

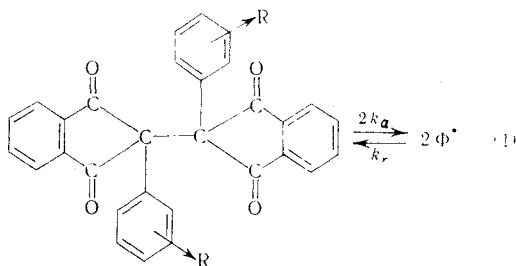
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. М. ПИСАРЕНКО, Л. И. МУРЗА, А. Б. ГАГАРИНА,
А. И. ПРОКОФЬЕВ, С. П. СОЛОДОВНИКОВ

СПЕКТР Э.П.Р. 2-(*n*-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛ)-ИНДАНДИОН-1,3-ИЛЬНОГО СВОБОДНОГО РАДИКАЛА

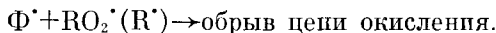
(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 11 V 1975)

Недавно было установлено, что симметричный димер 1,2-бис-(*n*-диметиламинофенил)-дифталоилэтан (ФФ) в ароматических растворителях содержит свободные радикалы $\Phi^{\bullet}$, обнаруженные по спектрам э.п.р. (1). Распад димера является обратимым процессом:



где $R = n - N(CH_3)_2$

По концентрации свободных радикалов $\Phi^{\bullet}$ и димера ФФ определена константа равновесия $K_p = 2k_r/k_d$. Димер является эффективным ингибитором окисления углеводородов, что исследовано на примере ингибированного окисления этилбензола и кумола (60°). Механизм ингибирующего действия димера включает равновесие (I) и быстрое, необратимое взаимодействие перекисных или алкильных радикалов углеводорода с радикалами $\Phi^{\bullet}$, которые и являются собственно ингибиторами цепного процесса:



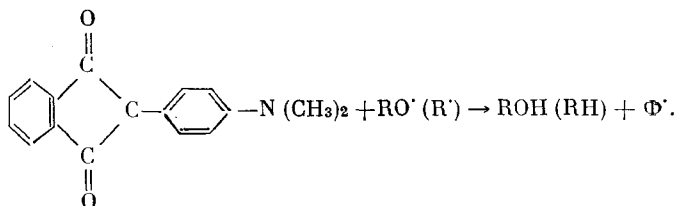
В молекуле ФФ имеется связь C—C, ослабленная сопряжением с фенильными и фталоильными группами, подобно димерам ди- и триарилметиллов. Поэтому существование свободных радикалов в растворах ФФ должно быть обусловлено разрывом этой связи.

Настоящая работа посвящена анализу спектра э.п.р. радикалов, образующихся в углеводородных растворах 1,2-бис-(*n*-диметиламинофенил)-дифталоилэтана. Димер синтезирован из 2-(*n*-диметиламинофенил)-индандиона-1,3 (ФН) по методу (2). Спектры записаны на приборе Е-12. Ампулы с раствором ФФ освобождались от кислорода путем многократного замораживания и вакуумирования до $P_{\text{ост}} = 3 \cdot 10^{-3}$ ата.

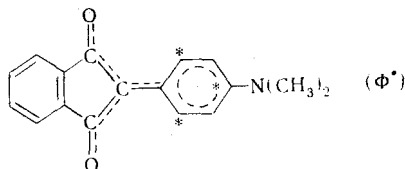
На рис. 1а приведен спектр радикала $\Phi^{\bullet}$ при 100° С в бензольном растворе. Такой же спектр получен из 2-(*n*-диметиламинофенил)-индандиона-1,3 при его нагревании с перекисью третичного бутила.

Таким образом, при термическом распаде ФФ образуются такие же свободные радикалы, что и из соответствующего фенилиндандиона ФН

при отрыве от молекулы атома водорода:



Прежде чем перейти к анализу спектра, следует рассмотреть структурные особенности радикалов $\Phi^\bullet$. Распределение плотности неспаренного электрона, построенное приближенно, на основе рассмотрения валентных структур, может быть представлено следующим образом:



В спектре э.п.р. радикалов $\Phi^\bullet$ должно проявиться взаимодействие неспаренного электрона с орто-протонами 2-фенильного кольца и пара-диметиламинной группой. При оценке этих взаимодействий $\Phi^\bullet$ можно рассматривать как аналог бензильного радикала, для которого

плотности неспаренного электрона в орто- и паразоложениях сопоставимы⁽³⁾. Из анализа спектров э.п.р. 2,6-дитретбутил-4-диметиламинофеноксидила⁽⁴⁾ следует, что величины сверхтонкого взаимодействия (с.т.в.) неспаренного электрона с ядром азота и протонами также сопоставимы.

В первом приближении можно полагать, что с.т.в. неспаренного электрона со всеми парамагнитными ядрами в радикале $\Phi^\bullet$ (восемь эквивалентных протонов и азот) одинаково. Это должно привести к спектру, состоящему из одиннадцати линий с соотношением интенсивностей 1:9:37:92:154:182:154:92:37:9:1. Экспериментальный спектр, как видно из рис. 1а, состоит из того же числа

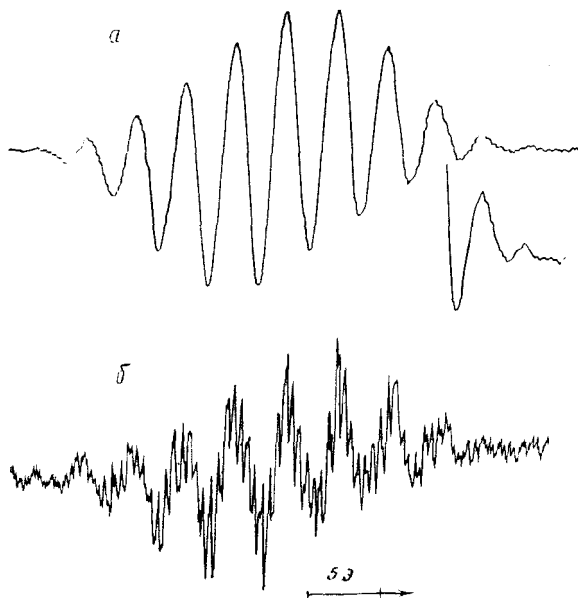


Рис. 1. Спектр э.п.р. радикала $\Phi^\bullet$ в бензольном растворе димера: а — 100°, амплитуда модуляции 2 Гс, б — 60°, амплитуда модуляции 0,32 Гс

и расщеплением в 3,4 э. Расхождение экспериментальных и теоретических интенсивностей можно объяснить неполной эквивалентностью с.т.в. парамагнитных ядер в радикале $\Phi^\bullet$. В спектре, записанном при малой амплитуде в.ч.-модуляции (рис. 1б), каждая компонента содержит группы линий, которые могут быть обусловлены как указанной неэквивалентностью ядер, так и наличием малого с.т.в. от мета-протонов 2-фенильного кольца.

и протонов бензольного ядра индандионильного цикла, возникающего по механизму спиновой поляризации⁽³⁾.

Таким образом, качественный анализ спектра э.п.р. согласуется с предложенной выше структурой радикала.

Представляется интересным сопоставить термодинамические параметры равновесия димер $\rightleftharpoons$ свободные радикалы для ФФ и димера трифенилметильных радикалов (ГФЭ)*. Согласно⁽⁸⁻¹⁰⁾, для ГФЭ $K_p = 4.1 \cdot 10^{-4}$ мол/л (20°), $\Delta H = 10,9$ ккал/мол. Для ФФ $K_p = 1,2 \cdot 10^{-18}$ мол/л (20°) — существенно меньше, а теплота диссоциации на 6,4 ккал мол больше⁽¹⁾. Из сопоставления этих величин следует, что равновесие в случае ФФ смещено в сторону свободных радикалов значительно меньше, чем в ГФЭ.

Радикалы Ф· отличаются от арилметильных по отношению к кислороду. Длительное прогревание димера ФФ в бензоле при барботировании через раствор кислорода (6 час. при 50°) не привело к изменению концентрации радикалов Ф·. Константа равновесия имеет те же значения, что и без выдерживания димера в атмосфере кислорода.

В кинетических опытах установлено, что предварительный прогрев димера ФФ в атмосфере кислорода (1 час, растворитель — этилбензол) в условиях, когда этилбензол практически не окисляется (60°), не приводит к изменению периода торможения реакции окисления, если затем ее инициировать добавками азобисизобутиронитрила⁽¹⁾.

Это свидетельствует об инертности 2-(*n*-диметиламинофенил)-индандион-1,3-ильных свободных радикалов к кислороду. В противоположность этому три- и дифенилметильные свободные радикалы легко присоединяют кислород.

Очевидно, что инертность радикалов Ф· к кислороду и большая скорость взаимодействия их с активными перекисными и алкильными радикалами является причиной сильного ингибирующего действия димера ФФ в процессе окисления углеводов.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Б. Гагарина, Л. М. Писаренко, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 221, № 3 (1975).
² F. M. Beringer, S. A. Lalton, S. J. Huang, Tetrahedron, v. 18, 809 (1963). ³ А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, М., «Химия», 1973, стр. 107.
⁴ E. Müller, A. Rieher et al., Angew. Chem. v. 78, 98 (1966). ⁵ А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан, Магнитный резонанс и его применение в химии, Изд. «Мир», 1970, стр. 124.
⁶ H. Lankamp, W. Nauta, C. MacLean, Tetrahedron Letters, 1968, 249. ⁷ В. Д. Шолле, Э. Г. Розанцев, Усп. хим., т. 42, в. 12, 2176 (1973). ⁸ K. Ziegler et al., Ann., v. 473, 163 (1929); v. 504, 131 (1933). ⁹ R. Prechel, R. W. Selwood, J. Am. Chem. Soc., v. 63, 3397 (1941). ¹⁰ K. H. Fleurke, W. Th. Nauta, Rec. trav. chim., Pays-Bas, v. 82, 713 (1963); v. 85, 86 (1966).

* Димер трифенилметильных радикалов не является гексафенилэтаном, а имеет циклогексадиеновую структуру^(6,7), однако для краткости он обозначен здесь как ГФЭ.