

**ДРУЖКОВ НИКОЛАЙ ОЛЕГОВИЧ**

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3,6-ДИ-*трет*-БУТИЛ-*о*-БЕНЗОХИНОНА С  
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ.  
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ  
ЗАМЕЩЕННЫХ *о*-БЕНЗОХИНОНОВ**

02.00.08. - химия элементоорганических соединений

02.00.03 – органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата химических наук**

**Нижний Новгород – 2003**

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

**Научные руководители:**

Доктор химических наук, профессор,

академик РАН

Абакумов Глеб Арсентьевич

Доктор химических наук

Черкасов Владимир Кузьмич

**Официальные оппоненты:**

Доктор химических наук, профессор

Артемов Александр Николаевич

Доктор химических наук, профессор

Бочкарев Леонид Николаевич

**Ведущая организация:**

Нижегородский государственный педагогический университет

Защита диссертации состоится " 17 " мая 2003 г. в 15<sup>00</sup> час  
на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 при Нижегородском  
государственном университете им. Н.И.Лобачевского, г. Нижний Новгород, 603950,  
ГСП-20, пр. Гагарина 23, корп. 2.

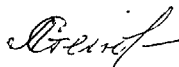
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного  
университета им. Н.И.Лобачевского.

Автореферат разослан " 14 " мая 2003 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

доктор химических наук, профессор

 Степовик Л.П.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Несмотря на все расширяющуюся область применения хинонов, методы их синтеза и химические свойства изучены явно недостаточно (особенно это касается *o*-бензохинонов). Активно развивающейся химии *o*-семихиноновых комплексов требуется широкий диапазон лигандов с различными электроноакцепторными и стерическими характеристиками. Это особенно важно потому, что даже небольшие изменения этих параметров играют определяющую, иногда драматическую роль в формировании структуры и свойств таких металлокомплексных соединений.

В органической химии реакции карбонильных соединений с металлоорганическими соединениями (МОС) имеют большое синтетическое значение. К началу наших исследований в литературе существовало два взгляда на механизм взаимодействия хинонов с МОС: гетеролитический (классическое нуклеофильное присоединение к неопределённым сопряженным кетонам) и гомолитический (одноэлектронное окисление молекулы МОС хиноном с последующей рекомбинацией ион-радикальных частиц). Однако, причины образования различных типов продуктов этих реакций, в числе которых были и новые замещенные *o*-хиноны, не могли быть объяснены в рамках какого-то одного из механизмов. В связи с этим исследование взаимодействия пространственно-затрудненных *o*-хинонов с рядом металлоорганических соединений, содержащих различные органические радикалы, представляется весьма актуальным как в теоретическом, так и в синтетическом аспектах.

Еще одной задачей, стоящей перед синтетиками, является создание би- и полифункциональных соединений на базе *o*-хинонов. В этом ряду особое место занимают пространственно-затрудненные ди-*o*-хиноны, которые, благодаря наличию двух центров координации, представляются одним из перспективных типов лигандов для конструирования линейно и пространственно упорядоченных молекулярных структур. Поиск подходов к синтезу таких пространственно-экранированных ди-*o*-хинонов и пирокатехинов также представляется чрезвычайно актуальным.

Цель работы: исследование взаимодействия 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона с металлоорганическими соединениями, содержащими различные органические радикалы, в широком диапазоне температур и изучение химических свойств продуктов реакций. Выяснение возможности применения этих процессов для синтеза новых замещенных *o*-хинонов и ди-*o*-хинонов.

Объект исследования: реакции МОС с хинонами и би- и полифункционально-затрудненных *o*-хинонов.



**Предмет исследования:** выявление особенностей реакций 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона с алкильными и фенильными производными цинка и кадмия, π-аллильными комплексами никеля, некоторыми органическими производными алюминия, лития и магния, идентификация продуктов взаимодействия и использование их в органическом синтезе.

**Методы исследования.** ИК-, ЯМР- и ЭПР спектроскопия, высокоэффективная жидкостная хроматография и рентгеноструктурный анализ (РСА).

**Научная новизна и практическая ценность работы** заключается в следующем:

- установлено, что взаимодействие 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона с металлоорганическими соединениями цинка и кадмия протекает по двум направлениям с различными механизмами: полярное присоединение и одноэлектронное окисление;
- обнаружено, что на соотношении двух параллельных процессов сильное влияние оказывает температура проведения реакции и потенциал ионизации МОС;
- показано, что продуктами нуклеофильного 1,2- и 1,4-присоединения МОС к *о*-хинону являются новые замещенные 3-алкил-6-*трет*-бутил- и 4-алкил-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноны;
- впервые синтезированы пространственно-затрудненные бис-*о*-хиноны ряда дифенила из 3-алкил-6-*трет*-бутил-*о*-бензохинонов, а также бис-*о*-хиноны, соединенные этановым и этиленовыми мостиками, из 4-метил-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона;
- впервые получены *о*-бензохиноны, содержащие ртутьорганический фрагмент в боковой цепи;
- показано, что окисление 2-алкокси-3,6-ди-*трет*-бутилфенолов приводит к димерным продуктам, диссоциирующим в растворе на два ароксильных радикала, и определены термодинамические параметры этого равновесия;
- разработана методика синтеза хинофенолов и пространственно-затрудненных бис-этоксифенолов из 2,2'-диметил-5,5'-ди-*трет*-бутилбифенил-3,4,3',4'-дихинона и диэтилцинка.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- установление влияния температуры на состав продуктов взаимодействия 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона с металлоорганическими соединениями цинка и кадмия;
- установление зависимости соотношения продуктов двух параллельно протекающих процессов в реакциях 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона с МОС от стерических и электронных свойств органических радикалов в металлоорганическом соединении;

- применение реакций *o*-хинонов с МОС для синтеза новых пространственно-экранированных *o*-хинонов;
- исследование специфических химических свойств трех типов продуктов взаимодействия 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона с МОС, приводящих к синтезу би-функциональных производных;
- синтез модельных объектов для исследования распределения электронной плотности в *o*-семихиноновых комплексах ди-*o*-хинонов ряда дифенила.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы были представлены на семинарах в Институте металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН; V Всесоюзной конференции по металлоорганической химии (Рига, 1991г); Всесоюзной конференции по химии хинонов и хиноидных соединений (Красноярск, 1991г); VII Всероссийской конференции по металлоорганической химии (Москва, 1999г).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 5 статей и 6 тезисов докладов. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 98-03-32939, 00-15-97336, 01-03-33065).

**Структура диссертации.** Диссертационная работа изложена на 115 страницах, состоит из введения, трех глав и выводов, содержит 12 рисунков и 7 таблиц. Список цитируемой литературы включает 118 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность темы, выбор объектов и цели исследования, кратко излагается структура работы.

### 1. Обзор литературы

В данной главе представлены имеющиеся в литературе сведения о реакциях нуклеофильного присоединения к хинонам и одноэлектронных реакциях хинонов, а также отражено современное состояние исследований реакций хинонов с металлоорганическими соединениями.

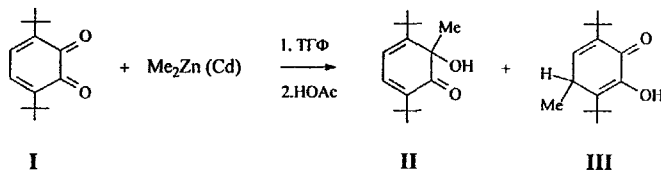
### 2. Обсуждение результатов

#### 2.1. Взаимодействие 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона с метильными производными цинка, кадмия и алюминия.

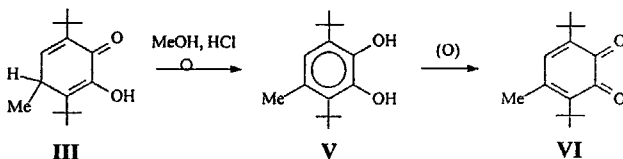
Реакции 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона (3,6-Q) I с диметилцинком и диметилкадмием в тетрагидрофуране уже при -60 ~ -50°C протекают со скоростью смешения реагентов в соотношении 1 : 1. При этом избыток металлоорганического соединения в реакцию не вступает. В ходе процесса исчезает темно-вишневая хиноновая окраска, и раствор приобретает желтый цвет. Первичные

металлсодержащие продукты реакций не выделялись, а подвергались мягкому гидролизу уксусной кислотой.

В интервале температур  $-60 - -10^{\circ}\text{C}$  в реакционной смеси содержатся только продукты 1,2- и 1,4-присоединения МОС к *o*-хинону - циклогексадиеноны **II** и **III** в соотношении  $\sim 4 : 1$ .



Продукт 1,2-присоединения **II** – устойчивое соединение, не подвергающееся перегруппировкам ни термически, ни в присутствии минеральных кислот и щелочей. Циклогексадиенон **III** легко перегруппировывается в спиртовом растворе в присутствии каталитических количеств минеральных кислот с образованием 4-метил-3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина **V**, который, в свою очередь, может быть окислен двуокисью свинца или феррицианидом калия до соответствующего 4-метил-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона **VI**.



При температуре реакции выше  $-10^{\circ}\text{C}$  в ее продуктах после гидролиза уксусной кислотой появляется еще один компонент – 3-метил-6-*трет*-бутилпирокатехин **VII**, превращающийся при окислении в соответствующий *o*-бензохинон **VIII**.

Анализ выхода продуктов взаимодействия при различных температурах проводился на жидкостном хроматографе "Милихром 1А" после гидролиза в присутствии минеральной кислоты и последующего окисления реакционных смесей. Из зависимости выхода продуктов **II**, **VI** и **VIII** от температуры, представленной на рис.1, легко заметить, что увеличение количества хинона **VIII** в продуктах взаимодействия происходит симбатно с уменьшением выхода диенона **II**. Можно предположить, что пирокатехин **VII** образуется из металлсодержащего продукта 1,2-присоединения (т.к. сам диенон **II** термически устойчив). Возможность протекания такой перегруппировки была подтверждена нагреванием цинкорганического производного **II** до  $60^{\circ}\text{C}$ , сопровождающимся выделением изобутилена. После гидролиза и окисления из реакционной смеси был выделен хинон **VIII** почти с количественным выходом.

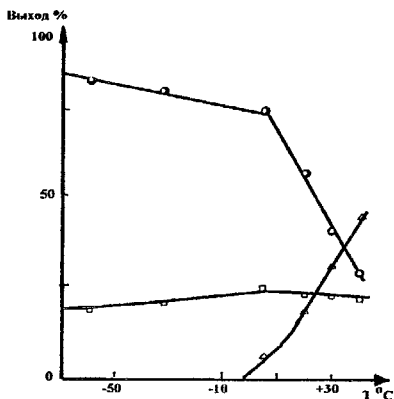
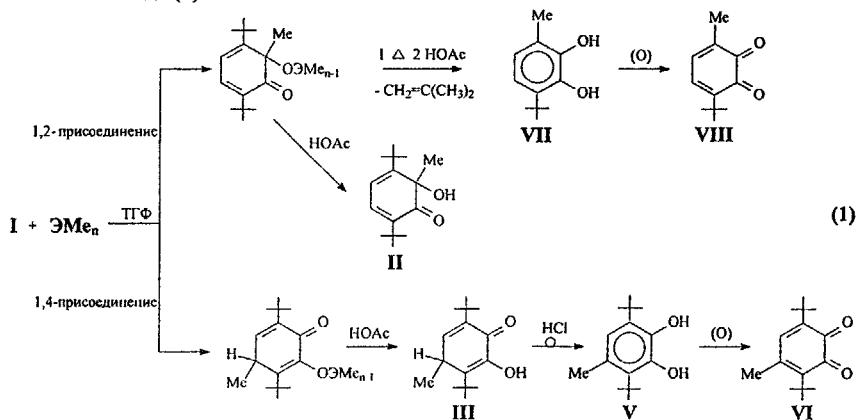


Рис.1. Зависимость выхода продуктов  $o$ -II,  $p$ -VI и  $\Delta$ -VIII от температуры проведения реакции 3,6-Q с  $ZnMe_2$

Взаимодействие 3,6-Q с диметилкадмием приводит к образованию продуктов II, VI и VIII с тем же соотношением. При использовании триметилалюминия в реакционной смеси присутствуют аналогичные продукты, однако их выход существенным образом зависит от соотношения реагентов. Наибольший выход продукта 1,4-присоединения VI достигается при соотношении  $o$ -хинон:  $AlMe_3$  равном 2 : 1 и составляет 42% в расчете на исходный хинон (при комнатной температуре).

Таким образом, исходя из экспериментальных данных, можно представить общую схему взаимодействия 3,6-Q с метильными производными цинка, кадмия и алюминия в виде (I).



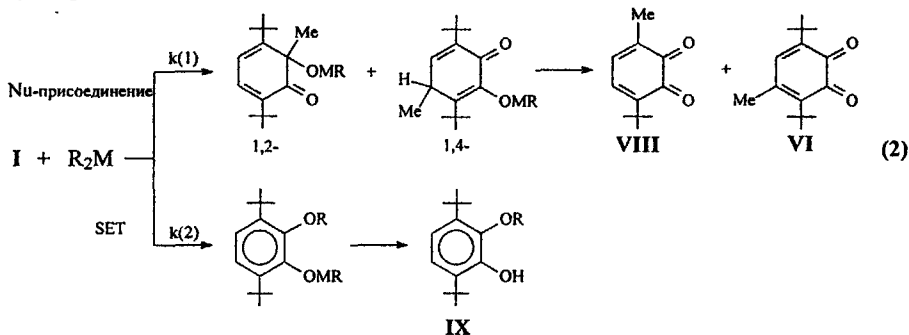
где Э = Zn, Cd, Al

Продукты исследованных реакций соответствуют классической схеме нуклеофильного присоединения металлоорганических реагентов к сопряженным непредельным карбонильным соединениям и существенно образом отличаются от продуктов взаимодействия пространственно-затрудненных *o*-хинонов с МОС, описанных в литературе, где реализуется механизм одноэлектронного переноса.

## 2.2. Взаимодействие 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона с некоторыми алкильными и фенильными производными цинка и кадмия

Для выяснения влияния природы органического радикала в МОС на состав продуктов реакций были выбраны следующие металлоорганические соединения:  $\text{Et}_2\text{Zn}(\text{Cd})$ ,  $\text{Pr}_2\text{Zn}(\text{Cd})$ ,  $i\text{-Pr}_2\text{Zn}(\text{Cd})$ ,  $\text{Ph}_2\text{Zn}(\text{Cd})$  и  $t\text{-Bu}_2\text{Zn}$ . Все реакции 3,6-Q с МОС проводились в тетрагидрофуране при соотношении реагентов 1 : 1 в диапазоне температур  $-60 \div +60^\circ\text{C}$ . Анализ продуктов проводился после гидролиза в присутствии соляной кислоты и последующего окисления реакционных смесей слабощелочным раствором феррицианида калия (кроме реакции с  $t\text{-Bu}_2\text{Zn}$ ) методом жидкостной хроматографии.

В случае этильных, пропильных и *изо*-пропильных МОС Zn и Cd из реакционных смесей после соответствующей обработки были выделены и охарактеризованы данными элементного анализа и методами ИК- и ПМР-спектроскопии три вида продуктов: 4-алкил-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноны типа VI, 3-алкил-6-*трет*-бутил-*o*-бензохиноны типа VIII и 2-алкокси-3,6-ди-*трет*-бутилфенолы типа IX.



Исходя из литературных данных о взаимодействии *o*-хинонов с этильными МОС и полученных нами результатов в реакциях с диметилцинком и диметилкадмием, можно предположить, что образование этих продуктов обусловлено протеканием двух параллельных процессов: *o*-хиноны VI и VIII являются



продуктами 1,4- и 1,2-нуклеофильного присоединения МОС к одной карбонильной группе 3,6-Q; алкоксифенолы IX образуются в результате одноэлектронного окисления МОС молекулой *o*-хинона (схема (2)). 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 продукт перегруппировки диенона II- хинон VIII присутствовал уже при температуре  $-60^{\circ}\text{C}$ .

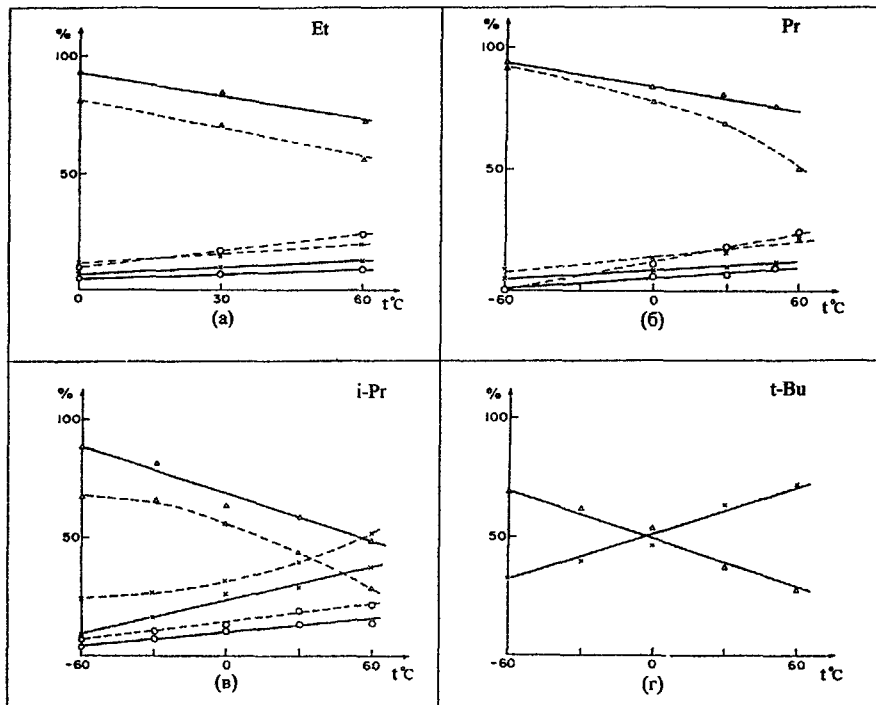


Рис.2. Зависимость выхода продуктов  $\chi$ -VI,  $\sigma$ -VIII,  $\Delta$ -IX ( $\chi$ -III в случае  $t$ -Bu<sub>2</sub>Zn) от температуры проведения реакции 3,6-Q с R<sub>2</sub>M, где M = Zn (—) и Cd (----):  
(а) Et<sub>2</sub>Zn(Cd); (б) *n*-Pr<sub>2</sub>Zn(Cd); (в) *i*-Pr<sub>2</sub>Zn(Cd); (г)  $t$ -Bu<sub>2</sub>Zn

Данные хроматографического анализа продуктов реакций при различных температурах приведены на рис.2. В реакции с  $t$ -Bu<sub>2</sub>Zn анализ проводился непосредственно после гидролиза реакционной смеси: основными продуктами взаимодействия были 3,4,6-три-*трет*-бутил-2,5-циклогексадиен-1-он типа III (продукт 1,4-присоединения) и 2-*трет*-бутокси-3,6-ди-*трет*-бутилфенол типа IX (продукт одноэлектронного переноса (SET)). Образование продукта 1,2-

присоединения в данном случае не наблюдалось. Единственным продуктом реакций 3,6-Q с дифенилцинком и дифенилкадмием в исследуемом интервале температур являлся продукт SET - феноксифенол IX.

Рассмотрим отдельно реакцию нуклеофильного присоединения. Как видно из приведенных выше экспериментальных данных по выходу продуктов реакций, соотношение продуктов 1,2-/1,4-присоединения уменьшается при переходе от метильных МОС к *трет*-бутильным и практически не зависит от природы металла в нашем случае (Zn и Cd). Очевидно, это связано со стерическими и электронными свойствами органического радикала. Для характеристики этих свойств нами были выбраны индуктивные константы Тафта ( $\sigma^*$ ). На рисунке 3 представлен график зависимости соотношения выхода продуктов 1,2-/1,4-присоединения от констант Тафта радикалов МОС.

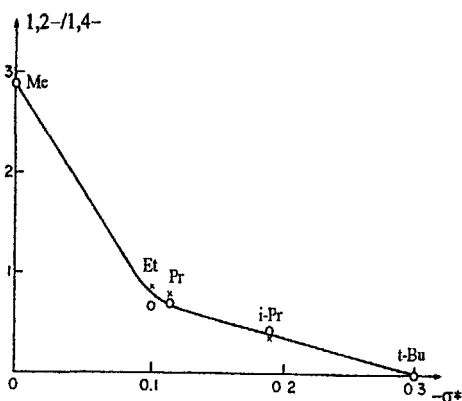


Рис.3. Зависимость соотношения продуктов 1,2-/1,4-присоединения от констант Тафта  $\sigma^*$  радикалов в  $R_2M$ , где  $M=Zn$  (○) и  $Cd(x)$  при  $0^\circ C$

Остановимся теперь на соотношении двух параллельно протекающих процессов: нуклеофильном присоединении (конечные продукты – *o*-хиноны VI и VIII) и одноэлектронном переносе с последующей рекомбинацией ион-радикальных пар (продукты – алкоксифенолы IX) (Схема (2)). Для характеристики МОС удобно было бы использовать потенциалы ионизации, но, к сожалению, данные по всем использованным в данной работе МОС в литературе отсутствуют. Хотя известно, что потенциалы ионизации для МОС кадмия, по крайней мере для двух первых представителей, ниже, чем для цинковых производных ( $Me_2Zn - 9,4$  эВ;  $Me_2Cd - 8,76$  эВ;  $Et_2Zn - 8,6$  эВ;  $Et_2Cd - 8,2$  эВ). Однако в литературе есть сведения о том, что с увеличением отрицательных значений уже использовавшихся нами ранее

индуктивных констант Тафта органических радикалов уменьшается потенциал ионизации МОС.

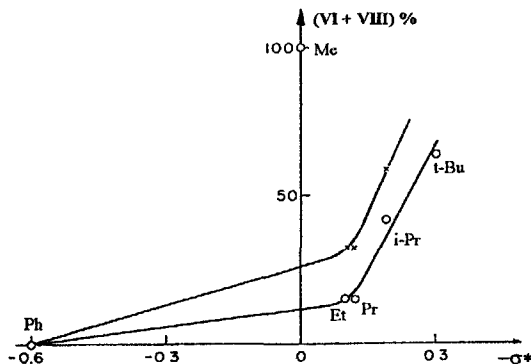


Рис.4. Зависимость суммы выходов продуктов VI и VIII от константы Тафта радикала в  $R_2M$  (где  $M = Zn - o; Cd - x$ ) при  $30^\circ C$

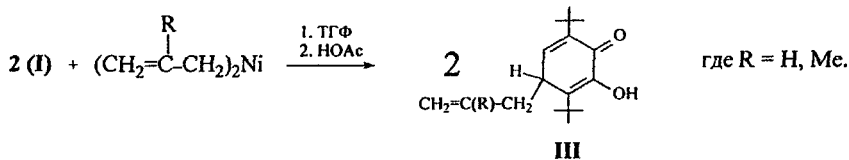
Из зависимости, представленной на рис.4, видно, что при переходе от Ph к Et и далее к *t*-Bu доля гетеролитического процесса возрастает. С другой стороны, выход продуктов присоединения выше при использовании кадмийорганических соединений по сравнению с соответствующими цинковыми. Причем, и в том и в другом случаях понижается потенциал ионизации МОС. Можно предположить, что, меняя либо органический радикал, либо металл в металлоорганическом соединении и уменьшая тем самым его потенциал ионизации, удастся повысить выход продуктов нуклеофильного присоединения. Правомочность сделанного нами предположения была подтверждена синтезом фенил-замещенных *o*-хинонов по реакции 3,6-Q с фениллитием имеющим меньший, чем кадмий потенциал ионизации.

Таким образом, на основании анализа полученных экспериментальных данных нам удалось составить рабочую схему взаимодействия МОС с 3,6-Q, учитывающую два параллельно протекающих процесса, и использовать ее для целенаправленного синтеза продуктов: замещенных *o*-хинонов (нуклеофильное присоединение) либо алкоксифенолов (SET).

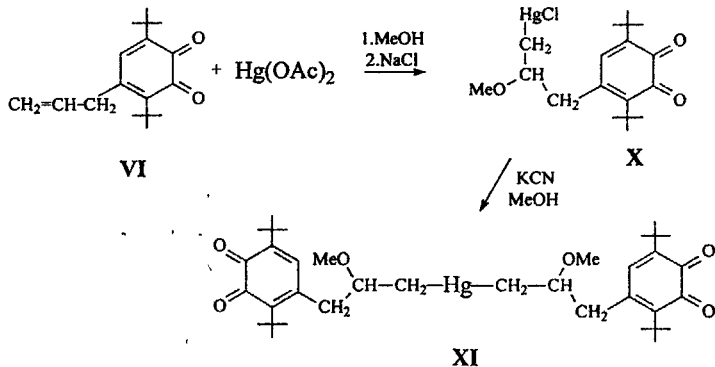
### 2.3. Взаимодействие 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона с аллильными производными никеля

Реакции 3,6-Q с представителями МОС переходных металлов -  $\pi$ -аллильными комплексами никеля, а именно с бис- $\pi$ -аллил- и бис- $\pi$ -(2-металлил)никелем проводились в тетрагидрофуране при комнатной температуре. В отличие от предыдущих исследований во взаимодействии с 3,6-Q принимают участие обе

аллильные группы МОС. Единственным результатом реакции (как для аллил-, так и для металлил- производного) является продукт 1,4-присоединения – диенон типа III с выходом близким к количественному.



В случае с аллильным производным дальнейшие превращения диенона III протекают согласно вышеописанным для продукта 1,4-присоединения метильных МОС: под действием каталитических количеств соляной кислоты он перегруппировывается в 4-аллил-3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехин типа V, который, в свою очередь, окисляется феррицианидом калия до соответствующего 4-аллил-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона типа VI. Наличие в синтезированном хиноне аллильной группы позволило провести реакцию меркурирования ацетатом ртути в метаноле. После обработки реакционной смеси хлоридом натрия из нее был выделен ртутьорганический *о*-хинон X, который легко симметризуется под действием цианистого калия с образованием бис-*о*-хинона XI.

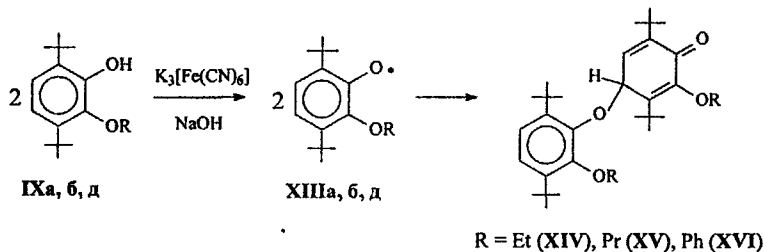


Строение соединений X и XI установлено методами ИК, ПМР и ЯМР  $\text{C}^{13}$  спектроскопии. Дополнительная информация о строении ртутьорганического бис-*о*-хинона XI получена из ЭПР исследований: при восстановлении его до бирадикала было определено расстояние между парамагнитными центрами равное 5,7 Å, что соответствует конформации с неожиданно близко расположенными радикальными центрами.

#### 2.4. Окисление 2-алкокси-3,6-ди-*трет*-бутилфенолов

Одним из основных продуктов реакций 3,6-Q с алкильными производными цинка и кадмия является соответствующий алкоксифенол, а при использовании фенильных МОС единственный продукт – феноксифенол. В данной работе с целью выяснения влияния природы заместителя у атома кислорода в ароксилах на их устойчивость мы исследовали окисление ряда алкоксифенолов и феноксифенола. При окислении толуольных растворов этих фенолов двуокисью свинца методом ЭПР зарегистрировано образование соответствующих феноксильных радикалов. С понижением температуры интенсивность спектров ЭПР падает вплоть до полного исчезновения при 200К, при повышении температуры интенсивность возрастает до исходной. Эти факты свидетельствуют об обратимой димеризации ароксидов в растворе.

Препаративно димеры ароксидов XIV - XVI были получены окислением эфирных растворов алкоксифенолов IXa, IXб и IXд щелочным раствором феррицианида калия. В кристаллическом состоянии эти соединения устойчивы на воздухе. На основании данных ИК- и ПМР- спектроскопии установлено, что соединения XIV - XVI представляют собой димеры О-С типа по 4-положению кольца - хиноловые эфиры алкоксифенолов.

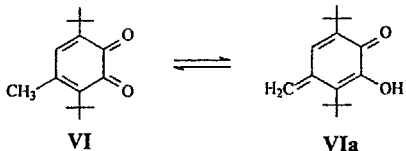


Димеры в растворе диссоциируют на два феноксильных радикала. При температурах ниже 350К диссоциация обратима, при более высоких температурах наблюдается необратимая гибель радикалов. Исследование температурной зависимости равновесия диссоциации димеров XIV и XVI в диапазоне 220 - 350К методом ЭПР позволило определить концентрации феноксильных радикалов при различных температурах (в качестве стандарта использовали растворы стабильного нитроксильного радикала - 2,2,6,6-тетраметилпиперидоннитроксила). На основании проведенных измерений вычислены константы диссоциации димеров: при комнатной температуре они имеют порядок  $10^{-6}$  моль/л для XIV и  $10^{-9}$  моль/л для XVI. Из зависимости  $\ln K$  от обратной температуры определены значения 'энтальпии и

энтропии процесса диссоциации димеров. Они составляют:  $\Delta H = 15.5 \pm 0.5$  ккал/моль;  $\Delta S = 23.6 \pm 0.5$  э.е. для XIV и  $\Delta H = 17.1 \pm 0.5$  ккал/моль;  $\Delta S = 16.5 \pm 0.5$  э.е. для XVI.

## 2.5. Некоторые химические свойства 4-алкил-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинонов

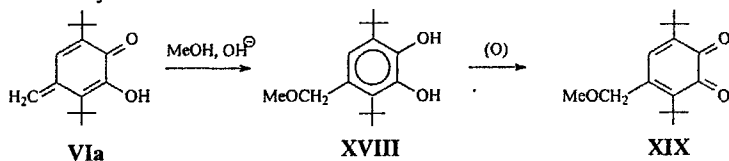
1,4-Нуклеофильное присоединение металлоорганических соединений к 3,6-*Q* приводит в конечном итоге к образованию новых пространственно-затрудненных 4-алкил-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинонов. Известно, что хиноны, имеющие заместители в *пара*-положении относительно одной из карбонильных групп, способны существовать в изомерной хинонметидной форме



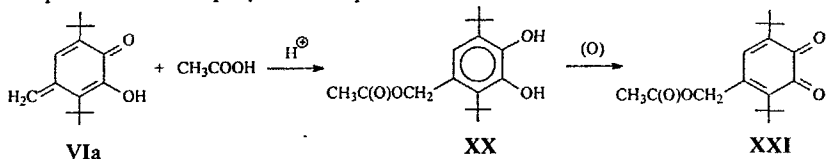
Возможность такой изомеризации мы наблюдали на примере 4-метил-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона VI. Хотя выделение хинонметидной формы в индивидуальном виде не представляется

возможным (соединения подобного типа, не содержащие заместителей в метиленовой группе, в литературе не описаны), наличие равновесия *о*-хинон VI – хинонметид VIa подтверждается реакциями 4-метил-3,6-*Q* как в щелочной, так и в кислой среде.

Примером первого является способность хинона VI присоединять метанол при добавлении к раствору каталитических количеств NaOH, что приводит к образованию 4-(метоксиметил)-3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина XVIII с выходом близким к количественному.

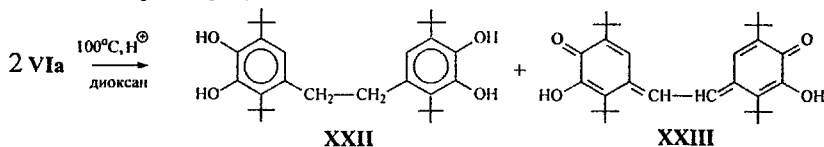


О существовании хинонметидной формы при кислом катализе свидетельствует образование 4-метилацетат-3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина XX при нагревании раствора хинона VI в присутствии серной кислоты:

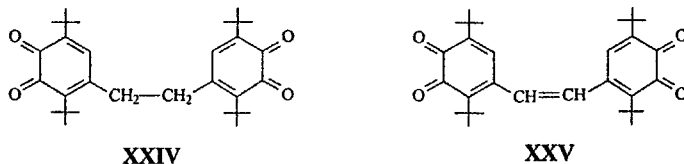


Пирокатехины XVIII и XX легко окисляются двуокисью свинца до соответствующих *о*-хинонов XIX и XXI.

Еще одной характерной для незамещенных хинонметидов является реакция димеризации. Действительно, при кипячении хинона VI в растворе диоксана или нагревании до 100°C в отсутствии растворителя из реакционных смесей были выделены димерные продукты XXII и XXIII в соотношении близком 1 : 1.



Образование подобных структур связано с димеризацией двух хинонметидных фрагментов с последующим окислительно-восстановительным диспропорционированием. В качестве окислителя может выступать исходный хинон VI. Окислением димерных бис-пирокатехина XXII и бис-хинонметида XXIII двуокисью свинца были получены бис-*o*-хиноны с этановым XXIV и этиленовым XXV мостиками соответственно.



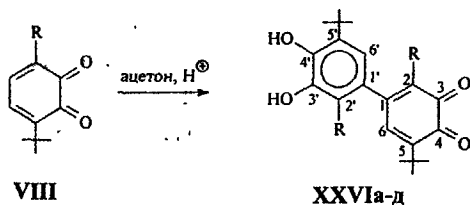
Существование 4-алкил-замещенных-*o*-бензохинонов в хинонметидной форме подтверждается на примере 4-бензил-3,6-*Q*. Так при нагревании этого хинона в диоксане раствор постепенно менял интенсивную вишневою *o*-хиноновую окраску на желтую, и при охлаждении из него были выделены кристаллы соответствующего хинонметида типа VIa. Хинонметидная форма в этом случае оказывается термически стабильнее *o*-хиноновой и не вступает в реакции, присущие незамещенным хинонметидам.

Реакции, рассмотренные в этом разделе, показывают, что введение в молекулу 3,6-*Q* химически инертных, казалось бы, алкильных заместителей сильно влияет на химические свойства *o*-хинонов. Присоединение различных реагентов к высоко химически активной хинонметидной форме 4-замещенных *o*-хинонов может служить удобным методом синтеза функциональнoзамещенных пирокатехинов и *o*-хинонов.

## 2.6. Димеризация 3-алкил-6-*трет*-бутил-*o*-бензохинонов

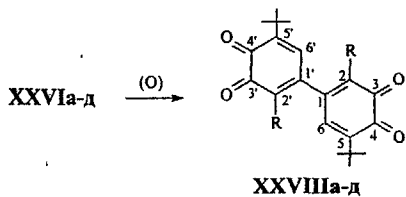
Уменьшение стерической затрудненности 4-положения кольца 3-алкил-6-*трет*-бутил-*o*-бензохинонов обуславливает возможность протекания реакций по этому положению, не свойственных более экранированному 3,6-*Q*. Так нами было

замечено, что при упаривании ацетоновых растворов *o*-хинонов типа VIII наблюдается образование темно-коричневых смолообразных соединений. После отработки методики синтеза (применение катионита КУ-2-8 и катализ серной кислотой) удалось выделить эти соединения в индивидуальном состоянии и установить их строение. Анализ параметров спектров ПМР в сочетании с характеристиками ИК-спектров и данные элементного анализа показали, что синтезированные соединения являются хинопирокатехинами XXVIa-д - продуктами димеризации *o*-хинонов по 4-положению кольца:



где R = Me (а), Et (б), Pr (в),  
Bz (г), *i*-Pr (д).

Сдвайвание происходит, вероятнее всего, по радикальному механизму. Условия проведения реакций способствуют восстановлению *o*-хинонов с образованием протонированных семихинонов, которые можно представить в виде двух таутомерных 2-оксифеноксильных радикалов, взаимопревращающихся друг в друга. Один из путей гибели феноксильных радикалов (O-C димеризация) рассматривался нами на примере алкоксифенолов. Образование же хинопирокатехинов XXVI связано с C-C димеризацией феноксильных групп по *para*-положению одной из таутомерных форм и последующими окислительно-восстановительными процессами с участием продуктов сдвайвания и исходных хинонов. Окисление полученных димерных продуктов XXVIa-д феррицианидом калия в щелочной среде приводит к образованию соответствующих ди-*o*-хинонов



XXVIIa-д. Строение новых ди-*o*-хинонов установлено методами ИК-, ЯМР- и ЭПР спектроскопии.

Более детально исследованы строение и свойства ди-*o*-хинона XXVIIa. Строение этого соединения установлено

методом РСА, его постадийное химическое восстановление изучено с помощью метода ЭПР.

Рентгеноструктурный анализ показал, что молекула XXVIIa содержит два *o*-бензохиноновых остатка, соединенных между собой C-C связью, и плоских в



17  
пределах  $\pm 0.003 \text{ \AA}$ . Длины связей C=O (1.211(4)-1.220(4)  $\text{\AA}$ ) и C(O)-C(O) (1.551(4) и 1.548(5)  $\text{\AA}$ ) имеют типичные для *o*-хинонов значения. Двугранный угол  $\omega$  между плоскостями *o*-хиноновых фрагментов составляет  $82.9^\circ$ , то есть их расположение близко к ортогональному.

Бифункциональность XXVIIIa проявляется при контроле методом ЭПР хода его химического восстановления. При восстановлении раствора ди-*o*-хинона в тетрагидрофуране металлическим калием сначала генерируется парамагнитный моноанион-радикал XXVIIIa<sup>-</sup>. Последующее восстановление приводит к непарамагнитному дианиону. Отсутствие в спектре ЭПР сигналов, отвечающих бис-*o*-семихинону, объясняется возможностью существования дианиона в виде калиевой соли дигидроксидифенохинона. Образующийся при его восстановлении трианион-радикал XXVIIIa<sup>3-</sup> снова парамагнитен. Однако его спектр ЭПР резко отличается от спектра моноанион-радикала, что свидетельствует о существенном различии в распределении в них спиновой плотности. Так как вероятность делокализации неспаренного электрона во второе кольцо определяется, в числе прочих факторов, и величиной торсионного угла  $\omega$ , большое различие в параметрах сверхтонкой структуры спектров ЭПР может отражать факт трансформации этого угла при переходе от одного состояния к другому. Конечным продуктом восстановления XXVIIIa является диамагнитный тетраанион.

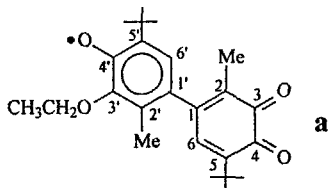
## 2.7. Взаимодействие 2,2'-диметил-5,5'-ди-*трет*-бутилбифенил-3,4,3',4'-дихинона с диэтилцинком

Характер сверхтонкой структуры и величины констант взаимодействия неспаренного электрона с протонами хиноновых колец и заместителей в них в спектрах ЭПР восстановленных форм ди-*o*-хинонов ряда дифенила зависят от многих факторов. Чтобы правильно интерпретировать спектральные данные, оценить распределение спиновой плотности по системе двух колец лиганда в комплексах ди-*o*-хинонов, необходимы модельные объекты, где делокализация спина была бы ограничена по сравнению с ди-*o*-хиноновыми системами путем последовательного "выключения" из цепи сопряжения по одному атому кислорода из каждого кольца. На роль этих моделей были выбраны структурные аналоги ди-*o*-хинонов: моноэфиры хинопирокатехинов XXVI и диэфиры бис-пирокатехинов. Из исследований взаимодействия 3,6-Q с МОС, рассмотренных выше, видно, что реакции, протекающие по пути одноэлектронного окисления металлоорганики *o*-хиноном, приводят к образованию алкоксифенолов, которые и могли бы стать модельными объектами в случае ди-*o*-хинона. Для проведения исследований был выбран

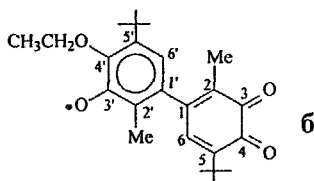
диэтилцинк, продуктом реакции которого с 3,6-Q при низких температурах является этоксифенол, с выходом близким к количественному. В качестве *o*-хинонового реагента был использован метилзамещенный ди-*o*-хинон XXVIIIa. С другой стороны, изучение реакций между этими соединениями даст информацию о возможности применения МОС в целенаправленных синтезах при использовании других (отличных от 3,6-Q) *o*-хинонов.

Реакции дихинона XXVIIIa с диэтилцинком проводились в тетрагидрофуране при температуре размораживания растворов реагентов. При проведении реакции с соотношением реагентов равным 1 : 1 из реакционной смеси после гидролиза были выделены два соединения, образование которых обусловлено присоединением МОС по механизму SET к одному хиноновому фрагменту, - хинофенолы XXIXa и б. Отношение продуктов а/б равно примерно 1 : 4.

Эти соединения интересны тем, что как при их окислении, так и при восстановлении получаются парамагнитные продукты. Окислением толуольных растворов хинофенолов а и б двуокисью свинца были получены соответствующие фенокисильные радикалы, зафиксированные методом ЭПР.



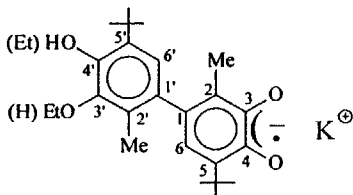
$$\begin{aligned} A(2'-\text{CH}_3) &= 1,2\varepsilon \\ A(3'-\text{OCH}_2) &= 2,0\varepsilon \\ A(6'-\text{H}) &= 0,6\varepsilon \\ A(2-\text{CH}_3) &= 2,1\varepsilon \\ A(6-\text{H}) &= 0,3\varepsilon \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} A(2'-\text{CH}_3) &= 4,2\varepsilon \\ A(4'-\text{OCH}_2) &= 2,2\varepsilon \\ A(6'-\text{H}) &= 7,6\varepsilon \end{aligned}$$

Эти два радикала можно рассматривать как предельные состояния возможного распределения плотности неспаренного электрона в *o*-семихиноновых комплексах ди-*o*-хинона XXVIIIa. Из констант сверхтонкого взаимодействия ( $A(H)$ ) спектров ЭПР хорошо видно, что в *meta*-феноксиле б спиновая плотность распределяется только по фенольному фрагменту, тогда как в *para*-изомере а неспаренный электрон делокализован по  $\pi$ -системе обоих колец.

Восстановление растворов хинофенолов металлическим калием в тетрагидрофуране приводит к образованию анион-радикалов семихинонов.

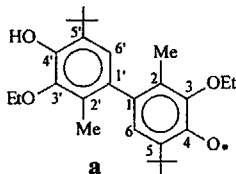


$$\begin{aligned} A(2\text{-CH}_3) &= 0,6\text{э} \\ A(6\text{-H}) &= 3,3\text{э} \\ A(2'\text{-CH}_3) &= 0,1\text{э} \\ A(6'\text{-H}) &= 0,1\text{э} \end{aligned}$$

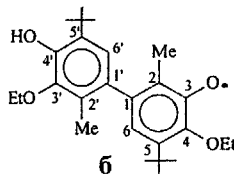
Спектры ЭПР семихинолятов калия обоих изомеров идентичны. Константы сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с кольцевым протоном и протонами метильной группы фенольной части молекулы свидетельствуют о незначительной делокализации спиновой плотности во второе кольцо, что говорит о расположении двух фрагментов в анион-радикале близком к перпендикулярному.

Проведение реакции ди-*o*-хинона XXVIIIa с двумя молями диэтилцинка приводит к образованию трех изомерных бис-этоксифенолов XXXa-в в соотношении 1 : 3,6 : 2,2 с суммарным выходом 90%.

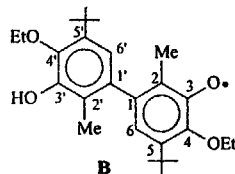
Полученные окислением бис-фенолов XXXa-в двуокисью свинца феноксильные радикалы были исследованы методом ЭПР.



$$\begin{aligned} A(2\text{-CH}_3) &= 2,0\text{э} \\ A(3\text{-OCH}_2) &= 2,0\text{э} \\ A(6\text{-H}) &= 0,8\text{э} \\ A(2'\text{-CH}_3) &= 0,4\text{э} \\ A(6'\text{-H}) &= 0,4\text{э} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} A(2\text{-CH}_3) &= 4,0\text{э} \\ A(4\text{-OCH}_2) &= 2,0\text{э} \\ A(6\text{-H}) &= 8,0\text{э} \end{aligned}$$



Окисление изомера а приводит к образованию феноксила в *para*-положении, для изомеров б и в регистрируется спектр ЭПР, относящийся к феноксильному радикалу с расположением радикального центра в *meta*-положении относительно связи, соединяющей ароматические кольца. Параметры сверхтонкой структуры спектров ЭПР показывают, что делокализация неспаренного электрона во второе кольцо осуществляется только в случае *para*-феноксила.

Дополнительные данные о строении бис-фенолов были получены из рентгеноструктурных исследований изомера XXXa. Длины связей и валентные углы, полученные из данных РСА, подтверждают строение бис-фенола, установленное другими физико-химическими методами анализа. Значение двугранного угла  $\omega$  между

плоскостями фенольных фрагментов составляет  $61,4^\circ$ , что сильно отличается от величины этого угла в ди-*o*-хиноне XXVIIIa, где он равен  $82,9^\circ$ .

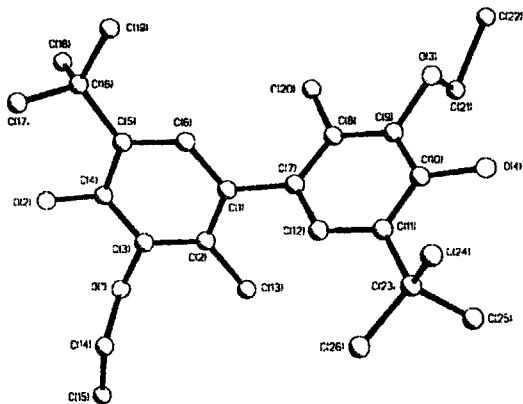


Рис. 5. Общий вид молекулы бис-фенола XXXa. Атомы H не указаны

Полученные в ходе настоящих исследований спектральные данные для хинофенолов и бис-фенолов и их парамагнитных производных позволяют, в ряде случаев, интерпретировать спектры металлокомплексных соединений с участием ди-*o*-хинонов ряда дифенила.

### 3. Экспериментальная часть

Данная глава посвящена описанию методик проведения экспериментов и основных методов исследования.

#### Выводы

1. Установлено, что взаимодействие 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона с рядом алкильных и фенильных производных цинка и кадмия протекает по двум направлениям: нуклеофильному присоединению металлоорганического соединения по одной карбонильной группе *o*-хинона и одноэлектронному окислению молекулы МОС хиноном, приводящим к различным продуктам.
2. Показано, что с повышением температуры и уменьшением потенциала ионизации МОС увеличивается вклад нуклеофильного присоединения, приводящего в конечном итоге к образованию новых пространственно-затрудненных *o*-хинонов. Сочетание этих факторов позволяет использовать реакции *o*-хинонов с МОС для целенаправленного препаративного синтеза новых замещенных хинонов и фенолов.
3. Исследованы химические свойства синтезированных 4-алкил-3,6-ди-*трет*-бутил- и 3-алкил-6-*трет*-бутил-*o*-бензохинонов. Разработаны методики синтеза на их

основе пространственно-экранированных бис-*o*-хинонов и функционально-замещенных *o*-хинонов.

4. Впервые синтезированы ртутьорганические моно- и бис-*o*-бензохиноны.
5. Установлено, что алкоксифенолы, синтезированные по реакциям 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона с МОС, образуют при окислении димеры, которые обратимо диссоциируют в растворе на два феноксильных радикала. Определены константы равновесия и его термодинамические параметры.
6. По реакциям 2,2'-диметил-5,5'-ди-*трет*-бутилбифенил-3,4,3',4'-дихинона с диэтилцинком впервые получены замещенные хинофенолы и бис-алкоксифенолы.
7. Впервые синтезировано более 50 новых органических соединений, их строение установлено методами ИК-, ЯМР, ЭПР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

#### Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. 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-*o*-бензохинону. Новые гидроксидиеноны и *o*-хиноны // Металлоорганическая химия.- 1991.- Т.4.- №4.- С.925-931.
2. Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Абакумова Л.Г., Неводчиков В.И., Дружков Н.О. Реакция 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона с  $Me_2Zn$ ,  $Me_2Cd$  и  $Me_3Al$  // V Всесоюзная конференция по металлоорганической химии: Тез. докл.- Рига.- 1991.- С.91.
3. Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Абакумова Л.Г., Неводчиков В.И., Дружков Н.О. Реакция присоединения некоторых металлоорганических соединений к 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинону. Новые *o*-хиноны и гидроксидиеноны // V Всесоюзная конференция по металлоорганической химии: Тез. докл.- Рига.- 1991.- С.90.
4. Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Абакумова Л.Г., Неводчиков В.И., Дружков Н.О. Реакция 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона с диаллилникелем. Ртутьорганические *o*-бензохиноны. // V Всесоюзная конференция по металлоорганической химии. Тез. докл. Рига. 1991. С.95.
5. Неводчиков В.И., Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Абакумова Л.Г., Дружков Н.О. Новые *o*-бензохиноны, синтезированные из 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона в реакции с металлоорганическими соединениями // Всесоюзная конференция по химии хинонов и хиноидных соединений: Тез. докл.- Красноярск.- 1991.- С.196.
6. Дружков Н.О., Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Абакумова Л.Г., Неводчиков В.И. Синтез новых аллил- и фенилзамещенных пространственно-затрудненных *o*-

бензохинонов. // Всесоюзная конференция по химии хинонов и хиноидных соединений: Тез. докл.- Красноярск.- 1991.- С.91.

7. Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Abakumova L.G., Nevodchikov V.I., Druzhkov N.O., Makarenko N.P., Kursky Ju.A. Reaction on the addition of some organometallic compounds to 3,6-di-*tert*-butyl-*o*-benzoquinone: new *o*-quinones // J. Organometal. Chem.- 1995.- V.491.- P.127-133

8. 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-*o*-хиноны ряда бифенила // Изв. Академии наук. Сер. хим.- 1997.- №4.- С.804-808.

9. Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Дружков Н.О., Неводчиков В.И., Абакумова Л.Г., Курский Ю.А. Применение диэтилцинка для синтеза пространственно-экранированных фенолов ряда дифенила // VII Всероссийская конференция по металлоорганической химии: Тез. докл.- Москва.- 1999.- С.26.

10. Глушакова В.Н., Скородумова Н.А., Неводчиков В.И., Абакумова Л.Г., Макаренко Н.П., Черкасов В.К., Дружков Н.О. Взаимодействие 3,6-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинона и 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина с *трет*-бутилгидропероксидом // Изв. Академии наук. Сер. хим.- 1999.- №5.- С.943-946.

11. Макаренко Н.П., Куликова Т.И., Дружков Н.О., Черкасов В.К., Яшин Я.И. Закономерности удерживания замещенных *o*-бензохинонов в высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журнал Физической химии.- 2001.- Т.75.- №6.- С.1063-1067.

Подписано в печать 28.04.03. Формат 60x84 <sup>1</sup>/16. Бумага офсетная.  
Печать офсетная. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 330.

---

Нижегородский государственный технический университет.  
Типография НГТУ. 603600, Нижний Новгород, ул. Минина, 24.

no 12-026

2003-A

---

12126