

# У С П Е Х И Х И М И И

Т. XLII

1973 г.

Вып. 3

УДК 547.442.3+547.665

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

*B. B. Моисеев и И. Т. Полуэктов*

2-Арилиндандионы-1,3, являющиеся представителями циклических  $\beta$ -дикетонов, активно участвуют в радикальных реакциях: энергично реагируют со стабильными радикалами, ингибируют автоокисление углеводородов 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.

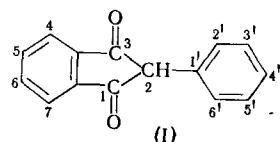
### ОГЛАВЛЕНИЕ

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

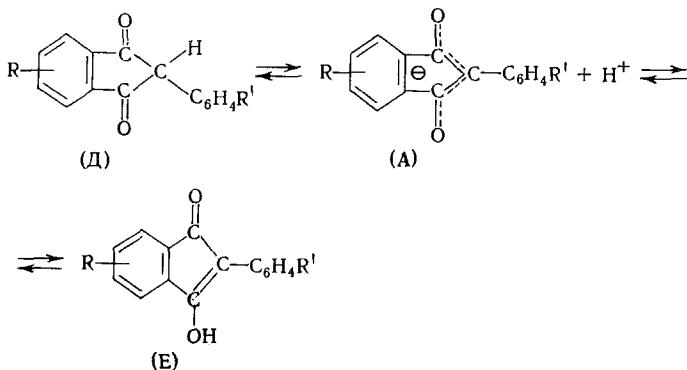
Фенолы, амины, меркаптаны, содержащие сульфиды, фосфорсоединения — основные классы органических соединений, активно влияющих на радикальные реакции. Они широко используются в качестве ингибиторов автоокисления органических соединений в жидкой фазе, стабилизаторов полимеров, регуляторов полимеризации, 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-фенилиндиндион-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):



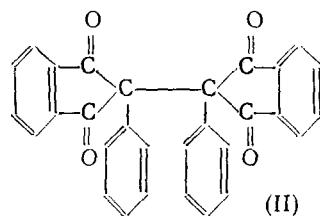
Между этими формами устанавливается равновесие в зависимости от характера заместителей, pH раствора, среды, что делает 2-арилиндандионы-1,3 исключительно благодатными объектами исследования со многих точек зрения. Работы по синтезу замещенных индандиона-1,3 стимулировались ввиду их практического применения в качестве антикоагулянтов крови. 2-Фенилиндандион-1,3 под названием «фенилидин» 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 пре-восходят эффективность известных соединений других классов.

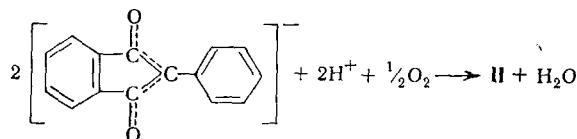
## II. ОКИСЛЕНИЕ 2-АРИЛИНДАНДИОНОВ-1,3 КИСЛОРОДОМ

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-арилиндандионов-1,3 более устойчивы, чем водные<sup>24</sup>. Наименее устойчива в ряду этих соединений натриевая соль 2-фенилиндандинон-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-фенилиндандинон-1,3-сульфо-4-кислоты свидетельствует и значительное повышение pH, наблюдаемое в ходе окисления. Предложена схема окисления 2-фенилиндандинона-1,3 в димер через сопряженный анион:



Кинетику окисления 2-фенилиндандинона-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-фенилиндандинона-1,3 от pH раствора. Как видно из рис. 1, дикетон наиболее устойчив при pH 9.

Окисление 2-арилиндандионов-1,3 кислородом может протекать в двух направлениях — с образованием димеров, как указывалось выше, и 4-оксизокумаринов<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-

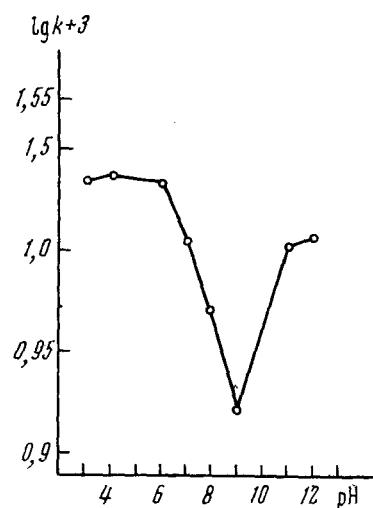
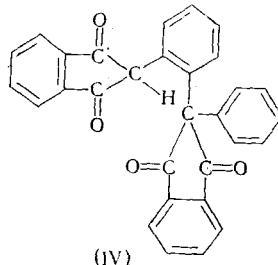


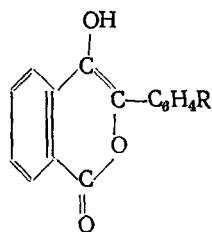
Рис. 1. Зависимость скорости окисления 2-фенилиндандинона-1,3 от pH раствора

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



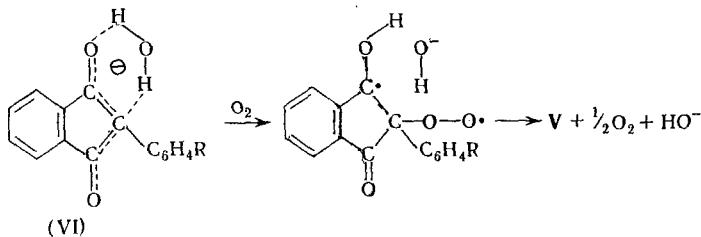
Структура и превращения димера (II) изучены достаточно полно<sup>30–33</sup>. Легко димеризуется под действием кислорода при комнатной температуре в толуоле<sup>34</sup> 2-(4'-метоксифенил) индандион-1,3; наблюдалось окисление<sup>35</sup> 2-(4'-диметиламинофенил) инданиона-1,3 в процессе синтеза.

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



(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-оксизокумарин, 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-оксизокумарина (V), хотя этот вопрос дискутируется<sup>40</sup>. Замещенные 3-фенил-4-оксизокумарины образуются также при окислении 2-арилиндандионов-1,3 в присутствии аминов<sup>34, 41</sup>. Амины

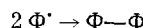
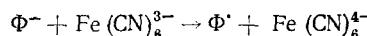
ускоряют окисление дикетонов. Ванаг и Пилегис<sup>42</sup> отмечали образование комплексов ФН с аминами.

Озёлинья 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.

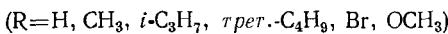
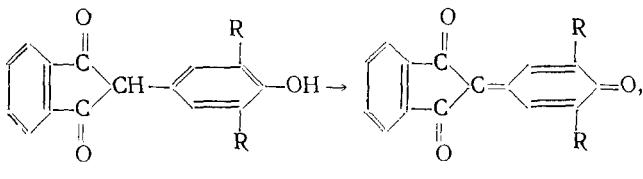
2-Метилиндандион-1,3 окисляется до димера персульфатом калия<sup>53, 54</sup>. Замещенные 2-фенилиндандион-1,3 окислялись в соответствующие димеры красной кровяной солью, персульфатом аммония и хлорным железом<sup>55, 56</sup>. Этиловый эфир индандион-1,3-карбоновой кислоты димеризуется при действии 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-йод-2-арилиндандионов-1,3 и при кипячении 2-нитро-2-(4'-нитрофенил)индандиона-1,3 в безводном четыреххлористом углероде 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-

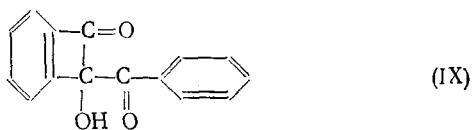
## ТАБЛИЦА I

Экспоненциальные потенциалы 2-ариллиндандинонов-1,3

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



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-Фенилиндандин-1,3 под действием перекиси водорода в щелочной среде переходит в 1-окси-1-бензоил-(1,2-бензо)-цикlobутанон-2 (IX):



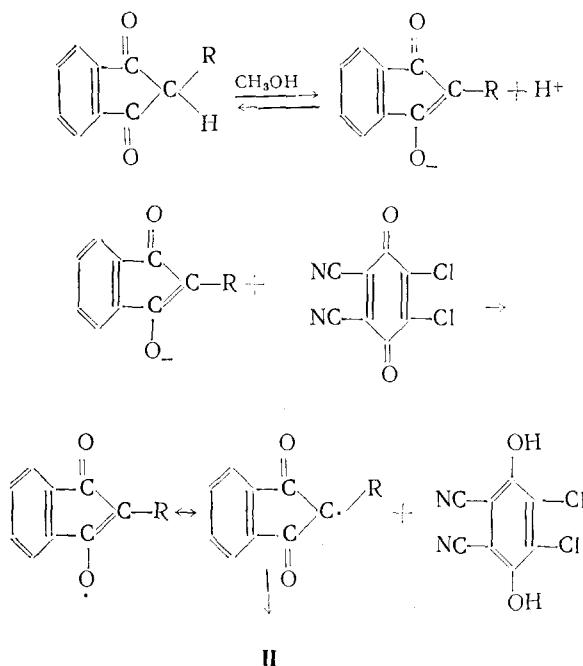
Аналогичное соединение<sup>71</sup> получается при окислении 2-фенилнафтиндандиона-1,3. Конечным продуктом окисления 2-фенилиндандиона-1,3 перекисью водорода является фталевая кислота<sup>72</sup>.

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  $\beta$ -дикетонов 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 фталоильном фрагменте<sup>77</sup> значительно сложнее.

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

Впервые реакция 2-арилндиндионов-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 слиивания растворов в хлороформе или бензole наблюдается выпадение зеленых игл хингидрона, а из раствора можно выделить димер (II). Аналогично ведет себя 2-(4'-метоксифенил)ндиндион-1,3; 2-(4'-нитрофенил)ндиндион-1,3 в этих условиях с хиноном не реагирует. Это, возможно, связано с тем, что нитропроизводное дикетона находится<sup>84, 85</sup> в особым ионизированном состоянии, обладающем пониженной реакционной способностью.

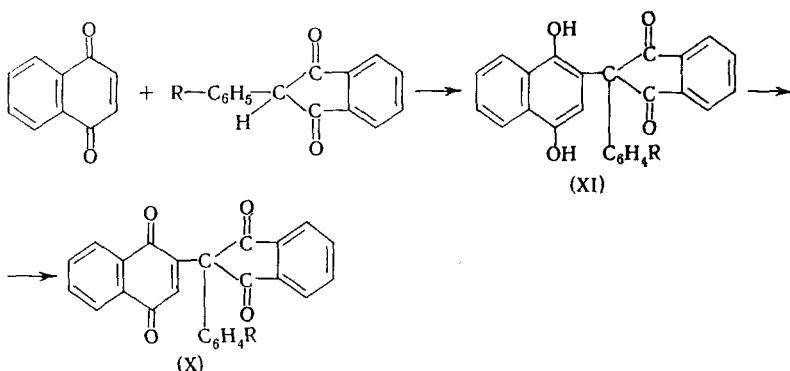
Беккер<sup>86</sup> исследовал реакцию 2-арилндиндионов-1,3 в метаноле с 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохиноном (ДДХ). Последний имеет высокий окислительно-восстановительный потенциал<sup>87</sup> и является очень сильным окислителем фенолов<sup>88</sup>. Как и в реакции с бензохиноном, 2-фенилиндандион-1,3, 2-(4'-метоксифенил)ндиндион-1,3, а также 2-(4'-фенилсульфонилфенил)ндиндион-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 индандинамина-1,3 может идти и в другом направлении; так, при взаимодействии 2-метилсульфонилиндандиона-1,3 с ДДХ имеет место перекрестная рекомбинация индандинона-1,3-ильного радикала и семихинона из ДДХ и образуется 2-(2',3'-дихлор-5',6'-дициан-4'-оксиленокси)-2-метилсульфонилиндандион-1,3.

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



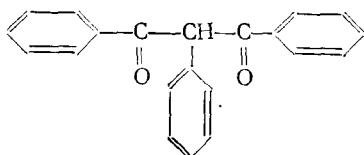
Димеры в этом случае выделены не были. Ход реакции между 2-арилиндандионами-1,3 и нафтохиноном-1,4, с нашей точки зрения, можно представить по-другому. Первый стадией является реакция 1,4-присоединения, образовавшийся продукт (XI) окисляется исходным нафтохиноном-1,4, а кислород воздуха окисляет 1,4-нафтогидрохинон,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

Следует отметить, что окислительно-восстановительный потенциал у нафтохиона-1,4 равен 0,484  $v$ , тогда как у бензохиона и ДДХ—0,712 и 1,0  $v$  соответственно.

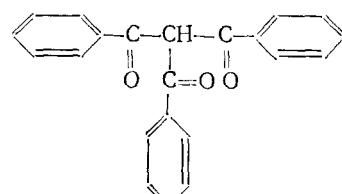
Взаимодействие самого индандиона-1,3 с фенантренхиноном<sup>91</sup> и нитрофенантренхинонами<sup>92, 93</sup> ведет к образованию 9,9-(дийндандион-1,3-ил-2)фенантрона-10 или соответствующего нитропроизводного.

#### V. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СО СТАБИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Высокую реакционную способность 2-арилиндандионов-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 индандионового цикла. Это подтверждается тем, что 2-метил-2-фенилиндандион-1,3, не содержащий водород в цикле, с ДФПГ не реагирует. Прибавление к системе 2-арилиндандион-1,3—ДФПГ после окончания реакции двуокиси свинца приводит к регенерации радикала ДФПГ. В указанных выше условиях дibenзоилфенилметан (XII) и трибензоилметан (XIII), в отличие от 2-арилиндандионов-1,3, с ДФПГ не реагируют:

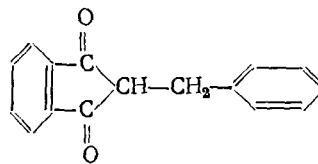


(XII)

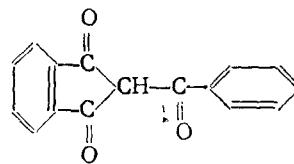


(XIII)

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-

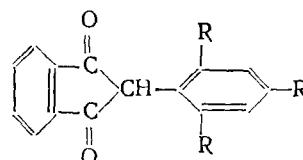


(XIV)

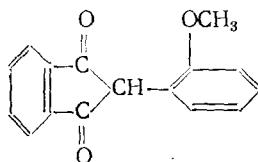


(XV)

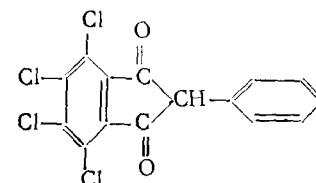
ния (XIV) такая пониженная реакционная способность вполне объяснима, так как метиленовая группа значительно ослабляет<sup>97</sup> сопряжение. Резкое уменьшение реакционной способности имеет место, если в орто-положение фенильного кольца 2-фенилинданиона-1,3 ввести какой-либо заместитель. Все соединения 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)инданцион-1,3 (XVII), содержащий один заместитель в орто-положении, не взаимодействует с МДФПГ. В то же время 4,5,6,7-тетрахлор-2-фенилинданцион-1,3 (XVIII), содержащий заместители в ядре индандионильного цикла, обладает высокой реакционной способностью:

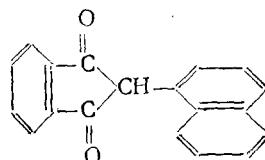


(XVII)

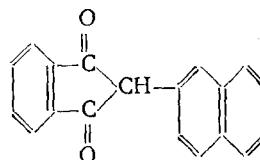


(XVIII)

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



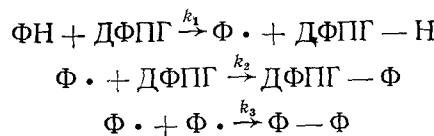
(XIX)



(XX)

Взаимодействие между 2-арилиндандионами-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-Фенилиндандин-1,3	1,9	$7,9 \cdot 10^2$	5,5	$1,0 \cdot 10^7$
2-(4'-Хлорфенил) индандин-1,3	1,7	$16,8 \cdot 10^2$	2,8	$2,0 \cdot 10^6$
2-(4'-Бромфенил) индандин-1,3	1,7	$17,2 \cdot 10^2$	—	—
2-(1'-Нафтил) индандин-1,3	1,6	$0,41 \cdot 10^2$	7,5	$1,6 \cdot 10^7$
2-(2'-Нафтил) индандин-1,3	1,4	$40 \cdot 10^2$	—	—

Для 2-(2'-нафтил) индандинона-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-арилиндандинов-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)-индандинона-1,3 (XIX) та же, что и у орто-замещенных 2-фенилиндандинона-1,3 (XVI и XVII). Из спектров ЯМР следует<sup>65</sup>, что в 2-мезитилиндандиноне-1,3 (XVI) плоскость мезитильного кольца перпендикулярна плоскости индандинильного цикла, и вращение мезитильного кольца замедленно. Появление дополнительных электронных эффектов в молекуле 2-арилиндандинонов-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-индандинильного 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 β-дикетонов отмечалось, что иодпроизводные<sup>63</sup> 2-(2'-нафтил)индандинона-1,3 менее термически стабильны, чем аналогичные производные 2-(1'-нафтил)индандинона-1,3. Построенные модели по Стюарту — Бриглебу соединений (I), (XVI), (XVII), (XIX) и (XX) подтверждают, что в случае орто-замещенных, а также соединений (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 присутствии 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>.

## 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  $\beta$ -дикетонов авторы не выяснили. Более подробно этот вопрос исследован в работах<sup>21, 98</sup> при изучении окисления тетралина. Показано, что для проявления ингибирующей активности дикетонов необходим активный атом водорода в положении 2. Соединения, не содержащие этого атома, например 2-метил-2-фенилиндандион-1,3 и 2-этил-

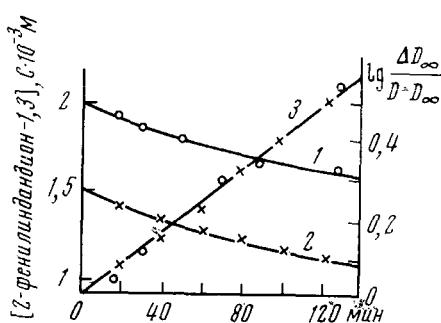


Рис. 2. Кинетические кривые расхода 2-фенилиндандиона-1,3 (1,2) и зависимость  $\lg \frac{\Delta D_{\infty}}{D - D_{\infty}}$  от времени (3) в опытах по распаду АБН ( $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в толуоле при 80°

ТАБЛИЦА 3

## Индукционные периоды окисления тетралина

Название соединения	$\tau$ , мин.	Название соединения	$\tau$ , мин.
2-Фенилиндандинон-1,3	100	4,5,6,7-Тетрахлор-2-фенилиндандинон-1,3	
2-(1'-Нафтил) индандинон-1,3	18	2-(2',4',6'-Триметоксифенил) индандинон-1,3	300
2-(2'-Нафтил) индандинон-1,3	300		0

2-Фенилиндандинон-1,3, димер 2-фенилиндандинона-1,3 (II), на окисление влияния не оказывают. Найдено также, что конец индукционного периода совпадает с моментом, когда 2-фенилиндандинон-1,3 практически полностью израсходован. В специальных опытах с чистой гидроперекисью тетралина в хлорбензоле при 100° показано, что 2-фенилиндандинон-1,3 в этих условиях не влияет на распад гидроперекиси. Если добавлять 2-фенилиндандинон-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-арилиндандиноны-1,3 ингибируют автоокисление углеводородов за счет реакции активного атома водорода с перекисными радикалами.

Установлена зависимость между реакционной способностью 2-арилиндандинонов-1,3 в реакции с дифенилпирокрилгидразильными радикалами и антиокислительной способностью дикетонов. Так 2-(2',4',6'-триметоксифенил)индандинон-1,3 (XVI), который не реагирует с радикалами ДФПГ и МДФПГ, не влияет на скорость окисления тетралина, в то

ТАБЛИЦА 4  
Реакционная способность фенолов

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

ние величин индукционных периодов и поведения 2-арилиндандинонов-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 индандинонового цикла по отношению к свободному радикалу ДФПГ. Меньшая реакционная способность 2-(1'-нафтил)индандинона-1,3 (XIX) по сравнению с 2-фенилиндандиноном-1,3 и 2-(2'-нафтил)индандиноном-1,3 (XX) подтверждается поведением его и при автоокислении углеводородов. Интересно провести аналогию между выше названными соединениями и фенолом и нафтолями. В табл. 4 приведены значения констант скоростей реакций этих фенолов с ДФПГ и величины индукционных периодов в их присутствии при окислении газолина<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-арилиндандинонов-1,3. Нафтильное ядро дает большие возможности для делокализации электрона, и соответствующие 2-арилиндандинон-1,3-ильные радикалы

время, как активный в реакциях с этими радикалами 4,5,6,7-тетрахлор-2-фенилиндандинон-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-арилиндандинонов-1,3 (концентрация  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л). Сравнение

<sup>100</sup> А. А. Григорьев и др., Труды института химии АН УзССР, № 10, 1962.

ТАБЛИЦА 5  
Ингибиование окисления подсолнечного масла при 120°

Антиоксидант	$C, \text{ моль/л}$	$\tau, \text{ мин.}$	$\epsilon$	Антиоксидант	$C, \text{ моль/л}$	$\tau, \text{ мин.}$	$\epsilon$
Без ингибитора	—	126	—	2,2-(1', 4'-Фенилен)-бис-индандион-1,3	$10^{-2}$	>600	19,2
Ионол	$10^{-2}$	152	1	2-(4'-Оксифенил)индандион-1,3	$10^{-3}$	186	
2-Фенилиндандион-1,3	$10^{-2}$	212	3,3		$10^{-2}$	270	5,5

должны быть более стабильными, следовательно, водород у дикетонов 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.

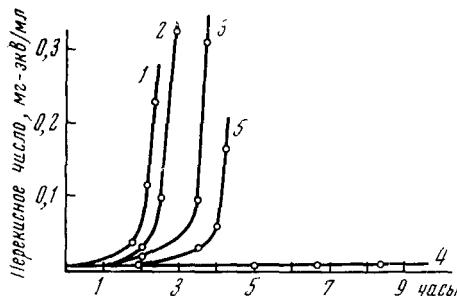


Рис. 3

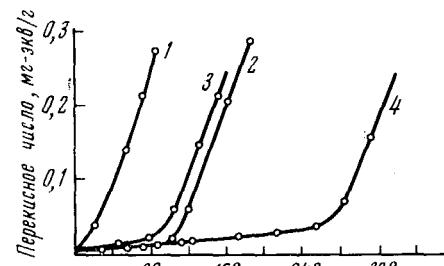
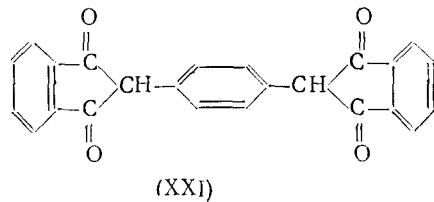


Рис. 4

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

Рис. 4. Кинетика окисления топленого жира при 120°: 1 — без антиоксиданта; 2 — ионол ( $10^{-2} \text{ моль/кг}$ ); 3 — 2-фенилиндандион-1,3 ( $10^{-2} \text{ моль/кг}$ ); 4 — 2-(4'-оксифенил)индандион-1,3 ( $10^{-2} \text{ моль/кг}$ )

Подробно антиокислительная активность замещенных 2-арилинданнонов-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 ( $10^{-2} \text{ моль/л}$ ) ионола, 2-фенилиндандиона-1,3 и 2,2-(1',4'-фенилен)-бис-индандиона-1,3 (XXI):



Как видно из рис. 3, замещенные инданноны-1,3 более эффективны, чем широко известный антиоксидант ионол. Соединение (XXI) показывает ингибирующий эффект при концентрации  $10^{-3} \text{ моль/л}$ , в то время, как ионол в такой же концентрации совершенно неэффективен. Высокоэффективными 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-ариллиндандионов-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-

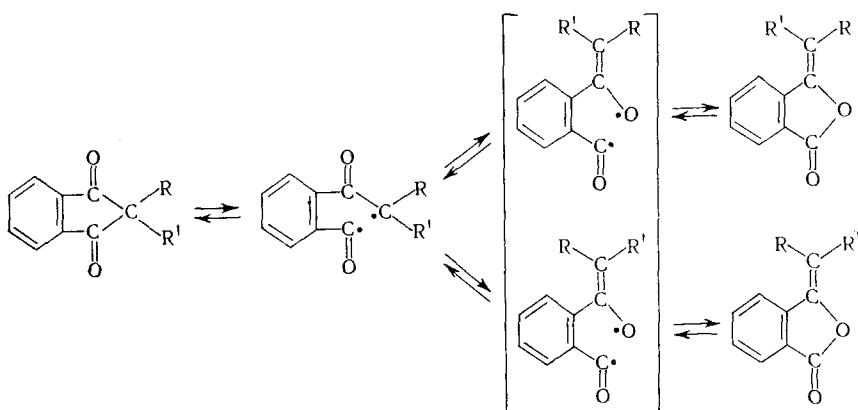
ТАБЛИЦА 6

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-метоксийндандион-1,3	390	660	1680
2-Фенил-4,5-диоксииндандион-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-ариллиндандионов-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 кетеноильной таутомерией. Не исключен и другой путь поглощения световой энергии 2-ариллиндандионами-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-арилиндандион-1,3-ильных радикалов.

Найдено<sup>34</sup>, что смесь 2-фенилиндандиона-1,3 с 2,2,4-тритемил-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-арилиндандионы-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-трет.-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'-дигромфенил)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 индандиона-1,3 по эффективности ингибиования превосходят известный стабилизатор ионол.

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

В отличие от фенолов, 2-арилиндиндионы-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- $\beta$  пикирлигидразилом: высокореакционноспособный 4,5,6,7-тетрахлор-2-фенил-индандин-1,3 (XVII) значительно ускоряет полимеризацию, мало реакционноспособный 2-(2',4',6'- trimетоксифенил)индандин-1,3 (XVI) не влияет на ее кинетику. Введение в молекулу ФН в 4'-положение электроноакцепторного заместителя, например, атома брома, делает соответствующий 2-арилиндиндион-1,3 более сильным ускорителем полимеризации; наоборот, 2-(4'-метоксифенил)индандин-1,3, содержащий электронодонорный заместитель, влияет на скорость полимеризации несколько меньше, чем незамещенный ФН. Если полимеризацию проводить в атмосфере аргона, то 2-фенил-индандин-1,3 не изменяет скорость полимеризации, как и многие фенолы<sup>131</sup>.

Димер 2-фенилиндиндиона-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 арилировании 2-фенилиндиндиона 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-арилиндиндионов-1,3. Применение в качестве активатора полимеризации 0,2 вес.ч. 2-фенилиндиндиона-1,3 повышает скорость полимеризации в 3 раза по сравнению со скоростью полимеризации в случае использования триэтаноламина 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-фенилиндиндиона-1,3 глубина полимеризации 100% достигается за 5 час., без активатора — за 20 час. Ускорение эмульсионной полимеризации происходит за счет возникновения 2-арил-индандиона-1,3-ильных радикалов, образующихся по реакции с инициатором полимеризации — персульфатом калия:

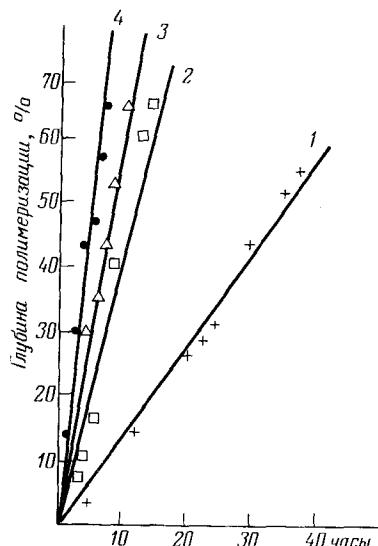
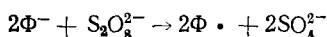
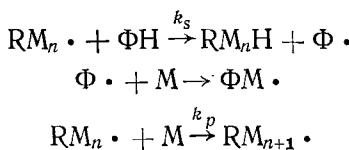


Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации каучука СКН-26 от природы активатора и его количества:  
1 — без активатора; 2 — 0,2 вес. ч. триэтаноламина; 3 — 0,1 вес. ч. ФН;  
4 — 0,2 вес. ч. ФН.

При получении дивинилнитрильного каучука СКН-26 в присутствии 0,2 вес. ч. 2-фенилиндиндиона-1,3 глубина полимеризации 100% достигается за 5 час., без активатора — за 20 час. Ускорение эмульсионной полимеризации происходит за счет возникновения 2-арил-индандиона-1,3-ильных радикалов, образующихся по реакции с инициатором полимеризации — персульфатом калия:

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

Вторым практически важным свойством 2-арилиндандионов-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-арилиндандионов-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-арилиндандионов-1,3 при термической полимеризации стирола при 100°. Константы определяли способом Майо<sup>135</sup> по зависимости  $\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + C_s \frac{[\Phi\text{H}]}{[M]}$ , где  $p_0$  и  $p$  — степени полимеризации полимера, полученного в отсутствие регулятора и при молярном отношении регулятора и мономера, равном  $\frac{[\Phi\text{H}]}{[M]}$ . 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 8  
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	
2-Фенилиндандион-1,3	0,53		0,64
2-Бензилиндандион-1,3	0,058	2-(4'-Метилфенил)индандион-1,3	0,57
2-(2'-Метоксифенил)индандион-1,3	0,01	2-(3'-Хлорфенил)индандион-1,3	0,73
2-(2', 4'-Диметоксифенил)индандион-1,3	0,01	2-(4'-Хлорфенил)индандион-1,3	0,84
2-(3', 4'-Триметоксифенил)индандион-1,3	0,0017	2-(4'-Бромфенил)индандион-1,3	0,87
2-(1'-Нафт il)индандион-1,3	0,039	2-(3', 4'-Дихлорфенил)индандион-1,3	1,00
2-(2'-Нафт il)индандион-1,3	0,65	2-(3', 5'-Дибромфенил)индандион-1,3	1,05
2-(4'-Метоксифенил)индандион-1,3	0,80	2-Метил-2-(3', 5'-дибромфенил)индандион-1,3	0,0001
2-(3', 4'-Метилендиоксифенил)индандион-1,3	0,71		0,014

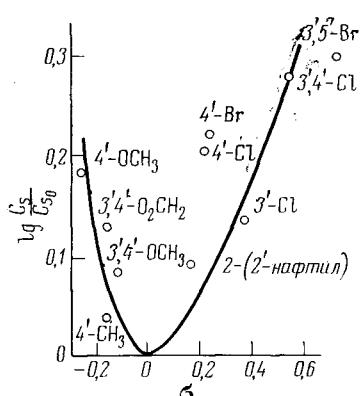
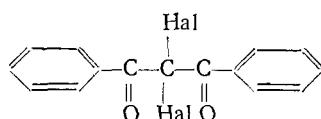


Рис. 6. Корреляция констант передачи цепи замещенных 2-фенилиндандиона-1,3 при термической полимеризации стирола в гамметтовских координатах.

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

Обращает на себя внимание, что заместители в мета- и пара-положении фенильного кольца 2-фенилиндандинона-1,3, независимо от того, являются ли они электронодонорными или электроноакцепторными, увеличивают константу передачи цепи соответствующих соединений по сравнению с незамещенным 2-фенилиндандиноном-1,3. На рис. 6 приведена полученная зависимость в гамметтовских координатах. Замещенные в мета- и пара-положении 2-арилиндандиноны-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-Арилиндандиноны-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-фенилиндандинон-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 индандинонов-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-фенилиндандинона-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 дibenзоилметана (XXII).



(XXII)

константы передачи на порядок. Значительное влияние на реакционную способность замещенных 2-фенилиндандинона-1,3 оказывает положение заместителя в фенильном кольце. Константа передачи цепи для 2-(2'-метоксифенил) индандинона-1,3; 2-(2',4'-диметоксифенил) индандинона-1,3 и 2-(2',4',6'-триметоксифенил) индандинона-1,3, имеющих орто-заместитель, намного меньше по сравнению с незамещенным соединением ФН. Полученные данные находятся<sup>65, 123, 136</sup> в соответствии с результатами спектров ЯМР. Введение фенильного кольца в индандинон-1,3 увеличивает значение химического сдвига активного протона в положении 2, введение орто-заместителя в 2-фенилиндандинон-1,3 уменьшает величину  $\delta$ .

Как и в случае реакции с ДФПГ, 2-(1'-нафтил) индандинон-1,3 (XIX) и 2-

\* \* \*

Рассмотренный материал по радикальным реакциям 2-арилиндандионов-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-арилиндандионов-1,3 даст интересные теоретические и практические результаты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Ю. Н. Лясковская, 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, Belg., **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. Ванаг, Фенилин, Изд. АН Латв. ССР, Рига, 1964, стр. 5.
11. J. L. Lombardino, E. H. Wiesenthal, J. Medicin. Chem., **11**, 342 (1968).
12. Л. П. Залукаев, В. В. Моисеев, ЖОРХ, **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, ЖОРХ, **2**, 282 (1966).
15. В. В. Моисеев, А. И. Яковлев, С. А. Кретинин, И. М. Целых, Мономеры и высокомолекулярные соединения, Тр. Воронежского ун-та, **73**, вып. 2, 98 (1969).
16. О. Я. Нейланд, В. Я. Кроте, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1964**, 483.
17. Л. Линаберг, О. Нейланд, А. Вейс, Г. Ванаг, 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, Belg., **29**, 2376 (1896).
23. J. Klosa, Arch. Pharm., **287/59**, 323 (1954).
24. Я. Я. Линаберг, А. Р. Вейс, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1962**, 213.
25. W. Sztafk, 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. Huatap, Tetrahedron, **19**, 809 (1963).
34. Л. П. Залукаев, Г. И. Сорокина, ДАН, **181**, 353 (1968).
35. О. Я. Нейланд, М. Я. Цирule, 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, ЖОРХ, **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. Е. Вгайл. Вег., **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. Abigente, Ann. Chim., **52**, 923 (1962).
52. C. A. Янсон, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1969**, 212.
53. S. Gabriel, E. Leupold, Вег., **31**, 1159 (1898).
54. A. Hantzsch, J. Zisterg, Lieb. Ann., **392**, 319 (1912).
55. Б. Кареле, О. Нейланд, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1964**, 599.
56. М. П. Бриеде, О. Я. Нейланд, ЖОРХ, **6**, 1701 (1970).
57. G. Wanag, Вег., **72**, 973 (1939).
58. Р. Нглсіаг, Chem. Zvesti, **16**, 673 (1962).
59. Г. Я. Ванаг, А. К. Арен, Уч. зац. Латв. Гос. университета, Рига, **14**, 47 (1957).
60. А. К. Арен, Г. Я. Ванаг, ДАН, **129**, 98 (1959).
61. D. Radulescu, F. Varghulescu, Bul. Soc. Chim. România, **20**, 29 (1938).
62. M. Furdić, R. Нглсіаг, Chem. Zvesti, **12**, 464 (1958).
63. M. Furdić, R. Нглсіаг, 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. Стадынь, И. Тутапе, 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, Suomi Kemistilehti, **A26**, 381 (1953).
71. V. J. E. Taipale, Там же, **B33**, 124 (1960).
72. А. Я. Крауза, 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. Греи, А. Р. Вейс, Там же, **1969**, 357.
76. И. О. Пелчер, В. Р. Приеде, 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. Пелчере, 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. Лиаберг, А. Р. Вейс, Там же, **1969**, 281.
83. Л. П. Залукаев, В. В. Кривошенин, 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. Кроге, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1964**, 483.
86. Н.-Д. Вескер, J. Org. Chem., **30**, 989 (1965).
87. Л. Физер, М. Физер, Реагенты для органического синтеза, «Мир», М., 1970, I, стр. 407.
88. Н.-Д. Вескер, 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. Стадынь, Э. Эрмане, Г. Думпис, Я. Лиаберг, 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, ЖОРХ, 3, 734 (1967).
107. J. P. Vanhook, A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., 80, 779 (1958).
108. Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 2037.
109. M. Talat-Ergen, S. Bywater, J. Am. Chem. Soc., 77, 3712 (1955).
110. A. R. Schulert, 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); С. А., 51, 10007c (1957).
113. J. Lowenthal, M. W. Ogielvie, С. А., 46, 9150 (1952).
114. P. Cooper, С. А., 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. А. Дапек, 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. Долгоплоск, Д. Ш. Короткина, ЖОХ, 27, 2229 (1957).
132. А. А. Ваншайдт, Р. И. Груз, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Доклады к VII конф. по высокомол. 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. Щеголова, 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. Ваншайдт, ЖОХ, 24, 840 (1954).
138. M. Furdič, Z. Maňásek, P. Hněciář, Чехосл. пат. 100478 (1961); РЖХим., 1963, 2T415П.
139. M. Furdič, Z. Maňásek, P. Hněciář, 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