

На правах рукописи

ШАВЫРИН АНДРЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИЙ
ПРОИЗВОДНЫХ
ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ
ХИНОНОВ МЕТОДАМИ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ**

02.00.03 - органическая химия

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород - 2005

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

Кандидат химических наук,
старший научный сотрудник

Курский Юрий Алексеевич

Официальные оппоненты

Доктор химических наук, профессор

Анаников Валентин Павлович

Доктор химических наук, профессор

Бодриков Иван Васильевич

Ведущая организация:


Научно-исследовательский институт химии при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского

Защита состоится "28" декабря 2005 г. в 15⁰⁰ 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 "23" ноября 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

 Степовик Л.П.

2006-4
25324

22406,8A

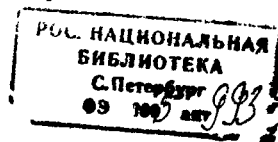
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Изучение пространственно-затрудненных хинонов продолжается уже несколько десятилетий вследствие разнообразия возможных реакций и широкого спектра производных, которые применяются как лиганды для комплексов с металлами, исходные соединения в органическом синтезе, ингибиторы окисления, промышленные реагенты и участвуют в некоторых биологических процессах.

Особый интерес вызывают пространственно-затрудненные *орто*-бензохиноны и их производные т.к. эти соединения используются в качестве лигандов для комплексов с металлами и способны за счет наличия нескольких реакционных центров вступать в разнообразные реакции, что зачастую осложняет получение комплексов с их участием, но открывает путь к новым органическим соединениям на их основе. Вследствие широкого применения производных *о*-бензохинонов в качестве лигандов, требуется более подробное изучение реакций этих соединений и их продуктов. Следует уделить внимание самопроизвольным реакциям под действием тепла, света, кислорода воздуха т.к. эти процессы способны оказывать существенное влияние на получение соединений с координацией на металл.

Сложное строение продуктов, получающихся из замещенных *о*-бензохинонов, ставит задачу достоверного установления структуры и изучения этих соединений, в том числе в растворе. В качестве основного метода исследования в диссертационной работе был выбран ЯМР, а именно его двумерные корреляционные методики, позволяющие осуществлять селекцию ядер и определять наличие взаимодействий между ними. Современные методы ЯМР (в частности двумерная спектроскопия) позволяют не только достоверно определять структуру изучаемого продукта, но и исследовать некоторые особенности его поведения в растворе. Наиболее эффективно применение этих методик к асимметричным соединениям с несколькими заместителями, в частности к производным пространственно-затрудненных хинонов.

Цель работы. Исследование методами ЯМР превращений некоторых производных пространственно-затрудненных *о*-бензохинонов – лигандов для соединений с координацией на металл. Определение путей протекания реакций, способных конкурировать с реакциями при образовании комплексов, структуры промежуточных и конечных продуктов.



Объекты и предмет исследования. Производные пространственно-затрудненных *o*-бензохинонов – *o*-бензохинонимины, триизопропилпирокатехин и генетически связанные с *o*-бензохинонами ди-*трет*-бутилциклопентадиеноны. Реакции, самопроизвольно протекающие у исследуемых соединений под действием тепла, света, кислорода воздуха. Определение структур продуктов методами ЯМР, исследование влияния стерических факторов на реакционную способность исследуемых соединений.

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

Научная новизна и практическая ценность работы заключается в следующем:

- исследовано образование сложных конденсированных гетероциклов из дизамещенных *N*-арил-*o*-бензохинониминнов, определен путь реакции, установлены структуры промежуточных и конечных продуктов методами одномерного и двумерного ЯМР.

- обнаружено образование гидропероксида при автоокислении триизопропилпирокатехина, установлена его структура, в том числе методами двумерного ЯМР.

- для обнаруженного ранее гидропероксида 4-гидроперокси-2-гидрокси-3,4,6-триизопропилциклогекса-2,5-диен-1-она исследован термический распад, определены его продукты, предложены механизмы их образования.

- методом ЯМР установлена структура димеров ди-*трет*-бутилциклопентадиенонов, исследована фотохимическая перегруппировка одного из них, предложены механизмы реакций.

- методом двумерного ЯМР исследована динамика заторможенного вращения *трет*-бутильных групп 1,2,4,7-тетра-*трет*-бутилтрицикло[5.2.1.0_{2,6}]дека-4,8-диен-3,10-диона при комнатной температуре.

На защиту выносятся следующие положения:

- механизм образования сложных конденсированных гетероциклов из дизамещенных *N*-арил-*o*-бензохинониминнов, структуры образующихся промежуточных и конечных продуктов.

- образование 4-гидроперокси-2-гидрокси-3,4,6-триизопропилциклогекса-2,5-диен-1-она при автоокислении триизопропилпирокатехина и его структура.

- термораспад 4-гидроперокси-2-гидрокси-3,4,6-триизопропилциклогекса-2,5-диен-1-она и его особенности. Продукты термораспада, механизмы их образования.

- образование димеров из *ди-трет*-бутилциклопентадиенонов, получающихся при декарбонилировании *ди-трет*-бутил-*о*-бензохинонов, их строение, перегруппировка 1,2,4,7-тетра-*трет*-бутилтрицикло[5,2,1,0^{2,6}]дека-4,8-диен-3,10-диона и ее механизм.

- динамика вращения *трет*-бутильных групп 1,2,4,7-тетра-*трет*-бутилтрицикло[5.2.1.0^{2,6}]дека-4,8-диен-3,10-диона при комнатной температуре по данным одномерного и двумерного ЯМР.

- результаты применения методик двумерного ЯМР к конкретным соединениям для решения структурных задач.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на Шестой нижегородской сессии молодых ученых. (Н. Новгород, 2001); Седьмой нижегородской сессии молодых ученых. (Н. Новгород, 2002); Восьмой нижегородской сессии молодых ученых. (Н. Новгород, 2003) и международных конференциях: International Conference "New Approaches in Coordination and Organometallic Chemistry. Look from 21-th Century." (Н. Новгород, 2002); XI Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов. (Москва, 2003); 16th Int. Meeting on NMR Spectroscopy. (UK, Cambridge, 2003), International conference "Modern trends in organoelement and polymer chemistry". (Moscow, 2004), International Conference "From molecules towards materials" (Н. Новгород, 2005).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 4 статьях и 8 тезисах докладов. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-15-97336, 01-03-33065).

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы из 97 наименований. Работа изложена на 116 страницах, содержит 25 рисунков и 14 таблиц. Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов и цели исследования, кратко излагается структура работы. В

главе 1 рассмотрены имеющиеся в литературе сведения о некоторых реакциях производных замещенных *o*-бензохинонов – хинониминов, продуктов окисления хинонов, и генетически связанных с *o*-бензохинонами циклопентадиенонов. Глава 2 содержит обсуждение полученных результатов по изучению продуктов, самопроизвольно получающихся из замещенных хинониминов, циклопентадиенонов, триизопропилпрокатехина под действием тепла, света, кислорода воздуха. В главе 3 приводятся данные одномерных и двумерных ЯМР спектров, описания методик синтеза веществ, результаты РСА и другие данные, характеризующие изученные продукты.

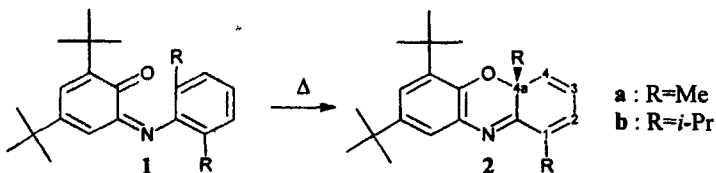
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Производные *o*-бензохинонов представляют существенный интерес для химии координационных соединений, а химические свойства этих соединений и возможные для них реакции влияют на их использование в синтезе комплексов с металлами.

Например, при получении новых лигандов - хинониминов **1** из 3,5-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинона и 2,6-диметил- и 2,6-диизопропиланилинов было выяснено, что нагревание полученных лигандов приводит к обесцвечиванию раствора. Проведенное исследование продуктов показало, что образуется новое соединение, вероятно являющееся димером.

Исходя из известной склонности аналогичных хинониминов к образованию целого ряда интересных гетероциклических соединений, продукты превращения были выделены и исследованы.

Для соединений **1** возможна *Z-E* изомерия у атома азота, а из литературы известно что *Z-E* переход может инициировать циклизацию.



При нагревании **1b** в метаноле нам удалось обнаружить методом ЯМР небольшие количества нестабильного замещенного 4аН-феноксазина **2b** - продукта циклизации. Наличие в спектре ЯМР ¹H промежуточного продукта АВМ-системы протонов в диеновой области, АВ-системы в ароматической области и сигналов двух

неэквивалентных изопропильных групп (не показаны на рис. 1) указывает на присутствие 2b.

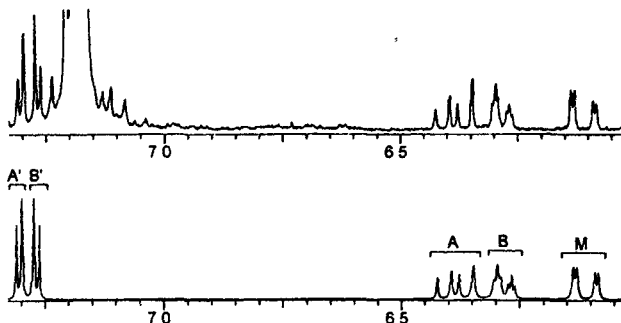
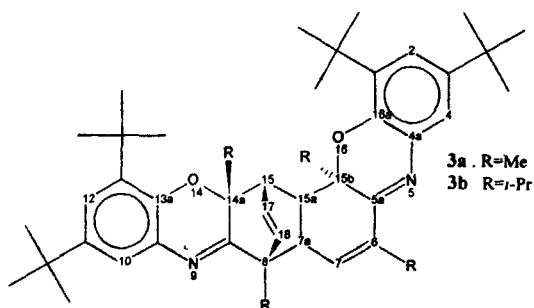


Рис. 1.
Экспериментальный
(вверху) и расчетный
(внизу) ПМР спектры
соединения 2b.

Мы предположили, что в результате нагревания хинониминов 1a или 1b происходит внутримолекулярная циклизация, затем 2 молекулы гетероцикла димеризуются по реакции Дильса-Альдера. Соединение, которое при этом может получиться приведено на рисунке.

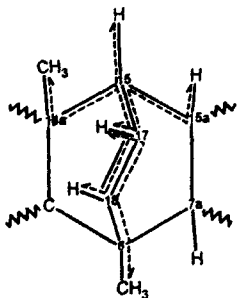


Современные двумерные методы ЯМР позволяют в жидкой фазе получать данные, однозначно доказывающие структуру соединения. С учетом сложной асимметричной структуры продукта и невозможности получить пригодные для РСА кристаллы для определения структуры был применен метод ЯМР.

Из протонных и углеродных спектров можно определить какие группы присутствуют в молекуле. Двумерные корреляционные спектры позволяют определить взаимодействия между этими группами, как посредством химических связей, так и через пространство. Анализируя эту информацию можно установить структуру соединения.

На рис. 2 показан фрагмент предложенной структуры и некоторые зафиксированные на двумерных ЯМР спектрах взаимодействия.

спин-спиновые взаимодействия
протона Н-17,
отмеченные на COSY спектре



диполь-дипольные взаимодействия
протона Н-17,
отмеченные на NOESY спектре

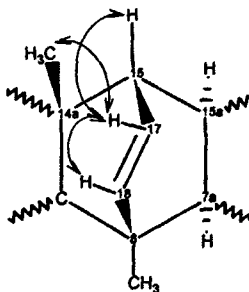


Рис. 2. Фрагмент структуры 3а с некоторыми отмеченными стрелками спин-спиновыми (слева) и диполь-дипольными (справа) взаимодействиями Н-17 (см. также рис. 3,4).

Прямыми линиями обозначены передающиеся по связям протон-протонные спин-спиновые взаимодействия (фиксируются в COSY спектре), изогнутыми линиями отмечены передающиеся через пространство диполь-дипольные взаимодействия (фиксируются в NOESY спектре). Прямые и дальние углерод-протонные взаимодействия (XHCORR и COLOC спектры соответственно) не обозначены.

На рисунке 3 приведен COSY спектр соединения 3а. Как и на любом другом двумерном корреляционном спектре, кросс-пики находящиеся на линии с определенным хим.сдвигом (например 6.3 м.д.) отражают наличие взаимодействий (в данном случае спин-спиновых) соответствующего протона с другими (отмечены стрелками). Пунктирным прямоугольником обозначена диагональная линия. Все корреляционные кросс-пики симметричны относительно диагональной линии.

Мы можем найти на ПМР сигналы подходящие для пары протонов Н-17, Н-18 при двойной связи в предложенной структуре (фрагмент на рис. 2). Исходя из хим. сдвигов и мультиплетности ЯМР ^1H это дублет 5.8 для Н-18 и мультиплет 6.3 м.д. для Н-17.

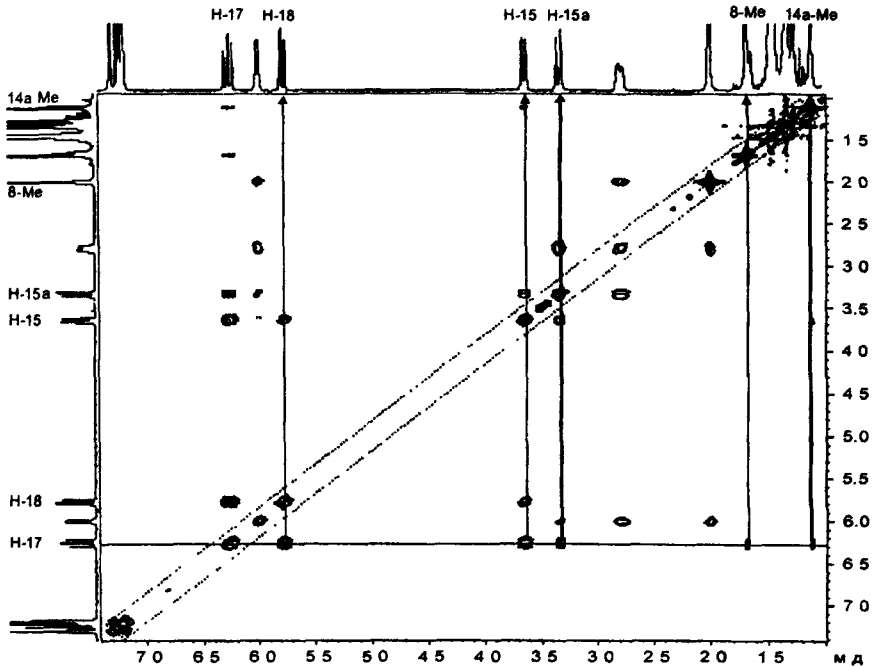


Рис. 3. Двумерный COSY ЯМР спектр соединения 3а

В COSY спектре на рис. 3 отмечены спин-спиновые взаимодействия протона Н-17 с Н-18 и с рядом других протонов (кросс-пики на пересечении линий). Исходя из взаимодействий на COSY спектре, предложенной структуры и хим. сдвига, сигнал 3.6 м.д. должен принадлежать Н-15 (рис. 2) т.к. это единственный алифатический протон, находящийся в непосредственной близости от Н-17 и в относительной близости от Н-18 (на что указывают кросс-пики соответствующих интенсивностей). В NOESY спектре (рис. 4) между Н-15 и Н-17 имеется интенсивный кросс-пик, а между Н-15 и Н-18 кросс-пик почти не заметен, что хорошо согласуется с расстояниями в трехмерной модели структуры, оптимизированной в программе HyperChem (метод MM+). Для Н-15 – Н-17 расчетное значения расстояния составляет $\sim 2.4 \text{ \AA}$ (между протонами на таких расстояниях должен быть интенсивный кросс-пик на NOESY спектре), для Н-15 – Н-18 $\sim 4.2 \text{ \AA}$ (кросс-пик должен быть достаточно слабым).

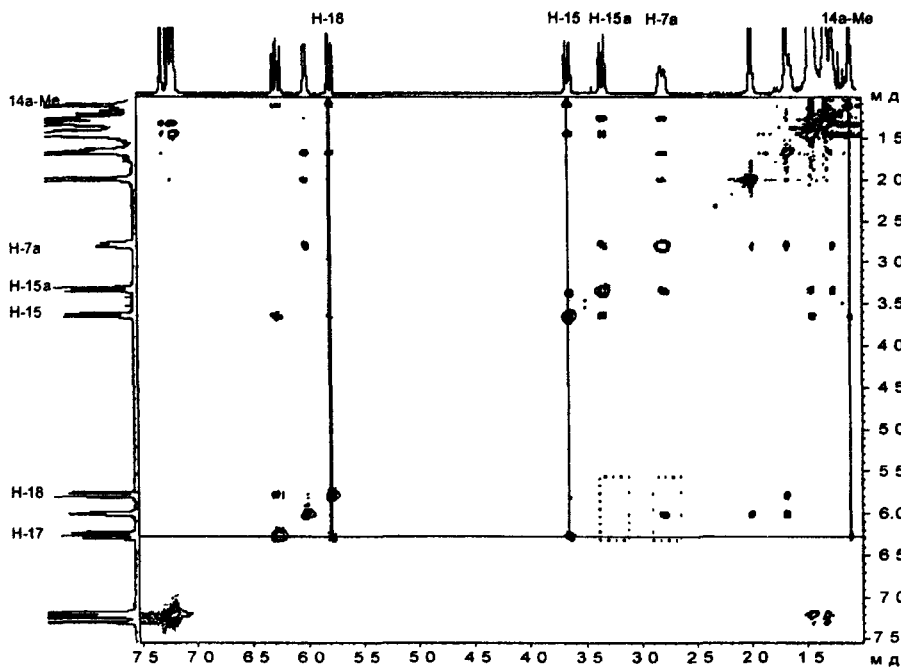


Рис. 4. Двумерный NOESY ЯМР спектр соединения 3а.

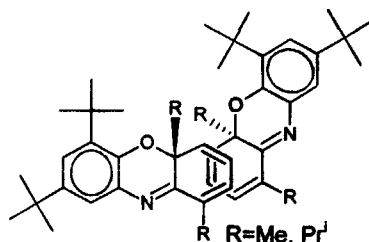
Из двумерного углерод-протонного корреляционного CHCORR спектра следует, что углерод связанный с протоном H-15 (3.64 м.д.) имеет хим. сдвиг 44.3 м.д., что соответствует предложенной структуре и подтверждается данными COLOC спектра. Комплекс хим. сдвигов и взаимодействий на COSY, NOESY, CHCORR, COLOC спектрах полностью совпадает с ожидаемым для структуры димера 3, причем отнесение каждого сигнала подтверждается как протон-протонными так и углерод-протонными корреляционными спектрами.

Анализ NOESY спектра и трехмерной модели молекулы дал возможность определить относительную конфигурацию всех 6 хиральных центров, например слабая интенсивность кросс-пиков H-15a и H-7a с протонами мостика C(17)H=C(18)H в NOESY спектре 3а (рис. 4, отмечено пунктиром) позволяет предположить, что расстояние между этими парами протонов больше 4Å. Следовательно протоны H-15a и H-7a находятся в Z положении относительно мостика C(17)-C(18) в кольце (рис. 2).

Определенная методом ЯМР геометрия молекулы соответствует экзо-

продукту реакции Дильса-Альдера. Сигналы дополнительных изомеров или диастереомеров отсутствуют.

Установленное пространственное строение продукта свидетельствует, что в качестве диенофила реагирует только одна двойная связь из шести имеющихся в молекуле **3**, причем реализуется только один вариант взаимной относительной ориентации асимметричных молекул **2** во время [2+4] циклоприсоединения т.к. образуется только один диастереомер. Высокая стереоспецифичность характерна для реакций Дильса-Альдера.



Полученные результаты, в частности, показывают потенциал производных *o*-бензохинонов как прекурсоров гетероциклических соединений. Одним из примеров связи свойств изученных нами лигандов со свойствами комплексов с их участием может служить окисление комплекса Mn(III) с двумя *N*-(2,6-диизопропилфенил)-3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинониминными лигандами. При нагревании этого комплекса на воздухе был получен исследованный нами 1,3,11,13-тетра-*трет*-бутил-6,8,14а,15b-тетраизопропил-7а,14а,15а,15b-тетрагидро-14,16-диокса-5,9-диаза-8,15-этеноексафен **3b**. Полученное таким способом соединение образует кристаллы, пригодные для РСА (рис. 5). Рентгеноструктурный анализ показал структуру, полностью идентичную полученной ранее методами двумерного ЯМР.

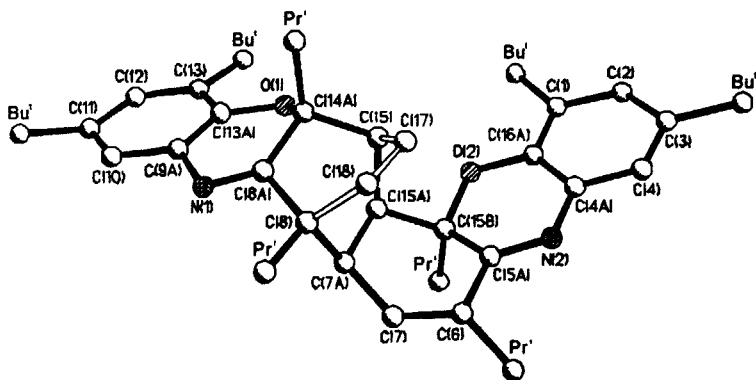


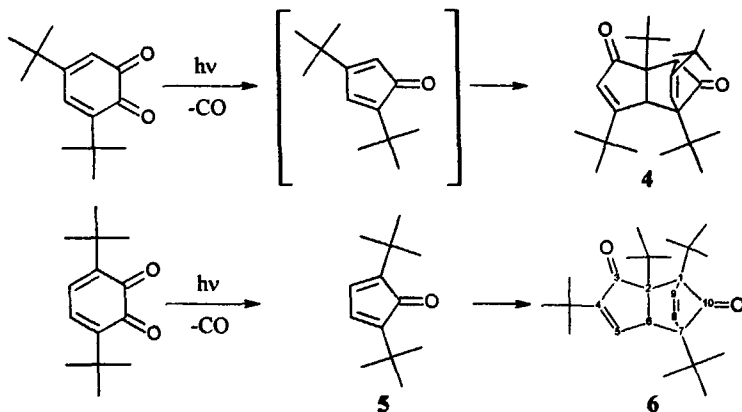
Рис. 5. Молекулярное строение **2.9b** по данным РСА, структура *трет*-бутильных и *изо*-пропильных групп не показана.

Фотохимическое декарбонилирование ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинонов.

Образование циклопентадиенонов, их димеризация и перегруппировки димеров.

Известно, что ди-*трет*-бутилциклопентадиеноны генетически связаны с ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинонами т.к. могут быть получены из последних фотохимически. Интерес к производным циклопентадиенонов вызван их применением в качестве лигандов для координационных соединений и в реакциях органического синтеза. С учетом характерной для соединений этого ряда тенденции к димеризации интерес представляет исследование влияния пространственного экранирования на особенности образования димеров.

Попытки получить 2,4-ди-*трет*-бутилциклопентадиенон из продукта облучения 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона не увенчались успехом. В 2,4-ди-*трет*-бутилциклопентадиеноне одно из положений, способных участвовать в реакции Дильса-Альдера, не экранировано *трет*-бутильной группой, вследствие чего такое соединение димеризуется в момент получения. Строение димера **4** установлено методами ЯМР.



Благодаря экранирующему эффекту *трет*-бутильных групп, 2,5-ди-*трет*-бутилциклопентадиенон **5** значительно стабильнее. Тем не менее наличие экранирующих двойные связи *трет*-бутильных групп не исключает димеризацию и в растворе при комнатной температуре он медленно образует 1,2,4,7-тетра-*трет*-бутилтрицикло[5,2,1,0^{2,6}]дека-4,8-диен-3,10-диона **6** по реакции Дильса-Альдера.

Стерические затруднения в **6** из-за наличия двух *трет*-бутильных групп в соседних положениях цикла настолько уменьшают скорость вращения одной из

трет-бутильных групп, что ее метильные фрагменты становятся неэквивалентными на ЯМР спектрах. Этот эффект хорошо известен в динамической ЯМР спектроскопии, однако для *трет*-бутильной группы при комнатной температуре он крайне редок.

Пространственное строение **6** исследовали методом двумерной ЯМР-спектроскопии NOESY, наблюдаемая картина взаимодействий свидетельствует об *эндо*-конфигурации молекулы.

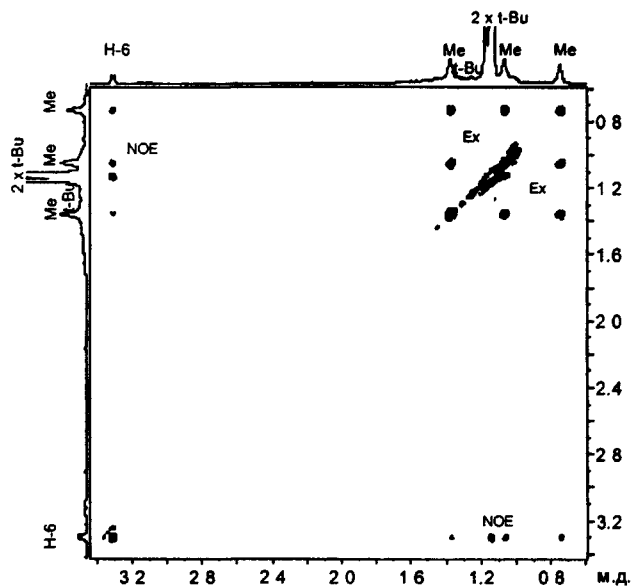


Рис. 6. Фрагмент двумерного NOESY спектра **6**. Обозначены обменные (Ex) и диполь-дипольные (NOE) кросс-пики.

Наличие на NOESY спектре кросс-пигов в противофазе друг относительно друга (отмечены на рис. 6 Ex и NOE) свидетельствует о переносе поляризации посредством двух механизмов - как за счет ядерного эффекта Оверхаузера (NOE) между близко расположенными в пространстве ядрами, так и за счет обменных процессов (Ex). Обменные кросс-пики наблюдаются между тремя метильными группами 2-C(CH₃)₃ (рис. 6) Интенсивность таких сигналов зависит от константы скорости обмена k и времени смешивания τ_m , в течение которого происходит перенос поляризации. Отношение интенсивности диагонального (a_{ii}) и обменного (a_{ij}) сигнала можно описать следующим уравнением:

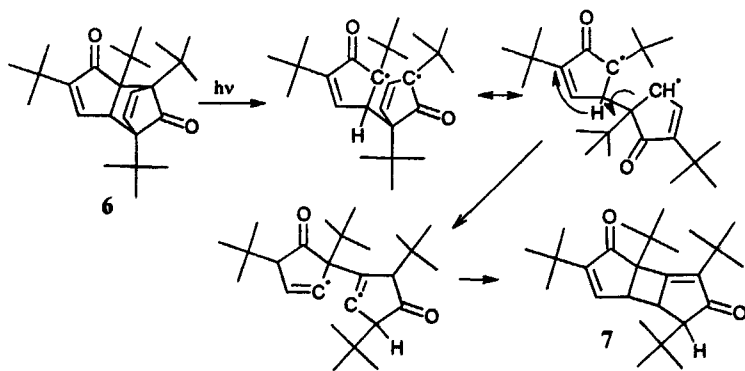
$$\frac{a_{ij}}{a_{ii}} = \frac{1 - e^{-k\tau_m}}{1 + e^{-k\tau_m}}$$

Для соединения **6** была проведена серия NOESY экспериментов с различными временами смешивания и определена константа скорости вращения $2\text{-C(CH}_3)_3$ - при комнатной температуре она составила $k = 7.6 \text{ с}^{-1}$.

В молекуле **6** при комнатной температуре реализуются все три возможных варианта скорости вращения *трет*-бутильных групп в шкале времени ЯМР: группа C(2)Bu^t вращается медленно (3 отдельных сигнала неэквивалентных метильных групп), C(1)Bu^t - с промежуточной скоростью (1 сильно уширенный сигнал), а C(4)Bu^t и C(7)Bu^t - быстро (2 узких усредненных сигнала).

Стерические затруднения вследствие наличия *трет*-бутильных групп отражаются не только на ЯМР спектрах продукта, но и на его стабильности. На свету димер **6** медленно изомеризуется - на двумерных ЯМР спектрах продукта до и после превращения меняется структура взаимодействий между протонами, что свидетельствует об их перегруппировке.

Из-за сильного стерического напряжения, вызванного близким расположением *трет*-бутильных групп, связь C(1)-C(2) в **6** легко разрывается. В образующемся первичном бирадикале только один из неспаренных электронов делокализован в пятичленном кольце. Второй неспаренный электрон получает лучшие возможности для делокализации по кольцу после перегруппировки. Рекомбинация вторичного бирадикала приводит к 1,3,5,9-тетра-*трет*-бутилтрицикло[5,3,0,0^{2,6}]дека-2,8-диен-4,10-диону **7**, который лишен стерического напряжения близко расположенных *трет*-бутильных групп. Строение **7** доказано методами ЯМР-спектроскопии и РСА.



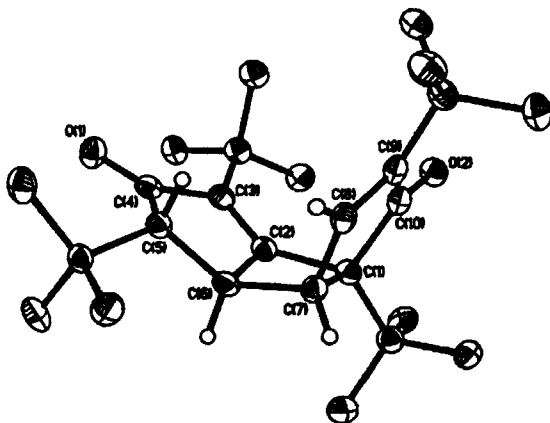
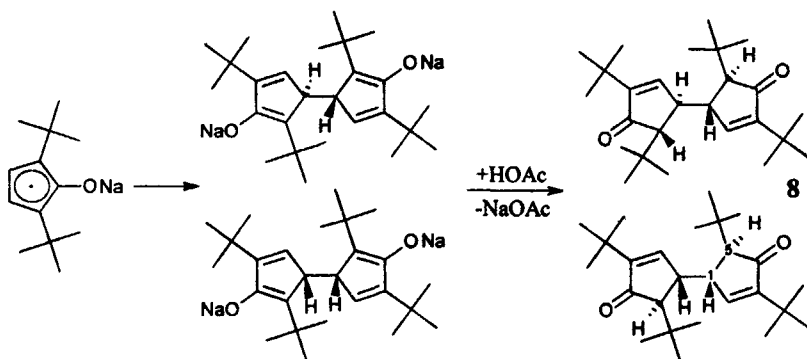


Рис.7. Молекулярное строение 7 по данным РСА, атомы водорода показаны только у C(5), C(6), C(7), C(8)

Для незамещенных и перхлорзамещенных димеров циклопентадиенона с аналогичным трицикло[5,3,0,0^{2,6}]декановым скелетом известны проходящие через бирадикальные состояния фотохимически индуцируемые превращения 4-х членных циклов в 6-и или 8-и членные. В нашем случае стерическое напряжение полностью инвертирует направление фотохимической реакции и 4-х членный цикл в 7 оказывается более стабильным, чем стерически затрудненный 6-и членный цикл в 6. Продукт 7 (в отличие от известных ранее) устойчив, в том числе к действию УФ ($\lambda < 380$ нм).

При исследовании соединений Na или K с циклопентадиенильными лигандами было обнаружено образование димеров другого типа.



В реакции циклопентадиенона **6** с этими щелочными металлами происходит рекомбинация образующихся радикалов по свободному от объемных заместителей положению циклопентадиенонового кольца, причем получается смесь диастереомеров. Образующийся после кислотного гидролиза диенол изомеризуется в 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-1,1'-би(циклопент-2-ен-1-ил)-4,4'-дион **8**, строение которого было установлено методами ЯМР.

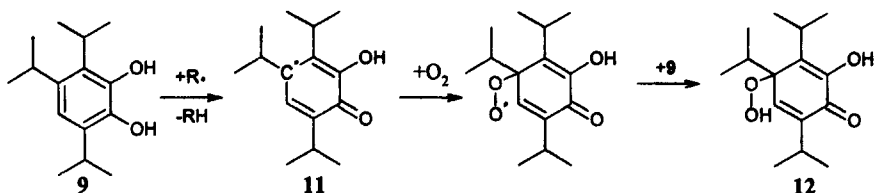
Рассчитанная по уравнению Карплуса вицинальная константа спин-спинового взаимодействия (КССВ) между протонами Н-1 и Н-5 должна составлять не менее 7.0 Гц для синперипланарного положения (диэдральный угол $\theta = 0+20^\circ$) и 0.9+2.2 Гц для антиклинального положения ($\theta = 110+120^\circ$). Экспериментальная величина константы составляет 1.0 Гц, что свидетельствует об антиклинальном расположении 1,5-протонов. В спектре ЯМР ^{13}C наблюдается удвоение некоторых сигналов, связанное с наличием диастереомеров, исходя из интенсивностей сигналов содержание одного из диастереомеров (и его энантиомера) составляет 55%, другого – 45%.

Окисление 3,4,6-триизопропилпирокатехина, образование гидропероксида и его распад.

Процессы окисления пирокатехинов представляют интерес как для синтеза *o*-бензохинонов, так и для получения новых, обладающих интересными свойствами, продуктов.

Нами был исследован 3,4,6-триизопропилпирокатехин **9**, полученный алкилированием незамещенного пирокатехина изопропанолом. Окислением этого пирокатехина $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ получен 3,4,6-триизопропилбензо-1,2-хинон **10**. В растворе эквимольных количеств **9** и **10** в диэтиловом эфире зафиксирован ЭПР спектр соответствующего радикала **11**.

В растворе на воздухе происходит автоокисление пирокатехина **9** с образованием гидропероксида **12**, структура которого была определена ЯМР и РСА.



Молекула 4-гидроперокси-2-гидрокси-3,4,6-триизопропилциклогекса-2,5-диен-1-она **12** содержит хиральный центр. На ПМР заметна неэквивалентность метильных групп в изопропильных заместителях, а на двумерном корреляционном COSY спектре (рис. 8) фиксируются взаимодействия метильных и метиновых протонов в них.

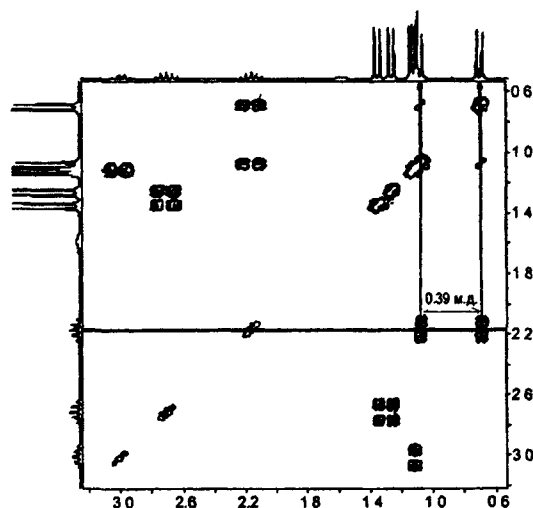


Рис. 8. Фрагмент двумерного COSY спектра гидропероксида **12**.

Разница в хим. сдвигах метильных групп зависит от расстояния до хирального центра 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.).

Структура гидропероксида по данным РСА не содержит существенных отклонений от ожидаемых углов и длин связей и подтверждает данные ЯМР.

Гидропероксид **12** не инициирует полимеризацию метилметакрилата, но может служить удобным окислителем, в частности взаимодействие с трифенилсурьмой(III) ведет к 3,4,6-триизопропил-5-гидроксикатехолату трифенилсурьмы(V).

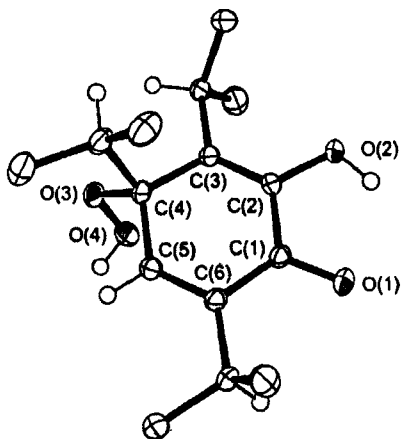


Рис.9 Молекулярное строение **12** по данным РСА

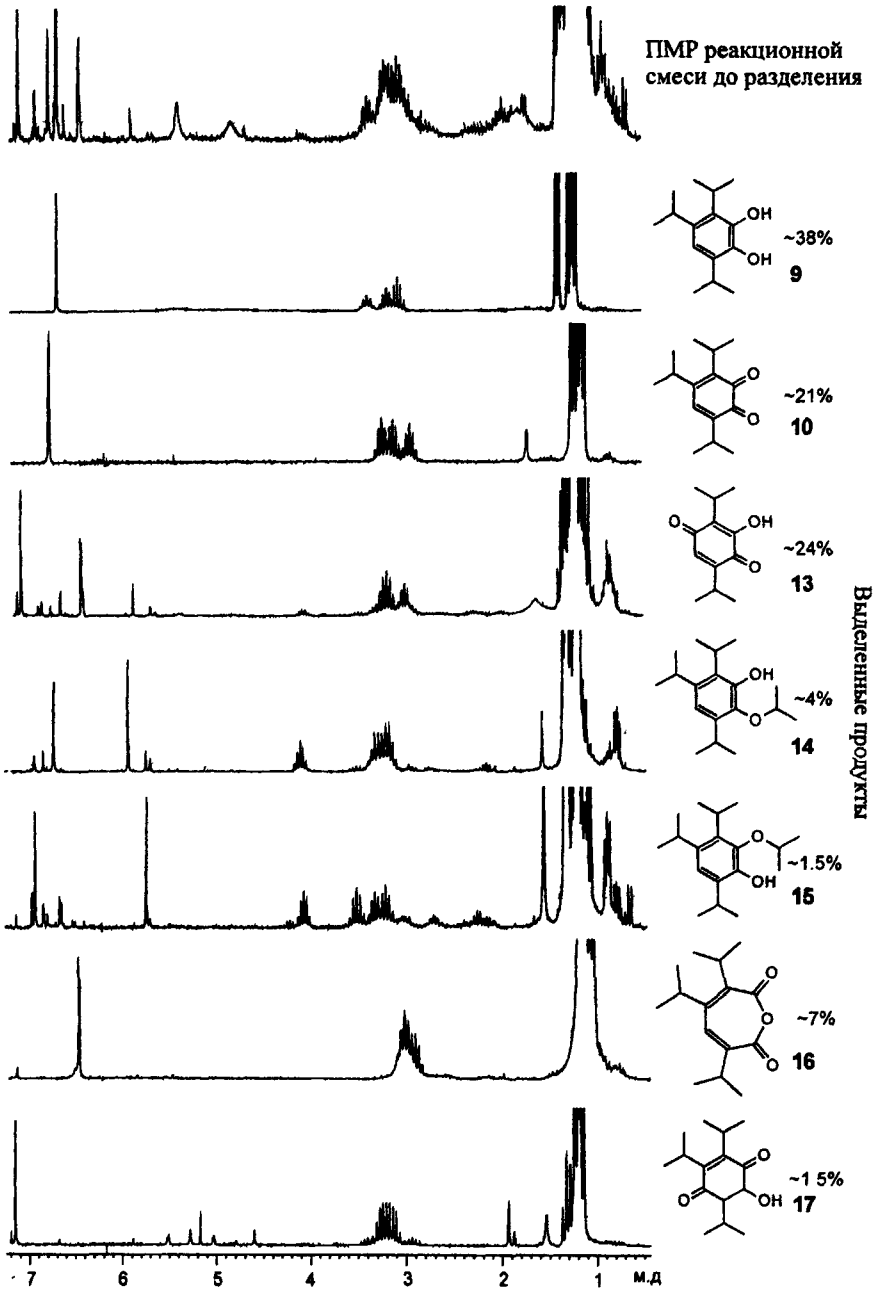


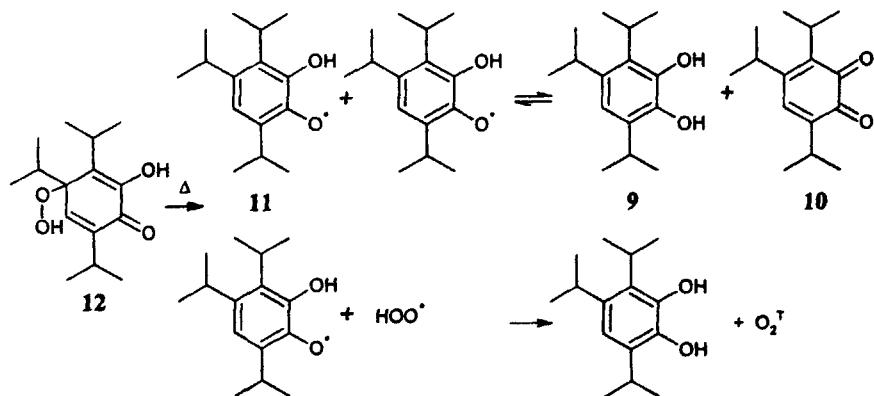
Рис. 10. Разложение гидропероксида 12 - реакционная смесь, выделенные из нее продукты и их ПМР спектры.

При нагревании в запаянной откачанной ампуле без растворителя до 120°C гидропероксид **12** разлагается с выделением кислорода.

Нелетучие продукты разложения были разделены на хроматографической колонке и проанализированы методом ЯМР. Выделено и проанализировано 7 фракций (рис.10), обогащенных тем или иным компонентом, что позволило отнести более 90% сигналов на ПМР спектре смеси.

Главными нелетучими продуктами распада **12** являются пирокатехин **9** (~38%), хинон **10** (~21%) и 3-гидрокси-2,5-диизопропилбензо-1,4-хинон **13** (~24%) (рис. 10). Необычны как высокий выход пирокатехина, так и высокое содержание **9** по сравнению с хиноном **10** в продуктах. Относительное мольное содержание идентифицированных веществ определено по интегральным интенсивностям сигналов ПМР реакционной смеси. В пределах ошибки измерений оно совпало с определенными гравиметрически выходами продуктов после их разделения на хроматографической колонке.

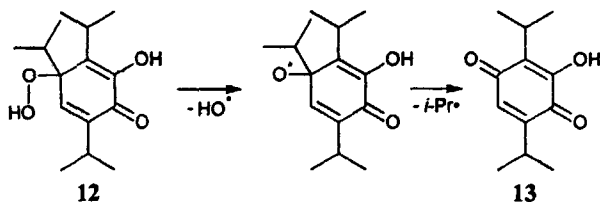
Исходя из состава продуктов разложения и известных из литературы вариантов распадов перекисей, в результате термического разложения гидропероксида **12** происходит нетипичный распад с гомолизом С-О связи COOH группы. Такое направление распада достаточно редко, но ранее уже наблюдалось для родственных гидропероксидов с циклогексадиеновой структурой и объемными заместителями в кольце.



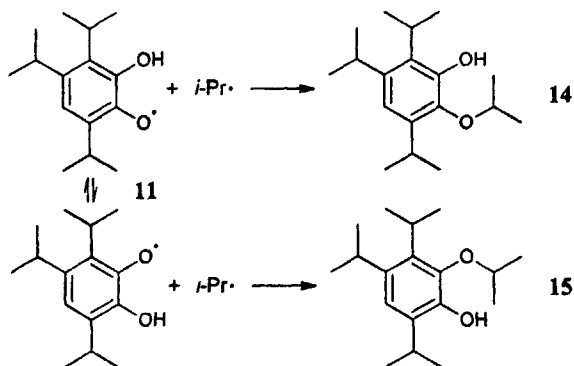
Получающиеся при распаде семихиноновые радикалы могут диспропорционировать с образованием эквимольных количеств пирокатехина **9** и хинона **10**. Количество пирокатехина в смеси может увеличиваться за счет

диспропорционирования семихинонового и гидропероксидного радикала и вследствие некоторых реакций в смеси хинон/пирокатехин.

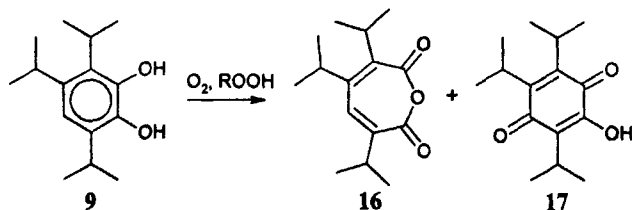
Типичный распад с гомолизом связи O-O приводит к радикалу, который далее превращается в результате фрагментации с элиминированием изопропильного радикала в *para*-гидроксихинон 13. Исходя из количества образующегося *para*-гидроксихинона 13, доля этого направления составляет менее трети.



В продуктах разложения идентифицированы также изопропоксифенолы 14 и 15, образующиеся во вторичных реакциях рекомбинации радикалов.



Количество эфиров 14 и 15 различно вследствие невырожденного равновесия между двумя формами семихинонового радикала. Отнесение линий на спектрах и определение положения изопропоксильного заместителя было проведено методами двумерной ЯМР спектроскопии (NOESY).



Обнаружены небольшие количества продуктов окисления пирокатехина или хинона - 3,4,6-триизопропилноксепин-2,7-дион **16** (~7%) и 2-гидрокси-3,5,6-триизопропилбензо-1,4-хинон **17** (~1.5-2%).

С целью изучения влияния среды на механизм распада был проведен термораспад гидропероксида **12** в растворе толуола при 110 °С. В этих условиях основными продуктами являются *o*-хинон **10** (~40%) и *n*-хинон **13** (~40%), а доля пирокатехина **9** составляет только 1-2% (приведенные выходы определены из ПМР спектра полученной смеси). Т.е. в данном случае также образуются существенные количества продуктов распада с гомолизом связи С-О.

Легкость образования и особенности распада гидропероксида **12**, вероятно, являются следствием стабильности радикала **11** и его способности легко окисляться/восстанавливаться. При комнатной температуре радикал **11** окисляется кислородом до **12**, тогда как при 120 °С радикал **11** преимущественно восстанавливается до пирокатехина **9**.

Сочетание методов ЯМР, РСА, ИК и препаративной хроматографии позволило установить структуру гидропероксида образующегося при окислении 3,4,6-триизопропилпирокатехина, определить продукты термоллиза полученного гидропероксида, установить их структуру и процентное соотношение в смеси.

ВЫВОДЫ.

1. Методами ЯМР спектроскопии установлено образование сложных конденсированных гетероциклов из замещенных *N*-арил-*o*-бензохинониминов, определена структура образующихся промежуточных и конечных продуктов многостадийной реакции. Установлено, что термическая реакция включает циклизацию алкил-замещенных *o*-бензохинониминов до производных 4*nH*-феноксазинов с последующей их димеризацией по реакции Дильса-Альдера.
2. Исследованы самопроизвольные реакции замещенных циклопентадиенов, получающихся при фотохимическом декарбонилировании *o*-бензохинонов. Методами ЯМР выявлено образование димеров по реакции Дильса-Альдера. Определено влияние стерических факторов на стабильность этих соединений.
3. Методом двумерной ЯМР спектроскопии исследована динамика заторможенного вращения *трет*-бутильных групп димера 2,5-ди-*трет*-бутилциклопентадиенон^а по реакции Дильса-Альдера. Методами ЯМР и РСА

установлен продукт его фотохимической изомеризации, предложен механизм его образования.

4. Установлено пространственное строение продуктов рекомбинации циклопентадиенильных радикалов, образующихся в реакции 2,5-ди-*трет*-бутилциклопентадиенона с щелочными металлами.

5. Методами двумерного ЯМР и РСА определена структура гидропероксида, образующегося при автоокислении триизопропилпирокатехина.

6. Исследован термический распад полученного гидропероксида, выделены и методом ЯМР определены основные продукты разложения, предложены механизмы их образования. Установлено необычно высокое содержание продуктов неклассического распада.

7. Получен экспериментальный материал по одномерным и двумерным корреляционным ЯМР спектрам некоторых новых производных пространственно-затрудненных хинонов. Исследованы характерные особенности их ЯМР спектров, связанные со строением и стерическими затруднениями.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Шавырин А.С., Абакумов Г.А., Дружков Н.О., Курский Ю.А. Исследование продуктов термического превращения замещенных *N*-арил-*о*-хинониминов методом ЯМР. // Изв. АН. Сер. хим. - 2003. - №3. - С. 682-686.

2. Шавырин А.С., Абакумов Г.А., Вавилина Н.Н., Курский Ю.А., Неводчиков В.И., Черкасов В.К. 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.

3. Чесноков С.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А., Курский Ю.А., Шурыгина М.П., Мамышева О.Н., Шавырин А.С. Фотовосстановление *о*-бензохинонов в присутствии *n*-бром-*N,N*-диметиланилина. // Изв. АН. Сер. Хим. - 2003. - №3. - С. 688-693.

4. Шавырин А.С., Абакумов Г.А., Вавилина Н.Н., Захаров Л.Н., Курский Ю.А., Неводчиков В.И. Образование и строение димеров 2,5-ди-*трет*-бутилциклопентадиенона. // Изв. АН. Сер. хим. - 2004. - №10. - С. 2179-2183.

5. Шавырин А.С., Курский Ю. А. Исследование продуктов термического превращения замещенных арил-*N*-хинониминов методом ЯМР. // VI Нижегородская сессия молодых ученых: Тез. докл., Н.Новгород, 2001. - С. 105.

6. Abakumov G.A., Vavilina N.N., Kurskii Yu.A., Nevodchikov V.I., Shavirin A.S., Cherkasov V.K. 4-Hydroperoxy-2-hydroxy-3,4,6-triisopropylcyclohexa-2,5-dien-1-one – unusual hydroperoxide decomposition. // New approaches in coordination and organometallic chemistry. Look from 21-th Century: Abstr. of Intern. conf., Nizhny Novgorod, 2002. - P. 158.

7. Шавырин А.С., Курский Ю. А., Вавилина Н.Н. Изучение строения и продуктов термического распада гидроперекиси замещенного гидроксциклогексадиена методами ЯМР. // VII Нижегородская сессия молодых ученых: Тез. докл., Н.Новгород, 2002. - С. 201.

8. Shavirin A.S., Abakumov G.A., Druzhkov N.O. Structure determination of substituted fused heterocycle. // 16th International Meeting on NMR Spectroscopy: Abstr. of Intern. conf., UK, Cambridge, 2003. - P. 58.

9. Шавырин А.С., Курский Ю. А., Вавилина Н.Н., Неводчиков В.И. Образование и исследование методом ЯМР димеров ди-*трет*-бутилциклопентадиена. // VIII Нижегородская сессия молодых ученых: Тез. докл., Н.Новгород, 2003. - С.169.

10. Шавырин А.С., Курский Ю. А., Вавилина Н.Н., Абакумов Г.А., Неводчиков В.И. Образование и термический распад 4-гидроперокси-2-гидрокси-3,4,6-триизопропилциклогекса-2,5-диен-1-она. // XI Международная конференция по химии органических и элементоорганических пероксидов: Тез. докл., Москва, 2003. - С. 6.

11. Abakumov G.A., Vavilina N.N., Kurskii Yu.A., Abakumova L.G., Cherkasov V.K., Shavirin A.S. The oxidation of triphenylantimony by 4-hydroperoxy-2-hydroxy-3,4,6-triisopropylcyclohexa-2,5-dienone. // Modern trends in organoelement and polymer chemistry: Abstr. of Intern. conf., Moscow, 2004. - P. 57.

12. Kurskii Yu. A., Abakumov G.A., Vavilina N.N., Shavirin A.S., Fukin G.K. Formation and oxidation of triphenylantimony-3,4,6-triisopropyl-5-hydroxy-catecholate. // From molecules towards materials: Abstr. of Intern. conf., Nizhny Novgorod, 2005. - P. 55.

№ 2 4 8 2 2

РНБ Русский фонд

2006-4

25324

Подписано в печать 16.11.2005. Формат 60x84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 735.

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