окисление в этом случае протекает с большей скоростью, и наряду с димером (II) выделен в небольшом количестве изо-

мерный димер — 2-фенил-2-[орто(индан-1,3-дион-2-ил)фенил] индан-дион-1,3 (IV):

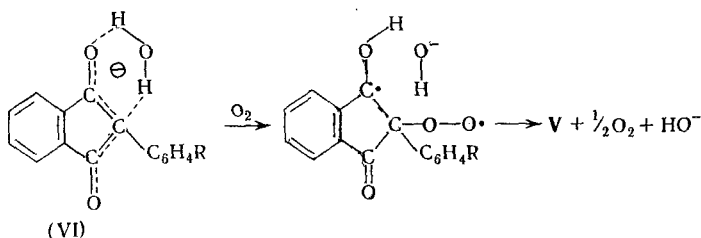


Структура и превращения димера (II) изучены достаточно полно<sup>30-33</sup>. Легко димеризуется под действием кислорода при комнатной температуре в толуоле<sup>34</sup> 2-(4'-метоксифенил)индандион-1,3; наблюдалось окисление<sup>35</sup> 2-(4'-диметиламинофенил)индандиона-1,3 в процессе синтеза.

В щелочной среде при 60—80° 2-арилиндандионы-1,3<sup>27, 36-39</sup> превращаются в замещенные изокумарины (V):



Высказано предположение<sup>38</sup>, что превращение 2-арилиндандионов-1,3 в водно-щелочном растворе протекает в результате окисления гидрата аниона дикетона (VI):



Добавление солей меди в щелочной раствор 2-фенилиндандиона-1,3 не только ускоряет процесс окисления, но изменяет состав продуктов<sup>27</sup>: образуются как 3-фенил-4-оксиизокумарин, так и димер (II). С увеличением концентрации ионов меди количество димера возрастает. Образование различных кислот при окислении 2-фенилиндандиона-1,3, по-видимому, связано с дальнейшим окислением и превращениями в щелочной среде 3-фенил-4-оксиизокумарина (V), хотя этот вопрос дискутируется<sup>40</sup>. Замещенные 3-фенил-4-оксиизокумарины образуются также при окислении 2-арилиндандионов-1,3 в присутствии аминов<sup>34, 41</sup>. Амины

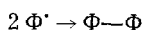
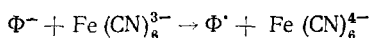
ускоряют окисление diketонов. Ванаг и Пилегис<sup>42</sup> отмечали образование комплексов ФН с аминами.

Озолия и Нейланд<sup>43-46</sup> наблюдали окисление кислородом воздуха аналогов 2-арилиндандионов-1,3 в ряду дифенила и дифенилоксида.

### III. ДЕЙСТВИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

В 1893 г. Натансон<sup>7</sup> при пропускании окислов азота в спиртовый раствор 2-фенилиндандиона-1,3 впервые получил 1,2-дифенил-1,2-дифталоилэтан (II). К аналогичному результату привело действие амилнитрита. Кипячение спиртового раствора 2-фенилиндандиона-1,3 с нитритом натрия стало простым и удобным методом<sup>7, 21, 23</sup> получения димера (II), а также димеров<sup>22</sup> из замещенных ФН.

Образование димеров наблюдается также при обработке замещенных индандиона-1,3 другими окислителями. Азотная кислота<sup>47</sup> окисляет 2-(3'-метилфенил)индандион-1,3, разбавленная кислота вызывает<sup>48, 49</sup> димеризацию 2-(4'-нитрофенил)индандиона-1,3 и 2-(4'-метоксифенил)индандиона-1,3. При нитровании 4,5-диметоксииндандиона-1,3 в качестве побочного продукта образуется<sup>50</sup> димер 2-нитро-4,5-диметоксииндандиона-1,3. 2-Арилиндандионы-1,3 легко окисляются иодом<sup>33, 51, 52</sup> и красной кровяной солью<sup>22, 51</sup> в щелочной среде:



где  $\Phi^-$  — анион 2-фенилиндандиона-1,3.

2-Метилиндандион-1,3 окисляется до димера персульфатом калия<sup>53, 54</sup>. Замещенные 2-фенилиндандионы-1,3 окислялись в соответствующие димеры красной кровяной солью, персульфатом аммония и хлорным железом<sup>55, 56</sup>. Этиловый эфир индандион-1,3-карбоновой кислоты димеризуется при действии двуокиси свинца<sup>57</sup>. Образование димеров из 2-арилиндандионов-1,3 происходит и при других реакциях: при роданировании<sup>58</sup> 2-галоидзамещенных, при взаимодействии<sup>59, 60</sup> 2-бром-2-(4'-нитрофенил)индандиона-1,3 с различными аминами; при обработке<sup>61</sup> 2-бром-2-фенилиндандиона-1,3 спиртовым раствором аммиака, порошком меди, а также при взаимодействии с натриевой солью 2-фенилиндандиона-1,3. Димеры образуются также<sup>62, 63</sup> при нагревании 2-иод-2-арилиндандионов-1,3 и при кипячении 2-нитро-2-(4'-нитрофенил)индандиона-1,3 в безводном четыреххлористом углеороде или уксусной кислоте<sup>27</sup>. К аналогичному результату приводит нагревание 2-бром-5-метил-2-фенилиндандиона-1,3 в спирте<sup>22</sup>. Димеры образуются как побочные продукты при алкилировании 2-арилиндандионов-1,3 галоидными алкилами<sup>52</sup> и при действии<sup>52, 64, 65</sup> солей дифенилиодония. Во всех перечисленных выше реакциях димеры образуются, по-видимому, из 2-арилиндандион-1,3-ильных радикалов. Возможность существования последних четко доказывается тем, что димер (II) при кипячении в углеводородах<sup>33</sup> дает исходный 2-фенилиндандион-1,3. Методом ЭПР показана<sup>66</sup> способность диссоциировать на свободные радикалы 1,2-бис-(4'-диметиламинофенил)-1,2-дифталоилэтана в диметилформамиде (ДМФ) при температуре выше 60°.

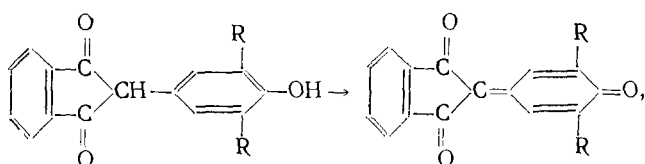
Нейланд и Романовский<sup>67</sup> при окислении 2-(4'-оксифенил) индандиона-1,3, а также орто- и мета-оксизомеров хлорным железом выделили продукты, являющиеся, по их мнению, димерами. Позднее, однако, показано<sup>68</sup>, что при окислении 4'-оксизамещенных 2-арилиндандионов-

ТАБЛИЦА 1

Окислительные потенциалы 2-арилиндандионов-1,3

Измеряемая величина, $\text{Me}$	Заместитель в фенильном кольце									
	$4'-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$4'-\text{NH}_2$	$4'-\text{OCH}_3$	$4'-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	$4'-\text{H}$	$4'-\text{Cl}$	$4'-\text{I}$	$4'-\text{SO}_3\text{Na}$	$4'-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$4'-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Cl}^-$
$E_{1/2}^A$	14,0	80,0	238,0	287,6	392,0	442,0	448,0	490,0	575,0	615,0
$E_{1/2}^E$	—	—	386	—	530	540	520	—	—	—
									650,0	675,0
									628	746

1,3 (VII) окисью серебра образуются метиленхиноны (VIII):

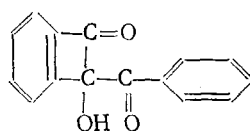


(VII)

(VIII)

( $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, i\text{-C}_3\text{H}_7, \text{трет.-C}_4\text{H}_9, \text{Br}, \text{OCH}_3$ )

Окисление 2-арилиндандионов-1,3 перекисью водорода проходит совсем в другом направлении<sup>69-71</sup>, хотя в случае 5-метил-2-фенилиндандиона-1,3 отмечалось образование<sup>22</sup> небольшого количества димера. 2-Фенилиндандион-1,3 под действием перекиси водорода в щелочной среде переходит в 1-окси-1-бензоил-(1,2-бензо)-циклобутанон-2 (IX):



(IX)

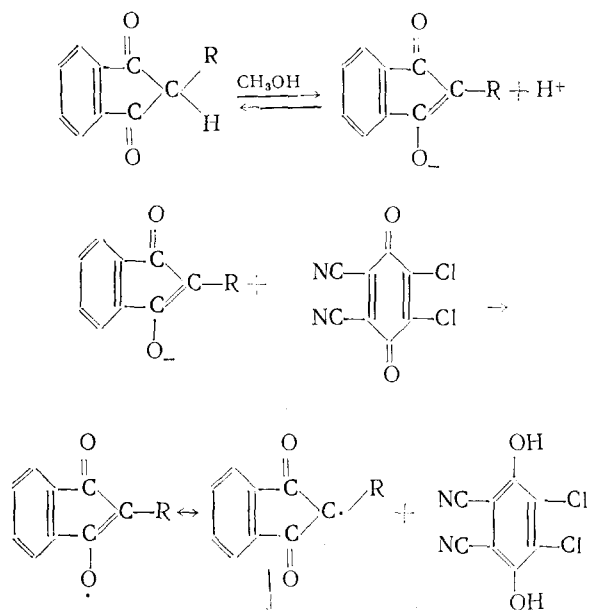
Аналогичное соединение<sup>71</sup> получается при окислении 2-фенилнафтиндандиона-1,3. Конечным продуктом окисления 2-фенилиндандиона-1,3 перекисью водорода является фталевая кислота<sup>72</sup>.

Помимо действия кислорода или других неорганических окислителей 2-арилиндандионы-1,3 способны окисляться на платиновом аноде как в щелочной<sup>73-77</sup>, так и в кислой среде<sup>77-82</sup>. Для характеристики анодного окисления  $\beta$ -дикетон-ов успешно применяли вольтамперометрию с контролируемой силой тока. В щелочной среде окислению подвергается анион 2-арилиндандиона-1,3, а в кислой среде анодный ток обеспечивается окислением енольной формы<sup>82</sup>. В обоих случаях считается, что продуктами окисления являются соответствующие димеры. В табл. 1 приведены значения окислительных потенциалов анионов<sup>74</sup>  $E_{1/2}^A$  и недиссоциированных<sup>80</sup> енольных форм  $E_{1/2}^E$  замещенных 2-фенилиндандиона-1,3 по отношению НКЭ. Из приведенных данных четко видно влияние заместителей на легкость электрохимического окисления 2-арилиндандионов-1,3. Электронодонорные заместители значительно облегчают окисление; влияние заместителей во фтал-ильном фрагменте<sup>77</sup> значительно сложнее.

## IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-АРИЛИНДАНДИОНОВ-1,3 С ХИНОНАМИ

Впервые реакция 2-арилиндандионов-1,3 с хиноном описана в работе<sup>83</sup>. 2-Фенилиндандион-1,3 при комнатной температуре реагирует с 1,4-бензохиноном: через несколько часов после сливания растворов в хлороформе или бензоле наблюдается выпадение зеленых нгл хингидрона, а из раствора можно выделить димер (II). Аналогично ведет себя 2-(4'-метоксифенил)индандион-1,3; 2-(4'-нитрофенил)индандион-1,3 в этих условиях с хиноном не реагирует. Это, возможно, связано с тем, что нитропроизводное diketона находится<sup>84, 85</sup> в особом ионизированном состоянии, обладающем пониженной реакционной способностью.

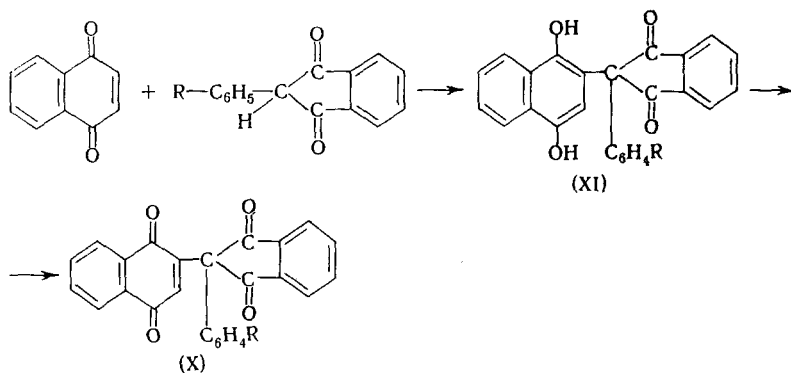
Беккер<sup>86</sup> исследовал реакцию 2-арилиндандионов-1,3 в метаноле с 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохиноном (ДДХ). Последний имеет высокий окислительно-восстановительный потенциал<sup>87</sup> и является очень сильным окислителем фенолов<sup>88</sup>. Как и в реакции с бензохиноном, 2-фенилиндандион-1,3, 2-(4'-метоксифенил)индандион-1,3, а также 2-(4'-фенилсульфонилфенил)индандион-1,3 с ДДХ дают димеры с высоким выходом. Циклические β-дикетоны реагируют с ДДХ в форме аниона по механизму одноэлектронного переноса. Реакцию можно представить схемой:



## II

Реакция с замещенными индандиона-1,3 может идти и в другом направлении; так, при взаимодействии 2-метилсульфонилиндандиона-1,3 с ДДХ имеет место перекрестная рекомбинация индандион-1,3-ильного радикала и семихинона из ДДХ и образуется 2-(2',3'-дихлор-5',6'-дициан-4'-оксифеноксид)-2-метилсульфонилиндандион-1,3.

С нафтохиноном-1,4 реакция 2-арилиндандионов-1,3 протекает<sup>89</sup> в водноацетоновом растворе в присутствии ацетатного буфера с образованием 2-(2-арилиндандион-1,3-ил-2)нафтохинона (X), который, по мнению авторов, образуется путем окисления кислородом воздуха промежуточного 2-(2-арилиндандион-1,3-ил-2)нафтогидрохинона (XI):



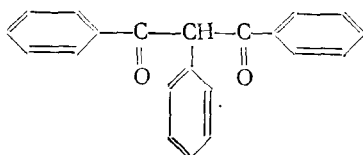
Димеры в этом случае выделены не были. Ход реакции между 2-ариндандионами-1,3 и нафтохиноном-1,4, с нашей точки зрения, можно представить по-другому. Первый стадией является реакция 1,4-присоединения, образовавшийся продукт (XI) окисляется исходным нафтохиноном-1,4, а кислород воздуха окисляет 1,4-нафтогидрохинон, т. е. реакция идет по схеме реакции хинонов с анилином<sup>90</sup>.

Следует отметить, что окислительно-восстановительный потенциал у нафтохинона-1,4 равен 0,484 в, тогда как у бензохинона и ДДХ—0,712 и 1,0 в соответственно.

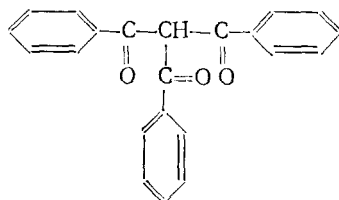
Взаимодействие самого индандиона-1,3 с фенантренхиноном<sup>91</sup> и нитрофенантренхинонами<sup>92, 93</sup> ведет к образованию 9,9-(дииндандион-1,3-ил-2)фенантрона-10 или соответствующего нитропроизводного.

## V. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СО СТАБИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Высокую реакционную способность 2-ариндандионов-1,3 по отношению к стабильным радикалам впервые обнаружили Залукаев и Моисеев<sup>94</sup> в реакции дикетонов с  $\alpha, \alpha$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразилом (ДФПГ),  $\alpha$ -(4-метоксифенил)- $\alpha$ -фенил- $\beta$ -пикрилгидразилом (МДФПГ)<sup>95, 96</sup> и  $\alpha$ -(4-бромфенил)- $\alpha$ -фенил- $\beta$ -пикрилгидразилом<sup>21</sup>. Реакция между ФН и ДФПГ при эквимолекулярном соотношении реагентов и начальной концентрации  $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л в толуоле при 20° протекает за 15—20 сек. Так же быстро реагируют с ДФПГ 3'- и 4'-замещенные ФН. В результате реакции ДФПГ отрывает атом водорода в положении 2 индандионного цикла. Это подтверждается тем, что 2-метил-2-фенилиндандион-1,3, не содержащий водород в цикле, с ДФПГ не реагирует. Прибавление к системе 2-ариндандион-1,3—ДФПГ после окончания реакции двуокиси свинца приводит к регенерации радикала ДФПГ. В указанных выше условиях дибензоилфенилметан (XII) и трибензоилметан (XIII), в отличие от 2-ариндандионов-1,3, с ДФПГ не реагируют:



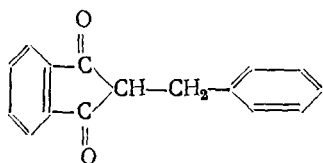
(XII)



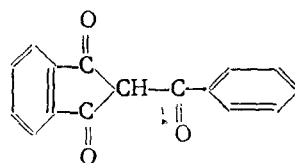
(XIII)



2-Бензилиндандион-1,3 (XIV) и 2-бензоилиндандион-1,3 (XV), в которых индандионильная и фенильная группы разделены мостиком, в аналогичных условиях также не реагируют с ДФПГ. В случае соедине-

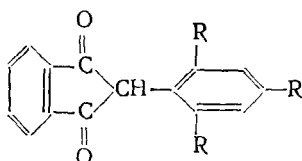


(XIV)



(XV)

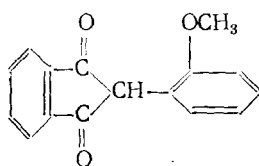
ния (XIV) такая пониженная реакционная способность вполне объяснима, так как метиленовая группа значительно ослабляет<sup>97</sup> сопряжение. Резкое уменьшение реакционной способности имеет место, если в орто-положение фенильного кольца 2-фенилиндандиона-1,3 ввести какой-либо заместитель. Все соединения типа (XVI) не реагируют ни с ДФПГ, ни с МДФПГ в диоксане при 20°:



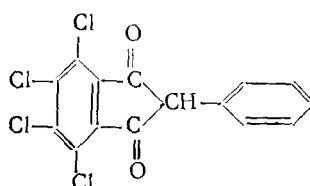
(XVI)

(R = OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, Br)

Даже 2-(2'-метоксифенил)индандион-1,3 (XVII), содержащий один заместитель в орто-положении, не взаимодействует с МДФПГ. В то же время 4,5,6,7-тетрахлор-2-фенилиндандион-1,3 (XVIII), содержащий заместители в ядре индандионильного цикла, обладает высокой реакционной способностью:

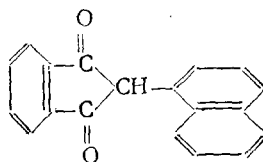


(XVII)

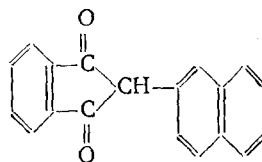


(XVIII)

Для изучения обнаруженного орто-эффекта<sup>98</sup> более подробно исследована реакционная способность различных замещенных индандиона-1,3: 2-фенил- (I), 2-(4'-хлорфенил)-, 2-(4'-бромфенил)-, 2-(1'-нафтил)- (XIX) и 2-(2'-нафтил) (XX):



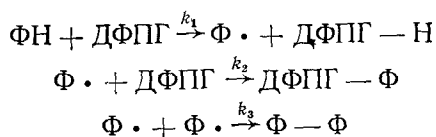
(XIX)



(XX)

Взаимодействие между 2-ариллиндандионами-1,3 и ДФПГ представляет собой последовательно-параллельную реакцию, протекающую по

схеме:



Так как  $k_2$  и  $k_3 \gg k_1$ , то скорость расхода ДФПГ и, следовательно, скорость отрыва атома водорода в дикетонах определяется уравнением:

$$-\frac{d[\text{ДФПГ}]}{dt} = \alpha k_1 [\text{ФН}] [\text{ДФПГ}]$$

где  $\alpha$ -стехиометрический коэффициент — число молекул радикала ДФПГ, реагирующих с одной молекулой 2-арилиндандиона-1,3. Реакция 2-арилиндандионов-1,3 с ДФПГ подчиняется уравнению второго порядка. В табл. 2 приведены значения стехиометрического коэффициента, константы отрыва атома водорода  $k_1$ , энергии активации  $E$ , предэкспоненциального множителя  $k_0$  реакции ДФПГ с вышеуказанными соединениями в диоксане при 20°.

ТАБЛИЦА 2

Константы скорости реакции ДФПГ с 2-арилиндандионами-1,3

Дикетон	$\alpha$	$k_1$ , л/моль. мин	$E$ , ккал/моль	$k_0$ , л/моль. мин
2-Фенилиндандион-1,3	1,9	$7,9 \cdot 10^2$	5,5	$1,0 \cdot 10^7$
2-(4'-Хлорфенил) индандион-1,3	1,7	$16,8 \cdot 10^2$	2,8	$2,0 \cdot 10^6$
2-(4'-Бромфенил) индандион-1,3	1,7	$17,2 \cdot 10^2$	—	—
2-(1'-Нафтил) индандион-1,3	1,6	$0,41 \cdot 10^2$	7,5	$1,6 \cdot 10^7$
2-(2'-Нафтил) индандион-1,3	1,4	$40 \cdot 10^2$	—	—

Для 2-(2'-нафтил) индандиона-1,3 определить значение энергии активации не удалось, так как она, очевидно, очень невелика. Найденные величины констант скорости отрыва атома водорода и энергии активации для 2-арилиндандионов-1,3 близки по значению к величинам для аналогичной реакции ДФПГ с фенолами<sup>99-101</sup>.

Причина резкого понижения реакционной способности 2-(1'-нафтил)-индандиона-1,3 (XIX) та же, что и у орто-замещенных 2-фенилиндандиона-1,3 (XVI и XVII). Из спектров ЯМР следует<sup>65</sup>, что в 2-мезитилиндандионе-1,3 (XVI) плоскость мезитильного кольца перпендикулярна плоскости индандионильного цикла, и вращение мезитильного кольца замедленно. Появление дополнительных электронных эффектов в молекуле 2-арилиндандионов-1,3 при орто-замещении подтверждается УФ-спектрами<sup>102</sup> и изменением кислотности<sup>17</sup>. Таким образом, введение орто-заместителя нарушает конфигурацию молекулы, что ведет к изменению подвижности атома водорода в положении 2-индандионильного цикла.

Разница в свойствах в 1- и 2-замещенных нафталина давно привлекала внимание<sup>103-105</sup> и получила название «краевой» эффект<sup>103</sup>, перивзаимодействие<sup>105</sup>. В области  $\beta$ -дикетонов отмечалось, что иодпроизводные<sup>63</sup> 2-(2'-нафтил) индандиона-1,3 менее термически стабильны, чем аналогичные производные 2-(1'-нафтил) индандиона-1,3. Построенные модели по Стюарту — Бриглебу соединений (I), (XVI), (XVII), (XIX) и (XX) подтверждают, что в случае орто-замещенных, а также соединения (XIX), имеет место нарушение конфигурации молекулы за счет взаимодействия заместителя и карбонильной группы; арильный ради-

кал в этих соединениях не может так свободно вращаться, как в соединениях (I) и (XX).

2-Фенилиндандион-1,3 при нагревании с перекисью бензоила дает димер (II), последний получается также при взаимодействии ФН с перекисными радикалами, образующимися при распаде 2,2-азо-бис-изобутиронитрила (АБН) в присутствии кислорода<sup>21</sup>. Легкость колориметрического определения 2-фенилиндандиона-1,3 в углеводородах<sup>106</sup> позволила испытать ФН в методе ингибиторов. В качестве инициатора был выбран АБН, распад которого хорошо изучен различными методами<sup>107</sup>, в том числе методом ингибиторов<sup>108</sup>. На рис. 2 приведены кинетические кривые расхода 2-фенилиндандиона-1,3 при разной концентрации в при-

сутствии АБН в толуоле при 80° и зависимость  $\lg \frac{\Delta D_{\infty}}{D - D_{\infty}}$  от времени,

где  $D$  — оптическая плотность отбираемой пробы реакционной смеси по ходу реакции. Предварительно было показано, что в хлорбензоле в этих условиях 2-фенилиндандион-1,3 не расходуется по реакции с кислородом. Определенные с помощью 2-фенилиндандиона-1,3 константы распада ( $K$ ) АБН, а также значения эффективности инициатора  $\beta$  в толуоле и хлорбензоле при 80° вполне согласуются со значениями<sup>109</sup>, полученными другими методами. Интересно отметить, что в отличие от известных ингибиторов — фенолов и аминов — стехиометрический коэффициент ингибирования в данном случае для 2-фенилиндандиона-1,3 равен 1. Таким образом, использование 2-арилиндандионов-1,3 в качестве счетчиков радикалов имеет некоторые преимущества по сравнению с такими ингибиторами, как 1-нафтиламин, 1-нафтол из-за простоты количественного контроля и определенности в продуктах превращения ингибитора. 2-Фенилиндандион-1,3 и его аналоги могут быть также количественно определены спектрофотометрически<sup>110–114</sup>, полярографически<sup>115</sup>, броматометрически<sup>116</sup>, методом анодной вольтамперометрии<sup>76</sup>, потенциометрически<sup>117</sup> и другими методами<sup>72</sup>.

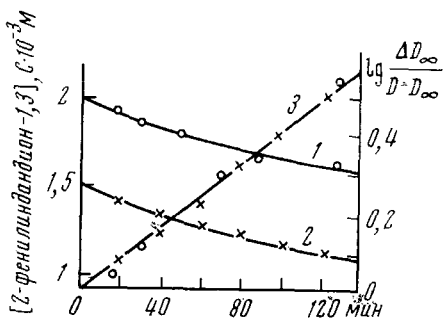


Рис. 2. Кинетические кривые расхода 2-фенилиндандиона-1,3 (1, 2) и зависимость  $\lg \frac{\Delta D_{\infty}}{D - D_{\infty}}$  от времени (3) в опытах по распаду АБН ( $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в толуоле при 80°

## VI. 2-АРИЛИНДАНДИОНЫ-1,3 КАК ИНГИБИТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Реакция с радикалами типа  $\alpha, \alpha$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразила давала основание полагать, что 2-арилиндандионы-1,3 будут замедлять окисление алкилароматических углеводородов кислородом. Ингибирующий эффект показан в работе<sup>118</sup> при окислении 1,4-диизопропилбензола при 100°. В присутствии 0,06 мол. % 2-фенилиндандиона-1,3 окисление затормаживается на 25 часов. Ингибируют окисление этого углеводорода 4'-нитро- и 4'-метокси-производные ФН. Причины антиокислительной способности  $\beta$ -дикетоннов авторы не выяснили. Более подробно этот вопрос исследован в работах<sup>21, 98</sup> при изучении окисления тетралина. Показано, что для проявления ингибирующей активности дикетоннов необходим активный атом водорода в положении 2. Соединения, не содержащие этого атома, например 2-метил-2-фенилиндандион-1,3 и 2-этил-

ТАБЛИЦА 3

## Индукционные периоды окисления тетралина

Название соединения	$\tau$ , мин.	Название соединения	$\tau$ , мин.
2-Фенилиндандион-1,3	100	4,5,6,7-Тетрахлор-2-фенилин- дандион-1,3	300
2-(1'-Нафтил) индандион-1,3	18	2-(2',4',6'-Триметоксифенил) индандион-1,3	0
2-(2'-Нафтил) индандион-1,3	300		

2-фенилиндандион-1,3, димер 2-фенилиндандиона-1,3 (II), на окисление влияния не оказывают. Найдено также, что конец индукционного периода совпадает с моментом, когда 2-фенилиндандион-1,3 практически полностью израсходован. В специальных опытах с чистой гидроперекисью тетралина в хлорбензоле при 100° показано, что 2-фенилиндандион-1,3 в этих условиях не влияет на распад гидроперекиси. Если добавлять 2-фенилиндандион-1,3 в количестве  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л в тетралин до начала окисления, то наблюдается индукционный период в течение 100 мин. Если этот дикетон в таком же количестве вносить по ходу окисления, то индукционного периода не наблюдается и скорость окисления практически не меняется. Таким образом, 2-ариллиндандионы-1,3 ингибируют автоокисление углеводородов за счет реакции активного атома водорода с перекисными радикалами.

Установлена зависимость между реакционной способностью 2-ариллиндандионов-1,3 в реакции с дифенилпикрилгидразильными радикалами и антиокислительной способностью дикетонов. Так 2-(2',4',6'-триметоксифенил)индандион-1,3 (XVI), который не реагирует с радикалами ДФПГ и МДФПГ, не влияет на скорость окисления тетралина, в то время, как активный в реакциях с этими радикалами 4,5,6,7-тетрахлор-2-фенилиндандион-1,3 вызывает значительный индукционный период при окислении тетралина. В табл. 3 приведены величины индукционного периода ( $\tau$ ) при автоокислении тетралина при 100° в присутствии различных 2-ариллиндандионов-1,3 (концентрация  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л). Сравнение

ТАБЛИЦА 4  
Реакционная способность фенолов

Название соединения	K, л/моль · мин	$\tau$ , мин.
Фенол	4,3 (19,6°)	75
1-Нафтол	8000 (15,5°)	2250
2-Нафтол	377 (19,0°)	330

величин индукционных периодов и поведения 2-ариллиндандионов-1,3 в реакции с ДФПГ показывает, что имеет место по крайней мере качественная симбатность между антиокислительной способностью дикетонов и подвижностью водорода во втором положении индандионового цикла по отношению к свободному радикалу ДФПГ. Меньшая реакционная способность 2-(1'-нафтил)индандиона-1,3 (XIX) по сравнению с 2-фенилиндандионом-1,3 и 2-(2'-нафтил)индандионом-1,3 (XX) подтверждается поведением его и при автоокислении углеводородов. Интересно провести аналогию между выше названными соединениями и фенолом и нафтолами. В табл. 4 приведены значения констант скорости реакций этих фенолов с ДФПГ и величины индукционных периодов в их присутствии при окислении газаolina<sup>100</sup>.

Как видно из приведенных данных 1- и 2-нафтолы более реакционноспособны в радикальных реакциях, чем фенол. Казалось бы, аналогичная закономерность должна быть и у обсуждаемых 2-ариллиндандионов-1,3. Нафтильное ядро дает большие возможности для делокализации электрона, и соответствующие 2-ариллиндандион-1,3-ильные радикалы

ТАБЛИЦА 5

## Ингибирование окисления подсолнечного масла при 120°

Антиоксидант	C, моль/л	$\tau$ , мин.	$\varepsilon$	Антиоксидант	C, моль/л	$\tau$ , мин.	$\varepsilon$
Без ингибитора	—	126	—	2,2-(1', 4'-Фенилен)- бис-индандион-1,3	10 <sup>-2</sup>	>600	19,2
Ионол	10 <sup>-2</sup>	152	1		10 <sup>-3</sup>	186	
2-Фенилиндандион-1,3	10 <sup>-2</sup>	212	3,3	2-(4'-Оксифенил)ин- дандион-1,3	10 <sup>-2</sup>	270	5,5

должны быть более стабильными, следовательно, водород у diketонов с нафтильным ядром должен легче отщепляться. Однако эта закономерность наблюдается только для 2-(2'-нафтил)индандиона-1,3, в случае 2-(1'-нафтил)индандиона-1,3 реакционная способность падает за счет изменения конфигурации молекулы.

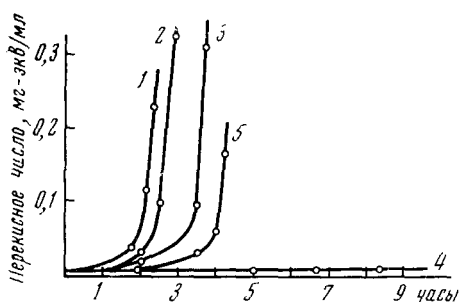


Рис. 3

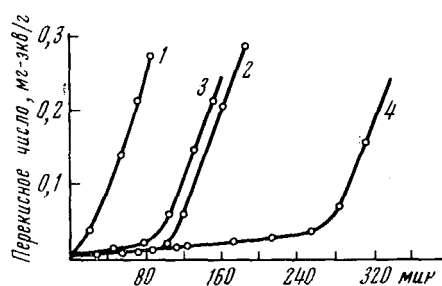
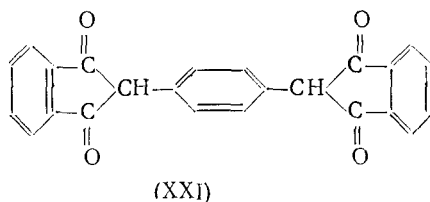


Рис. 4

Рис. 3. Кинетика окисления растительного масла при 120° в присутствии ингибиторов: 1 — без антиоксиданта; 2 — ионол (10<sup>-2</sup> моль/л); 3 — 2-фенилиндандион-1,3 (10<sup>-2</sup> моль/л); 4 — 2,2-(1',4'-фенилен)-бис-индандион-1,3 (10<sup>-2</sup> моль/л); 5 — 2,2-(1',4'-фенилен)-бис-индандион-1,3 (10<sup>-3</sup> моль/л)

Рис. 4. Кинетика окисления топленого жира при 120°: 1 — без антиоксиданта; 2 — ионол (10<sup>-2</sup> моль/кг); 3 — 2-фенилиндандион-1,3 (10<sup>-2</sup> моль/кг); 4 — 2-(4'-оксифенил)индандион-1,3 (10<sup>-2</sup> моль/кг)

Подробно антиокислительная активность замещенных 2-арилиндандионов-1,3 рассматривалась<sup>119</sup> на примере окисления подсолнечного масла и топленого жира. На рис. 3 показана кинетика окисления масла при 120° в присутствии эквимолекулярных количеств (10<sup>-2</sup> моль/л) ионола, 2-фенилиндандиона-1,3 и 2,2-(1',4'-фенилен)-бис-индандиона-1,3 (XXI):



Как видно из рис. 3, замещенные индандионы-1,3 более эффективны, чем широко известный антиоксидант ионол. Соединение (XXI) показывает ингибирующий эффект при концентрации 10<sup>-3</sup> моль/л, в то время, как ионол в такой же концентрации совершенно неэффективен. Высокотехническими антиоксидантами масел и жиров показали себя оксипроизводные 2-фенилиндандиона-1,3, например, 2-(4'-оксифенил)ин-

дандион-1,3. На рис. 4 показан ход окисления топленого жира при 120° в присутствии 10<sup>-2</sup> моль/кг ионола, 2-фенилиндандиона-1,3 и 2-(4'-окси-фенил)индандиона-1,3. В табл. 5 приведены значения индукционных периодов и эффективность некоторых дикетонов при окислении подсолнечного масла. Эффективность антиоксиданта вычислялась<sup>120</sup> по формуле:

$$\varepsilon = \left( \frac{\tau - \tau_0}{C} \right)_{\text{исх.}} : \left( \frac{\tau_1 - \tau_0}{C} \right)_{\text{станд.}}$$

где  $\tau$ ,  $\tau_1$  и  $\tau_0$  — индукционные периоды окисления субстрата в присутствии исследуемого соединения, стандарта (ионола) и без ингибитора, соответственно,  $C$  — концентрация ингибитора.

## VII. 2-АРИЛИНДАНДИОНЫ-1,3 КАК СТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Способность 2-арилиндандионов-1,3 ингибировать окисление углеводородов давала основание считать, что они будут служить стабилизаторами полимеров. Исследована эффективность ряда замещенных 2-фенилиндандионов-1,3 в качестве стабилизаторов полиэтилена и полипропилена<sup>121</sup>. В табл. 6 приведена зависимость периода индукции окисле-

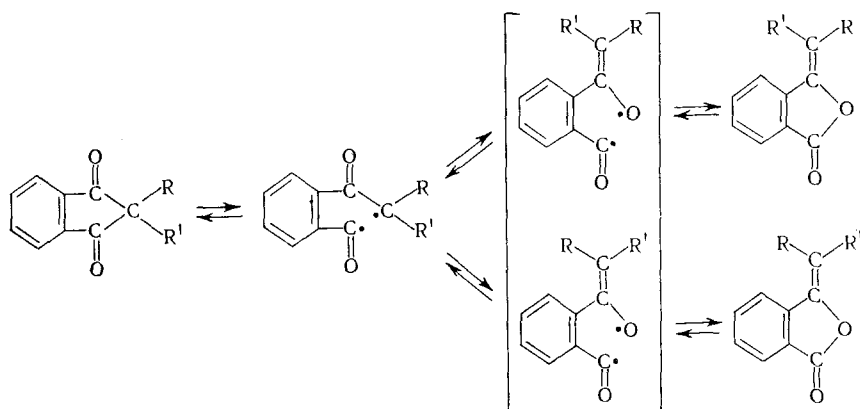
ТАБЛИЦА 6

Зависимость периода индукции (мин.) окисления полиэтилена от строения и концентрации дикетонов

$\beta$ -Дикетон	Концентрация, %		
	0,05	0,1	0,5
Период индукции			
2-Фенилиндандион-1,3	120	180	900
2-(4'-Метоксифенил)индандион-1,3	300	540	990
2-(4'-Оксифенил)индандион-1,3	540	840	2040
2-(4'-Хлорфенил)индандион-1,3	110	120	780
2-(3',4'-Диметоксифенил)индандион-1,3	330	570	1080
2-(4'-Диметиламинофенил)индандион-1,3	200	480	640
2-Фенил-4-окси-5-метоксиндандион-1,3	390	660	1680
2-Фенил-4,5-диоксиндандион-1,3	490	840	1530
Ионол		610	

ния полиэтилена низкой плотности от строения дикетона и концентрации при 150°; индукционный период при окислении нестабилизированного полиэтилена равен 105 мин.

Введение метокси- и оксигрупп в 2-фенилиндандион-1,3 увеличивает эффективность антиоксиданта. К сожалению, авторы<sup>121</sup> не замерили при старении полимеров изменение молекулярного веса полимера в зависимости от антиоксиданта, которое наиболее полно и объективно характеризует эффективность стабилизатора. В указанной работе найден небольшой светостабилизирующий эффект замещенных 2-фенилиндандиона-1,3 при облучении полиэтилена и полипропилена лампой ПРК-2 при 40°. Следует отметить, что максимумы поглощения в УФ-спектрах 2-арилиндандионов-1,3 расположены приблизительно в тех же областях, что и у известных светостабилизаторов, а подбор эффективных светостабилизаторов, изучение механизма их действия является одной из важнейших практических задач<sup>122</sup>. Для замещенных 2-фенилиндандионов-1,3 под действием света возможны переходы, связанные с кетоенольной таутомерией. Не исключен и другой путь поглощения световой энергии 2-арилиндандионами-1,3. Обнаружено<sup>123-125</sup>, что замещенные индандионы-1,3 под действием УФ-света изомеризуются в производные фталида с высоким выходом по схеме:



Замещенные 2-фенилиндандиона-1,3 предотвращают процессы <sup>126–128</sup> термоокислительной деструкции и структурирования капроновой пленки и щетины, в значительной степени сохраняя физико-механические свойства этих полимеров при 200° и удельную вязкость щетины при 150°. Наибольшей ингибирующей способностью обладают дикетоны, содержащие в фенильных кольцах гидроксильные группы — 2-(4'-оксифенил)индандион-1,3 и 2-фенил-4-окси-5-метоксииндандион-1,3.

Если в случае насыщенных полимеров (например, полиэтилена) 2-фенилиндандион-1,3 проявляет свои антиокислительные свойства, то в ненасыщенных каучуках <sup>68</sup> эффект практически отсутствует, что связано с относительно высокой реакционной способностью 2-ариллиндандион-1,3-ильных радикалов.

Найдено <sup>34</sup>, что смесь 2-фенилиндандиона-1,3 с 2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолином обладает определенным синергетическим действием при окислении каучука СКС-30. Об эффекте авторы судили только по зависимости относительной амплитуды сигнала ЯМР от времени без привлечения однозначных методов доказательства синергетического действия <sup>129</sup> и измерения молекулярных характеристик полимера при старении.

Наибольший интерес <sup>68</sup> для стабилизации ненасыщенных каучуков представляют собой 4'-оксизамещенные 2-ариллиндандионы-1,3 (VII), содержащие фрагмент пространственно-затрудненных фенолов. В табл. 7 приведены величины индукционных периодов ( $\tau$ ) при окислении литиевого бутадиенового каучука СКДЛ при 130° в присутствии ряда дикетонов (VII) и метиленхинонов (VIII) при концентрации 0,02 моль/кг полимера.

ТАБЛИЦА 7

Величины индукционных периодов при окислении каучука СКДЛ

Соединение	$\tau$ , мин.
Ионол	185
2-Фенилиндандион-1,3	7
2-(4'-Оксифенил)индандион-1,3	24
2-(4'-Окси-3', 5'-диметилфенил)индандион-1,3	230
2-(4'-Окси-3', 5'-диизопропилфенил)индандион-1,3	34
2-(4'-Окси-3', 5'-ди- <i>трет.</i> -бутилфенил)индандион-1,3	125
2-(4'-Окси-3', 5'-диаллилфенил)индандион-1,3	50
2-(4'-Окси-3', 5'-диметоксифенил)индандион-1,3	240
2-(4'-Окси-3', 5'-дибромфенил)индандион-1,3	20
4-(Индандион-1', 3'-илен-2')циклогексадиен-2,5-он-1	21
4-(Индандион-1', 3'-илен-2')-2,6-диметилциклогексадиен-2,5-он-1	300
Без антиоксиданта	3

Как видно из приведенных данных, некоторые производные индан-диона-1,3 по эффективности ингибирования превосходят известный стабилизатор ионол.

### VIII. ВЛИЯНИЕ 2-АРИЛИНДАНДИОНОВ-1,3 НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ

В отличие от фенолов, 2-арилиндандионы-1,3 в присутствии кислорода воздуха ускоряют термическую полимеризацию <sup>130</sup> стирола при 100°. Способность замещенных ФН влиять на скорость полимеризации находится в прямой зависимости от их реакционной способности в реакции со стабильным радикалом— $\alpha$ -(4-метоксифенил)- $\alpha$ -фенил- $\beta$  пикрилгидразилом: высокореакционно-

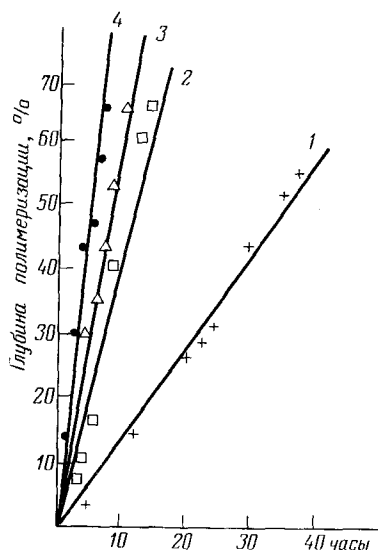
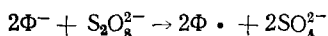


Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации каучука СКН-26 от природы активатора и его количества: 1 — без активатора; 2 — 0,2 вес. ч. триэтанолamina; 3 — 0,1 вес. ч. ФН; 4 — 0,2 вес. ч. ФН.

арилировании 2-фенилиндандиона 1,3 хлоридом дифенилиодония в присутствии стирола. Радикалы типа трифенилметила также ускоряют полимеризацию стирола <sup>132</sup>.

Практический интерес представляет ускорение <sup>133</sup> эмульсионной полимеризации при получении дивинилнитрильных каучуков в присутствии 2-арилиндандионов-1,3. Применение в качестве активатора полимеризации 0,2 вес.ч. 2-фенилиндандиона-1,3 повышает скорость полимеризации в 3 раза по сравнению со скоростью полимеризации в случае использования триэтанолamina в таком же количестве. На рис. 5 показана зависимость скорости полимеризации от природы активатора и его количества. При получении дивинилнитрильного каучука СКН-26 в присутствии 0,2 вес. ч. 2-фенилиндандиона-1,3 глубина полимеризации 100% достигается за 5 час., без активатора — за 20 час. Ускорение эмульсионной полимеризации происходит за счет возникновения 2-арилиндандиона-1,3-ильных радикалов, образующихся по реакции с инициатором полимеризации — персульфатом калия:

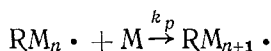
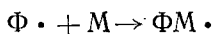
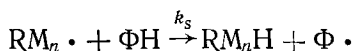


способный 4,5,6,7-тетрахлор-2-фенилиндандион-1,3 (XVIII) значительно ускоряет полимеризацию, мало реакционноспособный 2-(2',4',6'-триметоксифенил)индандион-1,3 (XVI) не влияет на ее кинетику. Введение в молекулу ФН в 4'-положение электроакцепторного заместителя, например, атома брома, делает соответствующий 2-арилиндандион-1,3 более сильным ускорителем полимеризации; наоборот, 2-(4'-метоксифенил)индандион-1,3, содержащий электронодонорный заместитель, влияет на скорость полимеризации несколько меньше, чем незамещенный ФН. Если полимеризацию проводить в атмосфере аргона, то 2-фенилиндандион-1,3 не изменяет скорость полимеризации, как и многие фенолы <sup>131</sup>. Димер 2-фенилиндандиона-1,3 (II), который распадается в углеводородах при нагревании на свободные радикалы <sup>33</sup>, активно инициирует полимеризацию стирола. Образование полистирола наблюдалось <sup>64</sup> также при



Образование димеров типа (II) из 2-ариллиндандионов-1,3 под действием персульфата аммония наблюдалось<sup>55</sup> неоднократно. Увеличение скорости полимеризации стирола на воздухе в присутствии 2-ариллиндандионов-1,3 происходит также за счет радикалов, получающихся<sup>21</sup> при реакции  $\beta$ -дикетонов с продуктами окисления стирола.

Вторым практически важным свойством 2-ариллиндандионов-1,3 является способность последних выступать в качестве передатчиков цепи. В реакции передачи цепи исследованы<sup>6</sup> различные классы органических соединений (углеводороды, олефины, меркаптаны, дисульфиды, амины, фенолы, галоидсодержащие вещества и др.). Несколько активных передатчиков цепи под названием регуляторов, или модификаторов, нашли широкое применение в промышленности. В случае 2-ариллиндандионов-1,3 реакцию передачи цепи можно представить схемой:



В работе<sup>134</sup> измерены константы передачи цепи ( $C_s = k_s/k_p$ ) для ряда 2-ариллиндандионов-1,3 при термической полимеризации стирола при 100°. Константы определяли способом Майо<sup>135</sup> по зависимости  $\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + C_s \frac{[\Phi H]}{[M]}$ , где  $p_0$  и  $p$  — степени полимеризации полимера, полученного в отсутствие регулятора и при молярном отношении регулятора и мономера, равно  $\frac{[\Phi H]}{[M]}$ . Найденные значения констант передачи цепи приведены в табл. 8. Как видно, их величины варьируют в довольно широком пределе от 0,0001 до 1,05 и определяются строением дикетона.

Введение фенильного кольца в молекулу индандиона-1,3 увеличивает константу передачи цепи в сто раз. Наличие фенильного кольца значительно меняет реакционную способность индандиона-1,3. Так, отмечалось<sup>75</sup> уменьшение потенциала полуволны анодного окисления при введении в положение 2 индандиона-1,3 фенильной группы, что находится в согласии с расчетами энергии высшей занятой молекулярной орбитали анионной формы  $\beta$ -дикетонов. Разделение индандионильного цикла и фенильного кольца метиленовым мостиком приводит к уменьшению

ТАБЛИЦА 3

Константы передачи цепи замещенных индандионов-1,3

Соединения	$C_s$	Соединения	$C_s$
Индандион-1,3	0,0044	2-(3', 4'-Диметоксифенил)индандион-1,3	0,64
2-Фенилиндандион-1,3	0,53	2-(4'-Метилфенил)индандион-1,3	0,57
2-Бензиллиндандион-1,3	0,058	2-(3'-Хлорфенил)индандион-1,3	0,73
2-(2'-Метоксифенил)индандион-1,3	0,01	2-(4'-Хлорфенил)индандион-1,3	0,84
2-(2', 4'-Диметоксифенил)индандион-1,3	0,01	2-(4'-Бромфенил)индандион-1,3	0,87
2-(2', 4', 6'-Триметоксифенил)индандион-1,3	0,0017	2-(3', 4'-Дихлорфенил)индандион-1,3	1,00
2-(1'-Нафтил)индандион-1,3	0,039	2-(3', 5'-Дибромфенил)индандион-1,3	1,05
2-(2'-Нафтил)индандион-1,3	0,65	2-Метил-2-фенилиндандион-1,3	0,0001
2-(4'-Метоксифенил)индандион-1,3	0,80	2-Метил-2-(3', 5'-дибромфенил)индандион-1,3	0,014
2-(3', 4'-Метилendioксифенил)индандион-1,3	0,71		

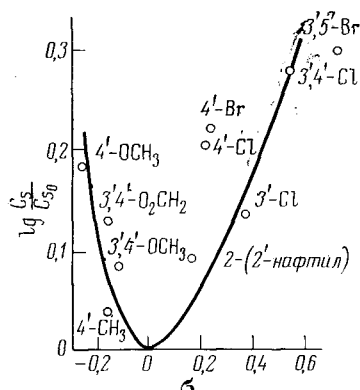
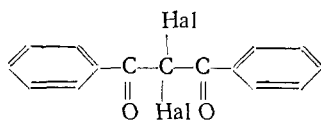


Рис. 6. Корреляция констант передачи цепи замещенных 2-фенилиндандиона-1,3 при термической полимеризации стирола в гамметтовских координатах.

(2'-нафтил)индандион-1,3 (XX) проявляют разную реакционную способность. Соединение (XIX) менее реакционноспособно, чем соединения (XX) и 2-фенилиндандион-1,3.

Обращает на себя внимание, что заместители в мета- и пара-положении фенильного кольца 2-фенилиндандиона-1,3, независимо от того, являются ли они электронодонорными или электроноакцепторными, увеличивают константу передачи цепи соответствующих соединений по сравнению с незамещенным 2-фенилиндандионом-1,3. На рис. 6 приведена полученная зависимость в гамметтовских координатах. Замещенные в мета- и пара-положении 2-ариллиндандионы-1,3 имеют высокие константы передачи цепи и превосходят активность ряда известных передатчиков<sup>6</sup>, но уступают меркаптанам и некоторым дисульфидам<sup>137</sup>. 2-Ариллиндандионы-1,3 с галоидом в положении 2 достаточно активны в передаче цепи при термической полимеризации стирола. Соединения такого типа испытывались также в качестве модификаторов эмульсионной полимеризации при получении полихлоропрена<sup>138</sup> и бутадиеновых каучуков<sup>139</sup>. 2-Бром-2-фенилиндандион-1,3 в количестве 0,6 вес. ч. эффективно регулирует молекулярный вес полихлоропрена<sup>138</sup> во время проведения полимеризации при 50°. Особенно эффективно происходит передача цепи через бромдикетон на начальной стадии полимеризации и это, по-видимому, неслучайно. Недостатком 2-галоидзамещенных индандионов-1,3 как регуляторов полимеризации является то, что галоид имеет положительный характер<sup>140</sup> и легко отщепляется в слабо щелочной среде, например, даже в растворе бикарбоната натрия. Поэтому по ходу процесса эмульсионной полимеризации 2-галоидзамещенные 2-фенилиндандиона-1,3 будут терять галоид по этой побочной реакции. На основании указанных выше работ предложены<sup>141</sup> более эффективные регуляторы радикальной полимеризации, лишенные названных недостатков, дигалоидзамещенные дибензоилметана (XXII).



(XXII)

\* \* \*

Рассмотренный материал по радикальным реакциям 2-ариллиндандионов-1,3 показывает, что  $\beta$ -дикетоны активно участвуют в реакциях, представляющих практический интерес. Способность замещенных индандиона-1,3 к кето-енольной таутомерии, образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей делает этот класс соединений привлекательным для рассмотрения радикальной реакционной способности. Имеются все основания полагать, что дальнейшее изучение радикальных реакций 2-ариллиндандионов-1,3 даст интересные теоретические и практические результаты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Ю. Н. Ляскова, Торможение процессов окисления жиров, Пищепромиздат, М., 1961.
2. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе «Наука», М., 1965.
3. К. Ингольд, Усп. химии, **33**, 1107 (1964).
4. Старение и стабилизация полимеров, «Наука», М., 1964.
5. G. Scott, Atmospheric Oxidation and Antioxidants, Amsterdam — London — New-York, 1965.
6. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1960.
7. F. Nathanson, Ber., **26**, 2576 (1893).
8. Л. П. Залукаев, Синтез и реакции альфа-нитрокетонов, Изд. АН Латв.ССР, Рига, 1958, стр. 155.
9. В. Ошкая, Сб. Циклические  $\beta$ -дикетоны, Изд. АН Латв.ССР, Рига, 1964, стр. 105.
10. Г. Я. Ванак, Фенили, Изд. АН Латв.ССР, Рига, 1964, стр. 5.
11. J. L. Lombardino, E. H. Wiseman, J. Medicin. Chem., **11**, 342 (1968).
12. Л. П. Залукаев, В. В. Моисеев, ЖОХ, **1**, 1375 (1965).
13. В. В. Моисеев, Л. П. Залукаев, Мономеры, химия и технология СК, Тр. пробл. лаб. химии ВМС, Изд. ВГУ, Воронеж, 1966, вып. 4, 17.
14. Л. П. Залукаев, В. В. Моисеев, ЖОХ, **2**, 282 (1966).
15. В. В. Моисеев, А. И. Яковлев, С. А. Крестинин, И. М. Целых, Мономеры и высокомолекулярные соединения, Тр. Воронежского ун-та, **73**, вып. 2, 98 (1969).
16. О. Я. Нейланд, В. Я. Кроге, Изв. АН Латв.ССР, сер. хим., **1964**, 483.
17. Л. Линаберг, О. Нейланд, А. Вейс, Г. Ванак, ДАН, **154**, 1388 (1964).
18. Л. П. Залукаев, Гомолизация органических соединений, Изд. Воронежск. ун-та, Воронеж, 1968.
19. Л. П. Залукаев, В. В. Моисеев, В. Б. Фуки, Электроника и химия в кардиологии, Изд. Воронежск. ун-та, Воронеж, 1964, стр. 197.
20. Л. П. Залукаев, В. В. Моисеев, А. С. Соловьев, В. Б. Фуки, Электроника и химия в кардиологии, Изд. Воронежск. ун-та, Воронеж, 1965, вып. 2, стр. 101.
21. В. В. Моисеев, Кандид. диссерт., ВГУ, Воронеж, 1966.
22. O. Blank, Ber., **29**, 2376 (1896).
23. J. Kloss, Arch. Pharm., **287/59**, 323 (1954).
24. Я. Я. Линаберг, А. Р. Вейс, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1962**, 213.
25. W. Szlark, Dissert. pharmac. et pharmacol., **20**, 239 (1968).
26. Л. П. Залукаев, И. И. Евсеева, ЖОХ, **33**, 4025 (1963).
27. В. Н. Беляев, Кандид. диссерт., ВГУ, Воронеж, 1970.
28. Ph. Aubrun, Ann. Chim., **9**, 359 (1964).
29. J. Rigaudy, Ph. Aubrun, Bull. soc. chim. France, **1962**, 10.
30. J. Rigaudy, Ph. Aubrun, C. r., **254**, 2372 (1962).
31. J. Rigaudy, Ph. Aubrun, Там же, **257**, 933 (1963).
32. J. Rigaudy, Ph. Aubrun, Там же, **256**, 3143 (1963).
33. F. M. Beringer, S. A. Galton, S. J. Huang, Tetrahedron, **19**, 809 (1963).
34. Л. П. Залукаев, Г. И. Сорокина, ДАН, **181**, 353 (1968).
35. О. Я. Нейланд, М. Я. Цируле, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1963**, 65.
36. Л. П. Залукаев, В. Н. Беляев, ДАН, **175**, 1285 (1967).
37. Л. П. Залукаев, В. Н. Беляев, ЖОХ, **4**, 511 (1968).
38. Л. П. Залукаев, В. Н. Беляев, Там же, **5**, 727 (1969).
39. Л. П. Залукаев, В. Н. Беляев, Там же, **5**, 1126 (1969).
40. Я. Л. Озол, Я. Я. Кацен, А. К. Арен, А. К. Гринвалде, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1970**, 345.

41. Л. П. Залукаев, Г. И. Сорокина, ДАН, **186**, 336 (1969).
42. Г. Я. Ванаг, А. Я. Пилегис, Изв. АН Латв. ССР, **1952**, 99.
43. В. А. Озолиня, О. Я. Нейланд, ЖОрХ, **5**, 1871 (1969).
44. В. А. Озолиня, О. Я. Нейланд, Там же, **6**, 1486 (1970).
45. В. А. Озолиня, О. Я. Нейланд, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1970**, 352.
46. В. А. Озолиня, О. Я. Нейланд, Там же, **1971**, 252.
47. E. Braun, Ber., **28**, 1391 (1895).
48. Л. П. Залукаев, Изв. АН Латв. ССР, **1953**, 86.
49. Л. П. Залукаев, Э. Ванаг, Там же, **1956**, 109.
50. Г. Ванаг, И. Стунда, Там же, **1953**, 86.
51. M. Covello, E. Abignente, Ann. Chim., **52**, 923 (1962).
52. С. А. Янсон, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1969**, 212.
53. S. Gabriel, E. Leupold, Ber., **31**, 1159 (1898).
54. A. Hantzsch, J. Zister, Lieb. Ann., **392**, 319 (1912).
55. Б. Кареле, О. Нейланд, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1964**, 599.
56. М. П. Бриедс, О. Я. Нейланд, ЖОрХ, **6**, 1701 (1970).
57. G. Wapag, Ber., **72**, 973 (1939).
58. P. Hrnčiar, Chem. Zvesti, **16**, 673 (1962).
59. Г. Я. Ванаг, А. К. Арен, Уч. зап. Латв. Гос. университета, Рига, **14**, 47 (1957).
60. А. К. Арен, Г. Я. Ванаг, ДАН, **129**, 98 (1959).
61. D. Radulescu, F. Barbulescu, Bul. Soc. Chim. România, **20**, 29 (1938).
62. M. Furdik, P. Hrnčiar, Chem. Zvesti., **12**, 464 (1958).
63. M. Furdik, P. Hrnčiar, Там же, **14**, 51 (1960).
64. F. M. Beringer, S. A. Galton, S. J. Huang, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2819 (1962).
65. F. M. Beringer, S. A. Galton, J. Org. Chem., **28**, 3417 (1963).
66. Я. Страдынь, И. Тутане, О. Нейланд, Г. Ванаг, ДАН, **166**, 631 (1966).
67. О. Я. Нейланд, П. Я. Романовский, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1970**, 249.
68. В. В. Моисеев, И. Т. Полуэктов, ДАН, **205**, 357 (1972).
69. V. J. E. Taipale, C. A., **47**, 4356 (1953).
70. V. Taipale, Suomen Kemistilehti, **A26**, 381 (1953).
71. V. J. E. Taipale, Там же, **B33**, 124 (1960).
72. А. Я. Крауя, В. Э. Эгерт, М. В. Шиманская, см.<sup>10</sup>, стр. 13.
73. И. О. Пелчер, О. Я. Нейланд, А. Р. Вейс, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1966**, 50.
74. И. О. Пелчер, А. Ю. Карклинь, О. Я. Нейланд, А. Р. Вейс, Там же, **1969**, 53.
75. И. О. Пелчер, Э. Я. Грен, А. Р. Вейс, Там же, **1969**, 357.
76. И. О. Пелчер, В. Р. Приедс, А. Ю. Карклинь, А. Р. Вейс, Там же, **1969**, 690.
77. И. О. Пелчер, О. Я. Нейланд, Л. Я. Заул, А. Р. Вейс, Там же, **1970**, 553.
78. А. Ю. Карклинь, Л. Я. Заул, А. Р. Вейс, Там же, **1965**, 408.
79. А. Ю. Карклинь, А. Р. Вейс, Л. Я. Заул, Там же, **1966**, 633.
80. А. Ю. Карклинь, И. О. Пелчер, Л. Я. Заул, О. Я. Нейланд, А. Р. Вейс, Там же, **1967**, 139.
81. П. А. Тисс, А. Ю. Карклинь, А. Р. Вейс, Там же, **1969**, 68.
82. А. Ю. Карклинь, Я. Я. Линаберг, А. Р. Вейс, Там же, **1969**, 281.
83. Л. П. Залукаев, В. В. Кривошеин, Г. А. Харина, ЖОХ, **34**, 2478 (1964).
84. А. К. Арен, О. Я. Нейланд, Г. Я. Ванаг, ДАН, **132**, 115 (1960).
85. О. Я. Нейланд, В. Я. Крое, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1964**, 483.
86. H.-D. Vesker, J. Org. Chem., **30**, 989 (1965).
87. Л. Физер, М. Физер, Реагенты для органического синтеза, «Мир», М., 1970, I, стр. 407.
88. H.-D. Vesker, J. Org. Chem., **30**, 982 (1965).
89. Л. П. Залукаев, Л. Г. Барсукова, ЖОрХ, **6**, 2572 (1970).
90. Л. Физер, М. Физер, Органическая химия, «Химия», М., 1966, 2, стр. 411.
91. Г. Я. Ванаг, Л. С. Гейта, ДАН, **95**, 277 (1954).
92. Г. Ванаг, Л. Гейта, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1955**, 153.
93. Л. С. Гейта, Г. Я. Ванаг, Там же, **1963**, 475.
94. Л. П. Залукаев, В. В. Моисеев, ЖОХ, **34**, 3851 (1964).
95. Л. П. Залукаев, В. В. Моисеев, ЖОрХ, **1**, 1375 (1965).
96. Л. П. Залукаев, В. В. Моисеев, В. Б. Фуки, Сб. Свободнорадикальные процессы в биологических системах, Тр. Моск. об-ва испытателей природы, «Наука», М., **16**, 28 (1966).
97. Я. Страдынь, Э. Эрмане, Г. Думпис, Я. Линаберг, Г. Ванаг, ЖОрХ, **1**, 388 (1965).
98. В. В. Моисеев, Л. П. Залукаев, Там же, **3**, 731 (1967).
99. J. C. Mc Gowan, T. Powell, R. Raw, J. Chem. Soc., **1959**, 3103.

100. J. C. Mc Gowan, T. Powell, Там же, 1961, 2160.
101. J. C. Mc Gowan, T. Powell, J. Appl. Chem., **12**, 1 (1962).
102. Я. Я. Линаберг, А. Р. Вейс, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1965**, 424.
103. Г. Б. Бокий, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 21.
104. С. С. Бацанов, Структурная рефрактометрия, Изд. МГУ, 1959, стр. 173.
105. V. Balasubramanian, Chem. Rev., **66**, 567 (1966).
106. В. В. Моисеев, Л. П. Залукаев, ЖОХ, **3**, 734 (1967).
107. J. P. Vanhokk, A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., **80**, 779 (1958).
108. Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 2037.
109. M. Talat-Erben, S. Bywater, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3712 (1955).
110. A. R. Schuler, M. Weiner, J. Pharm. Exper. Therapy, **110**, 451 (1954).
111. Z. K. Sharp, J. Pharm. Pharmacol., **7**, 177 (1955).
112. M. Eckstein, R. Ryš, Diss. Pharm. et Pharmacol., **8**, 19 (1956); C. A., **51**, 10007c (1957).
113. J. Lowenthal, M. W. Ogielvie, C. A., **46**, 9150 (1952).
114. P. Cooper, C. A., **51**, 6945 (1957).
115. W. Ostrowski, A. Krawczyk, M. Eckstein, Diss. Pharm. et Pharmacol., **8**, 271 (1956).
116. А. Ю. Карклинь, Л. Я. Заул, А. Р. Вейс, Изв. АН Латв. ССР, **1965**, 408.
117. A. Daneš, T. Pelczar, Diss. Pharm. et Pharmacol., **10**, 225 (1958).
118. Л. П. Залукаев, И. А. Рязанова, В. Б. Фуки, Сб. Электроника и химия в кардиологии, Изд. Воронежск. ун-та, **1965**, вып. 2, стр. 104.
119. В. В. Моисеев, Ю. С. Ковшов, И. М. Целых, Авт. свид. СССР 347325 (1971); Бюл. изобр., **1972**, № 24, 71.
120. Е. Б. Бурлакова, Е. М. Молочкина, Н. Г. Храпова, см.<sup>96</sup>, стр. 228.
121. И. Р. Янсон, В. П. Карливан, В. Ф. Грике, О. Я. Нейланд, А. К. Арен, Ученые записки, Химия, Рижский политехнический институт, **27**, 19 (1967).
122. Ю. А. Ершов, С. И. Кузина, М. Б. Нейман, Усп. химии, **38**, 289 (1969).
123. J. Rigaudy, P. Derible, Bull. soc. chim. France, **1965**, 3047.
124. J. Rigaudy, P. Derible, Там же, **1965**, 3055.
125. J. Rigaudy, P. Derible, Там же, **1965**, 3061.
126. А. М. Толкс, У. К. Роде, А. К. Арен, О. Я. Нейланд, Л. А. Ирген, И. М. Бера, В. П. Карливан, см.<sup>121</sup>, стр. 5.
127. А. М. Толкс, А. К. Арен, Л. А. Ирген, О. Я. Нейланд, У. К. Роде, В. П. Карливан, Авт. свид. СССР 203211 (1967); Бюл. изобр., **1967**, № 20, 106.
128. А. К. Арен, О. Я. Нейланд, У. К. Роде, П. Я. Романовский, Авт. свид. СССР 202105 (1966); Бюл. изобр., **1967**, № 19, 26.
129. П. И. Левин, В. В. Михайлов, Усп. химии, **49**, 1687 (1970).
130. В. В. Моисеев, Л. П. Залукаев, Изв. вузов СССР, Хим. и хим. технол., **10**, 67 (1967).
131. Б. А. Долгопосок, Д. Ш. Короткина, ЖОХ, **27**, 2229 (1957).
132. А. А. Ваншейдт, Р. И. Груз, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Доклады к VII конф. по высокомоле. соед., Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 80.
133. В. В. Моисеев, И. М. Целых, Е. Г. Гусева, Авт. свид. СССР, 275404 (1968); Бюл. изобр., **1970**, № 22, 89.
134. В. В. Моисеев, Е. Г. Гусева, В. Н. Щеголева, ДАН, **182**, 1335 (1968).
135. F. R. Mayo, R. A. Gregg, M. S. Matheson, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1691 (1951).
136. J. Agranat, R. M. J. Loewenstein, E. D. Bergmann, Israel J. Chem., **7**, 109 (1969).
137. В. А. Динабург, А. А. Ваншейдт, ЖОХ, **24**, 840 (1954).
138. M. Furdik, Z. Manasek, P. Hnrciar, Чехосл. пат. 100478 (1961); РЖХим., **1963**, 2Т415П.
139. M. Furdik, Z. Manasek, P. Hnrciar, Чехосл. пат. 108789 (1963); РЖХим., **1965**, С117П.
140. Л. Я. Заул, А. Ю. Карклинь, А. К. Арен, А. Р. Вейс, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1967**, 418.
141. В. В. Моисеев, В. М. Лисов, И. М. Целых, Авт. свид. СССР, 292996 (1969). Бюл. изобр., **1971**, № 5, 103.

Научно-исслед. ин-т синтетического  
каучука им. С. В. Лебедева,  
Воронежский филиал