

КОЧЕРОВА ТАТЬЯНА НИКОЛАЕВНА

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЭКРАНИРОВАННЫХ
О-ХИНОНОВ С ПЕРВИЧНЫМИ И ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ.
НОВЫЕ АМИНОЗАМЕЩЕННЫЕ О-ХИНОНЫ, ИМИНОХИНОНЫ
И О-АМИНОФЕНОЛЫ**

02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2008

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

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН
Черкасов Владимир Кузьмич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Бодриков Иван Васильевич
доктор химических наук, доцент
Федоров Алексей Юрьевич

Ведущая организация: Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Защита диссертации состоится " 2 " октября 2008 года в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан "22" августа 2008 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Захарова О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Интерес к производным пространственно-затрудненных хинонов, продолжающийся уже несколько десятилетий, обусловлен разнообразием возможных реакций и широким спектром производных, которые применяются как лиганды для комплексов с металлами, исходные соединения в органическом синтезе, ингибиторы окисления, промышленные реагенты; а так же участвуют в биологических процессах.

Особый интерес вызывают пространственно-затрудненные *орто*-бензохиноны. В отличие от *пара*-бензохинонов, им свойственно образование хелатных свободно-радикальных комплексов с металлами. Изучение свойств этих соединений привело к открытию новых явлений: прототропная изомерия, металлотропия ("блуждающая валентность"), редокс-изомерия и связанный с нею фото-термомеханический эффект. В настоящее время химии *о*-семихиноновых комплексов требуется широкий диапазон лигандов с различными электроноакцепторными и стерическими характеристиками, которые, в свою очередь, определяют структуру и свойства металлокомплексных соединений.

Наиболее распространенным типом лигандов в химии свободнорадикальных комплексов являются 3,5- и 3,6-дизамещенные *орто*-бензохиноны, но наряду с этим ведутся работы по синтезу и изучению свойств других производных, например, amino- и иминохинонов. Амины составляют один из самых обширных классов лигандов в координационной и металлоорганической химии. И введение в состав *о*-бензохинона дополнительной реакционно-способной группы позволяет расширить координационные возможности лиганда. Одним из перспективных направлений использования таких функционализированных *о*-хинонов (в том числе и ди-*о*-хинонов) является синтез высокоспиновых полиядерных соединений и координационных полимеров, содержащих в своем составе радикальные *о*-семихиноновые лиганды.

Целью диссертационной работы является:

- исследование реакций пространственно-затрудненных *о*-хинонов с первичными и вторичными аминами, для получения новых amino- и иминопроизводных;
- изучение химических свойств этих соединений, в том числе гетероциклизаций.
- определение путей протекания реакций, способных конкурировать с комплексообразованием, при одновременном использовании в качестве лигандов аминов и *о*-хинонов.

Объекты и предмет исследования. 9,10-Фенантренхинон и пространственно-затрудненные *о*-бензохиноны, их реакции с первичными и вторичными аминами.

Выявление особенностей протекания этих реакций в зависимости от строения *o*-хинона и нуклеофильного агента, определение строения образующихся соединений.

Методы исследования. ИК-, ЯМР- и ЭПР-спектроскопия, элементный и рентгеноструктурный анализ.

Научная новизна и практическая значимость работы заключаются в следующем:

- показано образование феноксазиновых и 14,16-диокса-5,9-диаза-8,15-этеноексафеновых структур в реакциях первичных ароматических аминов с пространственно-экранированными *o*-хинонами с заместителем в 4-положении;

- установлено, что 9,10-фенантренхинон реагирует с 2,6-дизамещенными анилинами по механизму 1,2-нуклеофильного присоединения с участием только одной карбонильной группы с образованием фенантрениминохинонов;

- обнаружено, что в реакциях 1,4-нуклеофильного присоединения первичных и вторичных аминов к 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинону в зависимости от природы амина образуются 2-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*N*-арил-*n*-иминохиноны или 4-аминозамещенные 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноны;

- впервые синтезированы пространственно-затрудненные бициклические 4,5-*N,N*-дизамещенные *o*-хиноны;

- на примере взаимодействия 4-метил-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона, способного к изомеризации в *n*-метиленхинон, с диизопропиламином показана возможность введения аминной группы в боковую цепь *o*-хинона по механизму 1,6-нуклеофильного присоединения амина по сопряженной системе метилен-хиноновой формы;

- методом ЭПР-спектроскопии исследована способность новых *o*-хинонов образовывать свободнорадикальные комплексы с переходными и непереходными металлами анион-радикального и хелатного типов;

- разработана методика синтеза 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-аминофенолов на основе реакции 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона с вторичными алифатическими аминами, предложен механизм этого взаимодействия;

- обнаружено образование спиропроизводных при окислении 2-(*N,N*-диметиламино)-4,6-ди-*трет*-бутил-фенола пространственно-затрудненными *o*-хинонами.

На защиту выносятся следующие положения:

- увеличение стерической загруженности карбонильных групп в *o*-бензохинонах относительно 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона приводит к образованию нестабильных *o*-иминохинонов, подвергающихся внутримолекулярной циклизации до замещенных

4*аН*-феноксазинов с последующей их димеризацией по реакции Дильса-Альдера до 14,16-диокса-5,9-диаза-8,15-этен-гексафеновых структур;

- образование 2-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*N*-арил-*n*-хинониминов или 4-аминозамещенных 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинонов в зависимости от природы амина в реакциях 1,4-нуклеофильного присоединения 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона, а также методики синтеза указанных производных, в том числе 4,5-аминодизамещенных *о*-бензохинонов и бис-*о*-хинона с пиперазиновым мостиком;

- механизм образования 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-аминофенолов на основе взаимодействия 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона с вторичными алифатическими аминами, и образование спиродиоксазольнобензоксазольных структур при окислении 2-(*N,N*-диметиламино)-4,6-ди-*трет*-бутил-фенола пространственно-затрудненными *о*-хинонами.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на X и XI Нижегородских сессиях молодых ученых (2005 и 2006г.); Международных конференциях “From molecules toward materials” (Нижний Новгород, 2005г.), “Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности” (Санкт-Петербург, 2006г.); IX Научной школе-конференции по органической химии (Москва, 2006г.); Всероссийской научной конференции «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2007г) и Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Украина, Одесса, 2007г.)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи и 9 тезисов докладов. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 04-03-32409-а, 06-03-32753-а), НШ Совета по грантам президента РФ (1649.2003.3, 4947.2006.3) и программ Президиума РАН №8.

Структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 120 страницах, состоит из введения, трех глав и выводов, содержит 13 рисунков и 23 таблицы. Список цитируемой литературы включает 109 наименований.

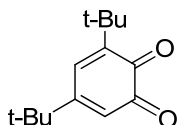
В главе 1 рассмотрены имеющиеся в литературе сведения о реакционной способности хинонов, механизмах и продуктах нуклеофильных реакций хинонов. Глава 2 содержит обсуждение полученных результатов по исследованию взаимодействия пространственно-затрудненных *о*-хинонов с первичными и вторичными аминами и изучению полученных продуктов. В главе 3 приводится описание методик проведения экспериментов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

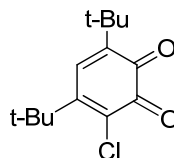
1. Реакции *o*-бензохинонов с первичными ароматическими аминами

Для изучения реакционной способности *o*-бензохинонов по отношению к первичным аминам, был выбран ряд соединений, в котором по сравнению с 3,5-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохиноном (**I**) сохраняется пространственное затруднение 4-положения кольца (для уменьшения вероятности 1,4-присоединения), но меняется экранирование карбонильных групп.

В качестве первого объекта был выбран 6-хлор-3,5-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинон (**II**), в котором наличие атома хлора в 6-положении кольца по сравнению с **I** увеличивает стерическую загруженность реакционно-способной карбонильной группы.

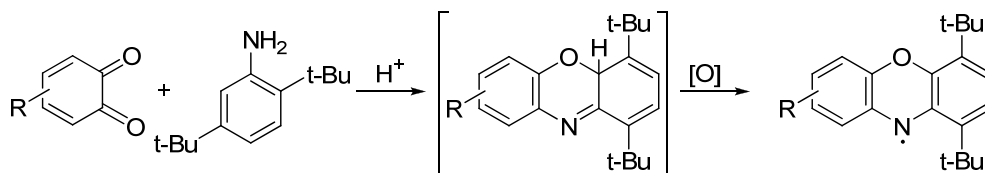


I



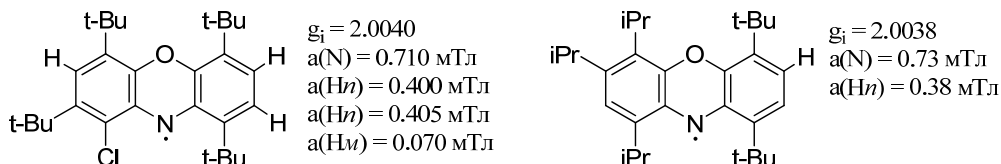
II

Взаимодействие **II** с анилинами протекает аналогично **I**. Однако увеличение экранированности реакционно-способной карбонильной группы приводит к тому, что для *o*-иминохинона (**III a** и **b**) более выгодной является *Z*-форма, при которой поворот ароматического кольца в одну плоскость с иминохиноновым приводит к внутримолекулярной циклизации с последующей димеризацией по реакции Дильса-Альдера. Единственным продуктом такого взаимодействия, который удалось выделить, является гетероцикл **IV** со сложной системой двойных связей, сопряженных колец и заместителей.



VII

4*aH*-Феноксазины легко окисляются исходным хиноном и кислородом воздуха с образованием стабильных феноксазинильных радикалов (**VII a** и **b**), строение которых было установлено методом ЭПР-спектроскопии.



VIIa

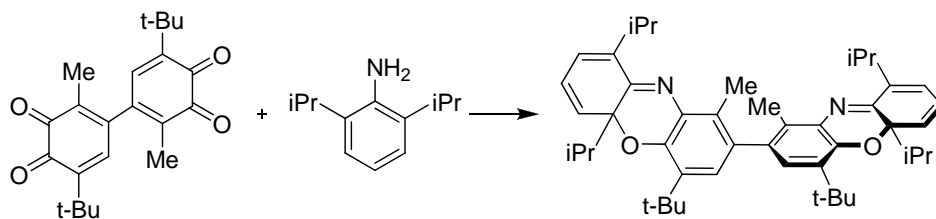
VIIb

Спектр ЭПР стабильного радикала **VIIa** представляет собой триплет (1:1:1) триплетов (1:2:1) дублетов, обусловленный сверхтонким взаимодействием (СТВ) неспаренного электрона с ядром атома азота (^{14}N , $I=1$, 100%) и ядрами атомов водорода в *para*- и *meta*-положениях относительно радикального центра.

Спектр ЭПР стабильного радикала **VIIb** представляет собой дублет триплетов (1:1:1), обусловленный СТВ неспаренного электрона с ядрами атома азота и одного протона в *para*-положении, каждая из компонент которого дополнительно расщепляется на слабо разрешенный мультиплет. Отсутствие в спектре ЭПР СТВ со вторым *para*-протоном свидетельствует о строении радикала с изопропильной группой в *para*-положении относительно радикального центра.

2,2'-Диметил-5,5'-ди-трет-бутилбифенил-3,4,3',4',-дихинон (**VIII**) обладает четырьмя потенциально реакционно-способными карбонильными группами. Но вследствие различия в экранирующей способности заместителей, карбонильные группы, расположенные рядом с метильными заместителями, гораздо легче вступают в реакции нуклеофильного присоединения. В соответствии с этим присоединение диизопропиланилина проходит по менее экранированной карбонильной группе, каждого из хиноновых колец. Из-за низкой растворимости, продукт внутримолекулярной циклизации **IX** выпадает в осадок, и наблюдаемая для **II** и **V** димеризация по реакции Дильса-Альдера не происходит. В данном случае удалось выделить промежуточный продукт превращения *o*-иминохинонов, существование

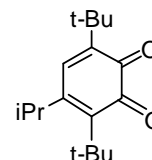
которого предполагалось по спектральным данным в реакциях **I** с анилинами и является доказательством предложенного ранее механизма реакции.



VIII

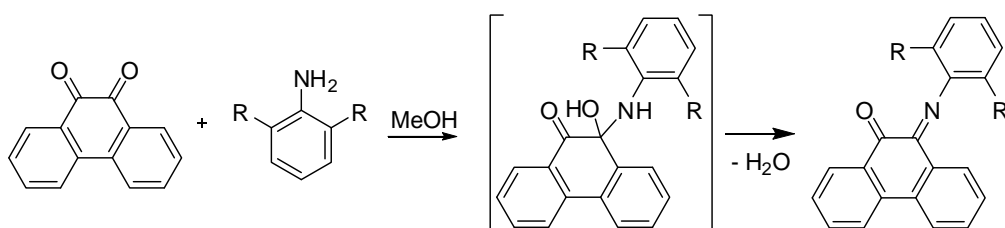
IX

Еще большее увеличение экранированности карбонильных групп в 4-изопропил-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноне приводит к его инертности в процессах присоединения: он не реагирует с производными анилина.



2. Взаимодействие 9,10-фенантренхинона с первичными ароматическими аминами

9,10-Фенантренхинон (**X**) реагирует с первичными ароматическими аминами по механизму 1,2-нуклеофильного присоединения с последующим отщеплением молекулы воды. Хотя для **X** характерно стерическое экранирование карбонильных групп аналогичное выше рассмотренным *о*-бензохинонам, продукты его взаимодействия с анилинами не подвергаются внутримолекулярной циклизации. Выход *о*-иминохинонов зависит от стерической загруженности аминной группы в анилине. При взаимодействии **X** с 2,6-диметил- и 2,6-диизопропиланилинами из реакционной смеси были выделены *о*-иминохиноны в препаративных количествах 40% (**XIa**) и 85% (**XIb**) соответственно.



X

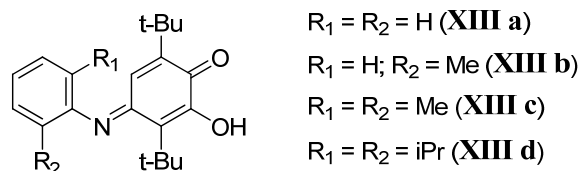
R = Me (**XIa**); i-Pr (**XIb**)

При восстановлении металлическим калием *о*-иминохиноны (**XIa** и **XIb**) образуют соответствующие анион-радикалы, что было подтверждено данными спектроскопии ЭПР.

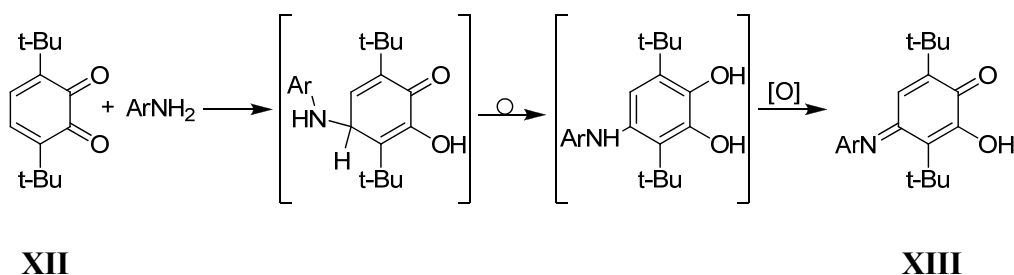
3. Взаимодействие 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона с первичными аминами

Серия реакций 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона (XII) с рядом первичных ароматических аминов (анилин, *о*-толуидин, 2,6-диметиланилин, 2,6-диизопропиланилин) проводилась в метаноле в присутствии каталитического количества муравьиной кислоты. Для XII характерно 1,4-присоединение нуклеофильных агентов по сопряженной системе двойных связей, которое приводит к новым 4-замещенным *о*-хинонам.

В данном случае основными продуктами реакции XII с анилином и его замещенными производными являются не новые *о*-бензохиноны, а 2-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*N*-арил-*n*-иминохиноны (XIII).

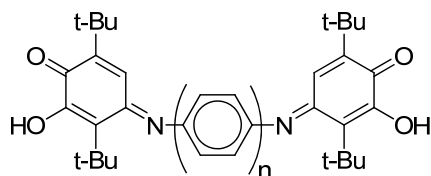


Во всех случаях в реакционной смеси, наряду с основными продуктами реакции *n*-иминохинонами, содержится 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехин в количестве, соответствующем примерно половине взятого в реакцию XII. Этот факт объясняется тем, что образующийся в результате перегруппировки первичного продукта присоединения 4-ариламино-3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехин легко окисляется исходным хиноном. Поэтому выходы *n*-иминохинонов не превышают 50% в расчете на исходный *о*-хинон.



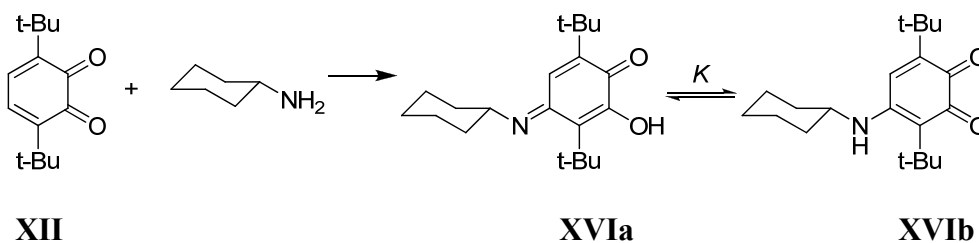
Устойчивость *n*-иминохиноновой формы связана с сопряжением арильного заместителя с π -системой *n*-иминохинона с одной стороны, и образованием внутримолекулярной водородной связи между атомом кислорода карбонильной группы и протоном гидроксильной группы с другой.

При взаимодействии **XII** с *n*-фенилендиамином и бензидином были получены соответствующие бис-*n*-иминохиноны (**XIV** и **XV**).



XIV (n=1); **XV** (n=2)

Реакция **XII** с циклогексиламином протекает быстрее, чем с анилинами, с образованием 2-гидрокси-*n*-иминохинона **XVIa**, который с выходом 42% был выделен в виде желтых кристаллов.



XII

XVIa

XVIb

Следует отметить, что *n*-иминохинон **XVIa**, в отличие от арильных аналогов, обладает рядом особенностей. Его растворы в предельных и ароматических углеводородах имеют желтое окрашивание, а в хлороформе и хлористом метиле – фиолетовое. ИК-спектры **XVIa** в различных растворителях существенно различаются: в гексане проявляются характерные полосы – узкий пик 3340 см⁻¹ (ОН) и 1640; 1625 см⁻¹ (C=O и C=N); в хлористом метиле наряду с вышеперечисленными сигналами появляется узкий пик 3470 см⁻¹ (NH); в карбонильной области полоса поглощения 1680 см⁻¹ (C=O), характерная для *o*-хинонов. Этот факт свидетельствует о существовании **XVI** в двух изомерных формах: *n*-иминохиноновой (**a**) и *o*-хиноновой (**b**).

Изучение температурной зависимости спектра ЯМР **XVI** в CDCl₃ в диапазоне температур -50 – +50°C подтверждает сделанное предположение. С понижением температуры происходит сужение и уменьшение сигналов от протона в положении 5 кольца (7.08 м.д.) и гидроксильного протона (7.53 м.д.). Одновременно с этим, в спектре появляются и увеличиваются два новых сигнала, соответствующие протону при атоме азота (широкий синглет в области 6.00 м.д.) и протону в положении 5

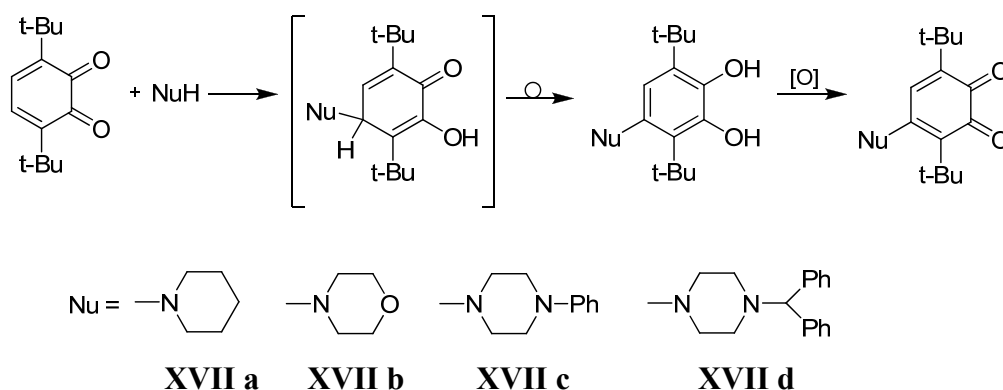
кольца *o*-хиноновой формы (6.87 м.д.). С повышением температуры вид спектра ЯМР возвращается в исходное состояние, что свидетельствует о равновесном превращении двух изомеров.

Таким образом, в реакциях 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона с различными первичными аминами реализуется механизм нуклеофильного 1,4-присоединения. В случае *N*-арильных нуклеофилов продукты присоединения существуют в *n*-иминохиноновой форме, а при переходе к алкильному производному наблюдается наличие двух изомерных *n*-иминохиноновой и *o*-хиноновой форм.

4. Взаимодействие 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона с вторичными аминами

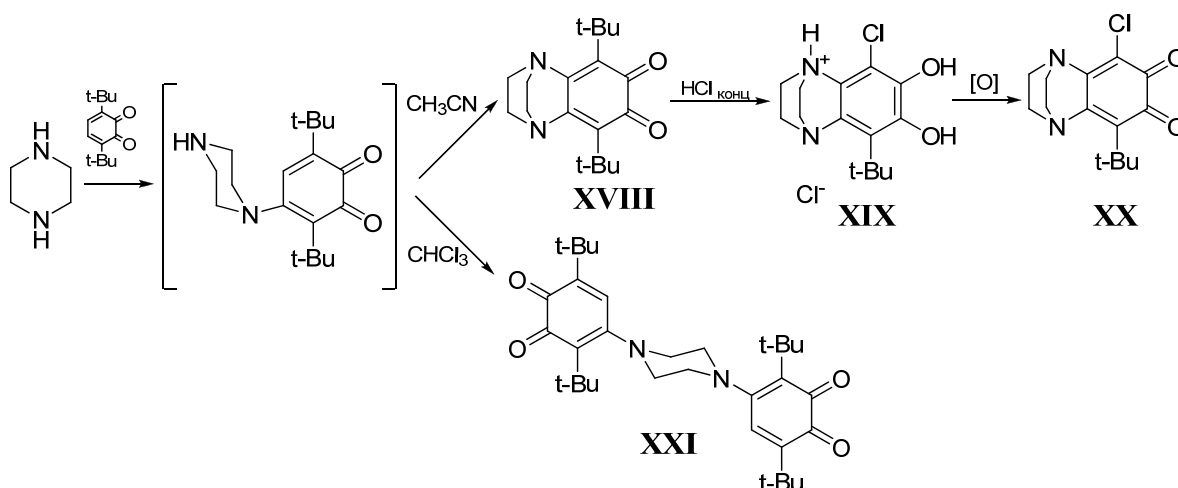
При использовании в реакции с **XII** вторичных алифатических аминов (первичные продукты присоединения которых не содержат способного к миграции протона) логично ожидать продуктов, существующих исключительно в *o*-хиноновой форме.

Действительно, взаимодействие хинона **XII** с рядом аминов (пиперидин, морфолин, 1-фенилпиперазин, 1-(дифенилметил)пиперазин) в ацетонитриле при комнатной температуре, с последующим окислением реакционной смеси щелочным раствором ферроцианида калия, приводит к образованию 4-амино-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинонов **XVII a-d** с высокими выходами.



Отдельно хотелось бы выделить реакцию с пиперазином. Из-за наличия в его молекуле двух реакционных центров, взаимодействие с **XII** не останавливается на образовании 4-пиперазинилзамещенного *o*-хинона, а в зависимости от условий проведения реакции приводит к двум различным продуктам. При использовании в

качестве растворителя ацетонитрила и эквимолярного соотношения реагентов происходит вторая, внутримолекулярная реакция нуклеофильного присоединения. И в качестве основного продукта после окисления и кристаллизации был выделен бициклический 5,8-ди-*tert*-бутил-2,3-дигидро-1,4-этанохиноксалин-6,7-дион (**XVIII**), в котором пиперазиновый цикл имеет жесткую конфигурацию ванны, 4 протона этого цикла занимают аксиальные положения, а 4 - экваториальные. При обработке **XVIII** концентрированной соляной кислотой наряду с реакцией восстановления происходит замена одной из *tert*-бутильных групп на атом хлора. Следует отметить, что полученная в данной реакции соль пирокатехина (**XIX**) образуется только по одному менее экранированному атому азота. Молекулярное строение **XIX** подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (рис.1). Его последующее окисление щелочным раствором феррицианида калия ведет к образованию 5-*tert*-бутил-8-хлор-2,3-дигидро-1,4-этиленохиноксалин-6,7-диона (**XX**).



При взаимодействии пиперазина с избытком **XII** в хлороформе скорость внутримолекулярной циклизации замедляется (выход хинона **XVIII** не превышает 15 - 20 %), и преобладающей становится конкурирующая реакция свободной NH-группы пиперазинового фрагмента со второй молекулой **XII**. Результатом этого взаимодействия является бис-*o*-хинон **XXI** (рис.1), выход которого достигает 50 - 55% в расчете на пиперазин.

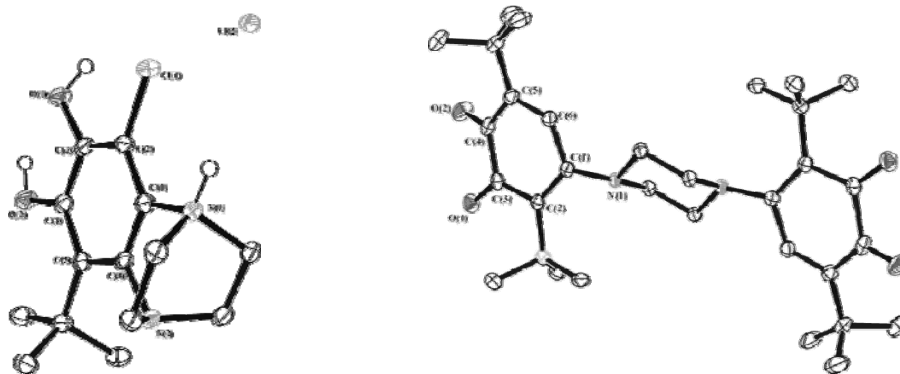


Рис. 1. Молекулярное строение соединений XIX и XXI. Водородные атомы за исключением протонов OH и NH групп не указаны.

В электронном спектре поглощения исходного *o*-хинона XII (рис.2) в растворе хлористого метилена при 290 К наблюдаются две полосы поглощения с максимумами при 415 нм и 584 нм. В аналогичных условиях в ЭСП 4-*N*-замещенных *o*-хинонов XVII a-d и XIX кроме полос поглощения, характерных для *o*-хинонов, наблюдается электронный переход с максимумом в районе 500 нм, соответствующий внутримолекулярному переносу заряда между электронодонорным (пиперидиновым) и электроноакцепторным (хиноновым) фрагментами молекулы.

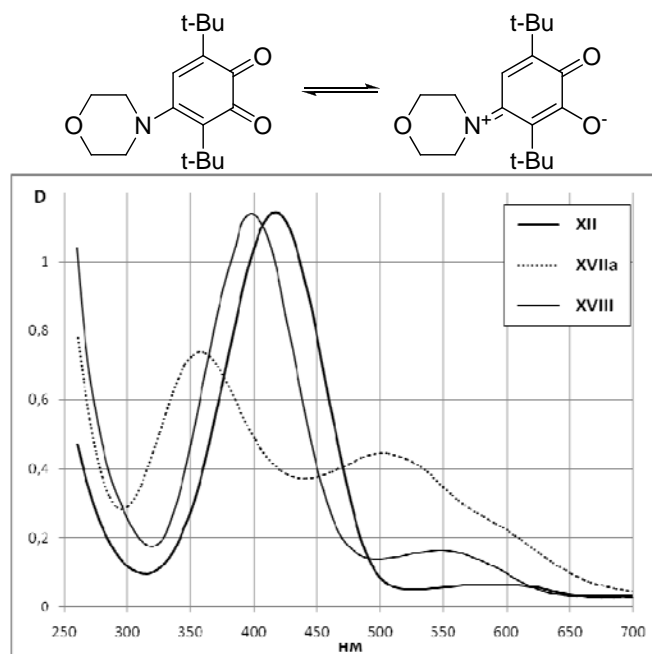


Рис. 2. Электронные спектры поглощения соединений XII, XVIIa и XVIII (хлористый метилен).

В то же время в ЭСП 4,5-*N,N*-дизамещенных *o*-хинонов, как и в случае **XII**, присутствуют только две полосы поглощения с максимумами 395 и 545 нм, 420 и 560 нм для *o*-хинонов **XVIII** и **XX** соответственно. Полоса переноса заряда в данных соединениях отсутствует, так как жесткая структура молекулы четко детерминирует расположение неподелённой электронной пары атома азота, исключая возможность ее сопряжения с хиноновым кольцом.

Одно из характерных и важных свойств *o*-хинонов – способность образовывать анион-радикалы семихинонов при одноэлектронном восстановлении, присуще и всем новым соединениям. Для всех *o*-хинонов были генерированы и исследованы методом ЭПР соответствующие анион-радикалы, полученные при взаимодействии с металлическим калием в тетрагидрофуране.

Спектры ЭПР *o*-семихинолятов калия в **XVIIa-d** и **XXI** представляют собой дублет, обусловленный сверхтонким взаимодействием (СТВ) неспаренного электрона с ядром атома водорода в 5-положении семихинонового кольца (табл. 1). СТВ с другими магнитными ядрами в их спектрах ЭПР наблюдать не удастся, однако оно вносит свой вклад в ширину индивидуальных компонент спектров.

Спектр ЭПР *o*-семихинолята калия **XVIII** ($g_i = 2.0048$) имеет более сложную структуру (рис.3) и отражает СТВ неспаренного электрона с ядрами двух атомов азота (^{14}N , $I=1$, $a_i(2\text{N}) = 0.040$ мТл) и четырьмя эквивалентными протонами α -метиленовых групп пиперазинового фрагмента ($a_i(4\text{H}_\alpha) = 0.115$ мТл).

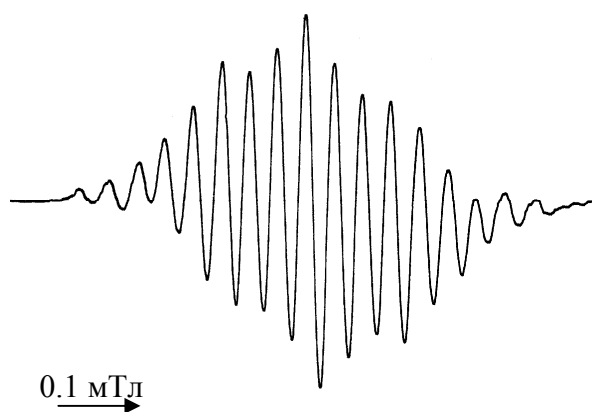


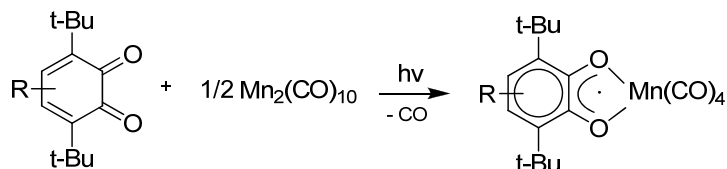
Рис. 3. Изотропный спектр ЭПР *o*-семихинолята калия **XVIII** (ТГФ, 290 К)

Таблица 1. Параметры спектров ЭПР анион-радикалов **XVIIa-d** и **XXI** (ТГФ, 290 К).

анион-радикал	g_i	a_i (1H), мТл	Ширина линии, мТл
XVIIa⁻	2.0061 ± 0.0002	0.350	0.055
XVIIb⁻	2.0047 ± 0.0002	0.340	0.050
XVIIc⁻	2.0050 ± 0.0002	0.340	0.065
XVIId⁻	2.0050 ± 0.0002	0.340	0.060
XXI⁻	2.0052 ± 0.0002	0.334	0.075

Дихиноновая природа **XXI** проявляется в ходе его химического восстановления ртутью в присутствии хлорида лития в ТГФ. Вид спектра ЭПР в застеклованной матрице растворителя (130 К) типичен для бирадикальных частиц с аксиальной симметрией D-тензора. Параметр расщепления в нулевом поле составляет $D = 3.5$ мТл, этому значению соответствует расчетное расстояние $r = 11.6 \text{ \AA}$ между парамагнитными центрами, хорошо согласующееся с данными рентгеноструктурного анализа.

При взаимодействии *o*-хинонов с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ при облучении видимым светом в толуоле также было зафиксировано образование парамагнитных комплексов.



Спектры ЭПР хелатных *o*-семихиноновых комплексов тетракарбонила марганца **XVIIa-d** (рис.4) отражают СТВ неспаренного электрона с магнитными изотопами одного атома марганца (^{55}Mn , $I = 5/2$, 100%), аминного атома азота, протона в 5-положении хинонового кольца и двумя α -метиленовыми протонами заместителя (табл. 2). Отсутствие этого дополнительного расщепления в спектрах ЭПР калиевых производных может быть следствием того, что в семихиноляте калия константы СТВ неспаренного электрона с атомом азота и протонами пиперидинового фрагмента сравнимы с шириной линии.

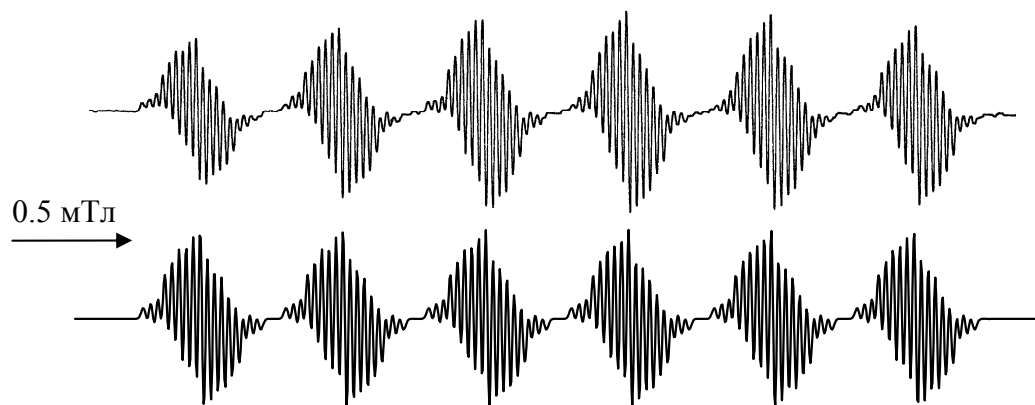


Рис 4. Изотропный спектр ЭПР *o*-семихинолята тетракарбонила марганца XVIII в толуоле при 290 К (экспериментальный (сверху) и моделированный).

Таблица 2. Параметры спектров ЭПР хелатных комплексов, образующихся при взаимодействии *o*-хинонов XVIIa-d, XVIII с пентакарбониллом марганца (толуол, 290 К).

исходный <i>o</i> -хинон	g_i	a_i (Mn), мТл	a_i (H ₅), мТл	a_i (N), мТл	a_i (2H _α), мТл
XVIIa	2.0033 ± 0.0002	0.670	0.340	0.050	0.060
XVIIb	2.0034 ± 0.0002	0.690	0.340	0.050	0.040
XVIIc	2.0036 ± 0.0002	0.680	0.340	0.040	0.040
XVII d	2.0031 ± 0.0002	0.680	0.340	0.050	0.060
XVIII	2.0037 ± 0.0002	0.712	—	0.035 (2N)	0.105 (4H _α)

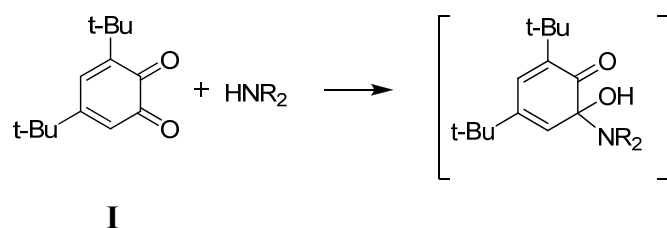
В *o*-хиноне XX из-за замены *трет*-бутильной группы на атом хлора молекула становится несимметричной и спектры ЭПР имеют более сложную сверхтонкую структуру по сравнению с его симметричным аналогом XVIII. СТС спектра ЭПР *o*-семихинолята калия XX обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с двумя неэквивалентными атомами азота ($a_i(^{14}\text{N}) = 0.040$ мТл, $a_i(^{14}\text{N}) = 0.035$ мТл) и четырьмя попарно эквивалентными между собой протонами в α -положении пиперазинового заместителя ($a_i(2x^1\text{H}) = 0.130$ мТл, $a_i(2x^1\text{H}) = 0.102$ мТл). В спектре ЭПР парамагнитного комплекса, полученного при взаимодействии *o*-хинона XX с

$Mn_2(CO)_{10}$, наблюдается шесть групп линий как следствие СТВ неспаренного электрона с магнитным изотопом ^{55}Mn одного атома марганца $a_i(^{55}Mn) = 0.768$ мТл), а каждая группа линий имеет такую же квинтетную структуру, как в случае плохо разрешенного спектра с калием.

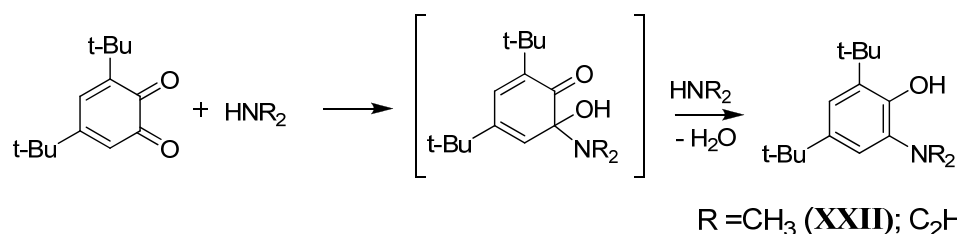
Таким образом, при взаимодействии **XII** с вторичными циклическими аминами был получен ряд новых функционализированных *o*-хинонов, способных образовывать устойчивые *o*-семихиноновые комплексы.

5. Взаимодействие 3,5-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинона с вторичными аминами

В рассмотренных выше реакциях **XII** с вторичными аминами отсутствие атома водорода у атома азота в продуктах присоединения делает невозможным его изомеризацию в *n*-иминохинон. Для его изомера **I** этот же фактор должен предотвращать превращение первичного продукта 1,2-присоединения в *o*-иминохинон за счет отщепления молекулы воды.

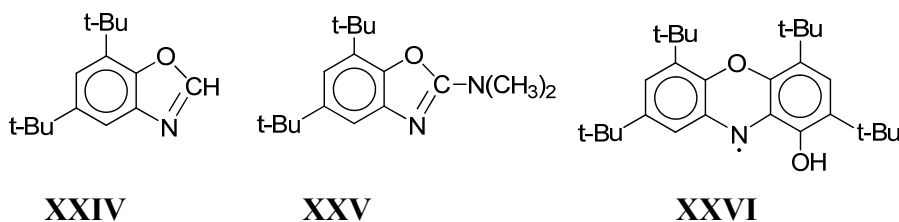


Проведенные нами исследования показали, что **I** реагирует с избытком вторичных аминов (диметил- и диэтиламин) как в полярных средах (метанол, ацетонитрил), так и в несольватирующих растворителях (бензол, гептан). Основными продуктами реакций являются не циклогексадиеноны, а соответствующие *o*-аминофенолы **XXII** и **XXIII** с выходами 65% и 50% соответственно.

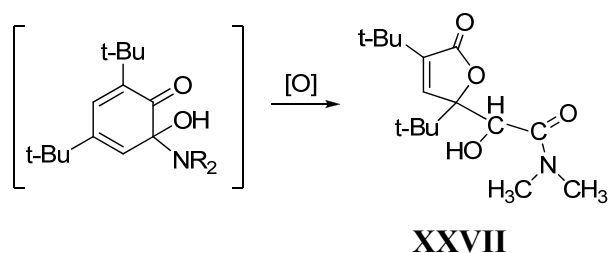


Для установления механизма образования *o*-аминофенола была подробно изучена реакция **I** с диметиламином. Взаимодействие проводилось при комнатной температуре в условиях трехкратного избытка амина с использованием абсолютированных растворителей. Об окончании реакции судили по исчезновению хинонового окрашивания. В полярных растворителях взаимодействие протекает

заметно быстрее: 2-3 часа по сравнению с 24 часами в случае бензола и гептана. После окончания реакции бензольную и гептановую реакционные смеси нагревали до кипения с насадкой Дина-Старка. В обоих случаях было определено накопление реакционной воды в количествах, соответствующих 60% выходу **XXII**. Следовательно, **XXII** образуется из первичного продукта присоединения отщеплением молекулы воды. По нашему мнению наиболее вероятным источником атомов водорода является избыточный амин. В пользу этого свидетельствует тот факт, что для полного исчезновения исходного хинона требуется избыток амина. При проведении реакции в эквимольных соотношениях реагентов хинон полностью не расходуется в течение нескольких суток. Косвенным подтверждением дегидрирования амина являются некоторые минорные продукты реакции, выделенные с помощью колоночной хроматографии: бензоксазолы **XXIV** и **XXV**, а также зафиксированный методом ЭПР феноксазинильный радикал **XXVI**. Образование этих продуктов можно объяснить взаимодействием **I** с продуктами дегидрирования диметиламина.



Об образовании первичного продукта 1,2-присоединения – циклогексадиенона также можно косвенно судить по еще одному из продуктов взаимодействия – замещенному фуранону **XXVII**. Образование соединения такой структуры возможно при окислении циклогексадиенона кислородом воздуха.



Взаимодействие **I** с диметиламином не ограничивается образованием **XXII**, оно усложняется протеканием вторичных реакций. Так при проведении процесса при повышенной температуре (50 – 80°C) в реакционной смеси накапливаются два продукта окисления **XXII**: спиропроизводное **XXVIII** и *N*-арилформамид **XXIX**

(рис.5). В образовании **XXVIII** принимает участие исходный хинон, а **XXIX** образуется при окислении **XXII** кислородом воздуха.

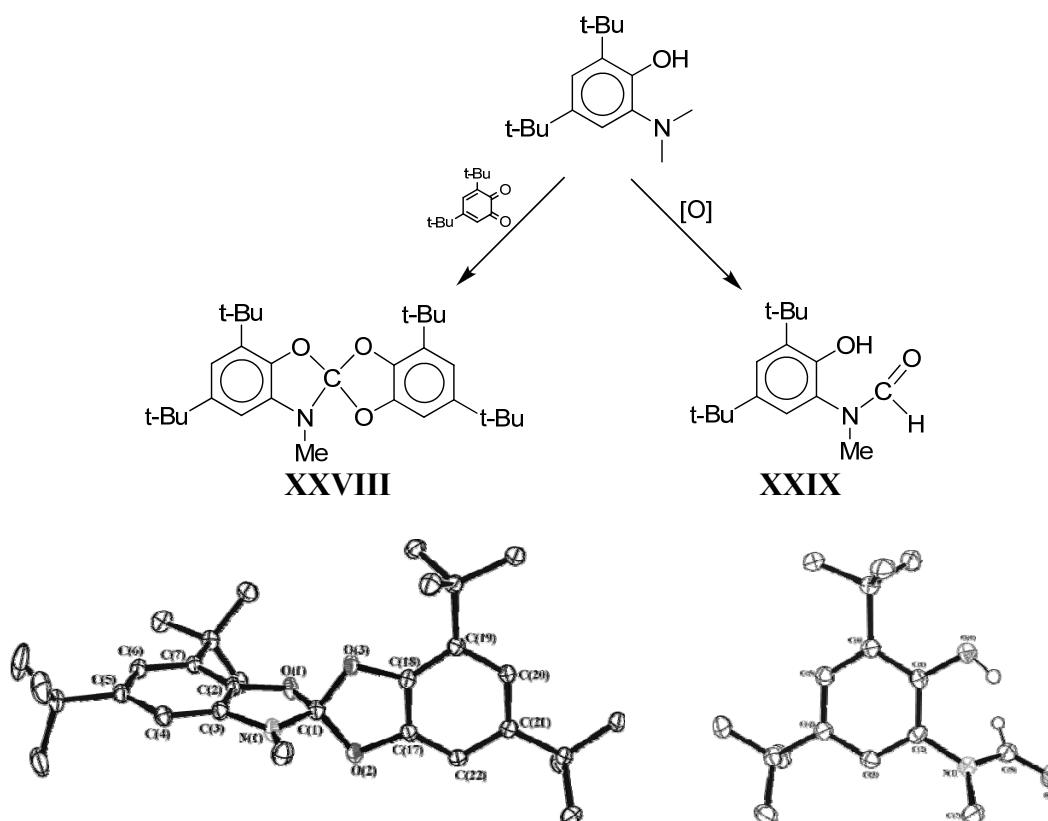
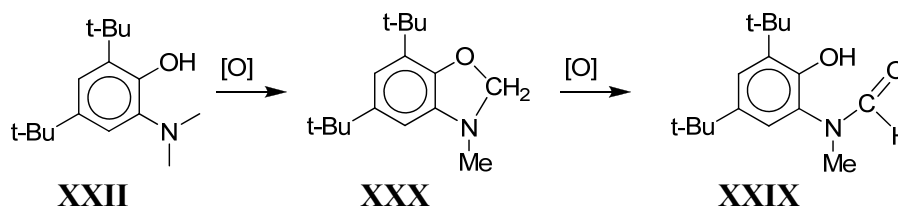


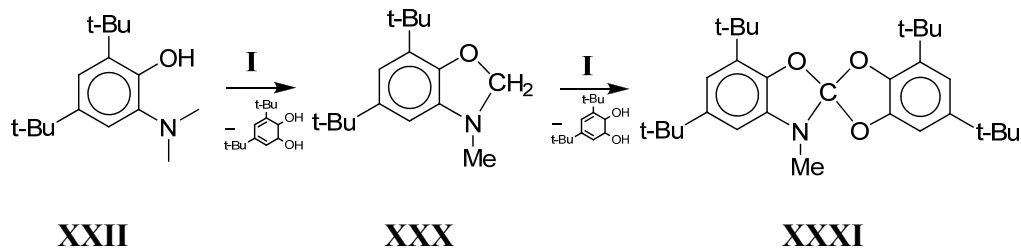
Рис. 5. Молекулярное строение **XXVIII** и **XXIX**. Водородные атомы не указаны.

Для подтверждения образования этих продуктов из *o*-аминофенола были проведены соответствующие реакции окисления. При окислении **XXII** PbO_2 было выделено два продукта: **XXIX** и *N*-метилдигидробензоксазол **XXX**, который является первичным продуктом окисления *o*-аминофенола, т.к. при длительном окислении его пятикратным избытком PbO_2 он полностью переходит в **XXIX**.

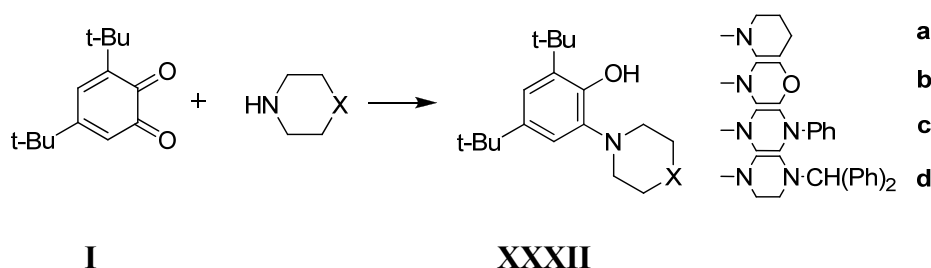


При нагревании бензольного раствора одного эквивалента **XXII** с тремя эквивалентами **I** в вакуумированной ампуле происходит исчезновение хиноновой окраски реакционной смеси. В качестве продуктов реакции методом ЯМР-спектроскопии были зафиксированы **XXXI** и 3,5-ди-*tert*-бутилпирокатехин в соотношении 2:1. В данной реакции *o*-хинон выступает не только как окислитель, но и входит в состав конечного продукта. Сначала происходит окисление **XXII**

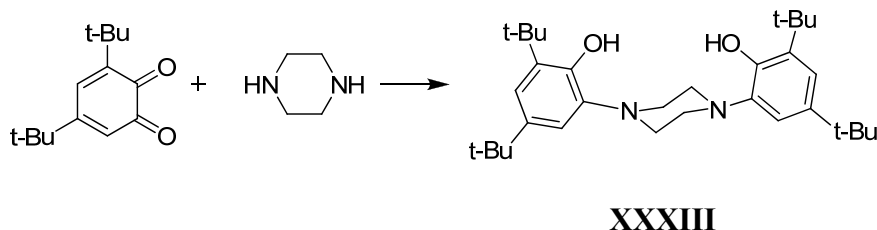
молекулой *o*-хинона **I** до *N*-метилдигидробензоксазола **XXX**, что подтверждается образованием **XXXI** с выходом близким к количественному при действии двух эквивалентов **I** на **XXX**.

**XXII****XXX****XXXI**

По реакции **I** с рядом вторичных циклических аминов (пиперидин, морфолин, 1-фенилпиперазин, 1-(дифенилметил)пиперазин) были синтезированы новые *o*-аминофенолы **XXXII a-d**.

**I****XXXII**

Аналогичным образом при взаимодействии **I** с пиперазином был синтезирован бис-*o*-аминофенол **XXXIII**, связанный пиперазиновым мостиком.

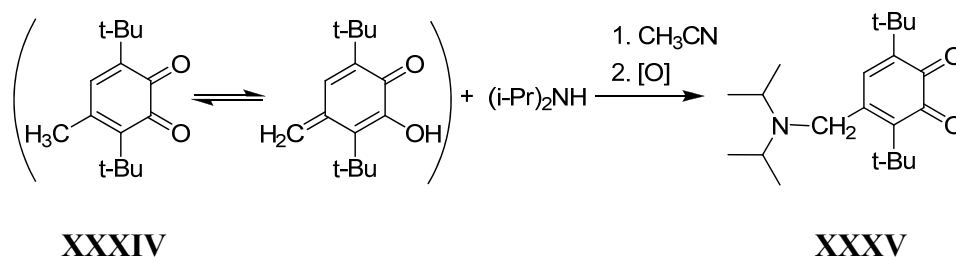
**XXXIII**

На основе рассмотренной в данном разделе реакции **I** с вторичными аминами была разработана методика получения пространственно-затрудненных *o*-аминофенолов.

6. Взаимодействие 4-метил-3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинона с диизопропиламином

Наличие метильного заместителя в 4-положении кольца 4-метил-3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинона (**XXXIV**) влияет на его свойства из-за возможности существования не только в *орто*-хиноновой, но и *пара*-метиленхиноновой форме. Это свойство, казалось бы инертного заместителя, делает возможным участие **XXXIV** в реакции 1,6-присоединения по сопряженной системе метиленхинона. При

взаимодействии с диизопропиламином был получен 4-(метилен-*N*-диизопропил)-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хинон (**XXXV**).



XXXV существует в *о*-хиноновой форме и обладает свойством одноэлектронного восстановления щелочными металлами с образованием соответствующих анион-радикалов.

Выводы

1. Показано, что *о*-хиноны с различным экранированием карбонильных групп и заместителем в 4-положении реагируют с первичными ароматическими аминами по механизму 1,2-нуклеофильного присоединения с образованием *о*-иминохинонов, склонных к внутримолекулярной циклизации, приводящей к получению феноксазиновых и 14,16-диокса-5,9-диаза-8,15-этен-гексафеновых структур.
2. Установлено, что 9,10-фенантренхинон реагирует с 2,6-дизамещенными анилинами по механизму 1,2-нуклеофильного присоединения с участием только одной карбонильной группы с образованием фенантрениминохинонов.
3. 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон реагирует с первичными и вторичными аминами по механизму 1,4-нуклеофильного присоединения и в зависимости от природы амина образуются 2-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*N*-арил-*n*-хинонимины или 4-аминозамещенные 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноны.
4. При взаимодействии 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона с пиперазином впервые получены бициклические 4,5-*N,N*-дизамещенные *о*-хиноны и 3,6-ди-*трет*-бутил-бис-*о*-бензохинон, связанный пиперазиновым мостиком.
5. На примере взаимодействия 4-метил-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона с диизопропиламином показана возможность введения аминной группы в боковую цепь *о*-хинона по механизму 1,6-нуклеофильного присоединения амина по сопряженной системе метилен-хинона.
6. Синтезированные *о*-хиноны обладают свойством одноэлектронного восстановления, образуя анион-радикалы и хелатные *о*-семихиноновые комплексы

переходных металлов, строение которых было установлено методом ЭПР спектроскопии.

7. Показано, что реакция 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона с вторичными аминами приводит к 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-аминофенолам. Предложен механизм этого взаимодействия и показана возможность образования спиродиоксазольнобензоксазольных структур и *N*-гидроксифенил-*N*-метилформамида окислением 2-(*N,N*-диметиламино)-4,6-ди-*трет*-бутил-фенола различными субстратами и *о*-хинонами.

8. На основе разработанных оригинальных методик синтезировано более 30 новых соединений: *о*-иминохинонов, *о*-аминофенолов и аминозамещенных *о*-хинонов, строение которых установлено методами ИК-, ЯМР-, ЭПР-спектроскопии, рентгеноструктурного и элементного анализа.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. 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-*о*-бензохинона с первичными и вторичными аминами // Изв. АН. Сер. хим. – 2006. -№7. – С. 1151-1155.
2. Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Druzhkov N.O., Kursky Y.A., Fukin G.K., Abakumova L.G., Kocherova T.N. Synthesis, structures and properties of novel *N*-aryl-phenanthren-*о*-iminoquinones // Synthetic Communications. – 2006. - V. 36. - № 21. - P. 3241-3247.
3. 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 *о*-бензохинонов: аминозамещенные 3,6-ди(*трет*-бутил)-*о*-бензохиноны // Изв. АН. Сер. хим. – 2007. - № 9. – С. 1786-1793.
4. Kocherova T.N., Druzhkov N.O., Shavyrin A.S., Abakumova L.G., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. New amino-*о*-quinones and *p*-iminoquinones – products of sterically hindered *о*-quinones and amines interaction // International Conference “From molecules towards materials”: Book of Abstracts. Nizhny Novgorod. Russia. - 2005 - P.45.
5. Кочерова Т.Н., Дружков Н.О., Шавырин А.С., Абакумова Л.Г., Черкасов В.К. Взаимодействие пространственно-затрудненных *о*-хинонов с аминами. Новые

аминохиноны и хинонимины // X Нижегородская сессия молодых ученых: Тез. докл. “Голубая Ока”. - 2005. - С. 185.

6. Кочерова Т.Н., Дружков Н.О., Черкасов В.К. Новые пространственно-затрудненные аминзамещенные *o*-бензохиноны // XI Нижегородская сессии молодых ученых. Тез. докл. “Татинец”. - 2006. - С. 141.

7. Кочерова Т.Н., Дружков Н.О., Курский Ю.А., Абакумова Л.Г., Фукин Г.К., Черкасов В.К., Абакумов Г.А. Пространственно-затрудненные 4,5-диаминзамещенные *o*-бензохиноны – продукты взаимодействия 3,6-ди-*трет*-бутил-бензохинона-1,2 с пиперазином // Международная конференция “Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности”. Тез. докл. Санкт-Петербург. - 2006. – С. 1-054.

8. Курский Ю.А., Дружков Н.О., Кочерова Т.Н., Шавырин А.С. Стереоселективный синтез конденсированных гетероциклов бензоксазинового типа из *o*-бензохинонов и анилинов // Международная конференция “Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности”. Тез. докл. Санкт-Петербург. - 2006. – С. 1-064.

9. Кочерова Т.Н., Дружков Н.О., В.К. Черкасов. Взаимодействие 3,6- и 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона с вторичными аминами. Новые *o*-хиноны и аминофенолы // IX Научная школа-конференция по органической химии. Тез. докл. Москва. - 2006. – С. 44.

10. Кочерова Т.Н., Дружков Н.О., Черкасов В.К. Нуклеофильное присоединение вторичных аминов к 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинону // Всероссийская научная конференция «Современные проблемы органической химии». Тез. докл. Новосибирск. – 2007. - С.75.

11. Дружков Н.О., Кочерова Т.Н., Абакумов Г.А. Амнирование 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона // Всероссийская научная конференция «Современные проблемы органической химии». Тез. докл. Новосибирск. – 2007. - С.67.

12. Кочерова Т.Н., Дружков Н.О., Черкасов В.К. Синтез новых пространственно-затрудненных аминзамещенных *o*-бензохинонов – перспективных лигандов свободнорадикальных комплексов металлов // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Тез. докл. Украина. Одесса . - 2007. С. 468-469.