



005011254

На правах рукописи

Курский

Курский Юрий Алексеевич

**СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ЗАМЕЩЁННЫХ О-ХИНОНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

02.00.03 – органическая химия

02.00.04 – физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

1 МАР 2012

Нижний Новгород – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН

Научный консультант: академик РАН,
доктор химических наук, профессор
Абакумов Глеб Арсентьевич

Официальные оппоненты: член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор
Анаников Валентин Павлович

доктор химических наук
Кутьин Александр Михайлович

доктор химических наук
Фомин Валерий Анатольевич

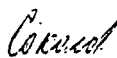
Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)

Защита состоится 16 марта 2012 года в 13 часов на заседании диссертационного
совета Д 212.165.06 при Нижегородском государственном техническом
университете им. Р.Е. Алексеева по адресу: 603950 г. Н. Новгород, ул. Минина,
д. 24.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Нижегородского
государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева.

Автореферат разослан «12» февраля 2012 года

Ученый секретарь диссертационного совета



Т.Н. Соколова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Интерес к пространственно экранированным *о*-бензохинонам обусловлен их широким применением в качестве базовых соединений в синтезе металлоорганических комплексов. *о*-Семихиноновые комплексы переходных металлов благодаря наличию связанных между собой иона металла переменной валентности и лиганда, также способного обратимо менять своё состояние окисления, представляют исключительно интересные объекты для исследования различного рода внутримолекулярных и магнитных взаимодействий. Выявление закономерностей фото- и термо- окислительно-восстановительных процессов пирокатехинов и хинонов является ключом к пониманию механизма работы некоторых ферментов, играющих важную роль в круговороте веществ в природе. Активно развивающейся химии *о*-семихиноновых и катехолатных комплексов требуется широкий диапазон лигандов – *о*-хинонов с различными электрооакцепторными и стерическими характеристиками. Это особенно важно потому, что даже небольшие изменения этих параметров лиганда играют определяющую роль в формировании свойств комплексов. Для успешного синтеза замещённых хинонов необходимы новые фундаментальные знания о механизмах реакций, сведения о чувствительности *о*-хинонов и промежуточных продуктов к температуре, свету, кислороду воздуха. Побочные реакции имеют самостоятельное практическое значение, поскольку могут служить удобными методами синтеза новых стабильных радикалов, гетероциклических соединений или замещённых циклопентадиенонов.

Цель работы – формирование и развитие фундаментальных принципов строения и реакционной способности *о*-хинонов и их производных, ориентированное на получение новых потенциальных лигандов для металлоорганических комплексов: замещённых *о*-хинонов, хинониминов и хинонов, содержащих дополнительную координационную группу. В рамках сформулированной цели, в диссертации поставлены следующие задачи:

– установление строения и свойств новых хинонов, хинониминов и их производных, полученных взаимодействием 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона с металлоорганическими соединениями (МОС), нуклеофильным присоединением к хинонам C- и N-нуклеофилов, окислительной димеризацией замещённых *о*-бензохинонов;

- формирование общих принципов образования гетероциклических соединений, получающихся в реакциях фенолов, хинонов и хинониминов;
- определение закономерностей фотореакций *о*-бензохинонов при действии *пара*-замещенных *N,N*-диметиланилинов, а также в неполярных растворителях;
- определение вероятных механизмов некоторых окислительно-восстановительных реакций пирокатехинов и хинонов на примерах окисления 2-оксизамещенных пирокатехинов, автоокисления триизопропилпирокатехина, реакций трифенил-сурьмы(III) с *о*-хинонами и гидропероксидом, полученным при окислении триизопропилпирокатехина.

Научная новизна диссертации заключается в формировании в рамках развиваемого научного направления ряда фундаментальных закономерностей.

Установлено, что 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон реагирует с аминами и «СН кислотами» по механизму 1,4-нуклеофильного присоединения. Отсутствие объёмного экранирующего заместителя рядом с карбонильной группой *о*-бензохинона приводит к *о*-хинониминам – продуктам конденсации. Взаимодействие с МОС цинка и кадмия протекает по двум механизмам: одноэлектронному окислению молекулы МОС *о*-хиноном и нуклеофильному 1,2- или 1,4-присоединению МОС по одной карбонильной группе хинона, приводящему в конечном итоге к образованию новых пространственно-затрудненных *о*-хинонов.

Выявлена роль полярности растворителя в образовании гетероциклических соединений в реакциях хинонов и их производных: увеличение полярности обеспечивает рост степени развития циклизации и/или перегруппировки.

Найдена реакция образования сложных конденсированных гетероциклов из замещенных *N*-арил-*о*-бензохинониминов, методом ЯМР определено строение образующихся промежуточных и конечных продуктов. Реакция включает циклизацию алкил-замещенных *о*-бензохинониминов до производных 4аН-феноксазинов с последующей их димеризацией по реакции Дильса-Альдера.

Кинетическим методом показано, что основным первичным продуктом фотовосстановления *орто*-бензохинонов в присутствии *N,N*-диметиланилинов является соответствующий аминосодержащий фенолэфир.

В фотохимических реакциях *о*-хинонов и их производных установлено образование промежуточных продуктов бицикло[3.1.0]гексеновой структуры.

Выявлена роль замещённых бицикло[3.1.0]гексенов, которые направляют последующие стадии.

Найдена реакция автоокисления триизопропилпирокатехина с образованием 4-гидроперокси-2-гидрокси-3,4,6-триизопропилциклогекса-2,5-диен-1-она. При термораспаде этого гидропероксида установлено необычно высокое содержание продуктов с неклассическим расщеплением связи C—O.

В реакции 4-гидроперокси-2-гидрокси-3,4,6-триизопропилциклогекса-2,5-диен-1-она с трифенилсурьмой методом ЯМР установлены закономерности домино процесса в координационной сфере сурьмы: хиноксиметид – хинометид – катехолат – гидрокси-*n*-хинон. Замещённый катехолат трифенилсурьмы, содержащий в *para*-положении гидроксильную группу, необратимо окисляется кислородом воздуха до производных гидрокси-*n*-хинона.

Практическая ценность работы заключается в реализации новых путей синтеза бис-хинонов, гетероциклических соединений и замещённых циклогексадиенонов; а также в оптимизации на основе найденных закономерностей условий синтеза новых *o*-хинонов и хинонимининов.

Методы исследования: элементный анализ, РСА, жидкостная и газо-жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, а также УФ, ИК, ЭПР и ЯМР спектроскопия. В связи с научными интересами автора, особое внимание в диссертации уделено ЯМР спектроскопии.

Личный вклад соискателя. Все ЯМР измерения были проведены лично автором, либо под его руководством; установлено строение вновь полученных соединений, зафиксировано образование промежуточных продуктов, сформулированы общие принципы и выводы. Для определения механизмов органических и фотохимических реакций автором также проведены измерение и моделирование кинетики некоторых процессов, корреляционный анализ зависимости выхода продуктов от электронных факторов и сродства радикалов к электрону, определены константы и термодинамические параметры равновесных реакций. Большинство описанных в диссертации соединений синтезировано в нашей совместной работе сотрудниками лаборатории химии элементоорганических соединений ИМХ РАН к.х.н. Н.О. Дружковым, к.х.н. Н.Н. Вавилиной, к.х.н. В.И. Неводчиковым, д.х.н. А.В. Пискуновым и к.х.н. А.И. Поддельским.

Апробация работы и публикации. По теме диссертации опубликовано 30 статей в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Материалы диссертации были представлены на Международной конференции «New Approaches in Coordination and Organometallic Chemistry. Look from 21-th Century» (Нижний Новгород, 2002), XI Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов (Москва, 2003), 16-th International Meeting on NMR Spectroscopy (Кембридж, Великобритания, 2003), Международной конференции, посвященной 50-й годовщине Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН «Modern trends in organoelement and polymer chemistry» (Москва, 2004), Международной конференции «From molecules towards materials» (Нижний Новгород, 2005), Международной конференции «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности» (Санкт-Петербург, 2006), Всероссийской научной конференции «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2007), Международной конференции по органической химии «Химия соединений с кратными углерод-углеродными связями» (Санкт-Петербург, 2008), Международной конференции по металлоорганической и координационной химии (Нижний Новгород, 2008), Международной конференции «Topical Problems of Organometallic and Coordination Chemistry» (Нижний Новгород, 2010).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 98-03-32939-а, 00-03-40116-и, 01-03-33065-а, 04-03-32409-а, 07-03-00819-а) и Совета по грантам президента РФ по поддержке ведущих научных школ (гранты №№ НШ-1649.2003.3, НШ-4947.2006.3, НШ-4182.2008.3, НШ-7065.2010.3).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Первые четыре главы посвящены следующим вопросам строения и механизмов реакций *o*-хинонов и их производных: получению новых хинонов, образованию гетероциклических соединений, фотохимическим реакциям, окислительно-восстановительным реакциям. Каждую из четырёх глав предваряет обзор литературы. Пятая глава содержит описание экспериментов и спектров ЯМР обсуждаемых в диссертации соединений. Работа изложена на 237 страницах, содержит 44 рисунка, 26 таблиц, библиография насчитывает 212 ссылок.

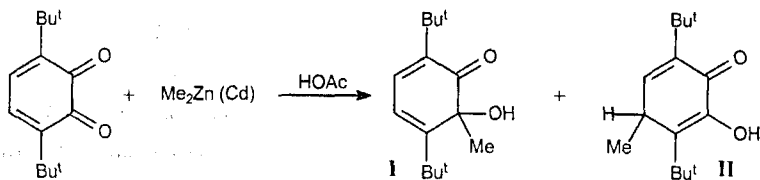
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Развитие химии *o*-семихиноновых и катехолатных комплексов металлов ставит задачу получения всё более сложных потециальных лигандов – *орто*-хинонов. *o*-Хиноны, содержащие объёмные *трет*-бутильные заместители, имеют особые свойства, затрудняющие введение дополнительных групп, особенно групп с функциональными фрагментами, способными к координации с металлом. Развитие в диссертации фундаментальных принципов строения и реакционной способности замещённых *o*-хинонов позволило целенаправленно выбирать методы введения фрагментов с заданными функциями в хиноны. Замещение в ядре хинона часто инициирует реакции циклизации. В диссертации установлены закономерности и общие принципы образования гетероциклических соединений из хинонов и их производных. В работе также определены закономерности фотохимических реакций *o*-хинонов и окислительно-восстановительных реакций производных *o*-хинонов – пирокатехинов.

Строение и свойства новых *o*-хинонов, *o*-хинониминов и промежуточных продуктов. Методы введения заместителей в хиноны.

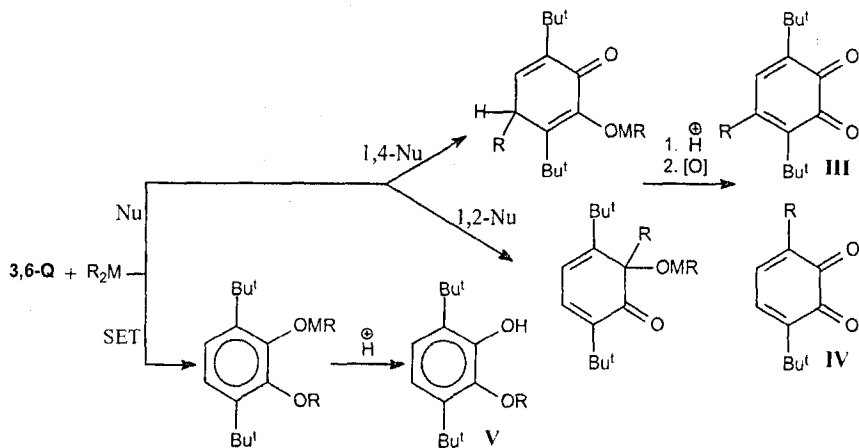
Хиноны как непредельные дикетоны способны присоединять нуклеофильные агенты, в том числе и металлоорганические соединения. В зависимости от 1,2- или 1,4-направления нуклеофильного присоединения образуются либо новые соединения, например, хинонимины, либо в пирокатехиновое или хиноновое кольцо входит новый заместитель. Возможность протекания и направление процесса зависят от природы реагента, стерических и электронных свойств хинона, от условий проведения реакции. Наибольшее разнообразие направлений реакций наблюдается при взаимодействии 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона (3,6-**Q**) с цинк- и кадмий-органическими соединениями.

Для выяснения влияния природы органического радикала в МОС на состав продуктов реакций с 3,6-**Q** были исследованы следующие МОС: $\text{Me}_2\text{Zn}(\text{Cd})$, $\text{Et}_2\text{Zn}(\text{Cd})$, $\text{Pr}_2\text{Zn}(\text{Cd})$, *i*- $\text{Pr}_2\text{Zn}(\text{Cd})$, $\text{Ph}_2\text{Zn}(\text{Cd})$, *t*- Bu_2Zn и $\text{Ph}_2\text{Zn}(\text{Cd})$. Все реакции проводили в ТГФ при соотношении реагентов 1 : 1 в диапазоне температур $-60 \div +60$ °С. При температурах до -10 °С в реакционной смеси 3,6-**Q** с Me_2Zn (или Me_2Cd) после гидролиза содержатся только два продукта: 2-гидрокси-2-метил-3,6-ди-*трет*-бутил-3,5-циклогексадиенон (I) и 2-гидрокси-4-метил-3,6-ди-*трет*-бутилциклогекса-2,5-диен-1-он (II) в соотношении $\sim 4 : 1$.



Циклогексадиенон **II** легко перегруппировывается в присутствии каталитических количеств кислоты с образованием 4-метил-3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина, который, в свою очередь, может быть окислен двуокисью свинца или феррицианидом калия до соответствующего 4-метил-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона (**III**). При температуре выше -10°C в продуктах реакции появляется еще один компонент — 3-метил-6-*трет*-бутилпирокатехин, превращающийся при окислении в соответствующий 3-метил-6-*трет*-бутил-*о*-бензохинон (**IV**). Установлено, что перегруппировка с замещением *трет*-бутильного радикала на метильный происходит в координационной сфере металла алкоголятциклогексадиенона типа **I**.

В случае этильных, пропильных и изопропильных МОС Zn и Cd из реакционных смесей после гидролиза и окисления были выделены и охарактеризованы данными элементного анализа и методами ИК- и ПМР-спектроскопии три вида продуктов: 4-алкил-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноны типа **III**, 3-алкил-6-*трет*-бутил-*о*-бензохиноны типа **IV** и 2-алкокси-3,6-ди-*трет*-бутилфенолы (**V**).



Образование этих продуктов обусловлено протеканием трёх параллельных процессов: *о*-хиноны **III** и **IV** являются продуктами 1,4- и 1,2-нуклеофильного

присоединения МОС к одной карбонильной группе 3,6-Q, а алкоксифенолы V образуются в результате одноэлектронного окисления МОС молекулой *o*-хинона. В отличие от реакции с метильными МОС, где металлсодержащий продукт 1,2-присоединения не претерпевал превращений при низких температурах, в случае использования других алкильных МОС алколюлядиеноны типа I уже при температуре -60°C перегруппировываются в продукты, приводящие к хинонам типа IV. Единственным продуктом реакций 3,6-Q с дифенилцинком и дифенилкадмием являлся продукт переноса электрона (SET) – феноксифенол.

Таблица 1. Свойства заместителей R

R	Электронные и стерические константы				Сродство R к электрону, эВ
	$-\sigma_I$	$-\sigma_R$	$-\sigma_\alpha$	$-E_S$	
Me	0.05	0.12	0.35	0	0.08
Et	0.05	0.10	0.49	0.08	-0.26
Pr	0.05	0.10	0.54	0.31	-0.07
<i>i</i> -Pr	0.03	0.12	0.62	0.48	-0.32
<i>t</i> -Bu	0.07	0.13	0.75	1.43	-0.16
Ph	-0.12	0.13	0.81	2.31	0.96

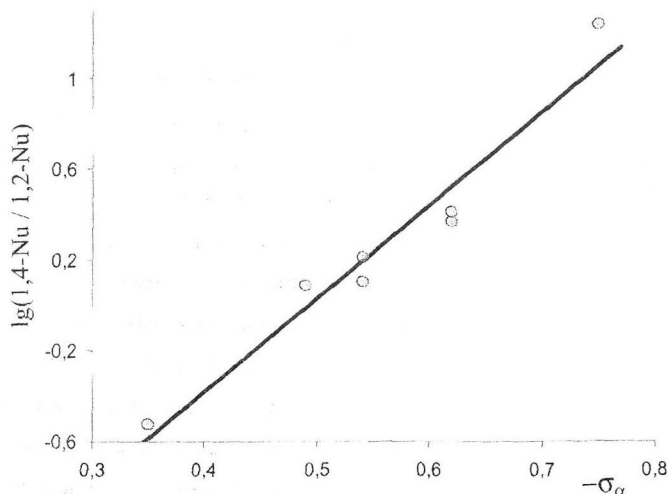


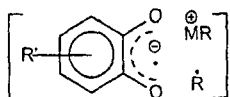
Рис. 1. Влияние поляризационных констант заместителей на отношение выходов продуктов нуклеофильного 1,4- и 1,2-присоединения

Доля продуктов 1,4-присоединения в сумме нуклеофильных продуктов увеличивается при переходе от метильных МОС к *трет*-бутильным и слабо зависит от металла. Для выяснения роли индуктивных σ_I , резонансных σ_R , поляризационных σ_α и стерических E_S констант (табл. I) исследованных заместителей был проведён корреляционный анализ. Индуктивные и резонансные константы в ряду алкильных заместителей изменяются очень слабо. Для алкильных заместителей выполняется с коэффициентом корреляции 0.97 линейное соотношение, связывающее логарифм отношения выходов при 0 °С продуктов 1,4- и 1,2-присоединения с поляризационной константой (рис. 1).

$$\lg(1,4\text{-Nu}/1,2\text{-Nu}) = -2.03 - 4.13 \cdot \sigma_\alpha \quad (r = 0.974)$$

Дополнительный учёт стерических констант улучшает коэффициент корреляции, однако главным остаётся поляризационное влияние заместителя, которое компенсирует положительный заряд на атоме металла. Обнаруженное электронное влияние алкильных заместителей подтверждает нуклеофильный механизм образования продуктов типа I, III и IV.

После переноса электрона от МОС к 3,6-Q в клетке растворителя образуются три частицы: семихиноновый анион-радикал, алкил(арил)-металлический катион и алкильный (арильный) радикал.

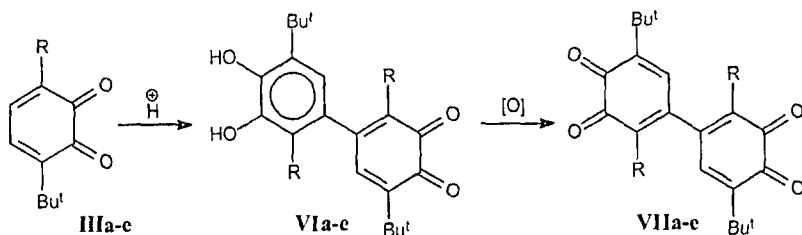


Свободная энергия переноса электрона от алкильного (арильного) аниона к *о*-хинону обратно пропорциональна сродству к электрону соответствующих радикалов. Выход при 30 °С продуктов реакции переноса электрона (SET)% в реакциях 3,6-Q с МОС цинка (ZnR_2 ; R = Et, Pr, *i*-Pr, *t*-Bu и Ph соответственно 81.2, 80.0, 57.8, 36.2 и 100%) отлично описывается трёхпараметровым корреляционным уравнением, учитывающим индуктивные и поляризационные константы заместителей, а также энергию сродства радикалов к электрону:

$$(\text{SET})\% = 186 + 138 \cdot \sigma_I + 178 \cdot \sigma_\alpha + 43 \cdot EA \quad (r = 0.999)$$

Корреляционный анализ свидетельствует о том, что при образовании замещённых фенолов V происходит перенос электрона с участием свободных радикалов, поскольку одним из главных параметров, влияющих на выход этих фенолов, являются окислительно-восстановительные свойства радикала.

Кислотно-катализируемая димеризация *o*-хинонов **III** приводит к хинопирокатехинам (**VI**). В спектрах ЯМР ^1H присутствуют сигналы, относящиеся к хиноновому и пирокатехиновому фрагментам. Промежуточные продукты **VI** окисляли до 2,2'-диалкил-5,5'-ди-*трет*-бутилбифенил-3,4,3',4'-дихинонов (**VII**).



R = Me (a), Et (b), Pr (c), Bz (d), *i*-Pr (e)

Орто-замещённые бифенилы имеют неплоское строение. Объёмные *о*-заместители, способные затормозить вращение вокруг $\text{C}(1)\text{--C}(1')$ связи, соединяющей фенильные кольца, приводят к появлению двух атропозантиомеров. Атропизомерия проявляется в ЯМР-спектрах в виде магнитной неэквивалентности диастереотопных фрагментов заместителей. Так, сигналы ЯМР ^1H протонов $\alpha\text{-CH}_2$ пропильной группы **VIIc** расщепляются на две группы мультиплетов (рис. 2). Спектр двойного резонанса указанных протонов при подавлении их спин-спинового взаимодействия с протонами $\beta\text{-CH}_2$ имеет вид АВ мультиплета с КССВ 14.0 Гц, характерной для геминальных протонов. Это однозначно свидетельствует о неэквивалентности метиленовых $\alpha\text{-CH}_2$ протонов пропильного фрагмента.

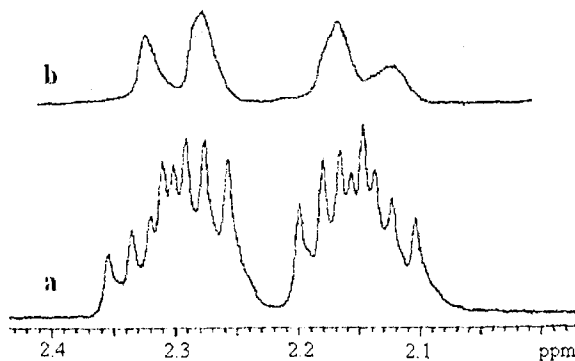


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H 300 МГц (а) протонов $\text{-CH}_2\text{Et}$ ди-*о*-хинона **VIIc**. Спектр двойного резонанса $\text{-CH}_2\text{-}\{\text{CH}_2\}\text{-Me}$ (b).

Рентгеноструктурный анализ показал, что молекула VIIa содержит два *о*-бензохионовых остатка, соединенных между собой C(1)–C(1') связью и плоских в пределах ± 0.003 Å. Двугранный угол между плоскостями *о*-хионовых фрагментов составляет 82.9° , то есть их расположение близко к ортогональному (рис. 3).

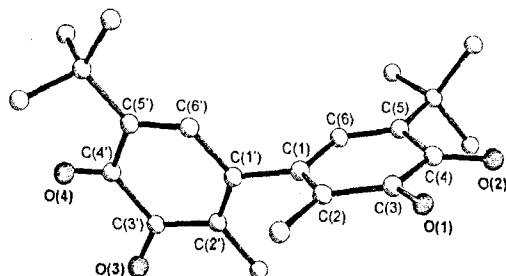


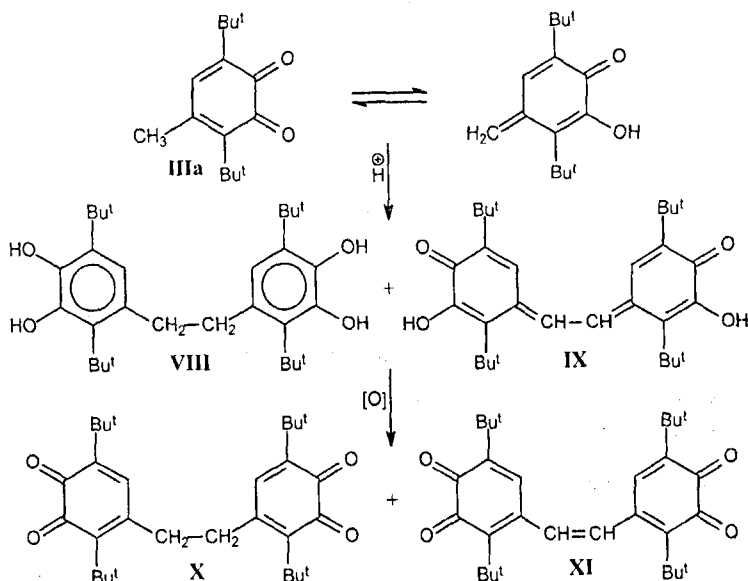
Рис. 3. Общий вид молекулы 2,2'-диметил-5,5'-ди-*трет*-бутилбифенил-3,4,3',4'-дихинона.

о-Хионовая природа соединений VII обуславливает их способность образовывать при восстановлении щелочными металлами анион-радикалы *о*-семихионов (табл. 2). Бифункциональность VIIa проявляется при его восстановлении. Сначала генерируется парамагнитный моноанион-радикал VIIa^{•-}, затем непарамагнитный дианион и далее парамагнитный трианион-радикал VIIa^{3•-}. Так как вероятность делокализации неспаренного электрона во второе кольцо определяется величиной торсионного угла, большое различие в параметрах сверхтонкой структуры спектров ЭПР отражает факт трансформации этого угла при переходе от одного состояния к другому.

Таблица 2. Параметры ЭПР анион-радикалов ди-*о*-хионов (ТГФ, 290 К)

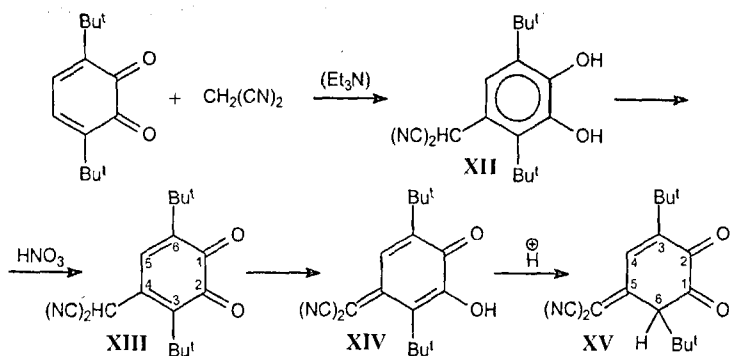
Анион-радикал ди- <i>о</i> -хиона / R	<i>g</i> -фактор	Константы СТС, мТл · 10			
		<i>A</i> (H-5)	<i>A</i> (H-5')	<i>A</i> (H-R)	<i>A</i> (H-R')
VIIa ^{•-} / Me	2.0049	2.60	0.20	1.10 (3H)	1.30 (3H)
VIIa ^{3•-} / Me	2.0050	3.37	0.23	0.33 (3H)	0.19 (3H)
VIIb ^{•-} / Et	2.0046	2.79	-	1.02 (2H)	-
VIIc ^{•-} / Pr	2.0045	2.79	-	1.10 (2H)	-
VIIId ^{•-} / Bz	2.0040	2.92	-	0.17 (2H)	-
VIIe ^{•-} / Pr ⁱ	2.0048	2.82	-	0.51 (1H)	-

Хинон **IIIa** с метильным заместителем может существовать в хинометидной форме, что делает возможной следующую реакцию димеризации:



При кипячении хинона **IIIa** в растворе диоксана или нагревании до 100 °C в отсутствие растворителя из реакционных смесей были выделены димерные продукты **VIII** и **IX** в соотношении близком 1 : 1. Окислением димерных бис-пирокатехина **VIII** и бис-хинометида **IX** двуокисью свинца были получены 1,2-бис-(3,4-диоксо-2,5-ди-*трет*-бутил-1,5-циклогексадиенил)этан (**X**) и соответствующий бис-*о*-хинонзамещённый этилен (**XI**).

Реакция 3,6-Q с эквимольным количеством малонитрила в метаноле в присутствии каталитического количества Et_3N приводит к образованию с высоким выходом 3,6-ди-*трет*-бутил-4-дицианометилпирокатехина (**XII**) – продукта нуклеофильного 1,4-присоединения. В результате окисления пирокатехина образуется соответствующий 3,6-ди-*трет*-бутил-4-дицианометил-1,2-бензохинон (**XIII**). *о*-Хинон **XIII** – неустойчивое соединение: как в растворе, так и в твёрдом виде он перегруппировывается в изомерный 3,6-ди-*трет*-бутил-2-гидрокси- α, α -дициано-1,4-хинометид (**XIV**). Удалось провести спектральные (УФ и ЯМР) исследования *о*-хинона **XIII**, а также зафиксировать методом ЭПР образование его семихинолятных производных.



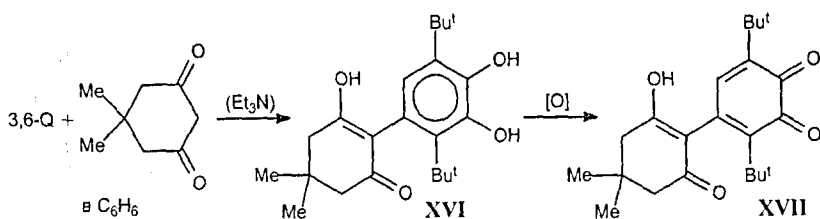
Хинометид XIV в сольватирующих средах в присутствии уксусной кислоты как катализатора количественно перегруппировывается в 3,6-ди-*трет*-бутил-5-дицианометиленикцлогекс-3-ен-1,2-дион (XV). Вся цепочка превращений была выявлена методом ЯМР-спектроскопии (табл. 3).

Таблица 3. ПМР-спектры продуктов присоединения малонодинитрила к 3,6-Q

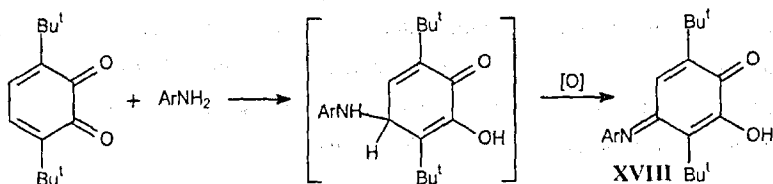
Химический сдвиг (в C_6D_6), δ м.д.				Отнесение
Пирокатехин XII	Хинон XIII	Хинометид XIV	Дикетон XV	
1.07	0.79	0.95	0.94	$\text{C}(3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1.09	0.96	1.31	0.49	$\text{C}(6)\text{C}(\text{CH}_3)_3$
			3.60*	$\text{C}(6)\text{H}\text{Bu-}t$
4.98	4.52			$\text{C}(4)\text{CH}(\text{CN})_2$
5.05		7.4		ОН
7.34	6.75	7.16	7.16*	$\text{C}(5)\text{H} \{ \text{C}(4)\text{H} \text{ в XV} \}$

Примечание: * дублет 1.1 Гц.

Реакция 3,6-Q с β -дикетоном – димедоном в бензоле также приводит к продукту 1,4-присоединения – 3,6-ди-*трет*-бутил-4-(2-гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-енил)пирокатехину (XVI). Последний окислен до соответствующего *о*-хинона (XVII). В этих соединениях «димедоновое» кольцо не может свободно вращаться относительно хинонового или пирокатехинового кольца, что приводит к появлению атропоизомеров. Особенно ярко этот эффект проявляется у протонов $\text{H}_2\text{C}(3')$ пирокатехина XVI, сигналы которых выглядят как АВ-система с расщеплением $^2J = 14.6$ Гц.



Взаимодействие 3,6-Q с рядом первичных ароматических аминов (анилин, *o*-толуидин, 2,6-диметиланилин, 2,6-диизопропиланилин, *n*-фенилендиамин, бензидин) в метаноле в присутствии катализатора – муравьиной кислоты приводит не к замещенным *o*-бензохинонам, а к 2-гидрокси-3,6-ди-*tert*-бутил-*N*-арил-*n*-хинониминам (XVIII). Этот факт свидетельствует о нуклеофильном 1,4-присоединении замещенных анилинов.



После перегруппировки первичного продукта присоединения, образуется 4-ариламино-3,6-ди-*tert*-бутилпирокатехин, который легко окисляется исходным хиноном и частично кислородом воздуха. Поэтому и выходы *n*-хинониминов не превышают 50% в расчете на исходный *o*-хинон. Устойчивость *n*-хинониминной формы связана с сопряжением арильного заместителя с π -системой *n*-хинонимина, с одной стороны, и образованием внутримолекулярной водородной связи, с другой.

С циклогексиламином также образуется 2-гидрокси-*N*-циклогексил-*n*-хинонимин (XIX). В отличие от арильных аналогов, он обладает рядом особенностей. Его растворы в предельных и ароматических углеводородах имеют желтое окрашивание, а в хлороформе и хлористом метиле – интенсивно фиолетовое. Спектры ЯМР в CDCl₃ свидетельствуют о существовании двух изомерных форм: *n*-хинониминоновой и *o*-хиноновой. На основании данных температурной зависимости спектров ЯМР (табл.4) были определены термодинамические параметры равновесия: изменение энтальпии и энтропии $\Delta H = -11 \pm 1$ кДж/моль, $\Delta S = -43 \pm 4$ Дж/(моль·К).

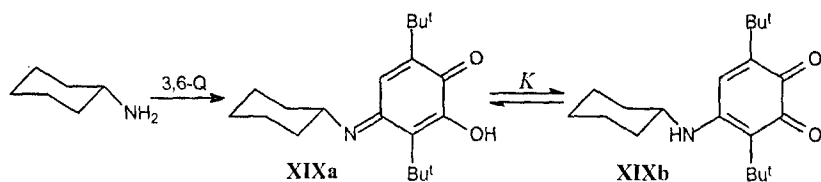
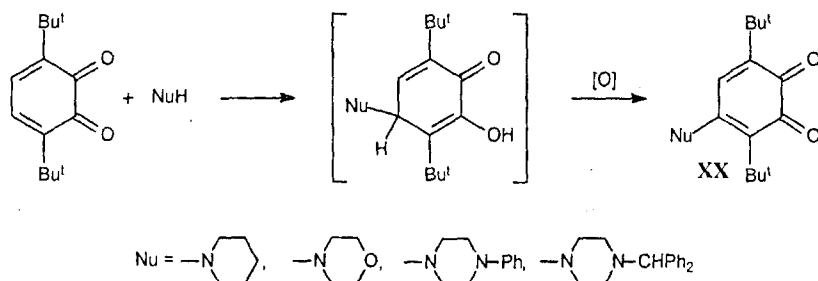


Таблица 4. Температурная зависимость константы равновесия перехода XIXa \rightleftharpoons XIXb

Температура, °C	-50	-30	-10	10	30	50
<i>K</i>	2.56	1.27	0.90	0.60	0.58	0.33

Взаимодействие 3,6-Q с рядом вторичных алифатических аминов (пиперидин, морфолин, 1-фенилпиперазин, 1-(дифенилметил)-пиперазин) в ацетонитриле, с последующим окислением реакционной смеси щелочным раствором феррицианида калия, приводит к образованию 4-аминозамещённых-3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинонов (XX) с высокими выходами:



Наличие в пиперазине двух реакционных центров осложняет картину: взаимодействие не останавливается на образовании 4-замещённого *o*-хинона, а в зависимости от условий, приводит к двум различным продуктам. В ацетонитриле и эквимольном соотношении реагентов происходит вторая внутримолекулярная реакция нуклеофильного присоединения. Основным продуктом после окисления является 5,8-ди-*tert*-бутил-2,3-дигидро-1,4-этанохиноксалин-6,7-дион (XXI). С избытком хинона в хлороформе образуется бис-*o*-хинон (XXII). Спектр ЯМР ^1H двух фрагментов $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ XXI (рис. 4) анализировали как AA'BB'-систему. Химические сдвиги $\delta_A = 2.89$, $\delta_B = 3.04$ м.д., константы ССВ $^3J_{AA'} = J_{BB'} = 9.6$, $^2J_{AB'} = J_{AB} = -12.9$, $^3J_{AB'} = J_{AB} = 6.5$ Гц.

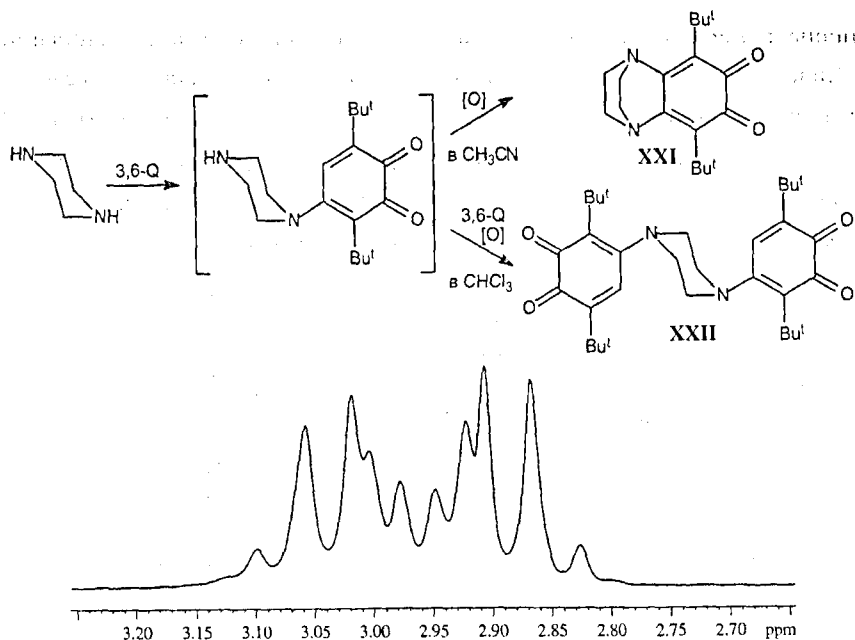


Рис. 4. Спектр ЯМР ^1H 200 МГц $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$ фрагмента 5,8-ди-*tert*-бутил-2,3-дигидро-1,4-этаноксинокалин-6,7-диона

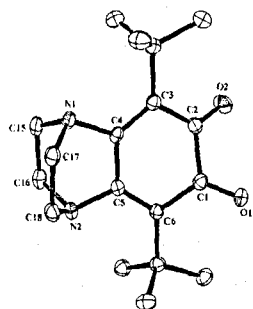
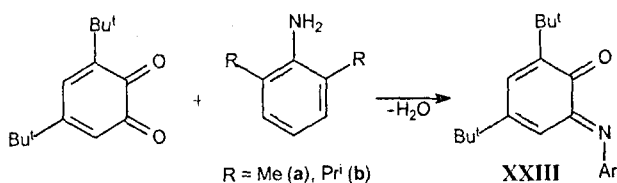


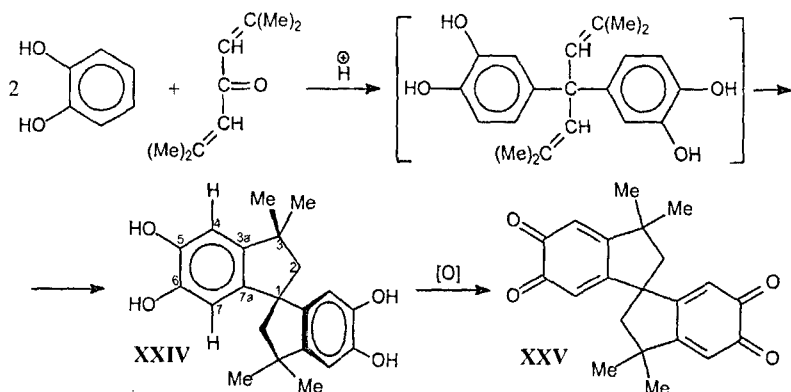
Рис. 5. Молекулярное строение 5,8-ди-*tert*-бутил-2,3-дигидро-1,4-этаноксинокалин-6,7-диона. Торсионный угол $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ составляет 43.7°

Если рядом с карбонильной группой *o*-хинона отсутствует объёмный экранирующий заместитель как, например, у 3,5-ди-*tert*-бутил-*o*-хинона (3,5-Q), то для замещённых анилинов появляется возможность реакции конденсации с образованием *o*-хинонимин (XXIII):



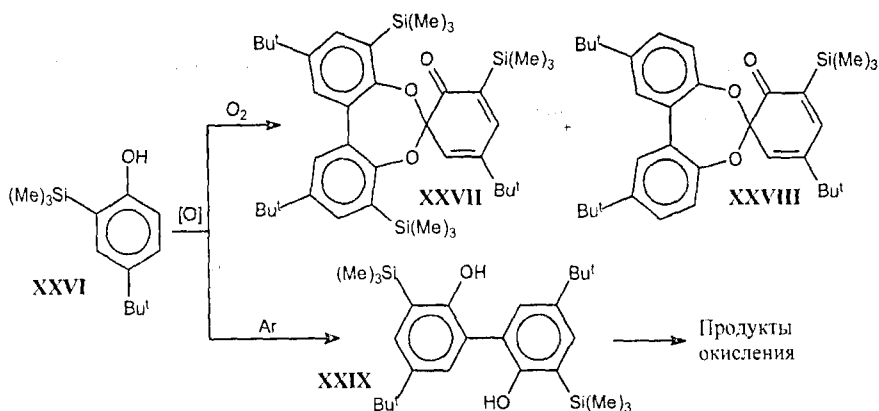
Хиноны и хинонимины – источники новых гетероциклических соединений

Хиноны и их производные легко вступают в разнообразные реакции циклизации. Мы установили, что конденсация 2-х молекул пирокатехина с 3 молекулами ацетона в уксусной кислоте при 145 °С протекает ступенчато с предварительным образованием форона и его последующей конденсацией с пирокатехином в 1,1'-спиро-бис-[3,3-диметил-5,6-диоксииндан] (XXIV):

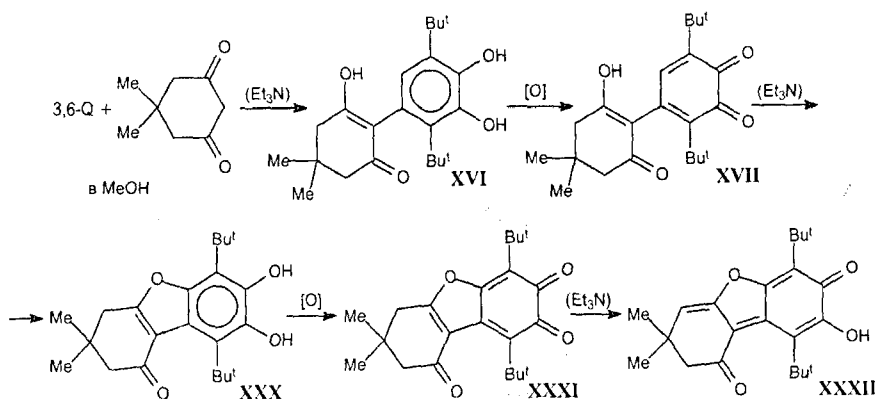


С целью доказательства структуры пирокатехина был исследован спектр ПМР. Сигналы $\delta = 6.63$ и 6.21 м.д. принадлежат протонам фенильного кольца. Различие в экранировании этих протонов обусловлено их неэквивалентным расположением относительно второго фенильного кольца. Для расчета разницы химических сдвигов протонов HC(4) и HC(7) использовали полученные Джонсоном и Бови значения поправок к химическим сдвигам протонов, возникающие за счёт кольцевых токов соседнего бензольного кольца. Разность 0.44 м.д., вычисленная для структуры XXIV, хорошо совпадает с экспериментальными данными 0.42 м.д. Окисление XXIV азотной кислотой приводит к 1,1'-спиро-бис-[3,3-диметил-инданхинону-5,6] (XXV).

Гетероциклические хиноидные спиро-соединения образуются при окислении кремнийзамещённых фенолов. Окисление 2-триметилсилил-4-трет-бутилфенола (XXVI) щелочным феррицианидом калия в присутствии кислорода приводит к спирокеталам (XXVII) 55% и (XXVIII) 23%, а также к небольшому количеству продуктов окисления диоксифенила. 2,2'-Бистриметилсилил-4,4'-ди-трет-бутилдиксифенил (XXIX) образуется на первой стадии окисления.



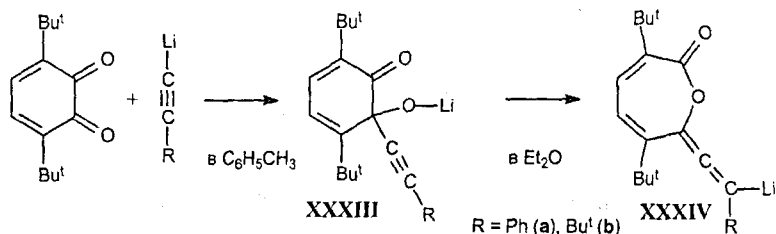
Увеличение полярности растворителя может изменить направление реакции и привести к образованию гетероциклических соединений из хинонов и их производных. Рассмотренная ранее реакция 3,6-Q с димедоном в метаноле не завершается на стадии получения пирокатехина XVI, а имеет более сложный характер и приводит к сложной смеси продуктов, строение которых установлено методом ЯМР. В метаноле хинон XVII образуется за счет окисления пирокатехина XVI исходным 3,6-Q.



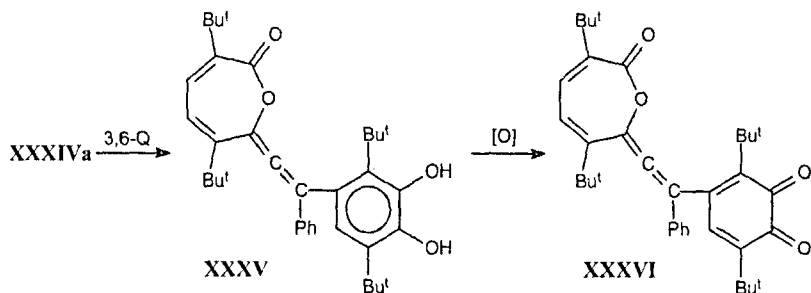
Получение 5,8-ди-*трет*-бутил-6,7-дигидрокси-2,2-диметил-1,2,3,4-тетрагидродибензо- $[b,d]$ фуран-4-она (XXX) из хинона XVII обусловлено внутримолекулярным нуклеофильными 1,4-присоединением образующегося в присутствии основания кислород-центрированного аниона «димедонового» фрагмента к хиноновому фрагменту. В свою очередь, пирокатехин XXX, подобно аналогу XVI, окисляется до 5,8-ди-*трет*-бутил-2,2-диметил-

1,2,3,4,6,7-гексагидрибензо[*b,d*]фуран-4,6,7-триона (XXXI). Последний под действием Et₃N перегруппировывается в изомерный 5,8-ди-*трет*-бутил-2,2-диметил-2,3,4,7-тетрагидрибензо[*b,d*]фуран-4,7-дион (XXXII).

Если реакция 3,6-**Q** с ацетиленидами лития в толуоле даёт только продукты 1,2-присоединения (XXXIII), то в эфире она не останавливается на этой стадии, а происходит ацетилен-алленовая перегруппировка первичных продуктов с образованием промежуточных 7-членных лактонов (XXXIV):

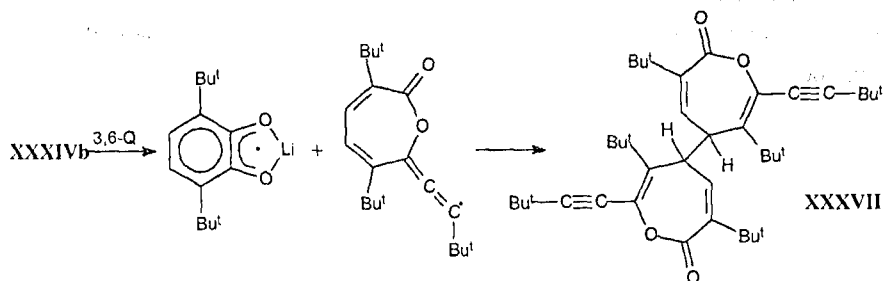


Дальнейший механизм взаимодействия лактон-алленов с 3,6-**Q** различен. Фенильное производное XXXIV_a реагирует по механизму нуклеофильного 1,4-присоединения, приводя с высоким выходом к пирокатехину (XXXV), который может быть окислен до хинона (XXXVI) – 2,5-ди-*трет*-бутил-8-(3,6-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинон-4-ил)-8-фенилокта-2,4,6,7-тетраен-1,6-олида:

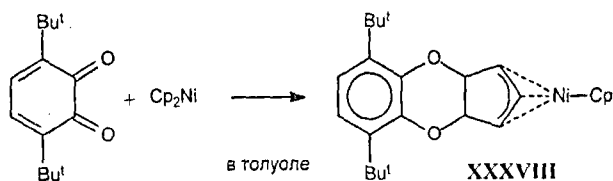


Трет-бутильное производное XXXIV_b реагирует в эфире с 3,6-**Q** по механизму одноэлектронного переноса с образованием *о*-семихинолята лития и димерного продукта рекомбинации радикалов (XXXVII). Строение новых продуктов установлено методом ЯМР. Так, в спектре ЯМР ¹H XXXVII наблюдаются три различные *трет*-бутильные группы. Сигналы протонов, принадлежащих C=HC(3)–HC(4)–HC(4')–HC(3')=C цепочке, имеют вид мультиплета типа AA'XX' с химическими сдвигами HC(4) и HC(3)=C δ 3.78 и 6.68 м.д. и константами J_{AX} = 9.2, J_{AA'} = 10.7 Гц. Относительно большая КССВ между

протонами НС(4) и НС(4'), равная 10.7 Гц, свидетельствует о мезо-конфигурации XXXVII.



Ещё один яркий пример влияния растворителя на направление реакции – взаимодействие никелоцена с 3,6-Q. В толуоле реакция даёт 18-электронный комплекс $(\eta^5\text{-циклопентадиенил})(\eta^3\text{-}\{5,8\text{-ди-}i\text{-трет-бутил-3а,9а-дигидро-1Н-циклопента(б)[1,4]бензодиксин-1-ил}\})\text{никель(II)}$ с количественным выходом:



Эта реакция – первый пример реакции циклоприсоединения Дильса-Альдера *o*-хинона к Ср-лиганду металлоцена. Нарушение осевой симметрии одного из Ср-лигандов комплекса XXXVIII проявляется в спектре ЯМР ^1H . Если 5 протонов $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ дают один сигнал $\delta = 5.30$ м.д., то 2 протона $\text{H}(\beta)\text{-}\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5$ – дублет $J = 2.7$ Гц с химическим сдвигом 4.13 м.д., 2 протона $\text{H}(\gamma)\text{-}\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5$ – синглет при 4.68 м.д., протон $\text{H}(\alpha)\text{-}\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5$ – триплет $J = 2.7$ Гц при 5.62 м.д.

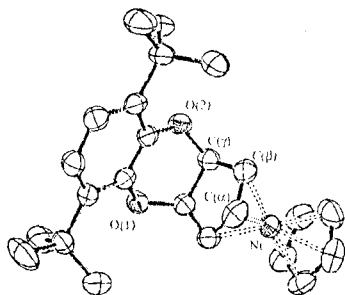
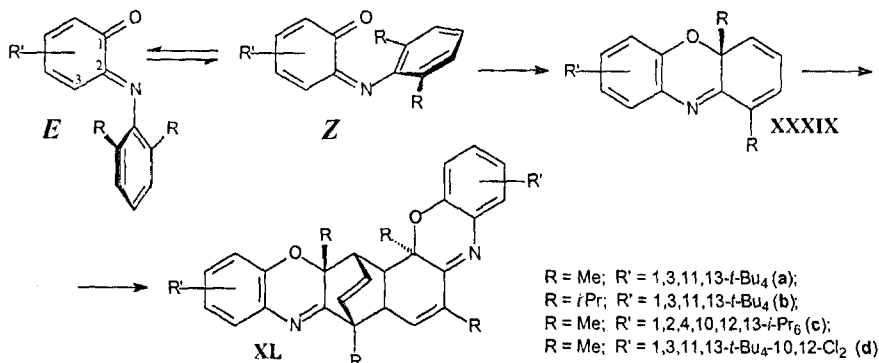


Рис. 6. Структура комплекса XXXVIII по данным РСА.

Эти же реагенты в тетрагидрофуране дают сильно парамагнитный комплекс бис(3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензосемихинолят)-бис(тетрагидрофуран)никель(II).

Для *N*-арил-*o*-бензохинониминов возможна *Z-E* изомерия у атома азота. Энергия активации *Z-E*-перехода составляет ~100 кДж/моль. Из *Z*-изомера при повороте ароматического кольца в одну плоскость с хинониминовым кольцом может образоваться производное 4*aH*-феноксазина (XXXIX).



Из-за высокой реакционной способности 4*aH*-феноксазин XXXIX не накапливается в ходе реакции, а происходит димеризация 2-х его молекул по механизму Дильса-Альдера и с высокой стереоспецифичностью образуются замещённые 6,8,14*a*,15*b*-тетраалкил-7*a*,14*a*,15*a*,15*b*-тетрагидро-14,16-диокса-5,9-диаза-8,15-этеноексафены (XL). Определение их структуры было проведено при помощи одномерных и двумерных ЯМР методик ^1H и ^{13}C . Позже удалось вырастить пригодные для PCA кристаллы XLb (рис. 7).

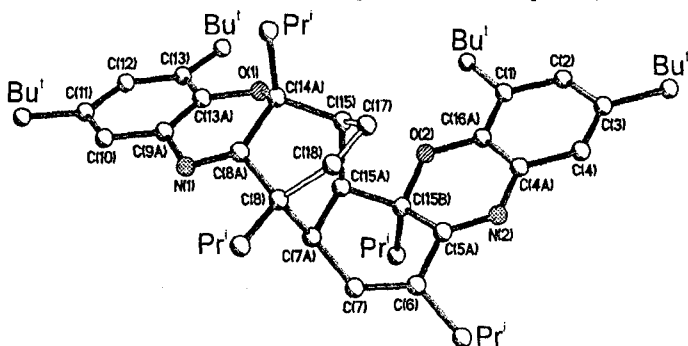


Рис. 7. Молекулярное строение 1,3,11,13-тетра-*трет*-бутил-6,8,14*a*,15*b*-тетраизопропил-7*a*,14*a*,15*a*,15*b*-тетрагидро-14,16-диокса-5,9-диаза-8,15-этеноексафена (XLb). Концевые углеродные атомы *трет*-бутильных и изопропильных групп не показаны.

Заместитель в положении C(3) увеличивает стерическую загруженность реакционно-способной карбонильной группы. Поэтому, в отличие от 3,5-*Q*, в

реакции 3-хлор-4,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона или 3,4,6-триизопропил-*о*-бензохинона с 2,6-диметиланилином *о*-иминохиноны не удаётся выделить, а сразу получают этеногексафены **XLc,d**.

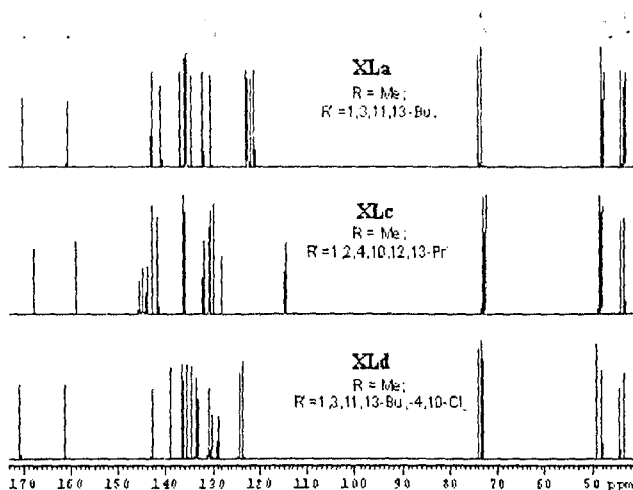
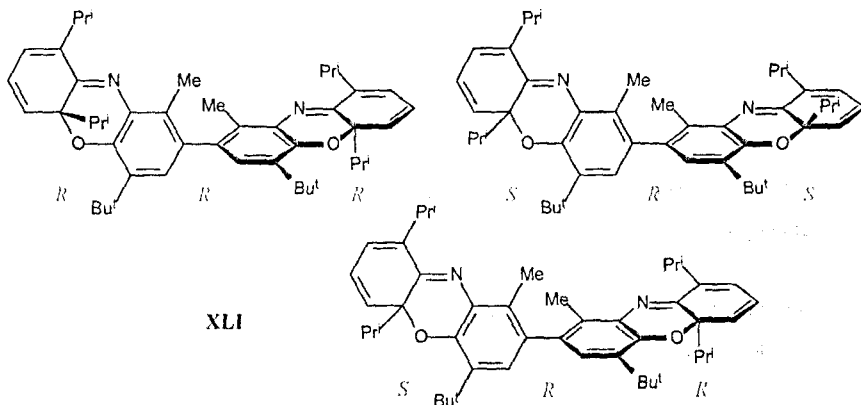


Рис.8. Спектры ЯМР ^{13}C конденсированных гетероциклов **XL**. Сигналы растворителя и алкильных групп не включены.

В реакции 2,2'-диметил-5,5'-ди-*трет*-бутилбифенил-3,4,3',4'-дихинона с 2,6-диизопропиланилином удается выделить промежуточный продукт превращения *о*-иминохинонов – бис-4*аН*-феноксазиновое производное (**XLI**), что подтверждает предложенную последовательность реакций. Бис-4*аН*-феноксазин **XLI** имеет три хиральных центра: одну хиральную ось и два асимметрических атома углерода. Поэтому он образуется в виде трёх диастереомеров (и трёх их зеркальных энантиомеров).



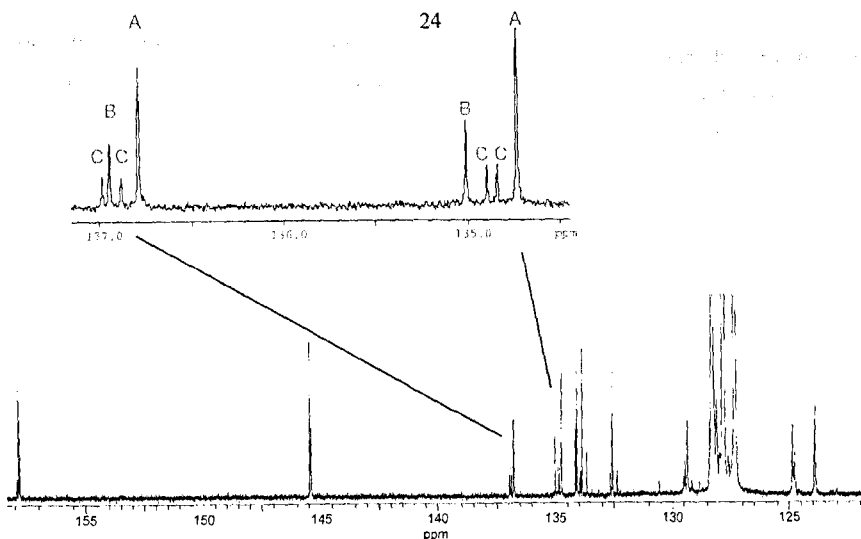
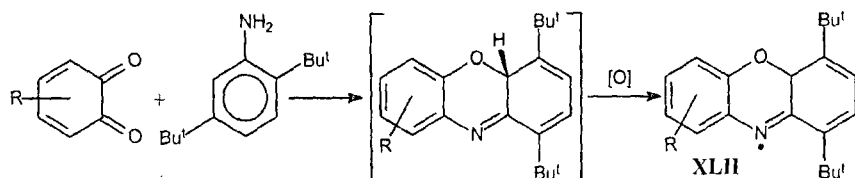


Рис. 9. Фрагмент ЯМР ^{13}C спектра бис-4аН-феноксазина XLI.
(А – RRR-изомер, В – SRS и С – SRR)

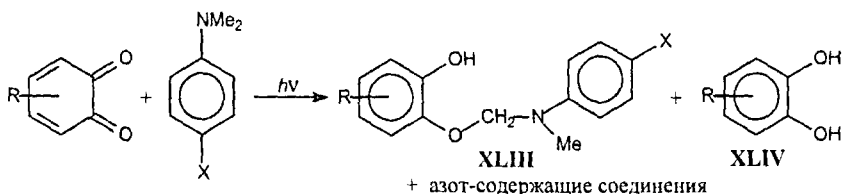
Поскольку в описанных выше реакциях замещенные 4аН-феноксазиновые производные в большинстве случаев оказались лабильными, строение промежуточных продуктов было изучено на примере взаимодействия этих *о*-хинонов с 2,5-ди-*трет*-бутиланилином. На первой стадии образуется замещённый *о*-бензохинонимин, который вступает в реакцию внутримолекулярной циклизации. В отличие от алкилзамещенных в 4а-положении феноксазинов, образующийся промежуточный 4аН-феноксазин легко окисляется. При окислении образуются замещённые стабильные радикалы – феноксазинилы (XLII).



N,N'-Бис(фенол)замещенные диазобутадиены под действием кислоты легко перегруппировываются в 2,4,8,10-тетра-*трет*-бутил-5а,6,11а,12-тетрагидро-[1,4]бензоксазино[3,2-*b*][1,4]бензоксазин или его 5а,11а-диметил-производное. Важную роль в перегруппировке играют промежуточные изомерные 2Н-1,4-бензоксазиновые гетероциклы.

Продукты фотохимических реакций хинонов и их производных.

o-Хиноны – интенсивно окрашенные соединения. Они легко возбуждаются светом и вступают в фотохимические реакции. Электронные спектры поглощения замещённых *o*-бензохинонов имеют три полосы поглощения с максимумами в диапазонах $\lambda = 240+290$, $370+470$ и $540+590$ нм. Важное практическое значение как инициирующая полимеризацию система имеет реакция фотовосстановления *o*-хинонов замещёнными диметиланилинами. Деаэрированные растворы *o*-хинонов ($3 \cdot 10^{-2}$ М) и *n*-замещённых *N,N*-диметиланилинов ($1.5 \cdot 10^{-1}$ М) в C_6D_6 в ампуле ЯМР облучали светом с $\lambda > 500$ нм. Было обнаружено, что при фотовосстановлении всех *o*-хинонов образуется смесь продуктов, состоящая из аминозамещённых фенолэфиров (XLIII), пирокатехинов (XLIV) и набора азот-содержащих соединений:



Из *o*-хинона образуются два продукта: пирокатехин и фенолэфир. Ранее полагали, что два продукта соответствуют двум направлениям реакции. Методом ЯМР сразу после облучения было установлено, что все образующиеся аминозамещённые фенолэфиры являются нестабильными и распадаются в темновой реакции на пирокатехин и азот-содержащие соединения.

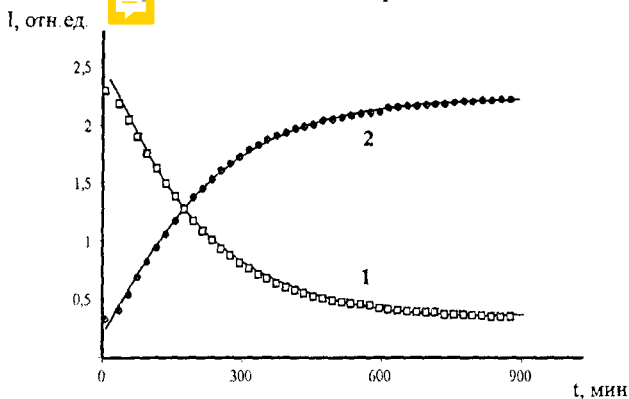
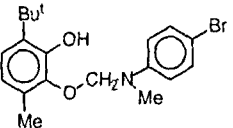
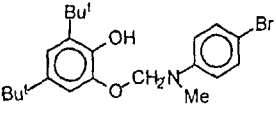
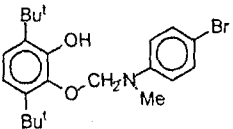
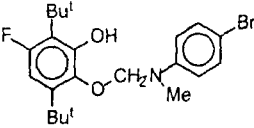
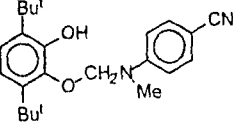
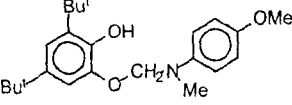
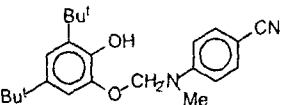


Рис. 10. Кинетические кривые распада фенолэфира (1) и накопления пирокатехина (2) в реакционной среде (продукты фотовосстановления 3-метил-6-*трет*-бутил-бензохинона-1,2 в присутствии 4-бром-*N,N*-диметиланилина)

Константы скорости фотовосстановления k_H определяли спектрофотометрически по убыли полосы поглощения хинона в области $\lambda \sim 400$ нм. Константы скорости распада фенолэфира k_P в темновой реакции определяли методом ЯМР 1H (типичные кинетические кривые приведены на рис. 10).

Таблица 5. Наблюдаемые и расчётные концентрации фенолэфиров $[P_2]$ к моменту времени $t = t_1 + t_2$ в реакции фотовосстановления *o*-хинонов в присутствии *N,N*-диметиланилинов

Фенолэфир XLIII	$k_H \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$k_P \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$t_1, \text{с}$	$t_2, \text{с}$	[P ₂], %	
					Эксп.	Расчет
	4.63	0.22	180	120	62	56
	4.07	0.26	180	120	53	52
	5.47	33.0	60	90	25	29
	4.64	17.0	120	120	33	31
	1.45	0.6	120	120	23	17
	2.29	3.0	120	120	20	23
	2.90	0.5	60	120	14	16

Если предположить, что фенолэфир является единственным первичным продуктом фотовосстановления хинона, то изменение его концентрации во время облучения $[P_1]$ и темновой реакции $[P_2]$ должно подчиняться следующим кинетическим уравнениям:

$$[P_1] = \frac{k_p \cdot [Q_0]}{k_p - k_n} \cdot (\exp\{-k_n \cdot t_1\} - \exp\{-k_p \cdot t_1\})$$

$$[P_2] = [P_1] \cdot \exp\{-k_p \cdot t_2\}$$

Здесь: $[Q_0]$ - начальная концентрация *o*-бензохинона (принята за 100%); k_n - константа скорости накопления фенолэфира, равная константе скорости фотовосстановления *o*-бензохинона, t_1 - время облучения реакционного раствора, t_2 - время темновой реакции. Первое уравнение описывает последовательные реакции первого порядка накопление фенолэфира и его распад за время фотохимической реакции. Второе уравнение описывает распад фенолэфира по реакции первого порядка.

Подставляя в эти уравнения значения k_n и k_p , полученные в одинаковых экспериментальных условиях, можно рассчитать теоретическую концентрацию фенолэфира $[P_2]$ к моменту времени реакции $(t_1 + t_2)$ и сопоставить ее с экспериментальным значением. Совпадение расчётных и экспериментальных величин (табл. 5) означает, что предположение, положенное в основу математической модели процесса, является верным и аминозамещённые фенолэфиры - основные (возможно, единственные) продукты фотовосстановления *o*-хинонов. Следовательно, реализуется только один механизм фотовосстановления *o*-хинонов в присутствии *N,N*-диметиланилинов, приводящий к одному первичному продукту.

Систематических исследований механизма фотораспада *o*-бензохинонов в «инертных» растворителях ранее не проводилось. Мы исследовали фотолиз под действием видимого излучения $\lambda > 520$ нм бензольных растворов 3,6-**Q** и серии его 4,5-ди-производных (XLV). Изучение фотореакции *o*-бензохинонов с помощью ЯМР спектроскопии позволило установить, что во всех случаях протекает декарбонилирование хинонов, приводя к образованию единственного (а для XLVd главного) конечного продукта - соответствующего 3,4-замещённого-2,5-ди-*трет*-бутил-циклопентадиенона (XLVI):

($\delta = 3.16$ и 3.53 м.д.) 1,3-ди-*трет*-бутил-4,5-диметокси-бицикло[3.1.0]гекса-3-ен-2,6-диона (XLVIIId) (рис. 11b). Нагревание реакционной смеси приводит к практически полному распаду соединения XLVIIId и накоплению XLVIId (рис. 11c).

Длительное облучение *о*-хинона (d) при пониженной температуре приводит к образованию еще одного продукта фотораскиски – 2,3а,6,8-тетра-*трет*-бутил-1,9,9а,9б-тетра-метокси-9а,9б-дигидроциклопентахромен-3,4,7-(3аН)-триона (XLVIII). Это вещество выделено в виде бесцветных кристаллов и охарактеризовано ИК-, ЯМР-спектроскопией элементарным и РСА (рис. 12). В спектре ЯМР ^1H (слабые сигналы на рис. 11c) пики в области $\delta 1.35\div 1.58$ м.д. принадлежат четырем неэквивалентным *трет*-бутильным группам, а сигналы в области $2.88\div 3.68$ м.д. – протонам метокси групп. Единственно возможным путем образования соединения структуры XLVIII является фотодимеризация двух молекул замещенного бицикло[3.1.0]гекса-3-ен-2,6-диона:

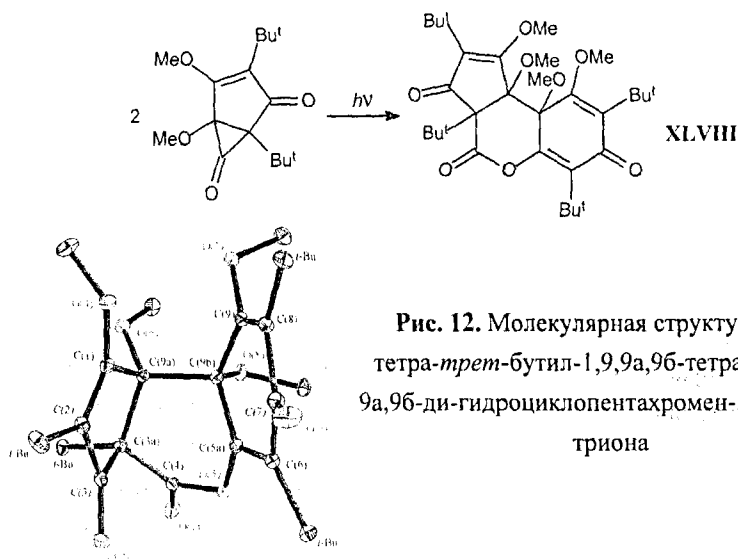
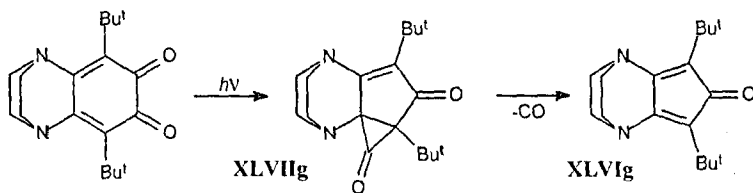


Рис. 12. Молекулярная структура 2,3а,6,8-тетра-*трет*-бутил-1,9,9а,9б-тетра-метокси-9а,9б-ди-гидроциклопентахромен-3,4,7-(3аН)-триона

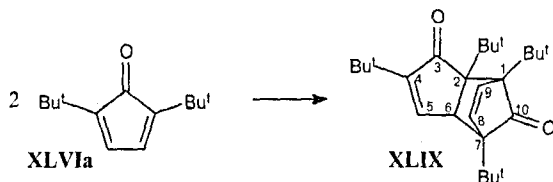
Фотоблучение бензольного раствора *о*-хинона (XLVIg) также приводит к появлению в ^1H ЯМР спектрах кроме сигналов соответствующего циклопентадиенона XLVIg сигналов промежуточного продукта – производного бицикло[3.1.0]гекса-3-ен-2,6-диона (XLVIIg): двух неэквивалентных *трет*-

бутильных групп ($\delta = 1.36$ и 1.38 м.д.). Это соединение, в отличие от XLVIIId, значительно менее стабильно и распадается уже при комнатной температуре.



Таким образом, реакция фотолического декарбонилирования производных 3,6-Q является двухстадийным процессом. На первой стадии происходит перегруппировка циклогексадиендионного кольца фотовозбужденной молекулы *o*-хинона в соответствующий бицикло[3.1.0]гекс-3-ен-2,6-дион. На второй стадии наблюдается выброс CO из циклопропанового фрагмента и образование конечного продукта – замещённого цикlopentadiенона с выходом близким к количественному.

В растворе при комнатной температуре 2,5-ди-*трет*-бутилциклопентадиенон (XLVIa) медленно димеризуется по реакции Дильса-Альдера с образованием 1,2,4,7-тетра-*трет*-бутилтрицикло[5,2,1,0^{2,6}]дека-4,8-диен-3,10-диона (XLIX):



Особый интерес представляют ЯМР спектры соединения XLIX, сигналы *трет*-бутильных групп которого выглядят сложнее ожидаемого. В ЯМР ^1H наблюдали два синглета по 9H каждый (δ 1.13 и 1.15 м.д.), три синглета (δ 0.75, 1.07, 1.38 м.д.) по 3H и сильно уширенный сигнал (ширина не менее 50 Гц) в области 0.7÷1.5 м.д. Очевидно, стерические затруднения в димере настолько уменьшают скорость вращения одной из *трет*-бутильных групп, что её метильные фрагменты становятся неэквивалентными.

Наблюдаемый в двумерном NOESY ЯМР-спектре XLIX (рис. 13) перенос ядерной поляризации может происходить как за счет ядерного эффекта Оверхаузера (NOE) между близко расположенными в пространстве ядрами, так и за счет обменных процессов (обменная спектроскопия EXSY). Интенсивность

обменных кросс-пиков в EXSY-спектре зависит от константы скорости обмена k и времени смешивания τ_m , в течение которого происходит перенос поляризации. Серия EXSY-экспериментов с различающимися τ_m позволило определить константу скорости обмена при комнатной температуре $k = 7.6 \text{ с}^{-1}$.

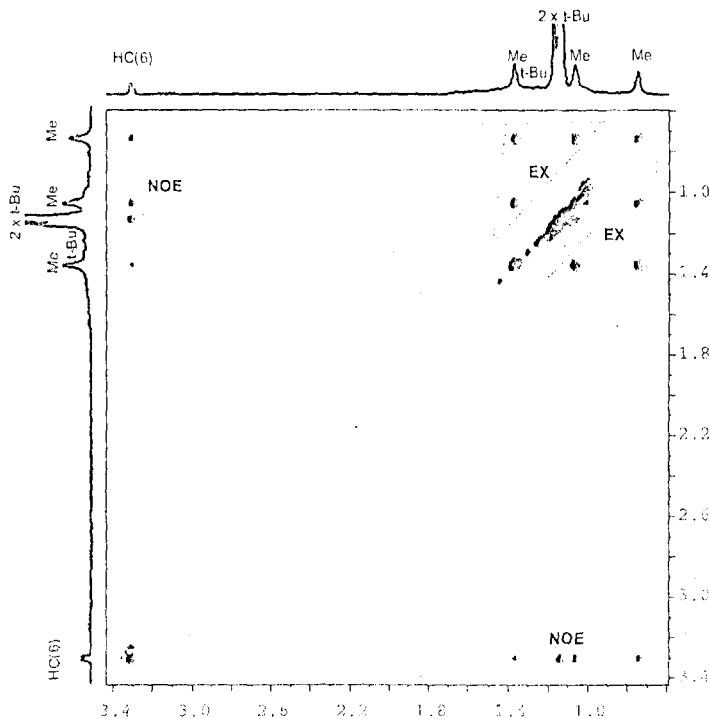
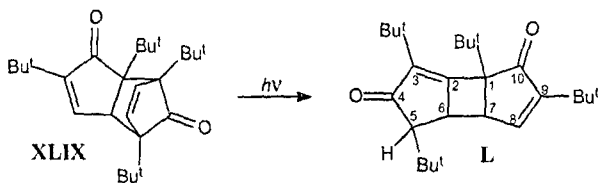
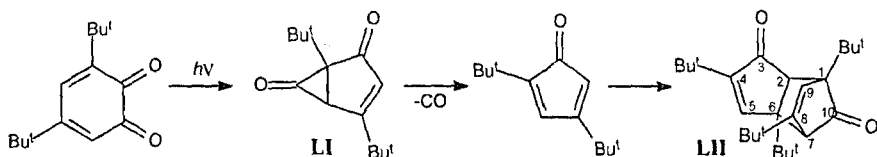


Рис. 13. Фрагмент NOESY спектра 1,2,4,7-тетра-*трет*-бутилтрицикло-[5,2,1,0^{2,6}]дека-4,8-диен-3,10-диона. Обозначены обменные (EX) и диполь-дипольные (NOE) взаимодействия.

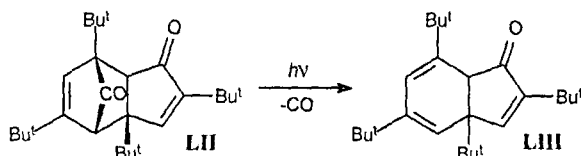
На свету в растворе происходит фотохимическая изомеризация димера. Из-за сильного стерического напряжения *трет*-бутильных групп в 1- и 2-положениях XLIX связь C(1)—C(2) легко разрывается. После перегруппировки первичного бирадикала и рекомбинации образуется 1,3,5,9-тетра-*трет*-бутилтрицикло[5,3,0,0^{2,6}]дека-2,8-диен-4,10-дион (L):



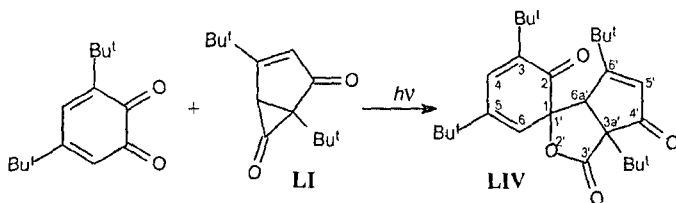
Были подробно исследованы продукты длительного фотолиза УФ светом $\lambda = 405$ нм несимметричного 3,5-Q в гексане (10^{-2} М). Основная часть 3,5-Q разрушается с выделением CO и образованием 2,4-ди-*трет*-бутилциклопентадиенона, который быстро димеризуется по реакции Дильса-Альдера в 1,4,6,8-тетра-*трет*-бутилбицикло-[5.2.1.0^{2,6}]дека-4,8-диен-3,10-дион (LII):



Выход димера LII составил около 36%. Часть димера подвергается дальнейшему фотораспаду, образуя 2,3а,5,7-тетра-*трет*-бутил-3а,7а-дигидро-1*H*-инден-1-он (LIII) с выходом 15%. Строение LII и LIII установлено методами ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.



В ходе фотооблучения из раствора выпадал осадок. Строение осадка установлено элементным анализом, методами ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии и методом РСА (рис. 14). Оказалось, что это – 3,3а',5,6'-тетра-*трет*-бутил-3а',6а'-дигидро-2*H*-спиро[циклогекса-3,5-диен-1,1'-циклопента[с]фуран]-2,3',4'-трион (LIV); его выход составляет 12%. Образование спиро-соединения является доказательством существования нестабильного 1,4-ди-*трет*-бутилбицикло-[3.1.0]гекс-3-ен-2,6-диона (LI), поскольку LIV образуется при взаимодействии промежуточного бициклического LI и исходного 3,5-Q. Фотохимическое протекание такой [2+2]-реакции разрешено по правилам орбитальной симметрии.



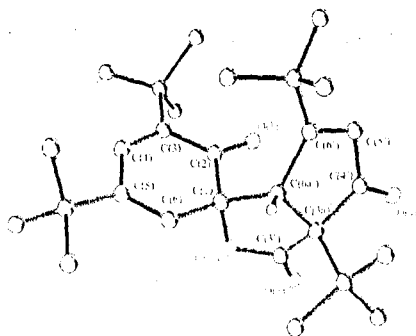


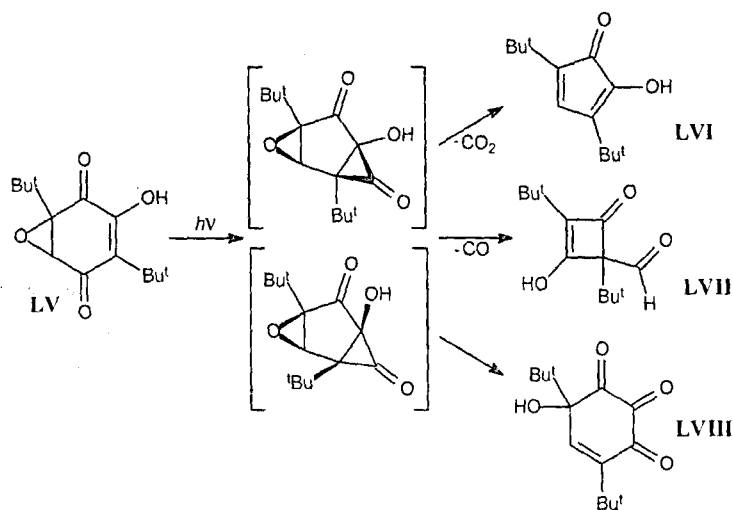
Рис 14. Молекулярное строение 3,3а',5,6'-тетра-*трет*-бутил-3а',6а'-дигидро-2*H*-спиро[циклогекса-3,5-диен-1,1'-циклопента[с]фуран]-2,3',4'-триона.

Кроме того, в ходе хромато-масс-спектрометрического анализа в жидкой фазе продуктов фотолиза 3,5-**Q** найдены три изомера с массой молекулярного иона 412, суммарным выходом 32%. В масс-спектрах этих соединений идентифицируются «хинонная» и «циклопентадиеновая» составляющие. Содержание основного изомера достигает 27%. По данным ЯМР это – 3,5,7,9а-тетра-*трет*-бутил-3а,9а-дигидро-1*H*-бензо[*b*]циклопента-[*e*][1,4]диоксин-1-он.

Альтернативным направлением реакции является фотовосстановление 3,5-**Q** растворителем – гексаном, сопровождающееся образованием изомерных фенолэфиров с суммарным выходом около 5%. Соотношение фотореакций декарбонилирования и восстановления зависит от строения *o*-хинона. Так, длительный фотолиз 4,6-ди-*трет*-бутил-3-нитробензохинона-1,2 в гексане приводит только к продуктам его фотовосстановления. Соотношение продуктов декарбонилирования и фотовосстановления 4,6-ди-*трет*-бутил-3-хлорбензохинона-1,2 составляет 1:1,2, а для ди-*o*-хинона VIIa 2:1. Преимущественным направлением фотолиза бис(2,5-ди-*трет*-бутилциклогексадиен-1,5-дион-3,4-ил)сульфида является декарбонилирование.

Длительный фотолиз раствора 5-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-2,3-эпоксibenзохинона-1,4 (LV) в гексане (10^{-2} М) осуществляли светом $\lambda = 313$ нм. Можно предположить, что первичным актом превращения LV является фотохимическая перегруппировка в 3,5-ди-*трет*-бутил-1-гидрокси-3,4-эпоксибицикло[3.1.0]гекс-2,6-дион. Эта гипотеза позволяет объяснить образование основных продуктов фотохимической реакции. Неустойчивый эпоксибицикл может получаться в виде двух изомеров: *экзо*- и *эндо*-эпокси изомера. *Экзо*-изомер выделяет CO₂ (9% от исходного LV) и образует

2-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилциклопентадиенон (LVI). Как для *экзо*-, так и для *эндо*-изомеров возможно элиминирование CO. Последующая перегруппировка с разрывом связи C(OH)-CO и редукцией пятичленного цикла до четырёхчленного даёт 1,3-ди-*трет*-бутил-2-гидрокси-4-оксоциклобут-2-ен-1-карбальдегид (LVII) с выходом 77%. В его спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C и DEPT обнаружены сигналы и группы C(O)H $\delta_{\text{H}} = 9.75$, $\delta_{\text{C}} = 195.6$ м.д., протонов OH $\delta_{\text{H}} = 6.97$ (обмен в D_2O) и карбонильного углерода $\delta_{\text{C}} = 195.9$ м.д. *Эндо*-изомер перегруппировывается с разрывом трехчленного цикла по 1,5-связи в 4,6-ди-*трет*-бутил-6-гидроксициклогекс-4-ен-1,2,3-трион (LVIII). Три карбонильные группы LVIII дают в спектре ЯМР ^{13}C сигналы $\delta = 188.1$, 195.6 и 203.4 м.д.



При УФ облучении на воздухе гептанового раствора 2-гидрокси-2-метил-3,6-ди-*трет*-бутил-3,5-циклогекса-диенона (I) был выделен 3а,5-ди-*трет*-бутил-3-гидрокси-3-метил-3а,6а-дигидроциклопента[с][1,2]-диоксол-4(3*H*)-он (LIX) в виде бесцветных кристаллов с температурой плавления 132 °С (рис. 15).

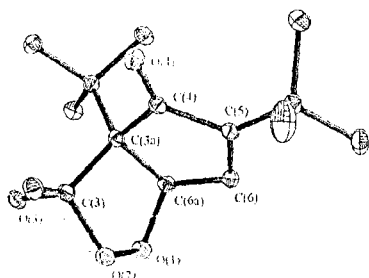
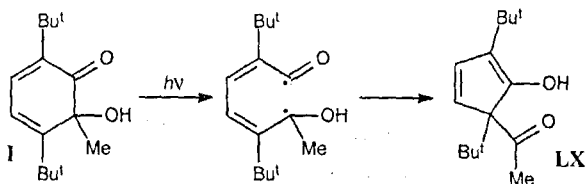
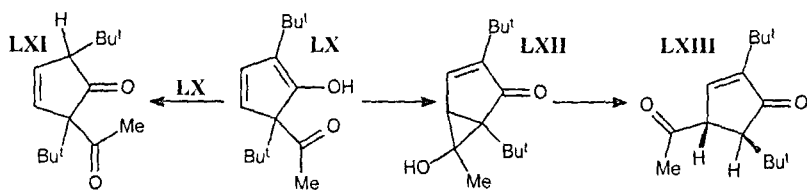


Рис. 15. Молекулярное строение 3а,5-ди-*трет*-бутил-3-гидрокси-3-метил-3а,6а-дигидроциклопента[с][1,2]-диоксол-4(3*H*)-она

Образование пероксида **LIX** можно представить как внедрение кислорода в трёхчленный цикл производного бицикло[3.1.0]гексана. Чтобы доказать возможность образования бицикло[3.1.0]гексанового производного, были подробно исследованы методом ЯМР продукты фотолиза белым светом раствора **I** в C_6D_6 без доступа воздуха. Реакция начинается с α -расщепления связи, соседней с карбонильной группой. Первым продуктом реакции является 2-ацетил-2,5-ди-*трет*-бутилциклопент-1,3-диен-1-ол (**LX**):

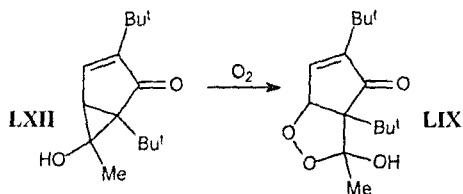


Первоначальный продукт **LX** неустойчив и даёт в итоге два продукта. Образующийся при диссоциации енола **LX** анион (реакция 2-го порядка, поскольку нужна вторая полярная молекула енола **LX**) перегруппировывается в темновой реакции в 2-ацетил-2,5-ди-*трет*-бутилциклопент-3-ен-1-он (**LXI**).



Другим направлением реакции является перегруппировка гидрокси-диенона в 1,3-ди-*трет*-бутил-6-гидрокси-6-метилбицикло[3.1.0]гекс-3-ен-2-он (**LXII**), и далее во второй конечный продукт – 4-ацетил-2,5-ди-*трет*-бутилциклопент-2-ен-1-он (**LXIII**). Кинетика реакций после фотолиза 0.03 М раствора **I** в C_6D_6 исследована методом ЯМР спектроскопии (рис. 16). Численное моделирование кинетики (рис. 17) согласуется с предложенной схемой реакции.

В случае проведения фотолиза **I** и последующих темновых стадий на воздухе, на первой стадии, по-прежнему, образуется **LX**, а последующий бицикло[3.1.0]-гексенон **LXII** быстро окисляется кислородом воздуха до пероксида **LIX**:



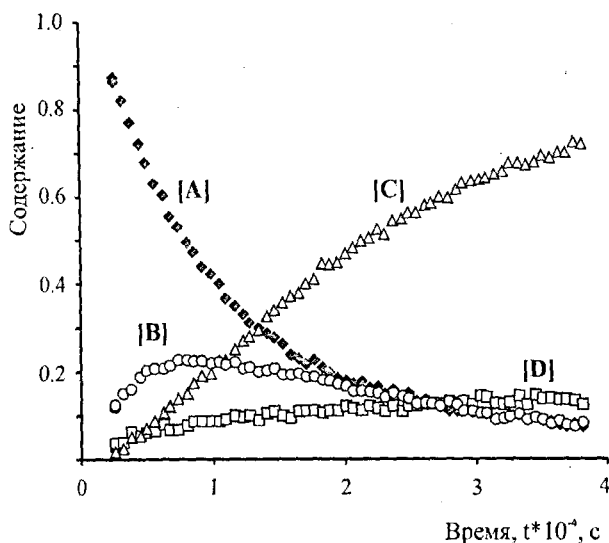


Рис. 16. Изменение концентраций 2-ацетил-2,5-ди-*трет*-бутилциклопент-1,3-диен-1-ола [A], 1,3-ди-*трет*-бутил-6-гидрокси-6-метилби-цикло[3.1.0]гекс-3-ен-2-она [B], 4-ацетил-2,5-ди-*трет*-бутилциклопент-2-ен-1-она [C] и 2-ацетил-2,5-ди-*трет*-бутилциклопент-3-ен-1-она [D] в темновой реакции без доступа воздуха

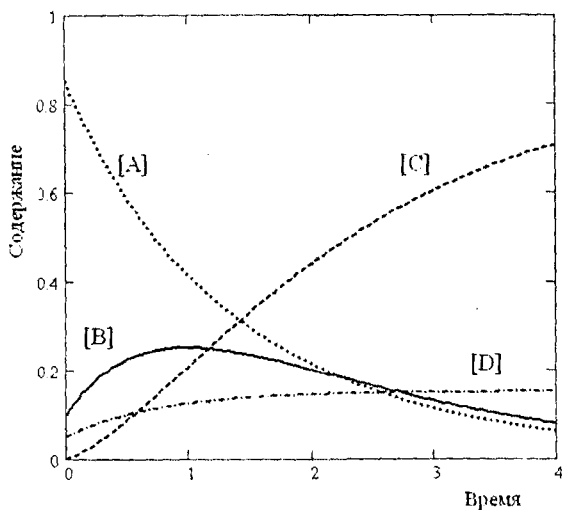
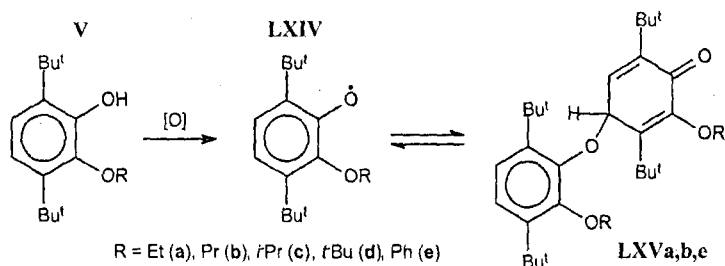


Рис. 17. Расчётное изменение концентраций продуктов. Начальные условия темновой реакции $[A_0] = 0.85$, $[B_0] = 0.1$, $[D_0] = 0.05$.

Окислительно-восстановительные реакции хинонов и пирокатехинов

Интерес к окислительно-восстановительным реакциям хинонов-пирокатехинов и к изучению строения образующихся при этом продуктов объясняется, как их способностью легко менять своё состояние окисления, так и применением производных хинонов в качестве лигандов комплексов металлов, красителей и ингибиторов окисления.

При окислении толуольных растворов замещённых фенолов V двуокисью свинца зарегистрировано образование соответствующих феноксильных радикалов (LXIV) (табл. 6).



Интенсивность спектров ЭПР радикалов LXIVa,b,e зависит от температуры, что свидетельствует об обратимой димеризации феноксильных радикалов в растворе. На основании температурной зависимости констант равновесия вычислены значения энтальпии и энтропии диссоциации димеров. Они составляют: $\Delta H = 15.5 \pm 0.5$ ккал/моль, $\Delta S = 23.6 \pm 0.5$ кал/(моль · К) для LXVa и $\Delta H = 17.1 \pm 0.5$ ккал/моль; $\Delta S = 16.5 \pm 0.5$ кал/(моль · К) для LXVe.

Таблица 6. Параметры спектров ЭПР 2-оксизамещённых-3,6-ди-*т*-бутилфеноксильных радикалов (толуол, 290 К).

Заместитель у фенокси-радикала LXIV	g-фактор	Константа CTC $A \cdot 10$, мТл		
		$A(H-4)$	$A(H-5)$	$A(H-R)$
Et (a)	2.0050	8.0	0.8	1.7 (2H)
Pr (b)	2.0051	8.0	0.8	1.8 (2H)
<i>i</i> -Pr (c)	2.0050	7.8	0.7	1.2 (1H)
<i>t</i> -Bu (d)	2.0050	8.0	0.9	-
Ph (e)	2.0049	9.2	1.6	-

Димеры были получены препаративно окислением фенолов V щелочным раствором феррицианида калия. На основании данных ИК и ЯМР-спектроскопии установлено, что это хиноловые эфиры алкоксифенолов (LXV). Наличие асимметрического центра в молекуле LXV проявляется в ЯМР ^1H спектре как неэквивалентность диастереотопных протонов CH_2 -групп алкоксильных заместителей. Особенно велико различие химических сдвигов протонов H_A и H_B в замещённом феноксильном фрагменте $\text{C}(2')\text{-O-CH}_2\text{H}_\text{B}$. Для этильного (a) и пропильного (b) заместителей эти различия составляют 0.83 и 0.81 м.д. Окисление 2-изопропокси- и 2-*т*рет-бутокси-3,6-ди-*т*рет-бутилфенола Vc,d в аналогичных условиях не дает димерного продукта.

При попытке медленной кристаллизации 3,4,6-триизопропилпирокатехина (LXVI) из гексана были выделены бесцветные игольчатые кристаллы с $t_{\text{пл}} 107+109^\circ\text{C}$. Оказалось, что происходит автоокисление пирокатехина LXVI кислородом воздуха и образуется 4-гидроперокси-2-гидрокси-3,4,6-триизопропилциклогекса-2,5-диен-1-он (LXVII). Его состав и строение установлены методами ИК и ЯМР спектроскопии, элементарным анализом и РСА.

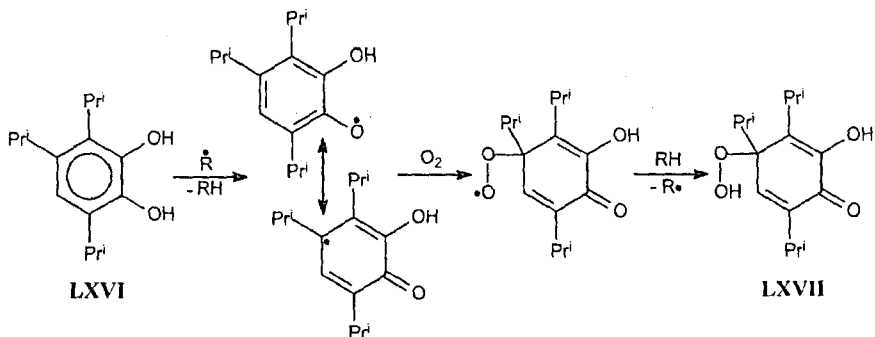
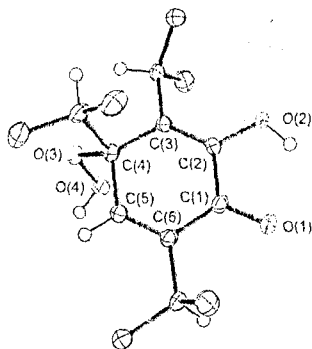


Рис. 18. Молекулярное строение 4-гидроперокси-2-гидрокси-3,4,6-триизопропилциклогекса-2,5-диен-1-она. Атомы водорода у метильных групп не показаны.



Молекула гидропероксида **LXVII** содержит хиральный центр. На двумерном COSY спектре протон-протонной корреляции (рис. 19) фиксируются взаимодействия неэквивалентных метильных групп и метиновых протонов в них. Разница в хим. сдвигах δ_{H} метильных групп зависит от расстояния до хирального центра и максимальна для C(4)-*i*-Pr (0.39 м.д.), меньше для C(3)-*i*-Pr (0.09 м.д.) и почти незаметна для C(6)-*i*-Pr (0.02 м.д.).

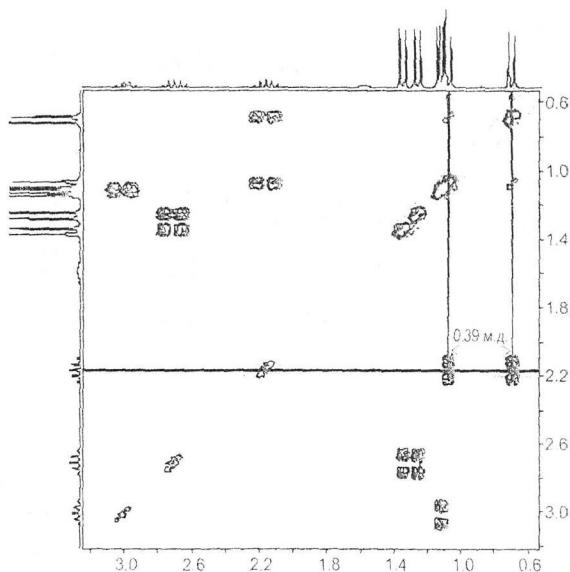
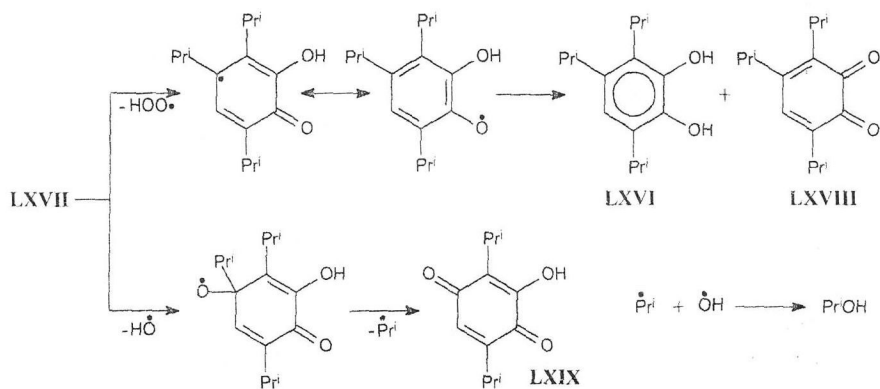


Рис. 19. Фрагмент двумерного COSY спектра 4-гидроперокси-2-гидрокси-3,4,6-триизопропилциклогекса-2,5-диен-1-она.

Термическое разложение гидропероксида **LXVII** без растворителя (вакуум, 120 °C) проходит по двум направлениям:



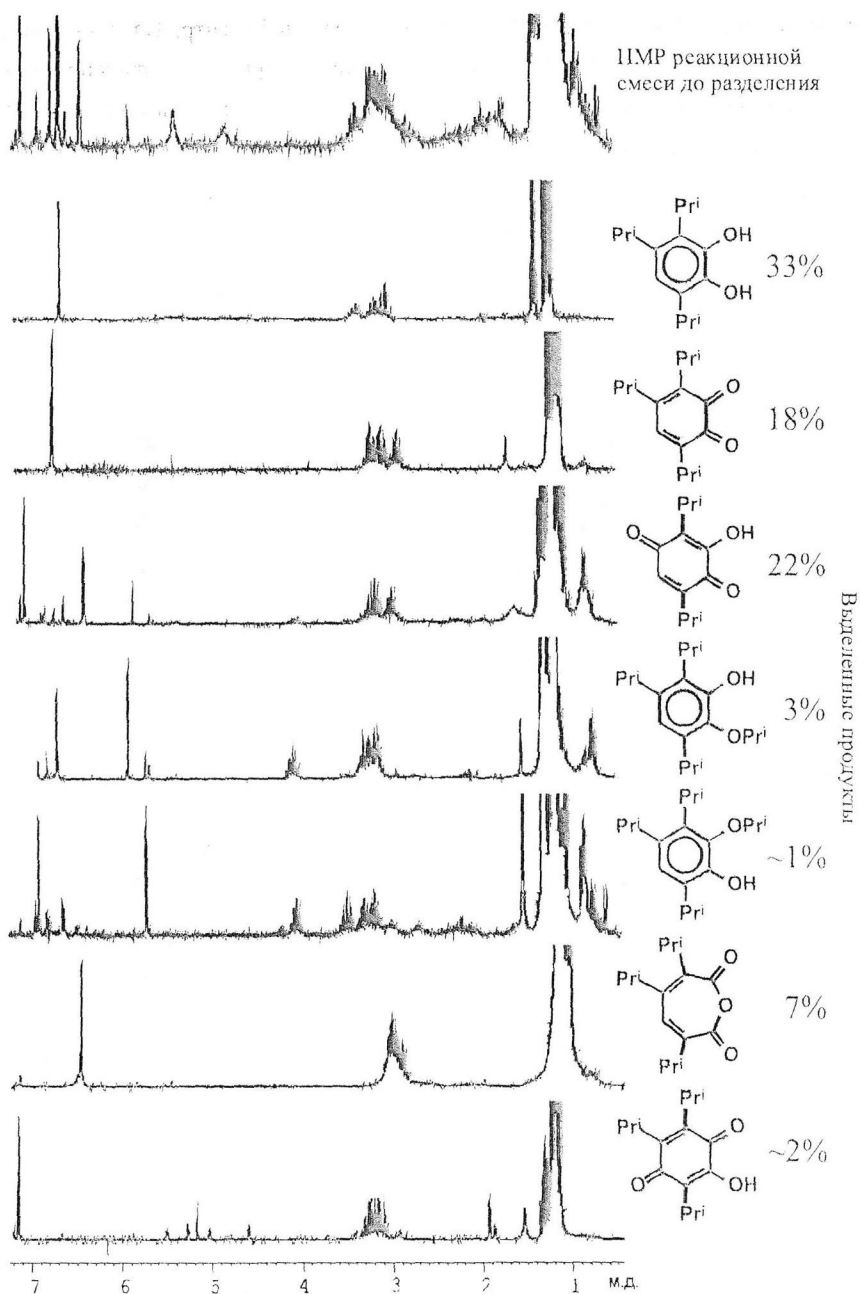
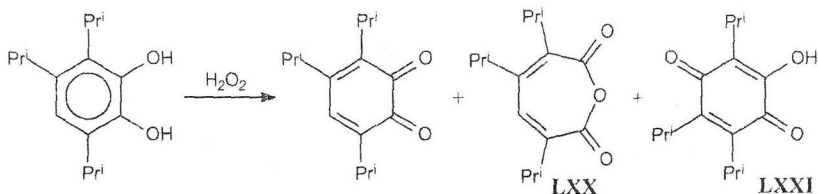


Рис. 20. Спектры ЯМР ^1H реакционной смеси после термораспада 4-гидроперокси-2-гидрокси-3,4,6-триизопропилциклогекса-2,5-диен-1-она и выделенных из смеси продуктов.

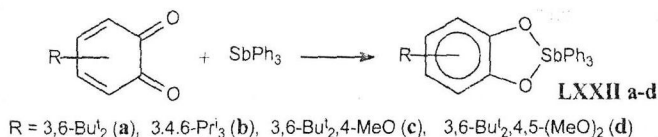
В ходе разложения гидропероксида выделяется кислород. В выделенных из реакционной смеси летучих продуктах методом ЯМР обнаружены вода, изoproпанол (основные компоненты), небольшое количество ацетона. Иодометрически доказано наличие в летучих продуктах H_2O_2 ($\sim 1 \div 2\%$). Нелетучие продукты были хроматографически разделены на колонке с силихромом. Количественно выделено 7 фракций, обогащенных тем или иным компонентом, что позволило методом ЯМР (рис. 20) установить состав около 90% продуктов в смеси. Главными нелетучими продуктами распада **LXVII** являются пирокатехин **LXVI** 33%, 3,4,6-триизопропилбензо-1,2-хинон (**LXVIII**) 18% и 3-гидрокси-2,5-диизопропилбензо-1,4-хинон (**LXIX**) 22%.

Основным направлением термического разложения **LXVII** является нетипичный распад с гомолизом связи C—O гидропероксидной группы. Образующиеся семихиноновые радикалы диспропорционируют на *o*-хинон **LXVIII** и пирокатехин **LXVI**. Наблюдаемое увеличение доли пирокатехина в смеси происходит за счет реакции хинона с пирокатехином. Было установлено, что при нагревании до 110 °C смеси 1 : 1 *o*-хинона **LXVIII** с пирокатехином **LXVI** в запаянной ампуле без растворителя содержание *o*-хинона падает, а содержание пирокатехина растет; при этом выделяется пропилен и образуются тяжёлые продукты конденсации.

Типичный распад гидропероксида **LXVII** с гомолизом связи O—O приводит к окси-радикалу, который далее превращается в результате фрагментации с элиминированием изопропильного радикала в *p*-хинон **LXIX** и изопропиловый спирт. Доля этого направления составляет менее трети. Небольшое количество изомерных изопропоксифенолов образуется во вторичных реакциях рекомбинации изопропильного и феноксильных радикалов. В продуктах разложения **LXVII** найдены 3,4,6-триизопропиллоксеин-2,7-дион (**LXX**) (7%) и 2-гидрокси-3,4,6-триизопропил-1,4-бензохинон (**LXXI**) ($\sim 2\%$), которые могут образоваться во вторичных реакциях окисления пирокатехина:

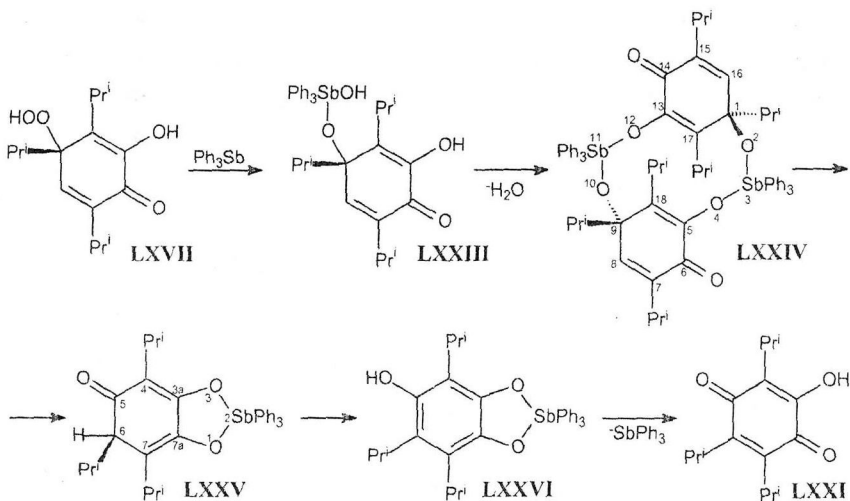


Одно из главных направлений использования *o*-хинонов связано с их действием в качестве окислителей, и способностью образовывать хелатные соединения или комплексы. Катехолатные соединения трифенилсурьмы(V) (**LXXII**) получены с количественным выходом по реакции окислительного присоединения к соответствующим *o*-хинонам при комнатной температуре:



Полученные катехолаты сурьмы(V) проявляют различную устойчивость к окислению кислородом воздуха. Если алкилзамещённые катехолаты **LXXIIa,b** устойчивы к окислению как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, то моно- и диметокси замещённые **LXXIIc,d** в растворе обратимо окисляются с образованием циклических эндопероксидов. В связи с этим большой интерес представляет возможность поменять последовательность проведения реакции, а именно, на первой стадии получить пероксидное производное пирокатехина, и затем провести реакцию с соединением сурьмы(III). Отдельный интерес представляет получение новых катехолатных комплексов сурьмы с электронодонорными заместителями в ароматическом кольце катехолата.

За ходом реакции гидропероксида **LXVII** с Ph₃Sb в запаянной ампуле без доступа воздуха следили методом ЯМР-спектроскопии (рис. 21).



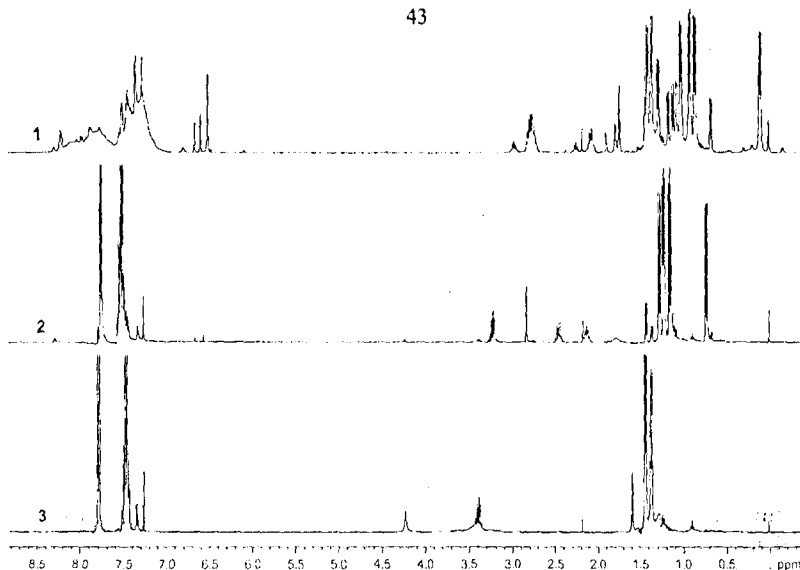


Рис. 21. Спектры ЯМР ^1H 400 МГц реакционной смеси 4-гидроперокси-2-гидрокси-3,4,6-триизопропилциклокса-2,5-диен-1-она с трифенилсурьмой 1 : 1 в CDCl_3 после 2 мин (1), 2 ч (2) и 30 ч (3)

Реакция начинается с внедрения Ph_3Sb по пероксидной связи **LXVII** и образования 2-гидрокси-{{[4-гидрокси(трифенил)стибанил]окси}-3,4,6-триизопропилциклокса-2,5-диенона (**LXXIII**). Интермедиат HOSbPh_3OR быстро реагирует с имеющимися в системе гидроксильными группами; наиболее вероятно образование димерного 1,7,9,15,17,18-гексаизопропил-3,3,3,11,11,11-гексафенил-2,4,10,12-тетраокса-3,11-дистибатрицикло[11.3.1.1^{5,9}]-октадека-5,7,13,15-тетраен-6,14-диона (**LXXIV**). Димерный характер продукта **LXXIV** подтверждает анализ подвижности молекул реакционной смеси методом двумерной ЯМР спектроскопии DOSY (Diffusion ordered spectroscopy).

В течение часа как **LXXIII**, так и **LXXIV** полностью превращаются в 4,6,7-триизопропил-2,2,2-трифенил-1,3,2-бензодиоксастибол-5(6H)-он (**LXXV**). Кинетику реакции исследовали методом ЯМР (рис. 22). Энтальпии и энтропии активации перегруппировки первоначальных продуктов ($\Delta H^\ddagger = 60$ кДж/моль, $\Delta S^\ddagger = -110$ Дж/(моль·К) для **LXXIII**; $\Delta H^\ddagger = 80$ кДж/моль, $\Delta S^\ddagger = -30$ Дж/(моль·К) для **LXXIV**) также свидетельствуют в пользу димерной молекулы **LXXIV**. Интересна кривая накопления и расходования продукта **LXXV** (рис. 22). Существует период времени (период индукции), когда продукт присутствует в системе практически как единственный.

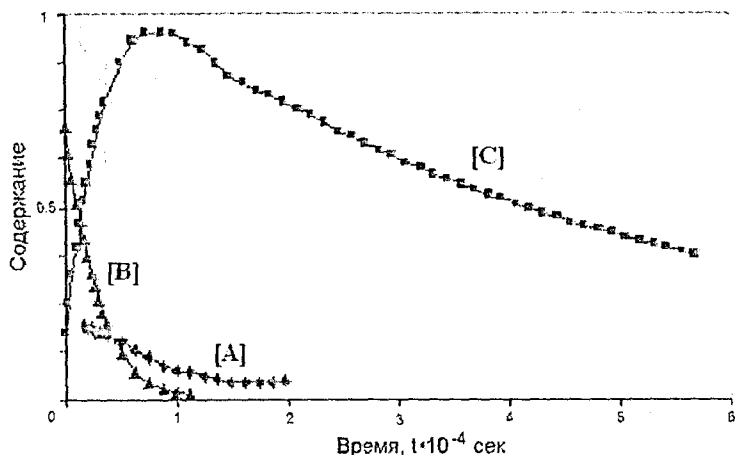


Рис. 22. Кинетические кривые для 2-гидрокси-[[4-гидрокси(трифенил)-стибанил]окси]-3,4,6-триизопропилциклогекса-2,5-диенона (А), замещённого 2,4,10,12-тетраокса-3,11-дистибатрицикло[11.3.1.1^{5,9}]-октадека-5,7,13,15-тетраена (В) и 4,6,7-триизопропил-2,2,2-трифенил-1,3,2-бензодиоксастибол-5(6H)-она (С).

После окончания периода индукции начинается перегруппировка LXXV в 4,6,7-триизопропил-2,2,2-трифенил-1,3,2-бензодиоксастибол-5-ол (LXXVI). Катализатором реакции являются анионы гидроксила, концентрация которых подавляется до тех пор, пока не израсходуется кислый продукт LXXIII. Период индукции объясняется присутствием первоначального продукта LXXIII. Базирующиеся на этом предположении результаты численного моделирования концентрации LXXV (рис. 23) совпадают с экспериментом (рис. 22).

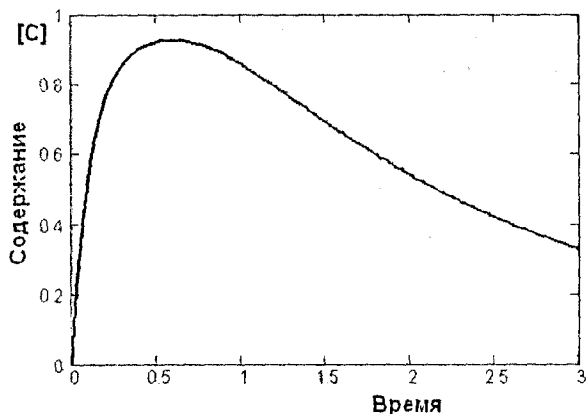


Рис. 23. Расчётная зависимость изменения концентрации 4,6,7-триизопропил-2,2,2-трифенил-1,3,2-бензодиоксастибол-5(6H)-она (продукта С) от времени.

Строение катехолата LXXVI, перекристаллизованного из метанола, установлено методом РСА (рис. 24). Катехолат в растворе медленно (в течение 3-4 недель) разлагается на Ph_3Sb и гидрокси-*п*-хинон LXXI.

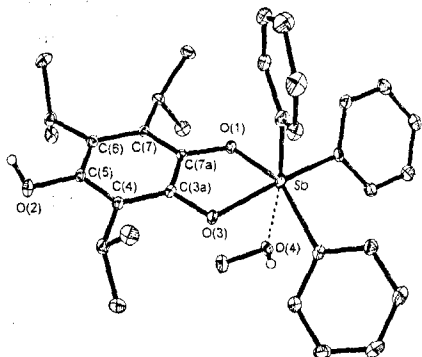
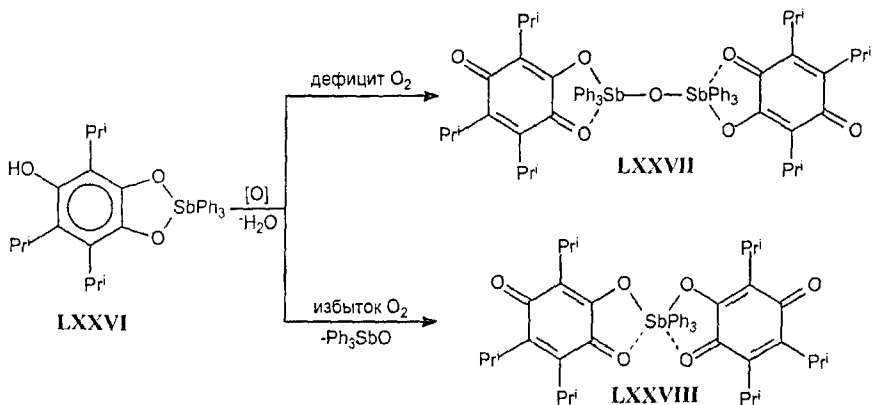


Рис. 24. Молекулярное строение 4,6,7-триизопропил-2,2,2-трифенил-1,3,2-бензодиоксастибол-5-ола. Атомы H показаны только у гидроксильных групп.

Цепочка каталитических превращений гидропероксида с Ph_3Sb без доступа воздуха в конечном итоге приводит к единственному органическому продукту – 2-гидроксис-3,4,6-триизопропил-1,4-бензохинону, тогда как при термораспаде чистого гидропероксида доля такого гидрокси-*п*-хинона не превышает 2%.

Полученный катехолат трифенилсурьмы LXXVI необратимо окисляется кислородом воздуха до производных гидрокси-*п*-хинона. При постепенном доступе малых количеств кислорода образуется преимущественно 1,3-бис[(2',4',5'-триизопропил-3',6'-диоксо-1',4'-циклогексадиен-1'-ил)окси]-1,1,1,3,3,3-гексафенил-1,3-дистибоксан (LXXVII). Если же раствор быстро насыщается кислородом, то главным продуктом окисления становится бис[(2,4,5-триизопропил-3,6-диоксо-1,4-циклогексадиен-1-ил)окси](трифенил)-стиборан (LXXVIII).



ВЫВОДЫ

Развито новое научное направление, связанное с выявлением окислительно-восстановительных свойств, химических и фотохимических превращений *орто*-хинонов, их производных и комплексов. На основе полученных результатов сформированы принципы и выявлены особенности целенаправленного синтеза новых замещённых *о*-хинонов, бис-хинонов, гетероциклических соединений.

1. Показано, что взаимодействие 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона с металлоорганическими соединениями цинка и кадмия протекает по двум механизмам: одноэлектронному окислению молекулы МОС *о*-хиноном и нуклеофильному 1,2- или 1,4-присоединению МОС по одной карбонильной группе хинона, приводящему к образованию новых пространственно-затруднённых *о*-хинонов. Окислительная димеризация 4-алкил-3,6-ди-*трет*-бутил- и 3-алкил-6-*трет*-бутил-*о*-бензохинонов приводит к образованию бис-*о*-хинонов. Определены закономерности реакций и корреляционные соотношения между выходом продуктов и электронными факторами заместителей.
2. Установлено, что амины и С-нуклеофилы реагируют с 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноном по типу 1,4-нуклеофильного присоединения, приводя, в зависимости от природы нуклеофила, к 2-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*и*-хинониминам (*и*-хинометидам) или 4-замещённым 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинонам. Отсутствие объёмного экранирующего заместителя рядом с карбонильной группой *о*-бензохинона приводит к *о*-хинониминам — продуктам конденсации карбонильной группы.
3. Выявлена роль полярности растворителя в образовании гетероциклических соединений при взаимодействии 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона с МОС и другими нуклеофильными реагентами: увеличение полярности обеспечивает рост степени развития циклизации и/или перегруппировки.
4. Впервые найдена реакция циклизации замещённых *N*-арил-*о*-бензохинониминов с образованием производных 4а*N*-феноксазинов, которые далее димеризуются по реакции Дильса-Альдера. Показана роль 2*H*-1,4-оксазинового фрагмента в реакциях перегруппировки *N,N'*-бис(фенол)-замещённых диазобутадиенов и в образовании стабильных замещённых феноксазинильных радикалов.

5. Кинетическими ЯМР измерениями показано, что основным первичным продуктом фотовосстановления *орто*-бензохинонов в присутствии *N,N*-диметиланилинов является неустойчивый аминоксодержащий фенолэфир.
6. Методом ЯМР идентифицированы нестабильные промежуточные продукты фотоперегруппировки *о*-бензохинонов – производные бицикло[3.1.0]гекс-3-ен-2,6-диона. Дальнейшее развитие реакции включает распад замещённого бицикло[3.1.0]гекс-3-ен-2,6-диона с выделением окиси углерода и соответствующего цикlopентадиенона, или собственную димеризацию с такой же молекулой (перекрёстную с *о*-хиноном) с образованием гетероциклических соединений.
7. Найдена реакция автоокисления триизопропилпирокатехина; структура образующегося 4-гидроперокси-2-гидрокси-3,4,6-триизопропил-циклогекса-2,5-диен-1-она установлена методами ЯМР и РСА. Выделены и методом ЯМР определены основные продукты термического распада полученного гидропероксида. Установлено необычно высокое содержание продуктов неклассического распада гидропероксида с расщеплением C–O связи. Окисление 2-оксизамещённых 3,6-ди-*трет*-бутилфенолов приводит к образованию хиноловых эфиров, обратимо диссоциирующих в растворе на два феноксильных радикала.
8. В реакции трифенилсурьмы с 4-гидроперокси-2-гидрокси-3,4,6-триизопропилциклогекса-2,5-диен-1-оном методом ЯМР спектроскопии установлены продукты и механизм домино процесса в координационной сфере сурьмы: хиноксиметид – хинометид – катехолат – гидрокси-*n*-хинон. Замещённый катехолат трифенилсурьмы, содержащий гидроксильную группу в *пара*-положении к одному из катехолатных атомов кислорода, необратимо окисляется кислородом воздуха до производных гидрокси-*n*-хинона.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Абакумов Г.А., Курский Ю.А., Неводчиков В.И., Черкасов В.К. 1,1'-Спиробис[3,3-диметил-инданхинон-5,6] и его бис[анион-радикал] // Докл. АН СССР. – 1980. – Т.251, №1. – С.103-105.
2. Горбунова Л.В., Мамышева О.Н., Давыдов А.С., Курский Ю.А. Окисление дизамещённых кремнийсодержащих фенолов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1980. – №11. – С.2583-2588.

3. Гарнов В.А., Неводчиков В.И., Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Абакумова Л.Г., **Курский Ю.А.** Хлорирование 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона хлористым сульфурилом // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1985. – №12. – С.2793-2794.
4. Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Абакумова Л.Г., Дружков Н.О., Неводчиков В.И., **Курский Ю.А.**, Макаренко Н.П. Реакции присоединения метильных производных Al, Cd и Zn к 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинону. Новые гидрокси-дисоны и *о*-хиноны // Металлоорганич. хим. – 1991. – Т.4, №4. – С.925-931.
5. Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Abakumova L.G., Nevodchikov V.I., Druzhkov N.O., Makarenko N.P., **Kursky Yu.A.** Reaction of the addition of some organometallic compounds to the 3,6-di-*tert*-butyl-*o*-benzoquinone: new *o*-quinone // J. Organometal. Chem. – 1995 – V.491, №1-2. – P.127-133.
6. Абакумов Г.А., Неводчиков В.И., Зайтова Н.В., Дружков Н.О., Абакумова Л.Г., **Курский Ю.А.**, Черкасов В.К. Функционализированные производные пространственно-затрудненных *о*-хинонов и пирокатехинов. 3,6-Ди-*трет*-бутил-4-дицианометил-1,2-бензохинон и его изомеры // Изв. АН. Сер. хим. – 1997. – № 2. – С.351-353.
7. Абакумов Г.А., Неводчиков В.И., Дружков Н.О., Захаров Л.Н., Абакумова Л.Г., **Курский Ю.А.**, Черкасов В.К. Новые пространственно-экранированные ди-*о*-хиноны ряда бифенила // Изв. АН. Сер. хим. – 1997. – № 4. – С.804-809.
8. Абакумов Г.А., Неводчиков В.И., Зайтова Н.В., Дружков Н.О., Абакумова Л.Г., **Курский Ю.А.**, Черкасов В.К. Взаимодействие 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона с димедоном. Функционализированные производные пространственно-затрудненных *о*-хинонов и пирокатехинов // Изв. АН Сер. хим. – 1997. – № 12. – С.2206-2209.
9. Абакумов Г.А., Вавилина Н.Н., Неводчиков В.И., Черкасов В.К., Абакумова Л.Г., **Курский Ю.А.**, Захаров Л.Н. Взаимодействие фенилацетилена и 3,3'-диметилбут-1-инида лития с 3,6-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохиноном. Молекулярная структура 2,5-ди-*трет*-бутил-8-(3,6-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинон-4-ил)-8-фенилокта-2,4,6,7-тетраен-1,6-олида // Изв. АН. Сер. хим. – 1999. – №2. – С.351-356.
10. Абакумов Г.А., Дружков Н.О., **Курский Ю.А.**, Шавырин А.С. Исследование продуктов термического превращения замещенных *N*-арил-*о*-хинониминов методом ЯМР // Изв. АН. Сер. хим. – 2003. – № 3. – С.682-687.
11. Чесноков С.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А., **Курский Ю.А.**, Шурыгина М.П., Мамышева О.Н., Шавырин А.С. Фотовосстановление *орто*-бензохинонов в присутствии *n*-бром-*N,N*-диметиланилина // Изв. АН. Сер. хим. – 2003. – № 3. – С.688-693.

12. Абакумов Г.А., Вавилина Н.Н., Курский Ю.А., Неводчиков В.И., Черкасов В.К., Шавырин А.С. Образование и термический распад 2-гидрокси-4-гидроперокси-3,4,6-триизопропилциклогекса-2,5-диен-1-она // Изв. АН. Сер. хим. – 2003. – №8. – С.1751-1757.
13. Абакумов Г.А., Вавилина Н.Н., Захаров Л.Н., Курский Ю.А., Неводчиков В.И., Шавырин А.С. Образование и строение димеров 2,5-ди-*трет*-бутилциклопентадиенона // Изв. АН. Сер. хим. – 2004. – №10. – С.2174-2183.
14. Абакумов Г.А., Дружков Н.О., Курский Ю.А., Абакумова Л.Г., Шавырин А.С., Фукин Г.К., Поддельский А.И., Черкасов В.К., Охлопкова Л.С. Хинонимины и аминифенолы – предшественники новых гетероциклов // Изв. АН. Сер. хим. – 2005. – №11. – С.2491-2496.
15. Piskunov A.V., Fukin G.K., Kurskii Yu.A., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. The interaction of nickelocene with 3,6-di-*tert*-butyl-*o*-benzoquinone // Inorganic Chem. Comm. – 2005. – V.8, №4. – P.339-342.
16. Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Грунова Е.В., Поддельский А.И., Абакумова Л.Г., Курский Ю.А., Фукин Г.К., Баранов Е.В. Циклические эндопероксиды на основе катехолатов трифенилсурьмы (V). Обратимое связывание молекулярного кислорода // Доклады АН. – 2005. – Т.405, №2. – С.199-203.
17. Cherkasov V.K., Grunova E.V., Poddel'sky A.I., Fukin G.K., Kurskii Yu.A., Abakumova L.G., Abakumov G.A. Oxidative addition reaction of *o*-quinones to triphenylantimony: novel triphenylantimony catecholate complexes // J. Organometall. Chem. – 2005. – V.690, №5. – P.1273-1281.
18. Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Nevodchikov V.I., Druzhkov N.O., Fukin G.K., Kurskii Yu.A., Piskunov A.V. The oxidation of 2-alkoxy-3,6-di-*tert*-butylphenols. The reversible dimerization of 2-alkoxy-3,6-di-*tert*-butylphenoxy radicals // Tetrahedron Lett. – 2005 – V.46, №23. – P.4095-4097.
19. Куропатов В.А., Черкасов В.К., Курский Ю.А., Фукин Г.К., Абакумова Л.Г., Абакумов Г.А. Взаимодействие 3,6-ди-*трет*-бутил-4-хлорбензохинона-1,2 с этилксантогенатом калия. Новые серосодержащие *o*-хиноны // Известия АН. Сер. хим. – 2006. – №4. – С.683-686.
20. Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Кочерова Т.Н., Дружков Н.О., Курский Ю.А., Абакумова Л.Г. Хинонимины и аминохиноны – продукты взаимодействия 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона с первичными и вторичными аминами // Известия АН. Сер. хим. – 2006. – №7. – С.1151-1155.
21. Шурыгина М.П., Курский Ю.А., Чесноков С.А., Дружков Н.О., Фукин Г.К., Абакумов Г.А., Черкасов В.К. Продукты фотовосстановления *орто*-бензохинонов в присутствии *N,N*-диметиланилинов // Изв. АН. Сер. хим. – 2006. – №9. – С.1528-1535.

22. Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Druzhkov N.O., **Kurskii Yu.A.**, Fukin G.K., Abakumova L.G., Kocherova T.N. Synthesis, structures, and properties of novel *N*-aryl-phenantren-*o*-iminoquinones // *Synthetic Comm.* – 2006. – V.36, №21. – P.3241-3247.
23. Клементьева С.В., Мищенко О.Г., **Курский Ю.А.**, Фаерман В.И., Масленников С.В., Спирина И.В., Фукин Г.К. Фоторазложение замещенных *o*-бензохинонов в растворах насыщенных углеводов. II. Продукты превращения // *Журн. общ. хим.* – 2007. – Т.77, №6. – С.967-973.
24. Абакумов Г.А., Вавилина Н.Н., **Курский Ю.А.**, Абакумова Л.Г., Фукин Г.К., Черкасов В.К., Шавырин А.С., Баранов Е.В. Окисление трифенилсурьмы 4-гидроперокси-2-гидрокс-3,4,6-триизопропилцикло-гекса-2,5-диеноном или 3,4,6-триизопропил-1,2-бензохиноном // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2007. – №9. – С.1750-1757.
25. Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Кочерова Т.Н., Дружков Н.О., **Курский Ю.А.**, Бубнов М.П., Фукин Г.К., Абакумова Л.Г. Функционализация пространственно-экранированных *o*-бензохинонов: аминзамещенные 3,6-ди(*трет*-бутил)-*o*-бензохиноны // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2007. – № 9. – С.1786-1793.
26. Мищенко О.Г., Масленников С.В., Спирина И.В., Дружков Н.О., **Курский Ю.А.**, Масленников В.П. Кинетика фотолитических превращений 4,4'-би(3-метил-6-*трет*-бутил-*o*-бензохинона) // *Журн. общ. хим.* – 2007. – Т.77, №12. – С.1997-2001.
27. Shurygina M.P., **Kurskii Yu.A.**, Druzhkov N.O., Chesnokov S.A., Abakumova L.G., Fukin G.K., Abakumov G.A. Photolytic decarbonylation of *o*-benzoquinones // *Tetrahedron.* – 2008 –V.64, №41. – P.9784-9788.
28. Мищенко О.Г., Масленников С.В., Спирина И.В., **Курский Ю.А.**, Фаерман В.И. Фотолитические превращения *n*-хинонов // *Журн. общ. хим.* – 2008. – Т.78, №8. – С.1294-1297.
29. Мищенко О.Г., Масленников С.В., Спирина И.В., **Курский Ю.А.**, Смолянинов И.В. Особенности фотолитического превращения *o*-хинонов, содержащих сульфидные фрагменты // *Журн. общ. хим.* – 2009. – Т.79, №6. – С.980-983.
30. Шурыгина М.П., **Курский Ю.А.**, Дружков Н.О., Чесноков С.А., Абакумов Г.А. Продукты и механизмы фотохимических превращений *o*-хинонов // *Химия высоких энергий.* – 2010. – Т.44, № 3. – С. 262-266.

Курский Юрий Алексеевич

**СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ЗАМЕЩЕННЫХ О-ХИНОНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Подписано в печать 23.11.2011 формат А5 (148,5x210), 52 полосы
Тираж 100 экз. Заказ № 0863

Отпечатано типография "Конкорд" ИП Афонина Т.В.
606000, г. Дзержинск, пр-т Дзержинского, 14а
тел.: (8313) 232-005, 230-121, факс: (8313) 23-04-06