Міністерство освіти і науки України

Донбаська державна машинобудівна академія

А. П. Авдєєнко, С. О. Коновалова

пара-ХІНОНІМІНИ. ТОМ 2. АКТИВОВАНИЙ СТЕРИЧНО НАПРУЖЕНИЙ ЗВ′ЯЗОК C = N

Монографія

Затверджено
на засіданні вченої ради
Протокол № 7 від 30.12.2021

Краматорськ
ДДМА

УДК 547.567.5
А 18

Рецензенти:

*Бурмістров К. С.***,** д-р хім. наук, професор, професор кафедри фізичної хімії ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»;

Харченко О. В., д-р хім. наук, професор, проректор з наукової роботи ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»;

Циганков О. В., д-р хім. наук, професор, завідувач кафедри органічної хімії, біохімії, лакофарбних матеріалів та покрить Національного технічного університету «Харківський політехнічний університет».

Авдєєнко А. П.

А 18 *пара*-Хіноніміни : монографія. Том 2 : Активований стерично напружений зв′язок C = N / А. П. Авдєєнко, С. О. Коновалова. – Краматорськ : ДДМА, 2022. – 424 с.

ISBN 978-966-379-997-1 (повне видання).

ISBN 978-617-7889-28-0 (том 2).

У монографії наведені дані вивчення вперше відкритого явища стеричної активації імінного звязку в N-заміщених *п*-хінонімінах і в полігалоїдних циклогексенових (напівхіноїдних) сполуках, отриманих на основі N-заміщених *п*-хінонімінів, включно з прогнозуванням. Розглянуті незвичні напрямки реакцій нуклеофільного приєднання до N-заміщених *п*-хінонімінів з активованим стерично напруженим зв′язком C = N з утворенням сполук хінолідної будови, встановлені закономірності структурних, спектральних і фізико-хімічних характеристик розглянутих сполук.

У третьому томі планується розглянути галогенування й гідрогалогенування N-заміщених *п*-хінонімінів.

УДК 547.567.5

ISBN 978-966-379-997-1 (повне видання)
ISBN 978-617-7889-28-0 (том 2)

© А. П. Авдєєнко,
С. О. Коновалова, 2022
© ДДМА, 2022

ЗМІСТ

РОЗДІЛ 1. РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ N-ЗАМІЩЕНИХ *n*-ХІНОНІМІНІВ 7
1.1 Історична довідка 7
1.2 Області застосування *n*-хінонімінів 8
1.3 Реакційна здатність N-заміщених *пара*-хінонімінів 9
1.3.1 Реакції нуклеофільного приєднання 13
1.3.1.1 Реакції з О-нуклеофілами 13
1.3.1.2 Реакції з S-нуклеофілами 15
1.3.1.2.1. Тіїлювання *пара*-хінонімінів 15
1.3.1.2.2 Роданування *пара*-хінонімінів 21
1.3.1.2.3 Взаємодія з сульфіновими кислотами 25
1.3.1.3. Реакції з N-нуклеофілами 42
1.3.1.3.1. Амінування *пара*-хінонімінів 42
1.3.1.3.2 Взаємодія з похідними гідразину 51
1.3.1.3.3 Взаємодія з азидною кислотою 55
1.3.1.4 Реакції з Hlg-нуклеофілами 64
1.3.1.4.1 Гідрогалогенування *пара*-хінонімінів 64
1.3.1.4.2 Галогенування *пара*-хінонімінів 75
1.3.1.5 Реакції з Р-нуклеофілами 78
1.3.2 Реакції нуклеофільного заміщення 85
1.3.3 Окисно-відновні потенціали як міра реакційної здатності хінонімінів. Квантово-хімічний підхід до опису реакційної здатності хінонімінів 89
РОЗДІЛ 2. ГІДРОГАЛОГЕНУВАННЯ N-ЗАМІЩЕНИХ 1,4-ХІНОНІМІНІВ 100
2.1 Гідрогалогенування N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонмоноімінів 100
2.2 Гідрогалогенування деяких N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінів 113

РОЗДІЛ 3. ГАЛОГЕНУВАННЯ АЛКІЛЗАМІЩЕНИХ В ХІНОЇДНОМУ ЯДРІ N-АРИЛСУЛЬФОНІЛ-1,4-БЕНЗОХІНОНМОНОІМІНІВ І ЇХ ВІДНОВЛЕНИХ ФОРМ 123
3.1 Хлорування незаміщених в хіноїдному ядрі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів і їх відновлених форм 124
3.2 Галогенування N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-бензохінонмоно-імінів і їх відновлених форм 127
3.3 Галогенування N-арилсульфоніл-2-метил-1,4-бензохінонмоно= імінів і їх відновлених форм 131
3.4 Галогенування 2,5-діалкілзаміщених N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів і їх відновлених форм 137
3.5 Галогенування N-арилсульфоніл-2,6(3,5)-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів і їх відновлених форм 142
3.6 Галогенування N-арилсульфоніл-2,3-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів і їх відновлених форм 146
РОЗДІЛ 4. РОЛЬ ПРОЦЕСІВ ДЕГІДРОГАЛОГЕНУВАННЯ ПРИ ГАЛОГЕНУВАННІ N-ЗАМІЩЕНИХ *пара*-ХІНОНМОНОІМІНІВ 153
РОЗДІЛ 5. РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ЦИКЛОГЕКСЕНОВИХ ПОЛІГАЛОЇДНИХ СПОЛУК НА ОСНОВІ N-АРИЛСУЛЬФОНІЛ-1,4-ХІНОНІМІНІВ 165
5.1 Реакція відновлення 171
5.2 Реакція з N-вмісними гетероциклами 174
5.3 Реакція с арилсульфіновими кислотами 176
5.4 Реакція с тозилгідразином 180
5.5 Реакція с азидною кислотою 182
5.6 Реакция дегідрогалогенування і її регіоспецифічність 185
5.7 Оптична активність циклогексенових напівхіноїдних сполук 193
РОЗДІЛ 6. АКТИВОВАНИЙ СТЕРИЧНО НАПРУЖЕНИЙ ЗВ'ЯЗОК (АСНЗ) C=N В N-ЗАМІЩЕНИХ 1,4-ХІНОНІМІНАХ 202
6.1 Прогнозування активованого стерично напруженого зв'язку C=N в N-заміщених *пара*-хінонмоно- і діімінах 202
6.2 Особливості бромування N-заміщених-1,4-бензохінонімінів і N-заміщених-4-амінофенолів 215

6.2.1 Бромування N-ацил-1,4-бензохінонімінів і N-ацил-4-амінофенолів 215
6.2.2 Бромування N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів і їх відновлених форм 223
6.3 Структурні особливості і особливості спектрів ПМР і ЯМР ^{13}C N-заміщених *пара*-хінонімінів з АСНЗ C=N. Z,E-Ізомеризація 227
6.3.1 Вивчення процесів Z,E-ізомеризації в N-арилтіо-1,4-бензохінонімінах 229
6.3.2 Спектри ПМР і ЯМР ^{13}C N-арилсульфоніл-*пара*-бензо-хінонмоно- і діімінів з активованим стерично напруженим зв'язком C=N 237
6.3.3 Дослідження процесів топомеризації N-ароїл-*пара*-бензохінонмоноімінів методом динамічного ЯМР 241
6.3.4 Рентгеноструктурний аналіз і спектри ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{13}C N-[N-арилсульфоніларил(метил)імідоїл]-1,4-бензохінонімінів – похідних N-ароїл(ацетил)-1,4-бензохінонімінів 247
6.4 Взаємодія зі спиртами 252
6.4.1 Реакція N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінів з АСНЗ C=N зі спиртами 252
6.4.2 Реакція N-сульфоніл(сульфеніл, сульфініл)-*пара*-хінонімінів зі спиртами 256
6.4.3 Реакція N-[N-арилсульфонілфеніл(метил)імідоїл]-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінів зі спиртами 264
6.4.4 Реакція 3,5-дизаміщених N-ацил-1,4-бензохінонімінів, що володіють АСНЗ C=N, зі спиртами 267
6.4.5 Реакція N-алкіл(арил)амінокарбоніл-1,4-бензохінонімінів зі спиртами 275
6.4.6 Синтез, структура і реакція зі спиртами N-карбамоїлпохідних 1,4-бензохінонімінів 278
6.5 Взаємодія з первинними ароматичними амінами 281
6.6 Взаємодія з гідразинами 287
6.7 Взаємодія з азидною кислотою 294

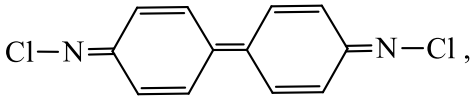
6.7.1 Реакція N-арилсульфоніл-*пара*-хінонмоно- і діімінів з азидною кислотою 294
6.7.2 Реакція N-метил(трифторметил)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з азидом натрію 300
6.7.3 Реакція N-ацил-, N-[N-арилсульфонілфеніл(метил)імідоїл]-1,4-бензохінонмоноімінів с азидною кислотою 308
6.7.4 Реакція N-арил(бензиліден,фенокси)ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів з азидною кислотою 311
6.7.5 Взаємодія N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з азидною кислотою 314
6.8 Взаємодія з діалкілфосфітами і фосфінітами 316
6.9 Окисно-відновні потенціали *пара*-хінонімінів з АСНЗ C=N 325
6.10 Характерні особливості мас-спектрів N-арилсульфоніл-*пара*-хінонмоно- і діімінів 328
6.11 Загальні закономірності в прояві АСНЗ C=N в N-заміщених *пара*-хінонімінах 335
6.12 АСНЗ C=N в напівхіноїдних полігалоїдних сполуках на основі *пара*-хінонімінів 356
ЛІТЕРАТУРА 379
ВІДОМОСТІ ПРО АВТОРІВ 424

РОЗДІЛ 1
РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ N-ЗАМІЩЕНИХ *п*-ХІНОНІМІНІВ

1.1 Історична довідка

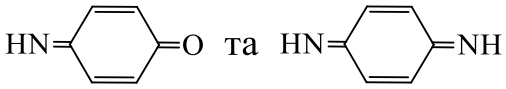
Хіноніміни є ізоелектронними аналогами хінонів, в яких один або два атоми Оксигену замінені іміногрупами.

Перші представники хінонімінів, N-хлор-1,4-бензохінонмоноімін і N,N'-дихлор-1,4-бензохінондіімін, хіміками-синтетиками були отримані у 1874 [1] і у 1879 [2] роках відповідно. Хоча ще у 1845 році М.М. Зініним був синтезований хінонхлорімін



будову якого на той час не було встановлено [3].

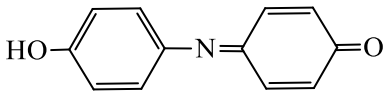
Найпростіші 1,4-бензохінонмоно- і дііміни



синтезовані Бандровським у 1889 році в результаті окиснення відповідно *п*-амінофенолу та *п*-фенілендіаміну [4]; вони є високо реакційноздатними і дуже нестабільними сполуками.

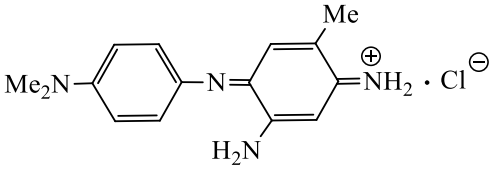
N-Хлорпохідні хінонімінів є більш стійкими, проте залишаються високо реакційноздатними.

Найпростіший індофенол



був отриманий у 1874 р. [5], а у 1882 році за реакцією N,N'-дихлор-1,4-бензохінондііміну з аніліном і *орто*-толуїдином – перші хінонімінні барвники [6].

У 1887 році здійснено синтез індаміну – толуїленового синього – базової структури азинових барвників [7]



У 1888 році вперше синтезовані хінонаніли – N-арил-1,4-бензохінон-моноіміни і N,N'-діарил-1,4-бензохінондііміни [8], які є одними з найбільш стійких N-заміщених *пара*-хінонімінів.

Синтез N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоно- і діімінів, стабільних і одночасно реакційноздатних сполук, відкрив новий етап в хімії хінонімінів [9, 10]. Ці сполуки виявилися найбільш зручними для досліджень в області хінонімінів, тому багато закономірностей реакцій *п*-хінонімінів вивчені саме на прикладі N-арилсульфонілпохідних 1,4-хінонімінів.

1.2 Області застосування *п*-хінонімінів

Хіноніміни володіють специфічними властивостями, що обумовлюють широкий спектр їх застосування. У монографії «Хіноніміни: від протиракових препаратів до молекулярних комп'ютерів» [11] зібрано та систематизовано дані щодо застосування *пара*-хінонімінів і *пара*-хіноноксимів. Вони знайшли широке застосування у якості аналітичних реагентів (в експрес-методі якісного аналізу і в кількісному аналізі як кислотно-основні та окисно-відновні, адсорбційні, флуоресцентні та металохромні індикатори), хімічних та біохімічних сенсорів, органічних люмінофорів, барвників, пестицидів (фунгібактерицидів і інсектоакарицидів), вулканізуючих і модифікуючих агентів каучуків, фармакологічних препаратів (протиракових, антибіотиків, протитуберкульозних, противірусних та ін). В основі кольорової фотографії лежать процеси, в яких утворюються кольорові компоненти з хінонімінною будовою. Хіноніміни можуть бути використані в молекулярних комп'ютерах в якості молекулярних перемикачів і нанопровідників. Існує ряд інших перспективних шляхів застосування хінонімінів, наприклад, в якості сорбентів в біосепарації, для отримання поверхнево-активних комплексів з переносом заряду, які можуть знайти застосування в молекулярній електроніці, в якості робочих речовин сухих хімічних елементів, ефективних дегідроароматизуючих засобів, стабілізаторів жирів, масел, антиоксидантів і антидеградантов (стабілізаторів) гум, бензинів, кумолу, інгібіторів полімеризації ненасичених етиленових мономерів, і антиозонантів ненасичених полімерів. Ряд хінонімінів проявляє термохромні і фотохромні властивості. Хіноніміни запропоновані в якості органічних барвників – носіїв оптичної інформації для оптичних дисків постійної пам'яті для лазерного запису. Деякі хіноніміни представляють інтерес для створення рідкокристалічних дисплеїв і для кольорового термодруку.

Сполуки хінонімінної будови зустрічаються в природі і є біологічно активними речовинами. Велике значення мають хінонімінні метаболіти лікарських препаратів. Широко вивчено утворення метаболітів

парацетамолу [11–14] і диклофенаку [11, 15–17], що володіють гепатотоксичністю і нирковою токсичністю при передозуванні або в результаті тривалого лікування.

Розроблено кислотно-основні індикатори на основі N-арилсульфоніл-1,4-хінонімінів [11, 18–23].

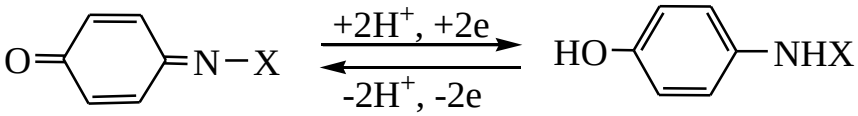
Досліджено вулканізацію і модифікацію каучуку [11] естерами *пара*-бензохінонмонооксиму [24], моно- і біс-естерами *пара*-бензохінондіоксиму [24, 25], солями *пара*-бензохінонмоно- і діоксимів [26–29, 34] і їх моноестерами [33], *пара*-хинон(моно)діоксимуретанами [30, 31, 37], адуктами N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з піридинами [32], ацилгідразонами *пара*-хінонмонооксимів і *пара*-хінонімінів [36] та іншими похідними *пара*-бензохінондіоксиму [35, 38, 39].

Досліджено пестицидні властивості похідних хінонмоно- і діоксимів [9], хлор і бромзаміщених N-арилсульфоніл-*пара*-хінонмоно- і діімінів, для деяких з них виявлена значна фунгіцидна, інсектоакарицидна і нематоцидна активність [11].

Адукти N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінів з піридинами є інгібіторами корозії і виявляють високі захисні властивості при кислотній корозії сталі 3 і цинку [40], адукти зі спиртами є екологічно активними речовинами [41], адукти діалкілфосфітів володіють високими протизносними і протизадирними властивостями. На їх основі розроблені високоефективні середньо і високотемпературні мастила [11, 42–51, 52] та захисні технологічні середовища для лезової обробки в'язких і високоміцних сталей і сплавів, що забезпечують стабільне стружкодроблення і підвищення зносостійкості різального інструменту [11, 53–57].

1.3 Реакційна здатність N-заміщених *пара*-хінонімінів

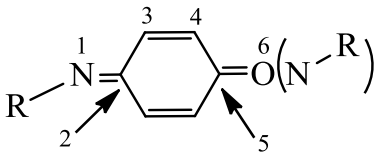
Для хінонімінів є характерним широкий спектр хімічних реакцій, багато з яких пов'язані з переходом хіноїдної структури в бензоїдну:



Рушійною силою такого процесу є окисно-відновний потенціал (ОВП): чим вище ОВП, тим більше реакційна здатність хінонімінів.

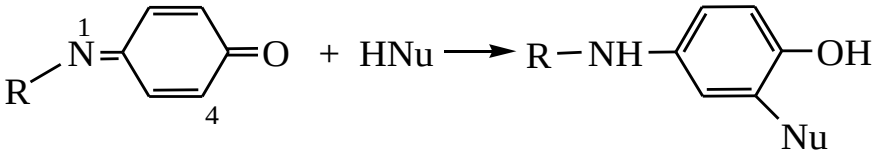
Для систематизації реакцій приєднання до хінонімінів загальноприйнятою стала класифікація Бурмістрова К.С. з використанням двох цифрових індексів [58]. Перша цифра вказує на атом, що приєднує

протон (або інший електрофіл), друга – на атом, що приєднує аніон кислоти (або інший нуклеофіл). Цифри відповідають нумерації атомів в наведеному нижче хінонімінному фрагменті:

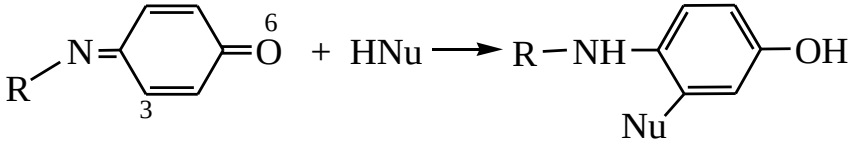


У разі хінондіімінів з різними замісниками нумерація починається від атому Нітрогену, при якому знаходиться старший радикал (за Бейльштейном).

Наприклад, реакція 1,4-приєднання:

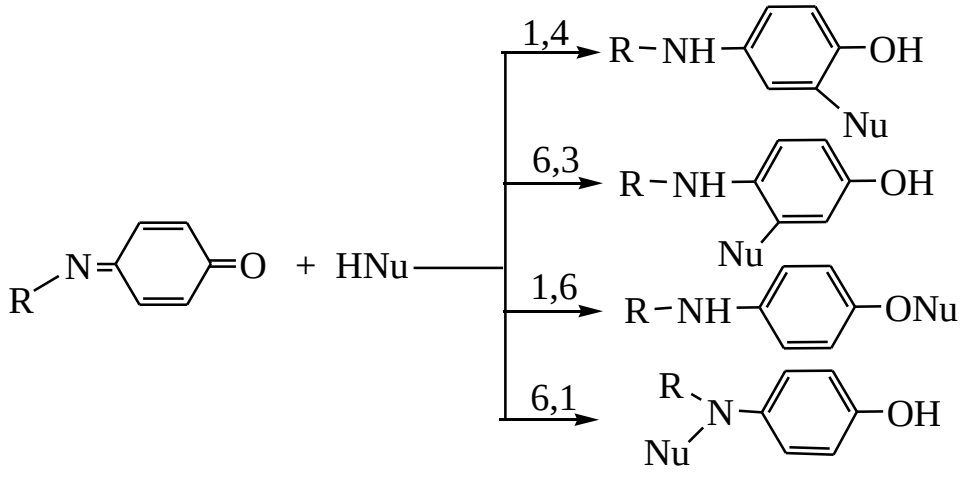


або 6,3-приєднання:



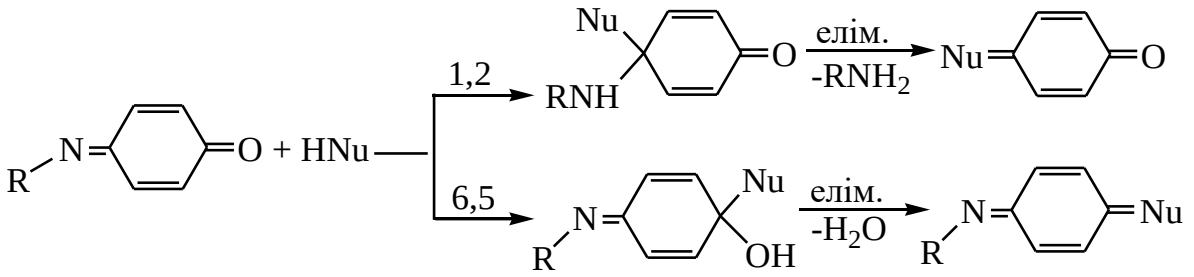
Для N-заміщених *пара*-хінонмоноімінів характерні реакції: 1,4, 6,3-, 6,1-, 1,6-, 1,2-, 6,5-приєднання, а також 1,2- і 6,5-приєднання-елімінування; 3,4- або 4,3-приєднання за зв’язком C=C хіноїдного ядра, окремий випадок – циклоприєднання; з розривом зв'язку N–R – індофенольна і індоанілінова реакція С.І.Бурмістрова.

Реакції 1,4-, 6,3-, 1,6- і 6,1-приєднання супроводжуються ароматизацією хіноїдного ядра:



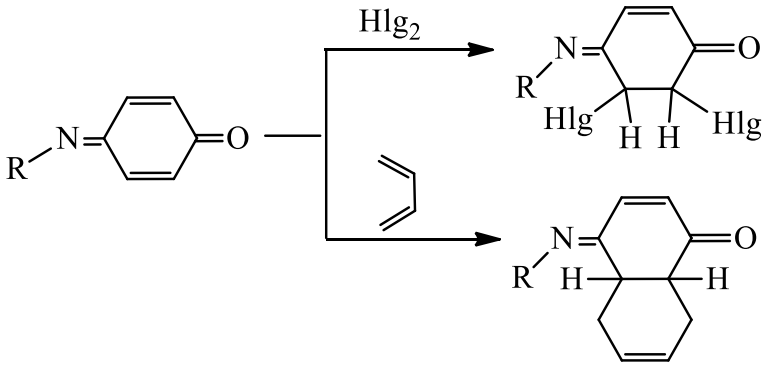
Реакції 1,6- і 6,1-приєднання носять також назву реакцій термінального приєднання.

Реакції 1,2- і 6,5-приєднання приводять до хінолідних структур:



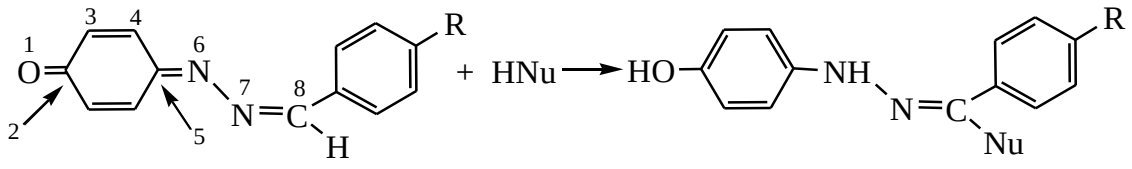
У ряді випадків хінолідні сполуки, що утворюються, елімінують в разі реакції 1,2-приєднання молекулу RNH_2 та в разі 6,5-приєднання – молекулу H_2O; такі реакції будуть називатися реакціями 1,2- або 6,5-приєднання-елімінування. В обох випадках зберігається хінонімінне ядро.

Реакції 3,4- або 4,3-приєднання перебігають за подвійним зв'язком C=C хіноїдного ядра. До цих реакцій відносяться реакції галогенування і реакції циклоприєднання, в результаті яких утворюються сполуки циклогексенової структури:



Слід зазначити, що, на відміну від галогенування, циклоприєднання може відбуватися одночасно за обидвами подвійними зв'язками C=C хіноїдного ядра.

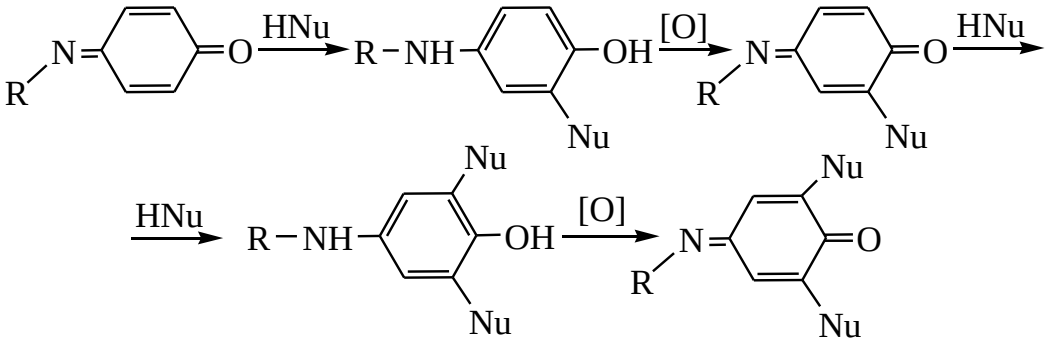
Останнім часом виявлено новий напрямок перебігу реакцій нуклеофільного приєднання аренальазинів 1,4-бензохінону, що мають подвійний зв'язок C=N, супряжений з хінонімінним фрагментом. За цією схемою 1,8-термінального приєднання реагують галогеноводні [59], вторинні аліфатичні аміни [60], ароматичні первинні аміни [61] і аліфатичні первинні аміни [62].



В N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінах найбільш активними по відношенню до нуклеофілів є *орто*-положення до групи C=O. Атоми Карбону 2 і 6 хіноїдного ядра (не плутати нумерацію атомів Карбону хіноїдного ядра з нумерацією хінонімінного фрагменту, що використовується для визначення типу реакцій), мають більш високий ефективний позитивний заряд (+δ), що сприяє їх атаці нуклеофілом. Реакції 1,4-приєднання є найбільш поширеними реакціями 1,4-бензохінонмоноімінів.

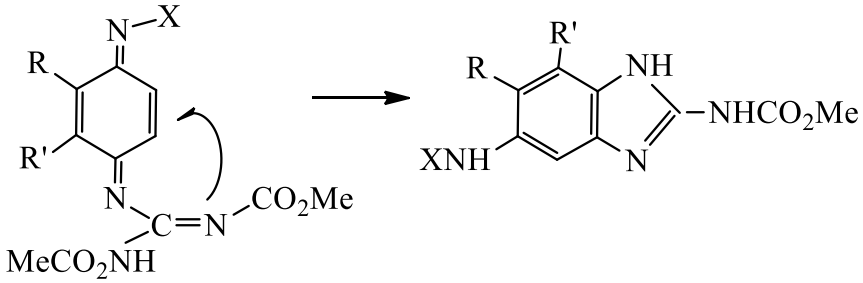
Реакції 1,4-приєднання до *n*-хінонімінів детально вивчені, їм присвячений ряд оглядів [63–66] та велика кількість дисертацій, в тому числі роботи [67–81].

Дуже часто цю реакцію використовують для введення замісників в хіноїдне ядро. В результаті послідовних процесів: 1,4-приєднання–окиснення утворюються 2,6-дизаміщені 1,4-бензохінонмоноіміни:



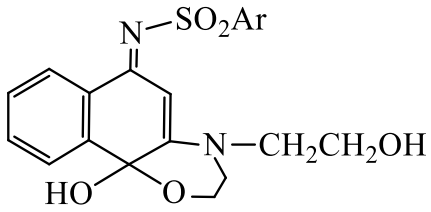
У багатьох випадках, поряд з вищеописаними типами реакцій, спостерігається відновлення N-заміщених *пара*-хінонімінів до відповідних N-заміщених *пара*-амінофенолів або N,N'-дизаміщених *n*-фенілендіамінів, причому ймовірність процесу відновлення тим вище, чим більше ОВП хіноніміну. У зв'язку з тим, що ОВП хінондіімінів значно вище ОВП хінонмоноімінів, конкурентні процеси відновлення спостерігаються частіше для хінондіімінів.

Деякі N-заміщені *n*-хіноніміни, з огляду на специфічну природу замісників, можуть піддаватися різним трансформаціям, наприклад циклізуватися в бензімідазол-2-іл карбамати [82, 83]:



де X = AlkAlk'NSO_2, 1,1-діоксобензотіазол-3-іламіно та ін.

При реакції N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів з діетаноламіном утворюються циклічні 9-арилсульфонілімідо-4а-окси-1-(2-оксіетил-4-окса-1-аза-1,2,3,4,4а,9-гексагідрофенантрени [84]:



Слід зазначити, що в більшості випадків спостерігається кілька напрямків нуклеофільного приєднання одночасно. Регіоспецифічність реакцій спостерігається значно рідше.

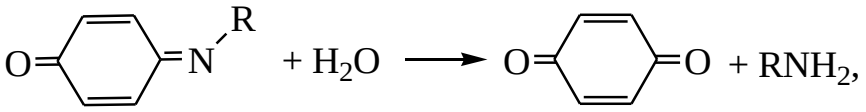
1.3.1 Реакції нуклеофільного приєднання

Розглянемо більш докладно реакції нуклеофільного приєднання до N-заміщених *пара*-хінонімінів: O, S-, N-, Hlg- і P-нуклеофілів з точки зору їх регіоселективності.

1.3.1.1 Реакції з О-нуклеофілами

Для *пара*-хінонімінів відомі реакції з рядом О-нуклеофілів: водою, спиртами, фенолами, карбоновими кислотами. Найбільш докладно вивчена реакція гідролізу хінонімінів, що є реакцією 1,2-приєднання-елімінування.

Незаміщені і N-алкілзаміщені хінонмоно- і дііміни є нестійкими і легко гідролізуються до хінонів як в кислих, так і в лужних розчинах [85]:

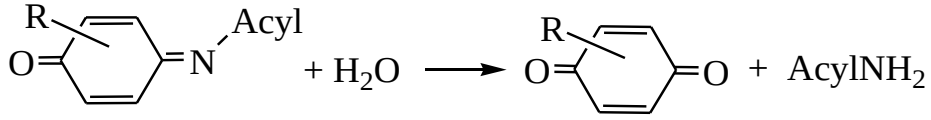


де R = H, Alk.

Лімітуючою стадією процесу є взаємодія хіноніміну або його протонованої форми з водою [86–88].

N-Арилхінонііміни більш стійкі до процесу гідролізу, але гідролізуються розведеними мінеральними кислотами до хінонів [89]. Більша стійкість N-арилхінонімінів в порівнянні з незаміщеними і N-алкілзаміщеними хінонімінами, на думку автора роботи [68], пов'язана зі

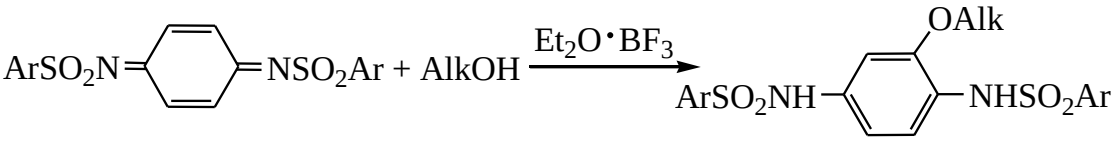
зниженням нуклеофільності атому Нітрогену за рахунок супряження його неподіленої пари і π-системи хіноїдного ядра. N-Ацил-1,4-бензохіноніміни в розведеній сульфатній кислоті або в водно-спиртовому розчині гідролізуються [90]:



де Acyl = MeCO, ArCO, $ArSO_2$ та ін.

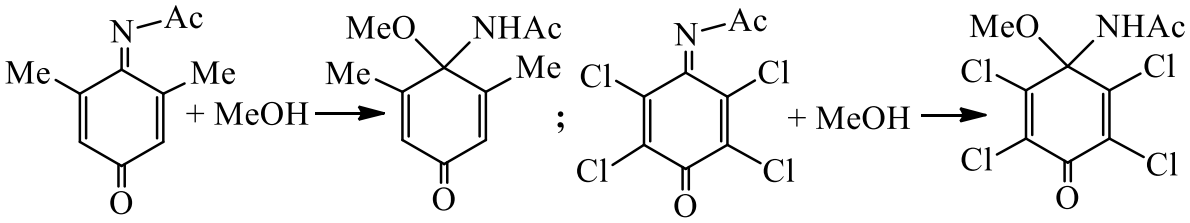
Спирти в реакції з хінонами приєднуються атомом Оксигену по хіноїдному ядру [91]. Для хінонімінів такий напрямок реакції зустрічається дуже рідко.

Взаємодія N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів зі спиртами відбувається тільки в присутності каталітичних кількостей етерату трифтористого бору або концентрованої сульфатної кислоти з утворенням продуктів 1,4-приєднання [65]:



Аналогічно зі спиртами реагує N,N'-дибензоїл-1,4-бензохінондіімін [92].

N-Арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни без замісників в хіноїдному ядрі, а також ті, що мають атоми Cl в положеннях 2, 2,6 і 2,3,6 хіноїдного ядра, в реакцію зі спиртами не вступають [93]. N-Ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонімін [94] і N-ацетил-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімін [95] приєднують метанол за схемою 1,2 з утворенням продуктів хінолідної структури. N-Ацетил-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноімін є інертним в тих же умовах [94]:



Органічні кислоти реагують з N,N'-дибензоїл-1,4-бензохінондііміном за схемою 1,4-приєднання з утворенням 1,4-дибензоїламідо-2-ацилоксибензолів; останні легко гідролізуються у водних розчинах лугів з утворенням 1,4-дибензоїламідо-2-гідроксибензолу [96]:

де R = H, Me, C_2H_5, $ClCH_2$, CF_3, C_6H_5.

1.3.1.2 Реакції з S-нуклеофілами

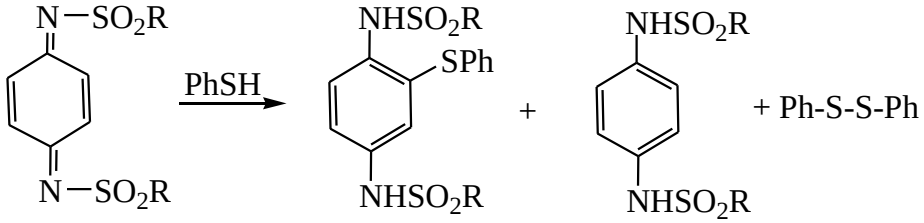
До реакцій з S-нуклеофілами відносяться реакції з меркаптанами, роданід-іоном, тіосечовиною і сульфіновими кислотами.

1.3.1.2.1. Тіїлювання пара-хінонімінів

Меркаптани є S-нуклеофілами і одночасно сильними відновниками, тому при взаємодії з хінонімінами – сильними окисниками, спостерігаються два конкуруючі процеси – відновлення і 1,4-приєднання [65, 97].

Напрямок даної реакції істотно залежить від будови вихідних реагентів та умов реакції [65].

N,N'-Дисульфонілпохідні 1,4-бензохінондіімінів реагують з тіофенолами за схемою 1,4-приєднання з паралельним утворенням N-заміщених *n*-фенілендіамінів та дифенілдисульфіду [97–101]:

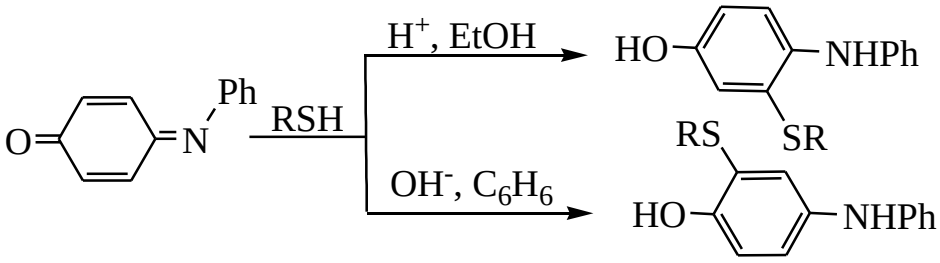


де R = Ph, Me.

R. Adams припустив, що N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімін реагує з тіофенолом, утворюючи продукти 1,4- і 6,3-приєднання [102], однак переконливих доказів утворення продукту 6,3-приєднання не було наведено.

N-Феніл-1,4-бензохінонмоноімін реагує з алкіл- і арилтіолами як за схемою 1,4, так і за схемою 6,3-приєднання [103]. Регіоселективність реакції

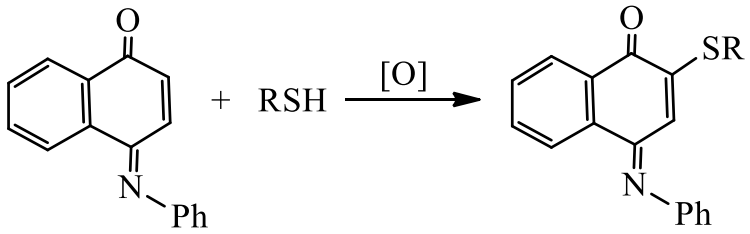
залежить від умов її проведення – протонні розчинники і кислотна активація субстрату сприяє приєднанню за системою C=C–C=O зв'язків, апротонні полярні розчинники і аніонна активація – за системою C=C–C=N зв'язків:



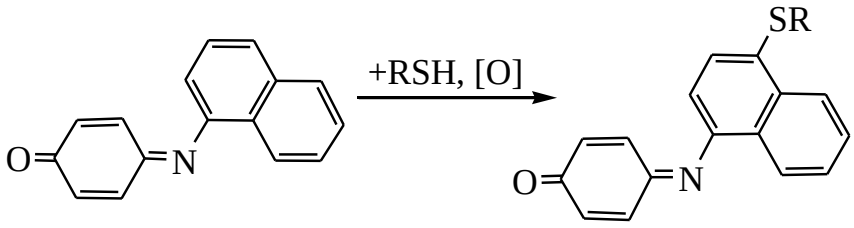
При взаємодії N-(*n*-толіл)-1,4-бензохінонмоноіміну з 2,4-динітротіофенолом основним продуктом реакції є 2-(2',4'-динітрофенілтіо)-N-(*n*-толіл)-1,4-бензохінонмоноімін [104], тобто процес здійснюється регіоселективно, переважно за схемою 1,4-приєднання. Автори припустили, що реагуючою часткою, незалежно від кислотного або основного каталізу є 2,4-динітротіофенолят-аніон [104].

Висловлено припущення про механізм реакцій N-арил-1,4-хінонімінів з меркаптанами: в кислому середовищі алкіл- і арилмеркаптани реагують з дипротонованою формою хіноніміну в умовах зарядового контролю, при цьому відбувається 6,3-приєднання. У основному середовищі відбувається взаємодія аніонів алкіл- і арилмеркаптанів з монопротонованою формою хіноніміну з орбітальним контролем з утворенням продуктів 1,4-приєднання [103].

Реакція N-феніл-1,4-нафтохіноніміну з тіолами перебігає регіоспецифічно за схемою 1,4-приєднання [105]:

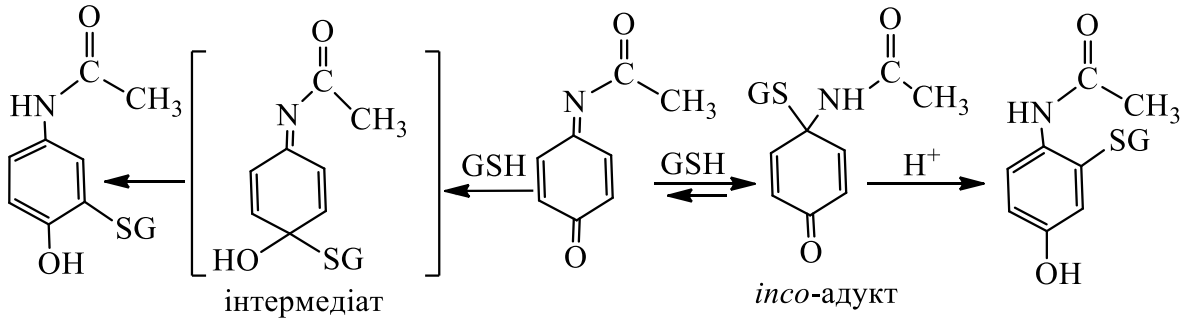


N-α(β)-Нафтил-1,4-бензохінонмоноіміни в реакції з тіолами утворюють продукти 1,4- та 6,3-приєднання, при взаємодії з 1-тіонафтолом спостерігається незвичайне нуклеофільне заміщення в α-нафтильному фрагменті [105]:

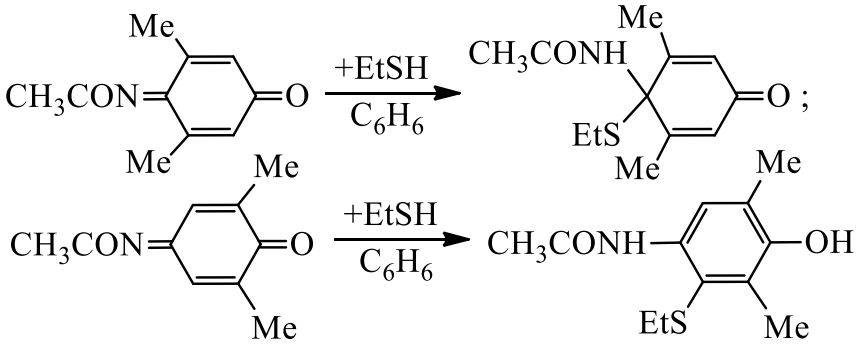


N-Арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни з гетерилмеркаптанами реагують за схемою 1,4-приєднання [106], але 2,6-диметил-N-(4-метилфеніл)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімін відновлюється до відповідного амінофенолу [106].

N-Ацетил-1,4-бензохінонмоноіміни при взаємодії з тіолами утворюють продукти 1,4- та 6,3-приєднання, крім того спостерігається окисно-відновний процес. Згідно з даними [107, 108] на першому етапі реакції можливе приєднання аніону тіолу до імінного або карбонільного атому Карбону хіноїдного ядра. У першому випадку N-ацетил-*n*-бензохінонімін в реакції з глютатіоном (GSH) утворює лабільний *inco*-адукт і реалізується схема 6,3-приєднання. У другому випадку утворюється продукт 1,4-приєднання [109]:



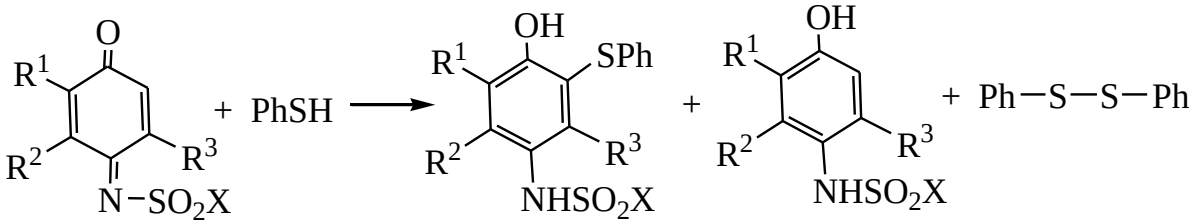
При наявності замісників у положеннях 3 і 5 хіноїдного ядра N-ацетил-1,4-бензохінонмоноіміну стає можливим 1,2-приєднання. Так, N-ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімін в реакції з етантіолом утворює продукт хінолідної структури [94].



Це один з небагатьох випадків наявності і прояву активованого стерично напруженого C=N зв'язку до наших досліджень.

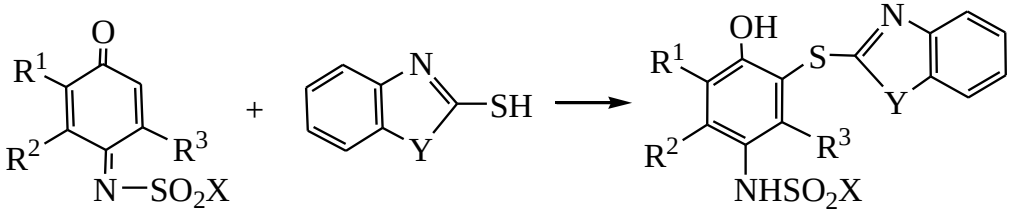
При взаємодії N-арил(метил, трифторметил)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з тіофенолом в апротонних розчинниках у присутності ТЕА переважно утворюються продукти 1,4-приєднання, крім того виявлені (до 10%) відповідні продукти відновлення хінонімінів, а також дифенілдисульфід, що свідчить про паралельний перебіг окисно-відновного процесу

[79, 110, 111]. Тільки в разі N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну вдалося виділити також продукт 6,3-приєднання [110, 111]:



де R^1, R^2, R^3 = H, Me; X = Ar, Me, CF_3.

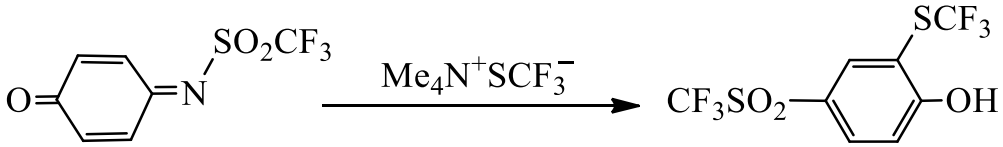
N-Арил(метил, трифторметил)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни з гетерилтіолами реагують регіоспецифічно – у всіх випадках спостерігається лише процес 1,4-приєднання [110, 111]:



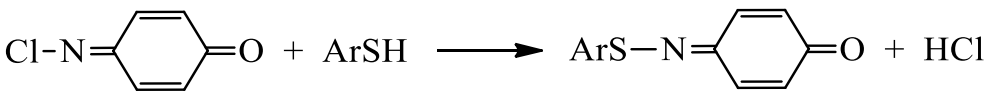
де R^1, R^2, R^3 = H, Me; X = Ar, Me, CF_3; Y = O (бензоксазол), S (бензтіазол).

Таким чином об′єм і електроноакцепторність замісника біля сульфогрупи хініноміну не впливає на регіоспецифічність реакції з тіолами.

Реакція N-трифторметилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну з тетраметиламоній трифторметилсульфідом також перебігає за схемою 1,4-приєднання [79]:



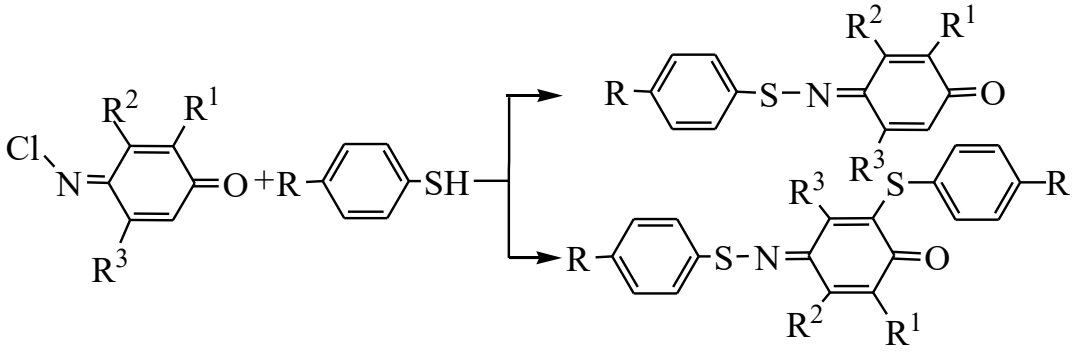
N-Хлор-1,4-бензохінонімін в реакції з арилтіолами з невисокими виходами утворює N-арилсульфеніл-1,4-бензохініноміни [112–114]:



Дана реакція використовувалася для колориметричного визначення тіолів в розчинах [115–118], утворення N-арилсульфеніл-1,4-бензо-

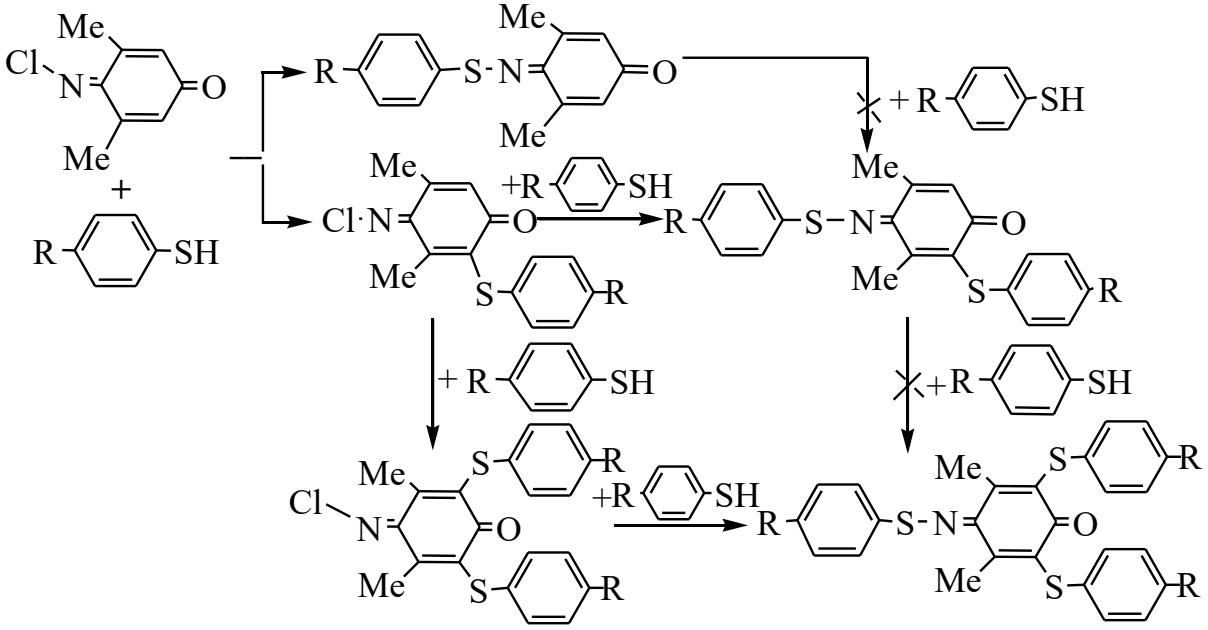
хінонімінів було підтверджено в роботі [118], можливість утворення інших продуктів (з входженням тіолу в хіноїдне ядро) не розглядалася.

В реакції N-хлор-1,4-бензохінонімінів з арилтіолами при співвідношенні реагентів 1:1 поряд з N-арилсульфеніл-1,4-бензохінонімінами в невеликих кількостях виділені N-арилсульфеніл-2-арилсульфеніл-1,4-бензохіноніміни [77, 119]:



де R^1, R^2, R^3 = H, Me; R = H, Me, Cl, NO_2.

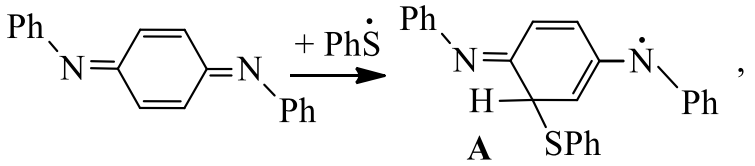
При взаємодії N-хлор-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміну з арилтіолами при співвідношенні реагентів 1:5 в реакційній суміші додатково виявлені N-хлор-3,5-диметил-2,6-діарилсульфеніл-1,4-бензохіноніміни і N-арилсульфеніл-3,5-диметил-2,6-діарилсульфеніл-1,4-бензохіноніміни [119].



де R = H, Me, Cl, NO_2.

Утворення N-хлор-3,5-диметил-2-арилсульфеніл-1,4-бензохінонімінів і N-хлор-3,5-диметил-2,6-діарилсульфеніл-1,4-бензохінонімінів можливе в результаті перебігу реакції за радикальним механізмом .

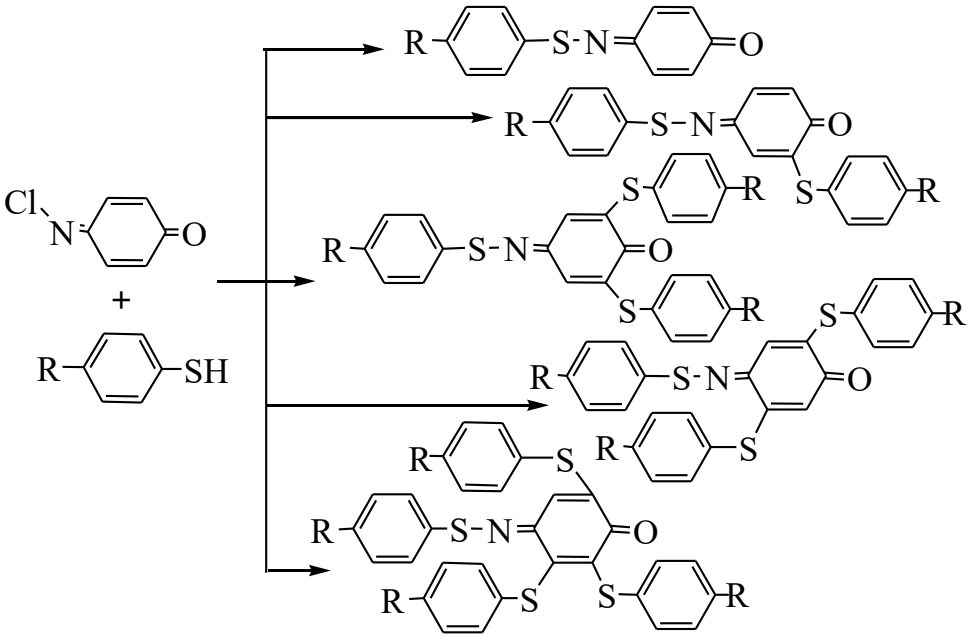
В реакції N,N'-дифеніл-1,4-бензохінондііміну з 1,3-бензтіазол-2-тіолом були отримані N,N'-дифеніл-2-(1,3-бензтіазол-2-тіо)-1,4-бензохінондііміни і ди(1,3-бензтіазол-2)дисульфід [120, 121]. Доведено, що N,N'-дифеніл-1,4-хінондіімін з тіофенолом в хлорбензені реагує за радикальним механізмом з утворенням на першій стадії частинки **A**:



а кінцевими продуктами є N,N'-дифеніл-2-фенілсульфеніл-1,4-бензохінондіімін і дифенілдисульфід [122].

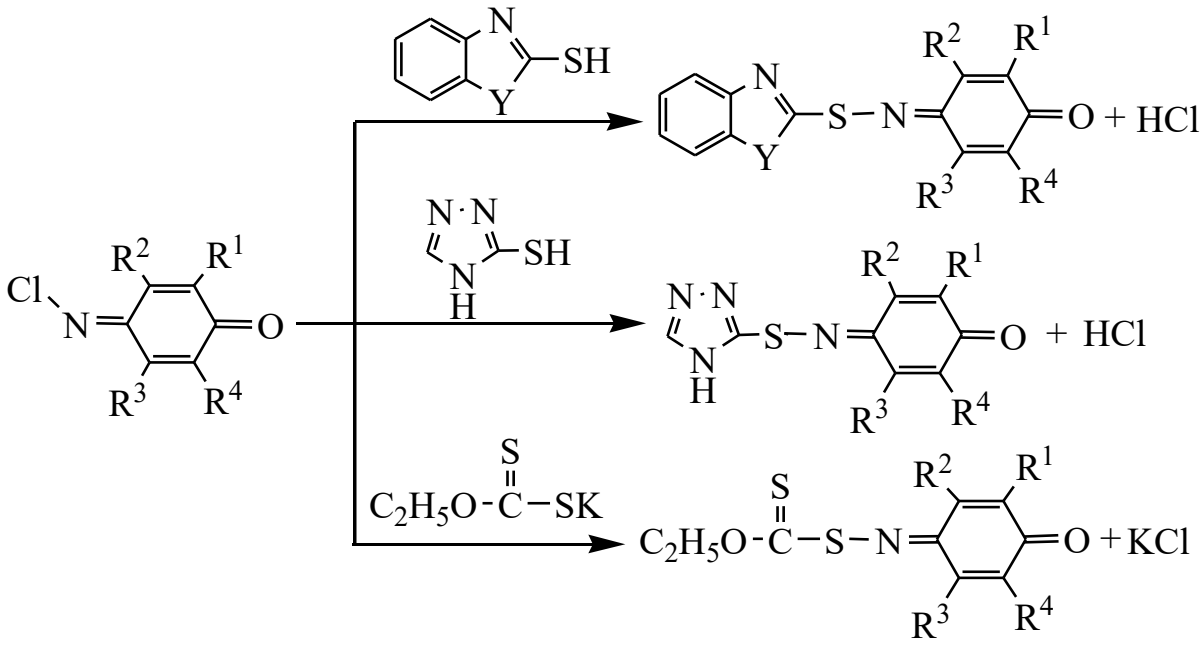
N-Хлор-3,5-диметил-2-арилсульфеніл-1,4-бензохіноніміни і N-хлор-3,5-диметил-2,6-діарилсульфеніл-1,4-бензохіноніміни утворюються тільки в разі реакції арилтіолів з N-хлор-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміном. Наявність замісників у положеннях 3 і 5 створює стеричні перешкоди процесу нуклеофільного заміщення атома Хлору на ArS, в результаті чого збільшується ймовірність другого конкуруючого процесу – радикального заміщення атомів Гідрогену в положеннях 2 і 6 на групи ArS.

В результаті реакції незаміщеного N-хлор-1,4-бензохіноніміну з арилтіолами при співвідношенні реагентів 1:1 переважно утворюються N-арилсульфеніл-1,4-бензохіноніміни з незначною кількістю відповідних 2-арилсульфеніл- і 2,6-діарилсульфенілпохідних. При співвідношенні реагуючих речовин 1:5 в реакційній суміші також присутні 2,5-діарилсульфеніл- і 2,3,6-триарилсульфенілпохідні [119]:



де R = H, Me, NO_2.

Ксантогенат калію і гетерилтіоли в реакції з N-хлор-1,4-бензохінонімінами утворюють тільки відповідні N-сульфеніл-1,4-бензохіноніміни [119]:

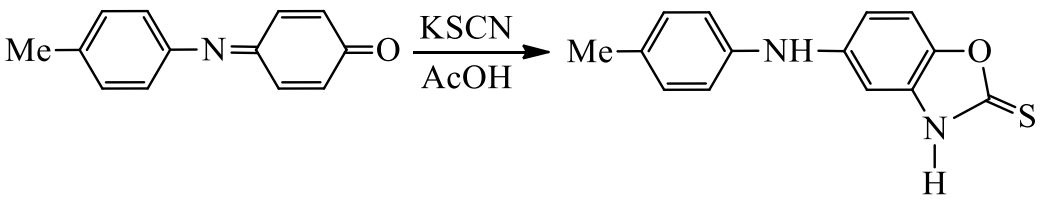


де R^1, R^2, R^3, R^4 = H, Me, *i*-Pr, *t*-Bu; Y = NH, O, S.

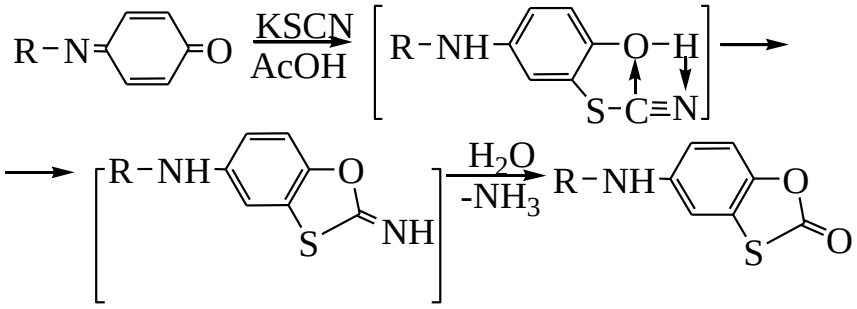
1.3.1.2.2 Роданування пара-хінонімінів

Роданід-аніон SCN^- є амбідентним іоном, так як містить два нуклеофільних центри і є м'яким нуклеофілом. Тому реакція N-заміщених 1,4-хінонімінів з роданідом калію в середовищі етанової кислоти, в залежності від замісників біля атому Нітрогену, може перебігати за двома напрямками – приєднання роданід-іону атомом Сульфуру або атомом Нітрогену [122–125].

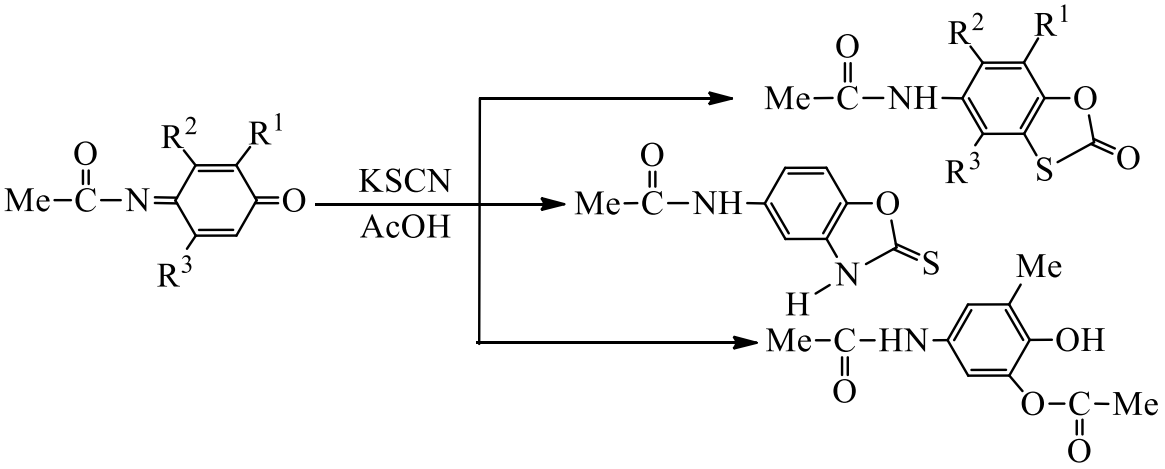
Роданування N-(4-метилфеніл)-1,4-бензохінонмоноіміну приводить до утворення 5-(4-метилфеніл)амінобенз[1,3]оксазол-2-тіону. Процес перебігає через стадію приєднання роданід-іону атомом Нітрогену за схемою 1,4-приєднання з подальшою циклізацією продукту, що утворюється [126]:



У роботах [78, 123] показано, що роданування N-ацетил-, N-арил-, N-арилсульфоніл- і N-[(N-арилсульфоніл)бензімідоїл]-1,4-бензохінонмоноімінів – сполук, що володіють більш високим ОВП, ніж N-арил-1,4-бензохінонмоноіміни [127–130], а отже, є більш сильними електрофілами, приводить до N-заміщених 5-аміно-1,3-бензоксатіол-2-онів. У цих випадках роданід-аніон приєднується до хінонімінів також за схемою 1,4-приєднання, але не атомом Нітрогену, а атомом Сульфуру з утворенням проміжних тіоціанатів, які циклізуються в 2-імінобензоксатіони, гідроліз яких приводить до 5-аміно-1,3-бензоксатіол-2-онів [78, 123]. Імінобензоксатіол вдалося виділити лише для незаміщеного в ядрі N-трифторметилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну. Примусовий гідроліз імінобензоксатіолів в полярних розчинниках приводить до утворення кінцевого продукту [125]:



В результаті реакції N-ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів з роданідом калію в етановій кислоті утворюються 5-ацетиламіно-1,3-бензоксатіол-2-они [128, 129]. У разі 2-метилпохідного хіноніміну в продуктах реакції присутні також 5-ацетиламіно-1,3-бензоксазол-7-метил-2-тіон і N-ацетил-6-ацетилокси-2-метил-4-амінофенол:



де R^1, R^2, R^3 = H, Me, *i*-Pr.

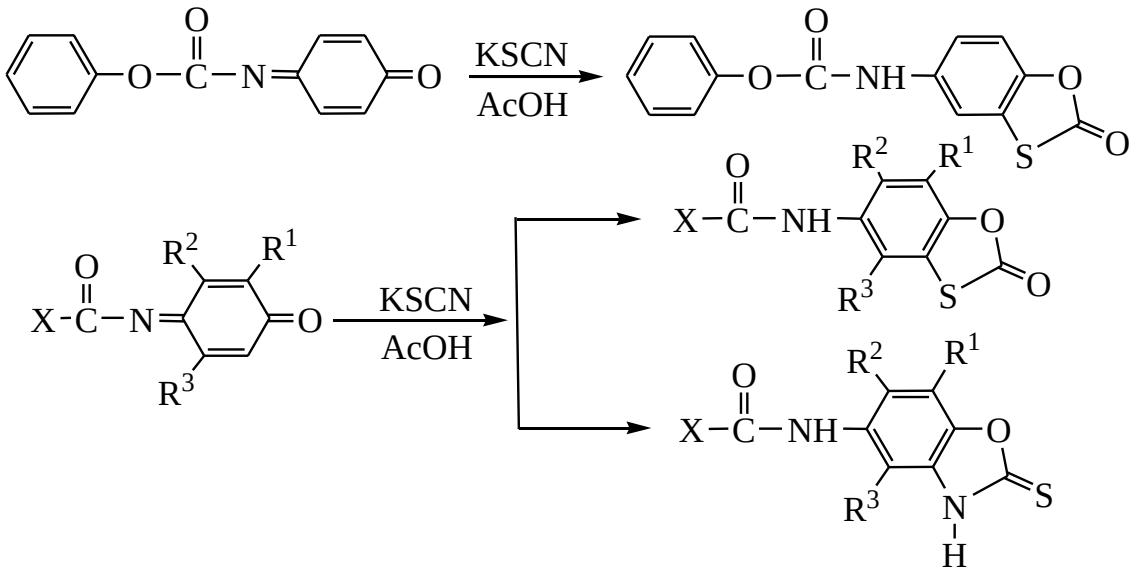
При роданuванні N-[арилсульфонілімінo(метил)метил]- [128, 129], N-ароїл- і N-арилсульфоніл- [78, 123], N-алкіл(трифторметил)сульфоніл-

[125] і N-арил(фенокси, бензиліден)ацетил- [80, 131, 132] 2,6-дизаміщених 1,4-бензохінонмоноімінів відбувається їх відновлення до відповідних амінофенолів, що свідчить про регіоспецифічність роданування хінонімінів тільки в положення 2 або 6 хіноїдного ядра.

Напрямок приєднання роданід-аніону (атомом N або атомом S) залежить від енергії НВМО вихідного хіноніміну. Для N-(4-метилфеніл)-1,4-бензохіноніміну, що володіє більш високим значенням НВМО, приєднання іону SCN^- відбувається атомом Нітрогену [126], а для N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів, що мають більш низьке значення НВМО – атомом Сульфуру [123]. Енергія НВМО N-ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів займає проміжне значення і для них спостерігається утворення продуктів приєднання, як атомом Нітрогену, так і атомом Сульфуру [128, 129].

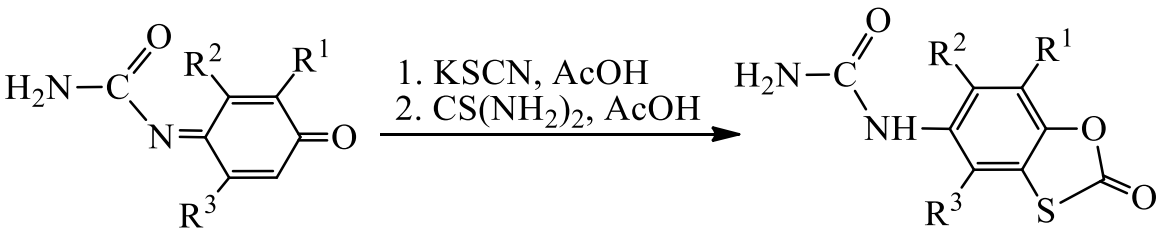
Досліджено роданування N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів з однотипними замісниками біля атому Нітрогену: феноксіацетил-, арилацетил-, бензиліденацетил, що володіють різними енергіями НВМО. Згідно з даними квантово-хімічних розрахунків найменшим значенням енергії НВМО володіють N-феноксіацетил-1,4-бензохінонмоноіміни, а найбільшим – N-бензиліденацетил-1,4-бензохінонмоноіміни, тобто в разі N-феноксіацетил-1,4-бензохінонмоноімінів атака роданід-іоном повинна здійснюватися атомом Сульфуру, а для N-бензиліденацетил-1,4-бензохінонмоноімінів – атомом Нітрогену.

Дійсно, N-феноксіацетил-1,4-бензохінонмоноіміни приєднують роданід-іон тільки атомом Сульфуру з утворенням 1,3-бензоксатіол-2-онів. Однак в разі N-бензиліденацетил- і N-фенілацетил- отримані суміші продуктів 1,3-бензоксатіол-2-онів та 1,3-бензоксазол-2-тіонів з переважанням перших [80, 131, 132].



де X = $PhCH{=}CH_2$, $PhCH_2$, R^1, R^2, R^3 = H, Me.

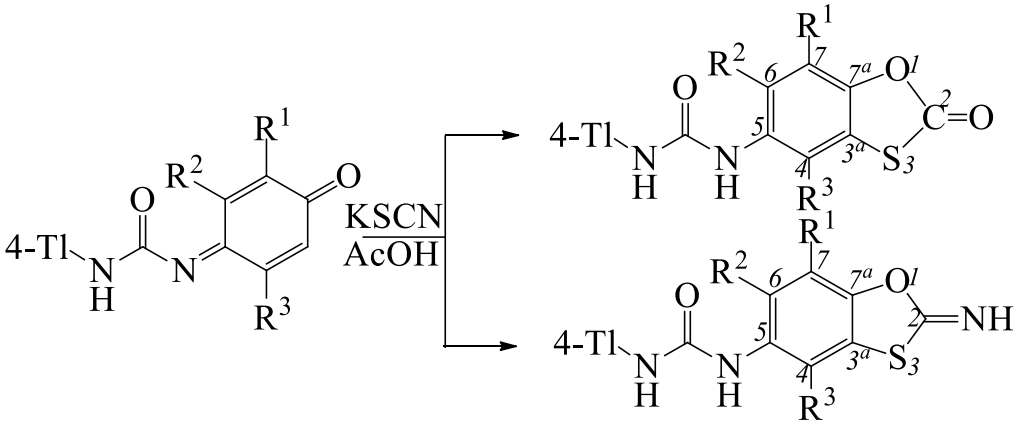
N-Карбамоїл-1,4-бензохінонмоноіміни реагують з роданідом калію в етановій кислоті і з тіосечовиною з утворенням відповідних 1,3-бензоксатіол-2-онів [133]:



де R^1, R^2, R^3 = H, Me.

Раніше похідні 1,3-бензоксатіол-2-онів були отримані в результаті реакції похідних 1,4-бензохінону з тіосечовиною в етановій кислоті в присутності сильної кислоти [134, 135]. Проведення даної реакції в етанолі приводило до утворення похідних 2-амінобензотіазолу [135, 136].

При роданuванні N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів отримані 5-(ариламінокарбоніл)аміно-1,3-бензоксатіол-2-они і 2-іміно-5-(ариламінокарбоніл)аміно-1,3-бензоксазоли [137]:

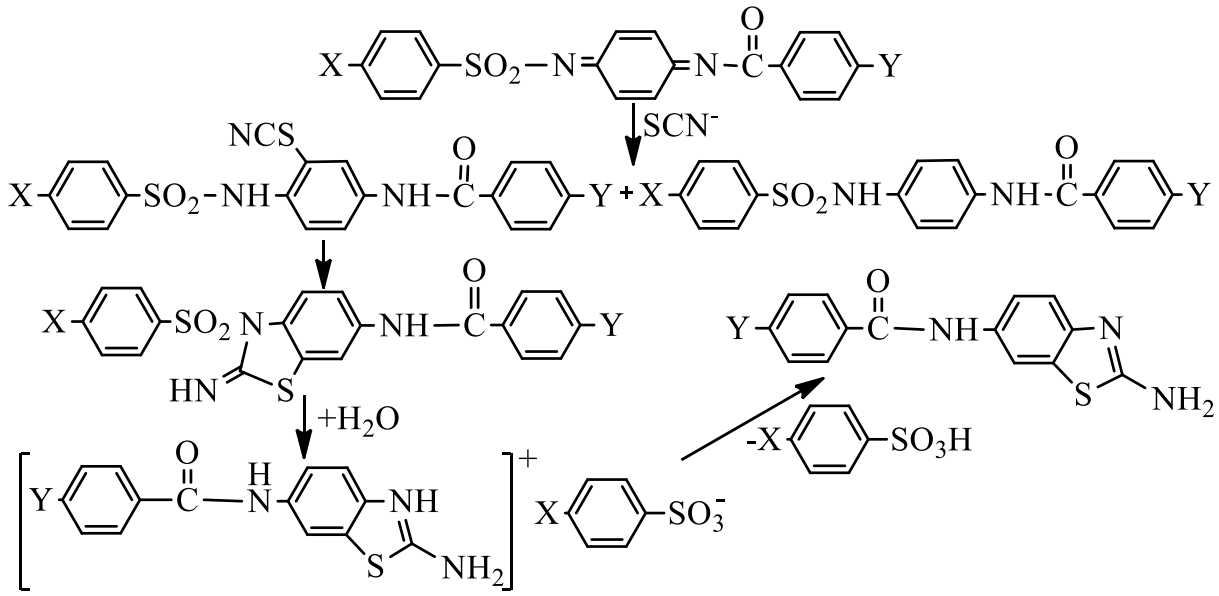


де R^1, R^2, R^3 = H, Me, *i*-Pr.

Результати приєднання роданід-аніону до N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів, що отримані [137], знаходяться у відповідності з висунутим раніше припущенням, згідно з яким приєднання роданід-аніону атомом Сульфуру відбувається при орбітальному контролі реакції і є характерним для N-заміщених 1,4-бензохінонімінів з низьким значенням енергії НВМО [123].

Роданування N-арилсульфоніл-N'-ароїл-1,4-бензохінондіімінів відбувається регіоспецифічно за схемою 1,4-приєднання. Роданід-аніон приєднується атомом Сульфуру в *мета*-положення до більш електроноакцепторної ароїльной групи. 4-Ароїламідо-2-тіоціанат-арилсульфоніламідобензоли, що

утворюються, циклізуються до нестійких 1-(N-арилсульфоніл)-5-ароїламідо-2-імінобензотіазолів, які легко перетворюються в солі арилсульфокислот 5-ароїламідо-2-амінобензотіазолів. Елімінування арилсульфокислот від останніх приводить до утворення 5-ароїламідо-2-амінобензотіазолів [138, 139].

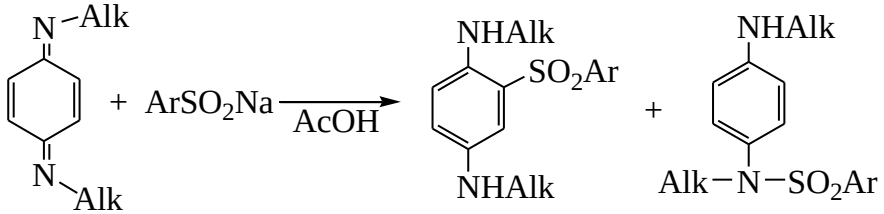


де X, Y = Me, OMe.

1.3.1.2.3 Взаємодія з сульфіновими кислотами

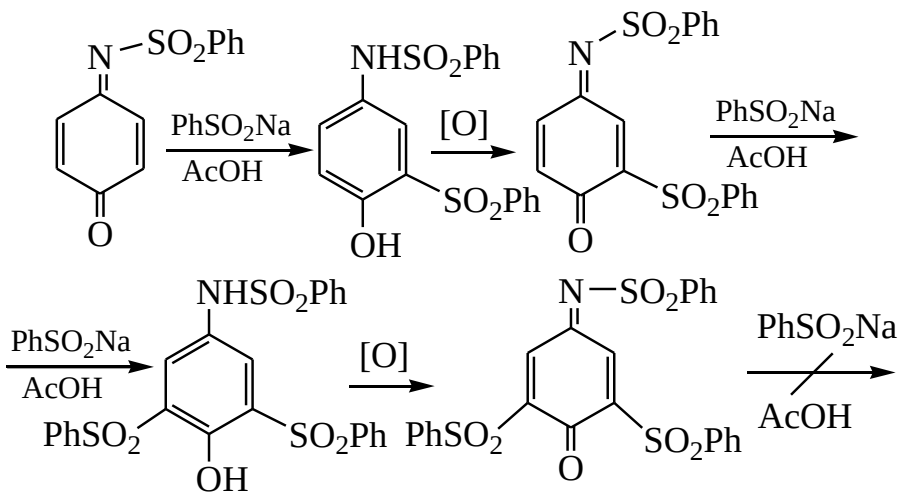
Незважаючи на те, що арилсульфінові кислоти є сильними відновниками і повинні відновлювати хіноніміни, які є відносно сильними окисниками, в основному відбувається нуклеофільне приєднання, а не окисно-відновний процес.

Вперше реакція арилсульфінових кислот з хінонімінами вивчена на прикладі N,N'-діалкіл-1,4-бензохінондіімінів [140]. Було показано, що приєднання арилсульфонільного залишку відбувається як в хіноїдне ядро (1,4-приєднання), так і за атомом Нітрогену (1,6-приєднання).

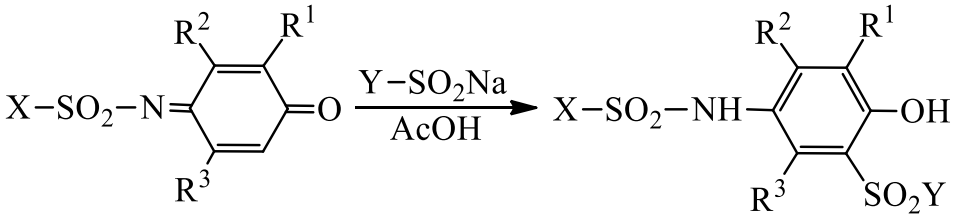


N-Фенілсульфоніл-*пара*-хінонмоноімін приєднує сульфінову кислоту за схемою 1,4-приєднання [141]. Утворений амінофенол після окиснення

приєднує другу молекулу сульфінової кислоти у вільне *орто*-положення до карбонільної групи [141]:



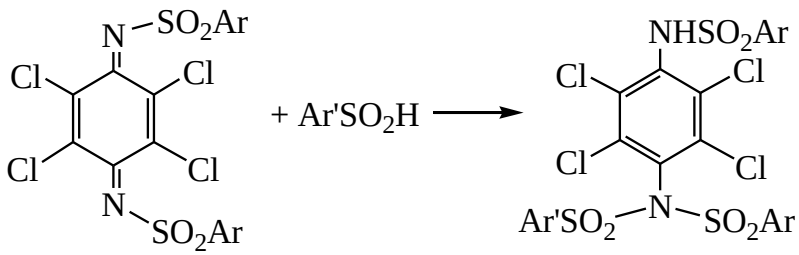
N-мезил- і N-трифторметилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни з сульфіновими кислотами реагують регіоспецифічно – за схемою 1,4-приєднання [142]:



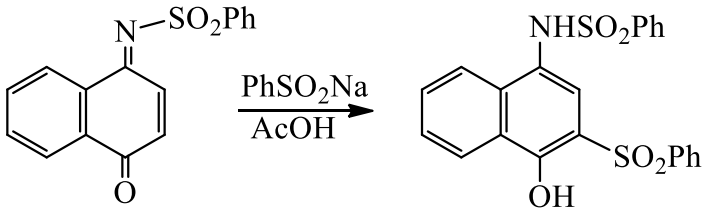
де R^1, R^2, R^3 = H, Me; X = Me, CF_3; Y = 4-$MeOC_6H_4$, 4-MeC_6H_4, Ph, 4-ClC_6H_4, 4-FC_6H_4, CF_3.

Аналогічно перебігає реакція арилсульфінових кислот з N,N'-діарил(алкіл)сульфоніл-1,4-бензо(нафто)хінондіімінами [99, 144–146].

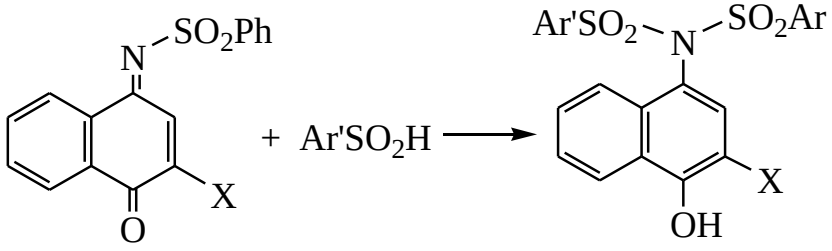
У разі зайнятих активних положень в N,N'-дизаміщених-1,4-бензо(нафто)хінондіімінах відбувається 1,6-приєднання арилсульфінових кислот [143]:



N-Фенілсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімін приєднує тільки одну молекулу $PhSO_2H$ за схемою 1,4-приєднання:

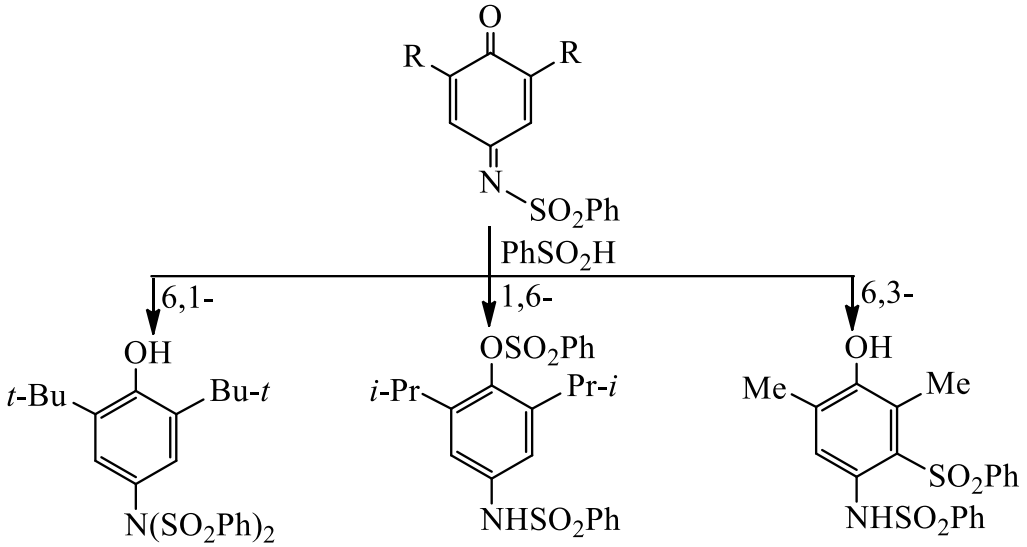


N-Арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноіміни з замісниками (Cl, $PhSO_2$) у другому положенні приєднують арилсульфінові кислоти за схемою 6,1-приєднання, нуклеофільного заміщення не спостерігалося [143]:



де X = Cl, $PhSO_2$.

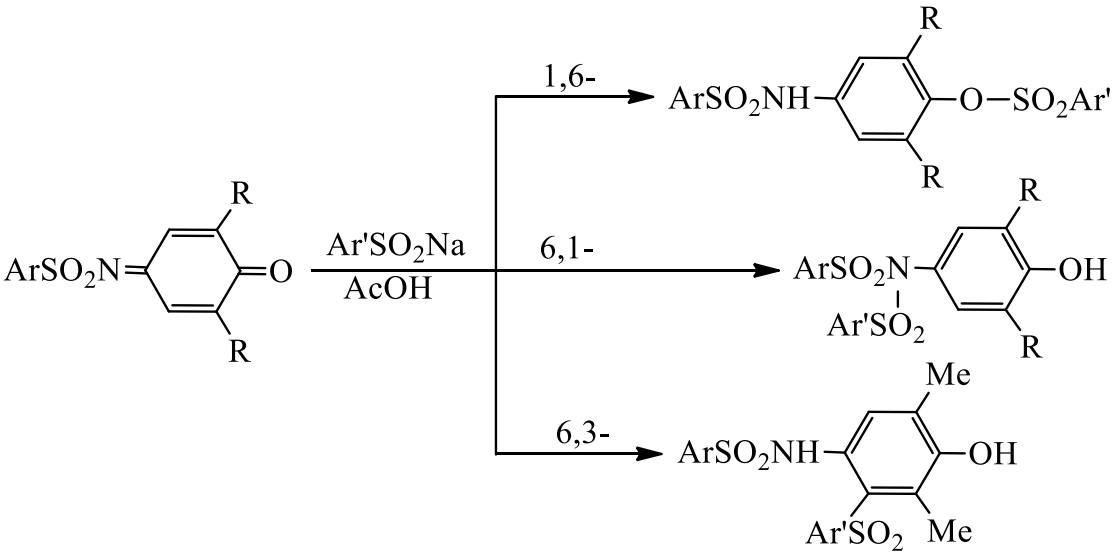
Для 2,6-діалкілзаміщених хінонімінів, в залежності від виду замісника (Me, *i*-Pr, *t*-Bu) можливий перебіг реакцій 6,1-, 1,6- та 6,3-приєднання [147]:



де R = Me, *i*-Pr, *t*-Bu.

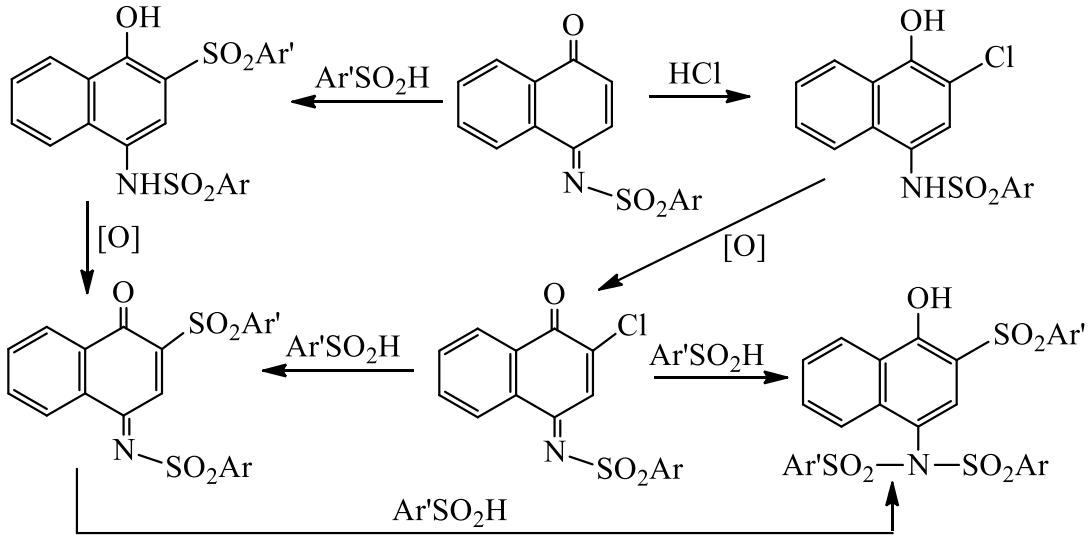
Основним напрямком є 1,6-приєднання.

Пізніше встановлено, що 2,6-діізопропілпохідні хінонімінів в реакції з $ArSO_2H$ утворюють суміш продуктів 1,6- і 6,1-приєднання в співвідношенні 50:50, а 2,6-диметилпохідні – суміш продуктів 1,6-, 6,1- і 6,3-приєднання в співвідношенні 42:25:33 [148]:

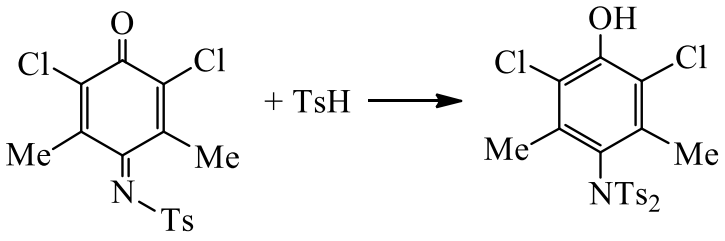


де R = Me, *i*-Pr, *t*-Bu.

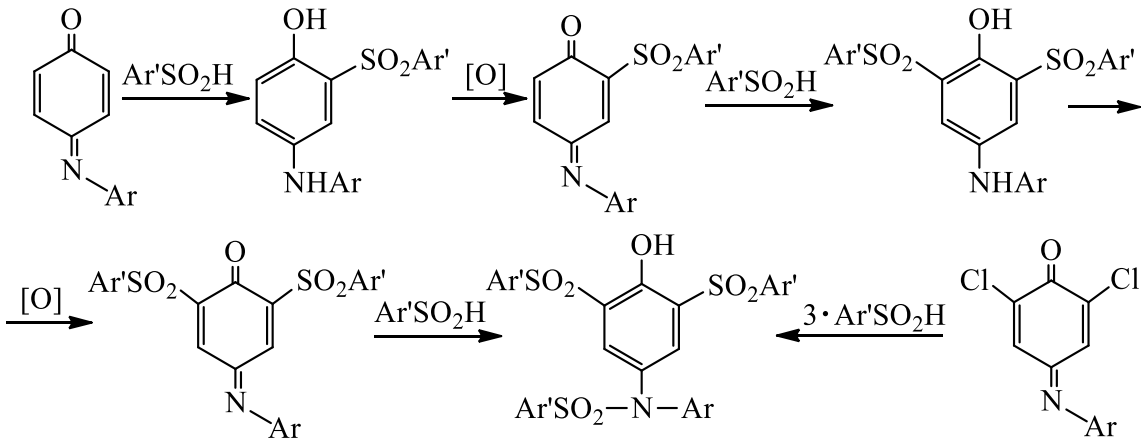
Взаємодією N-арилсульфоніл-2-хлор-1,4-нафтохініноніміну з одним молем арилсульфінової кислоти і наступним окисненням отримані 2,N-біс-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноіміни, що приєднують ще одну молекулу арилсульфінової кислоти за схемою 6,1-приєднання [58]:



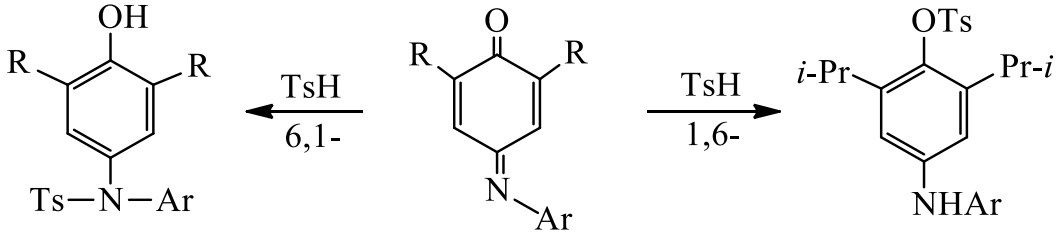
Стадії нуклеофільного заміщення може й не бути [149], як, наприклад, для N-4-толілсульфоніл-3,5-диметил-2,6-дихлор-1,4-бензо-хінонмоноіміну [150]:



N-Арил(феніл, *n*-толіл, о-нітрофеніл)-1,4-бензохіноніміни послідовно приєднують три молекули арилсульфінової кислоти, причому на третій стадії відбувається 6,1-приєднання [151]:

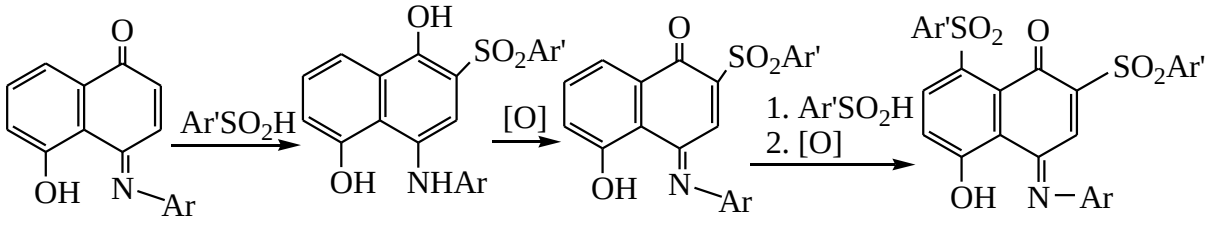


Для 2,6-діалкілзаміщених N-арил-1,4-бензохінонімінів в залежності від об′єму алкільного замісника можливо 6,1-приєднання (Alk = *t*-Bu, *i*-Pr) і/або 1,6-приєднання (Alk = *i*-Pr). Зміну напрямку реакції пояснено зменшенням об′єму алкільного радикалу [151]:



де R = *t*-Bu, *i*-Pr.

Арилсульфінові кислоти реагують з N-арил-5-гідрокси-1,4-нафтохінон-4-іміном тільки за схемою 1,4-приєднання [152]. Первинний продукт приєднання після окиснення, на відміну від N-арилсульфоніл-2-арилсульфоніл-1,4-нафтохінон-4-імінів, приєднує арилсульфінову кислоту не за атомом Нітрогену, а в ароматичне кільце нафтохіноніміну [152]:



В цілому реакції N-ацил *n*-хінонімінів з сульфіновими кислотами в залежності від будови хіноніміну відбуваються за 4 напрямками

нуклеофільного (1,4, 6,3-, 1,6- і 6,1-) приєднання та нуклеофільного заміщення [58]:

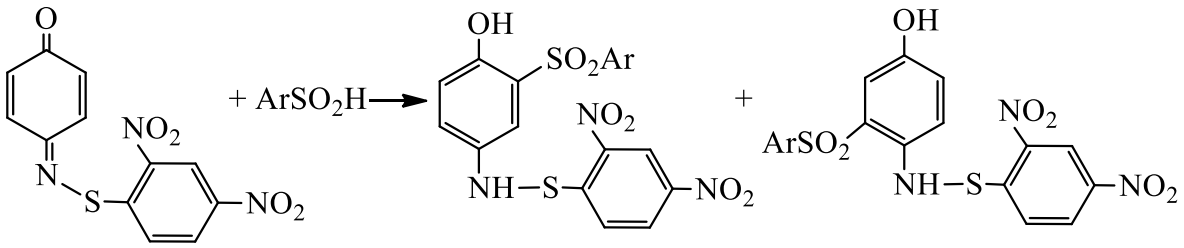
– при наявності в молекулі хіноніміну вільних положень в *орто*-положенні до Оксигену переважними є реакції 1,4-приєднання;

– при наявності в *орто*-положеннях до Оксигену атомів галогену переважними є реакції нуклеофільного заміщення;

– при наявності в обох *орто*-положеннях до Оксигену алкільних и алкоксильних груп домінуючими процесами є реакції 1,6- и 6,1-приєднання. Причому успішному перебігу цих реакцій сприяє підвищення окисно-відновного потенціалу хіноніміну;

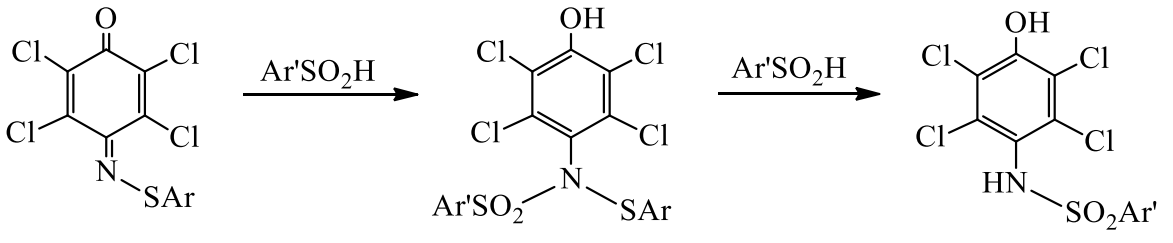
– співвідношення між продуктами 1,6- і 6,1-приєднання, при інших рівних умовах, визначається доступністю відповідних реакційних центрів.

N-Арилсульфеніл-1,4-бензохіноніміни, для яких при взаємодії з різними нуклеофілами [112] найбільш характерним є розпад молекули за зв’язком N–S, тільки у випадку N-2,4-динітрофенілсульфеніл-1,4-бензохіноніміну утворюються продукти 1,4- і 6,3-приєднання арилсульфінової кислоти [153]:

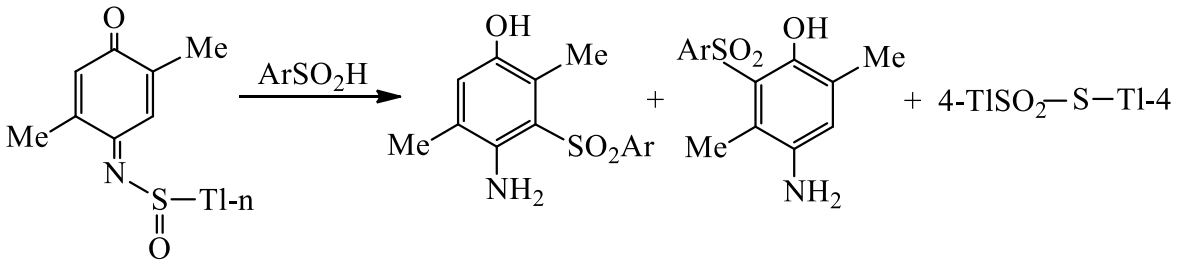


Для решти арилсульфенілхінонімінів спостерігається розрив зв'язку N–S [153].

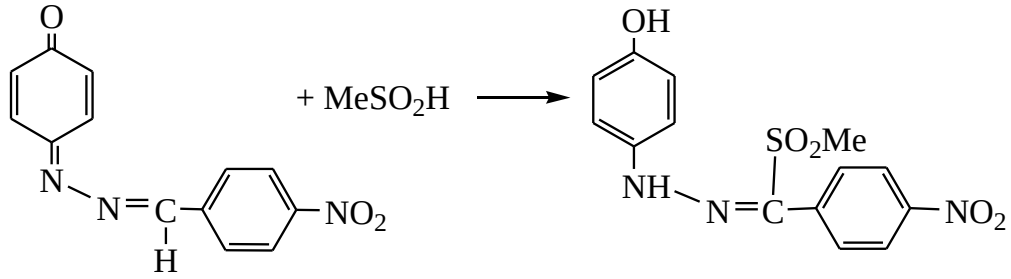
Взаємодія N-арилсульфеніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінів з арилсульфіновими кислотами відбувається за схемою 6,1. Надлишок арилсульфінової кислоти приводить до елімінування арилсульфенільного залишку і утворення 2,3,5,6-тетрахлор-4-арилсульфоніламідофенолів [154]:



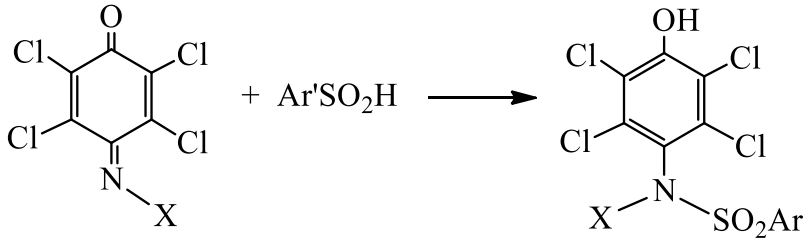
Реакція N-(4-метилфеніл)сульфініл-2,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів з арилсульфіновими кислотами перебігає за схемами 1,4- і 6,3-приєднання з одночасним розривом зв'язку S–N [155]:



При взаємодії аренальазинів *n*-хінонів з арилсульфіновими кислотами утворюються неідентифіковані суміші. Однак з метансульфіновою кислотою вдалося виділити продукт 1,8-приєднання [156]:

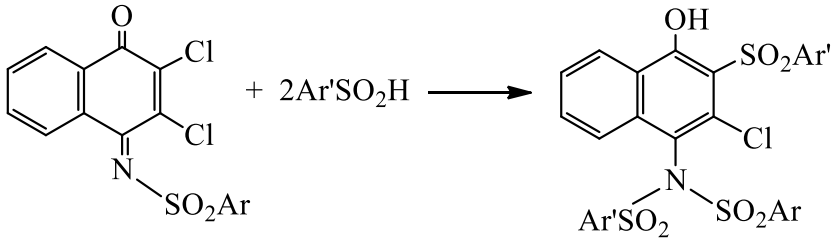


N-Арилсульфоніл-, N-ацил-, N-[N-арилсульфонілфеніл(метил)імідоїл]-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонмоноіміни реагують з арилсульфіновими кислотами регіоспецифічно, виключно за схемою 6,1-приєднання [74, 157]:

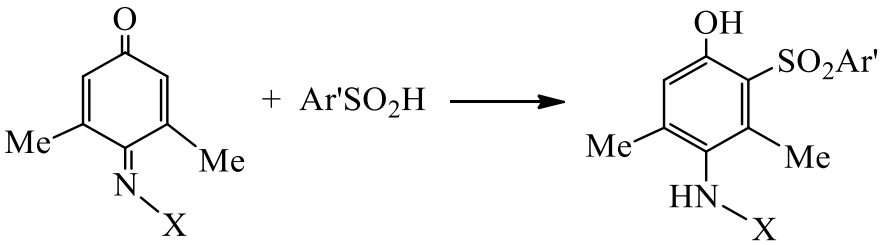


де X = $ArSO_2$, ArCO, MeCO, $ArSO_2N{=}C$(Ph, Me).

Для N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонімінів відбувається нуклеофільне заміщення атому Хлору в положенні 2 хіноїдного ядра з подальшим приєднанням другої молекули арилсульфінової кислоти за схемою 6,1-приєднання [157]:

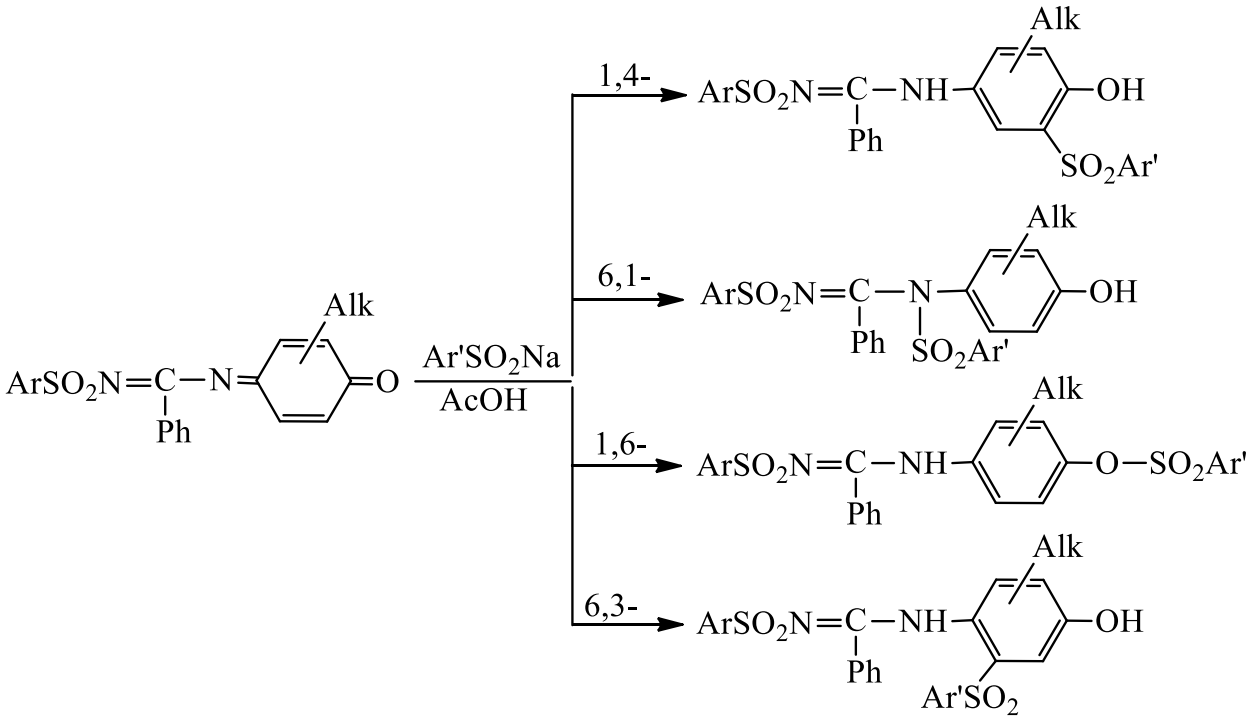


N-Ароїл-, N-[N-арилсульфонілфеніл(метил)імідоїл]-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміни з вільними *орто*-положеннями до карбонільної групи реагують регіоспецифічно за схемою 1,4-приєднання [74]:



де X =ArCO, $ArSO_2N=C(Ph, Me)$.

Для N-(N-арилсульфонілфенілімідоїл)-1,4-бензохінонмоноімінів без замісників в *орто*-положеннях до карбонільного атому Карбону, а також в разі 2,5-діалкіл-, 3,5- і 2,3-диметилпохідних, переважною є реакція з арилсульфіновими кислотами за схемою 1,4-приєднання, хоча виявляються і продукти 6,1-, 1,6- і 6,3-приєднання [158]:

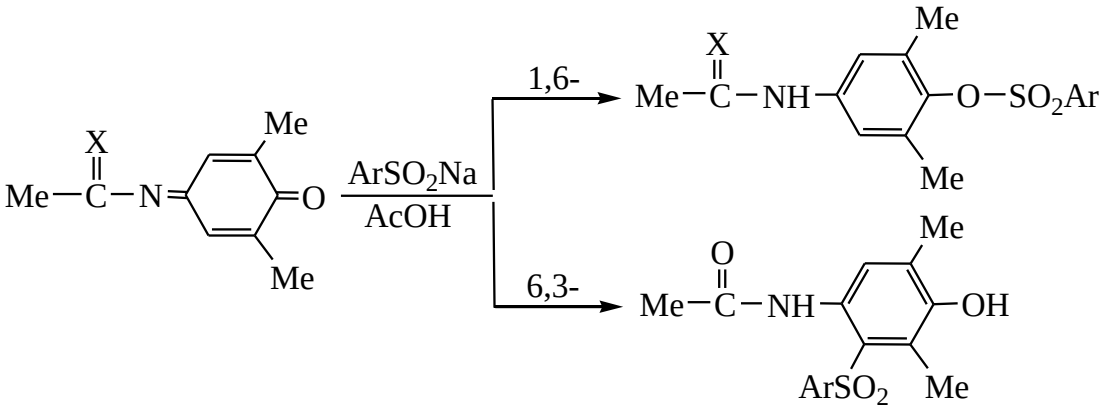


При відсутності вакантних *орто*-положень до карбонільного атому Карбону хінонімінного ядра реалізуються схеми 1,6- і 6,3-приєднання зі значним переважанням першої [158].

У випадку N-ацетил- і N-(N-арилсульфонілметилімідоїл)-1,4-бензохінонмоноімінів реакція з арилсульфіновими кислотами, при наявності вільних положень 2 і/або 6 хіноїдного ядра, перебігає в

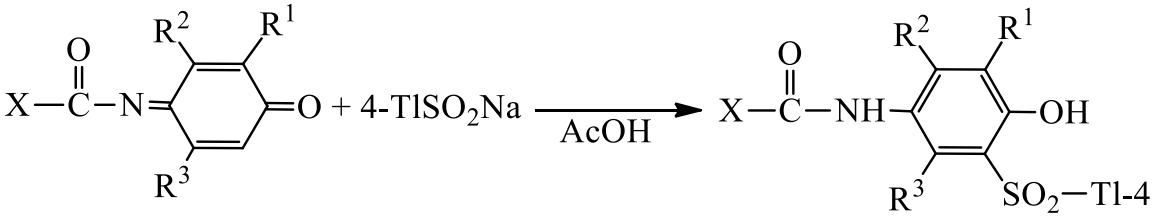
основному за схемою 1,4-приєднання, хоча спостерігається і 6,3-приєднання [159, 160].

N-(N-Арилсульфонілметилімідоїл)-2,6-диметил-1,4-бензохіноніміни приєднують арилсульфінові кислоти регіоспецифічно за схемою 1,6-приєднання [160]. N-Ацетилпохідні – за схемами 1,6- і 6,3-приєднання з істотним переважанням першого процесу. Тоді як для N-ароїлпохідних спостерігаються 1,6-, 6,3-, і 6,1-приєднання зі значним переважанням 1,6-приєднання [160].



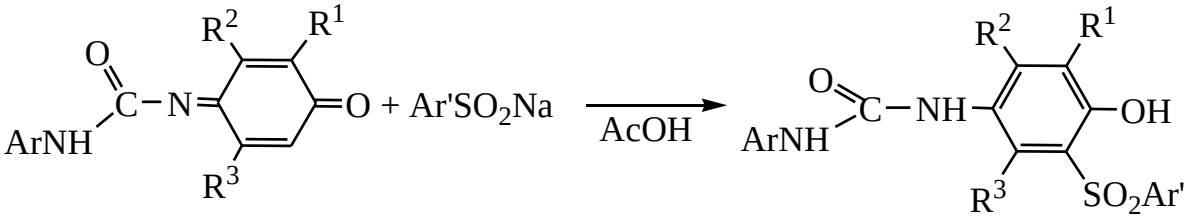
де X = O, Ar'SO_2N.

2,3-, 2,5-Діалкілпохідні N-арил(фенокси,бензиліден)ацетил-1,4-бензохінонімінів реагують з 4-толілсульфінатом натрію в етановій кислоті тільки за схемою 1,4-приєднання [80, 161,162].



де R^1, R^2, R^3 = H, Me, *i*-Pr; X = $PhCH_2$, 4-$MeC_6H_4CH_2$, $PhOCH_2$, PhCH=CH.

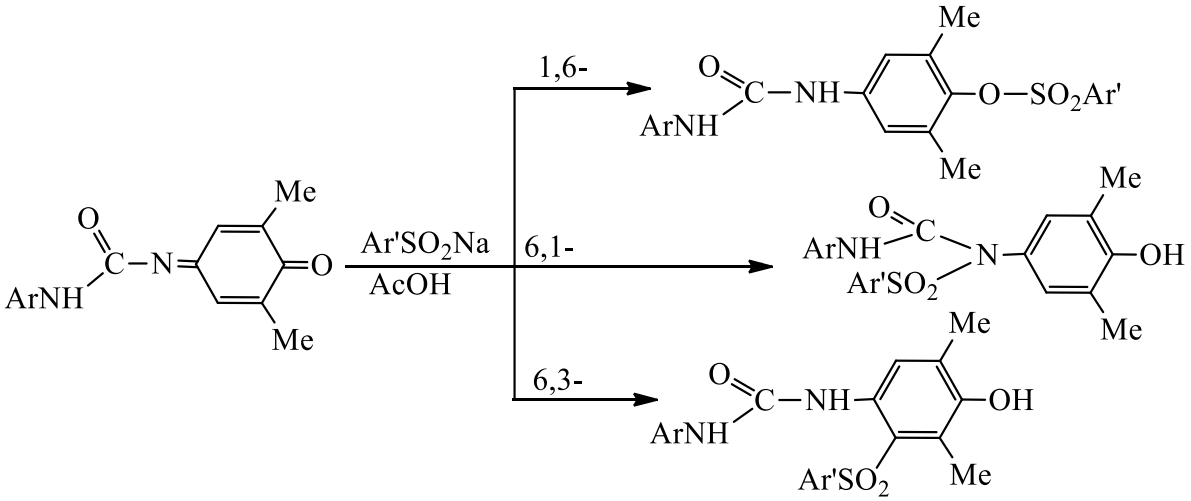
N-Ариламінокарбоніл-1,4-бензохіноніміни, що мають хоча б одне вільне *орто*-положення до карбонільного атому Карбону регіоспецифічно приєднують арилсульфінові кислоти за схемою 1,4-приєднання [163–165]:



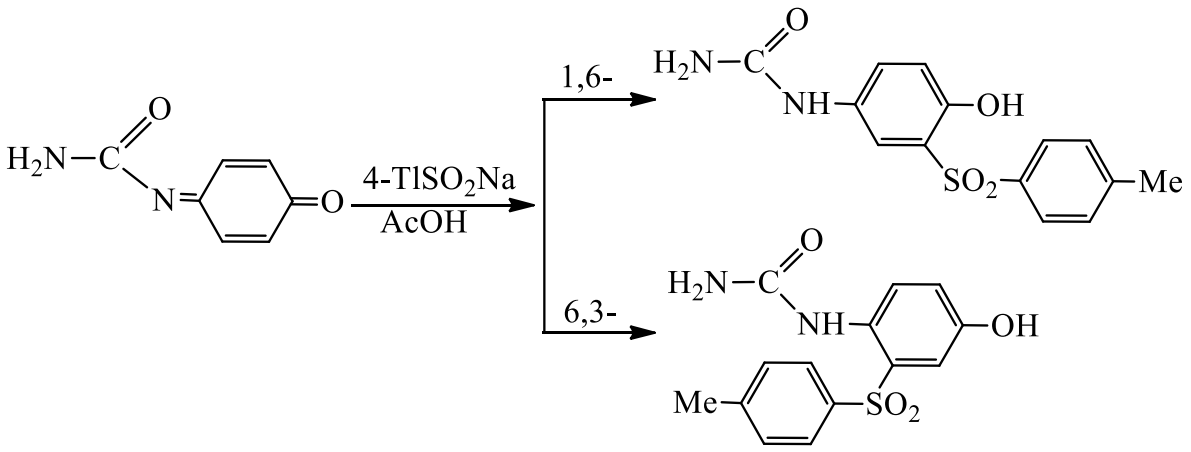
де R^1, R^2, R^3 = H, Me, *i*-Pr.

Такий напрямок реакції обумовлений зниженням акцепторних властивостей групи ArNHCO в порівнянні з групою ArCO в результаті зменшення донорно-акцепторної взаємодії між НЕП хіноїдного атому Нітрогену і π-розпушуючим зв'язком C=O ($n_{sp}2N' \rightarrow \pi^*C{=}O$) і появою донорно-акцепторної взаємодії між НЕП атому Нітрогену групи ArNHCO і π-розпушуючим зв'язком C=O ($n_pN^2 \rightarrow \pi^*C{=}O$).

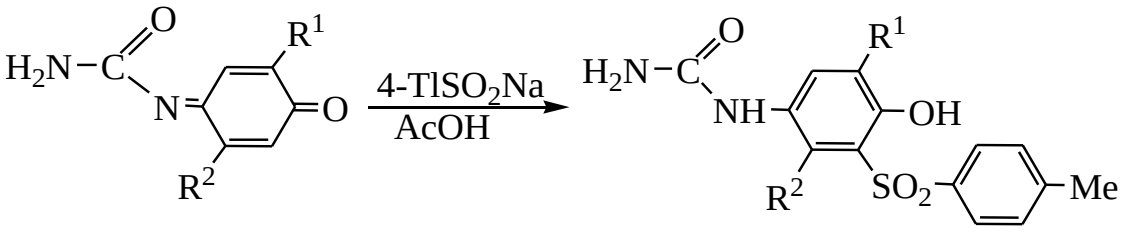
Але якщо положення 2 і 6 в хіноїдному ядрі зайняті, як в 2,6-диметилпохідних, реакція перебігає регіоселективно з переважанням продуктів термінального 1,6- і 6,1-приєднання за іон-радикальним механізмом:



N-Карбамоїл-1,4-бензохінонімін з *пара*-толілсульфіновою кислотою утворює суміш продуктів 1,4- і 6,3-приєднання в співвідношенні 65:35 [166]:

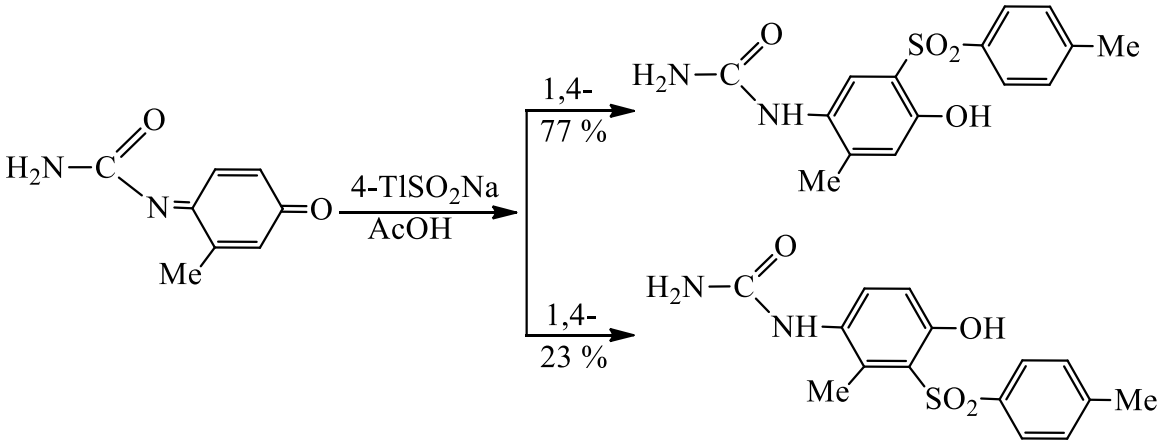


2-Метил- и 2,5-диметил-N-карбамоїл-1,4-бензохіноніміни с *п*-толіл-сульфіновою кислотою утворюють тільки продукти 1,4-приєднання [166]:

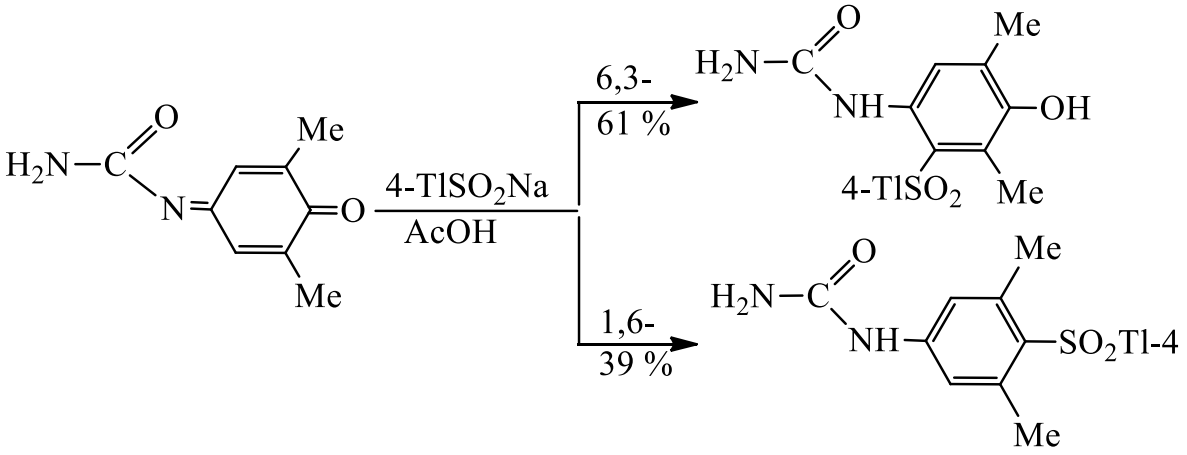


де R^1 = Me, R^2 = Me, H.

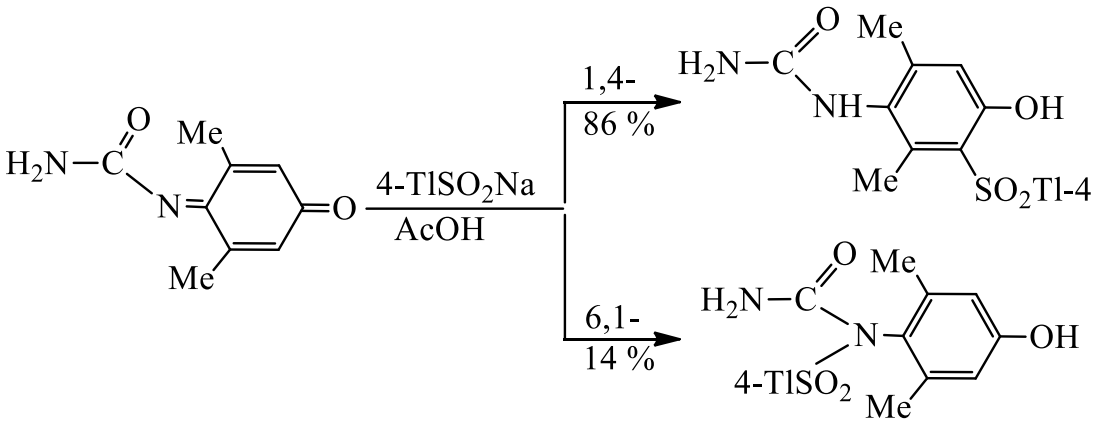
При взаємодії N-карбамоїл-3-метил-1,4-бензохіноніміну з *п*-толілсульфіновою кислотою також реалізується схема 1,4-приєднання; утворення ізомерних продуктів з співвідношенням 77:23 свідчить про більшу активність по відношенню до сульфінат-аніону положення 6 хіноїдного ядра, через відсутність стеричного фактору – метильної групи в *орто*-положенні по відношенню до імінного атому Карбону [166]:



Якщо ж положення 2 і 6 зайняті утворюється суміш продуктів 6,3- і 1,6-приєднання в співвідношенні 61:39 [166]:



Для 3,5-диметилпохідного N-карбамоїл-1,4-бензохіноніміну характерними є 1,4- і 6,1-приєднання в співвідношенні 86:14 [166]:

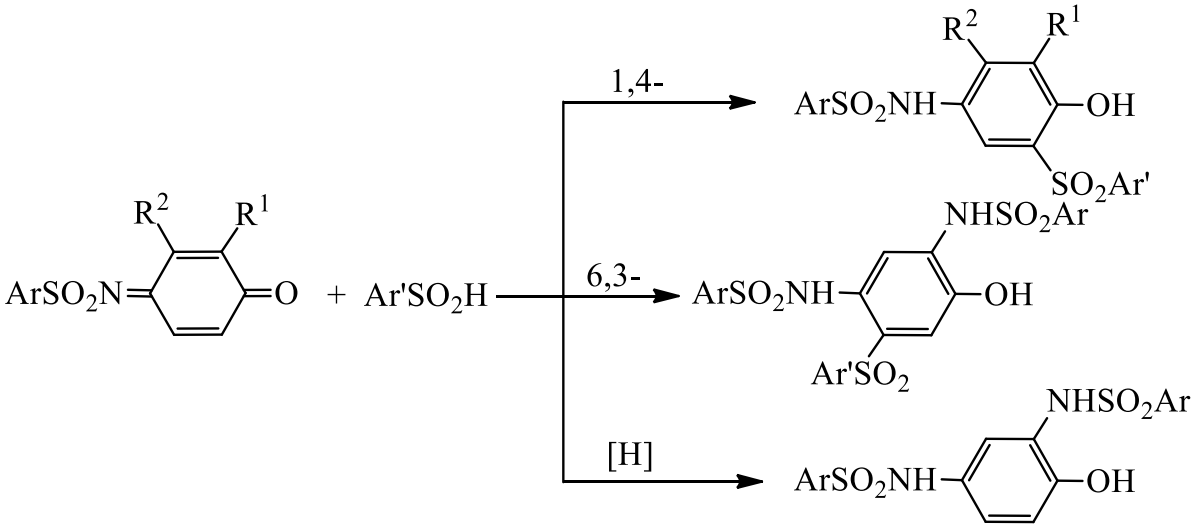


Квантово-хімічними розрахунками було показано, що для 3,5-диметил-N-карбамоїл-1,4-бензохіноніміну утворення аніон-радикальної частки є більш вигідним, ніж для 3,5-диметил-N-феніламінокарбоніл-1,4-бензохіноніміну, тоді як для 2,6-диметилзаміщених цих же хінонімінів спостерігається зворотна тенденція [166]. Знайдені закономірності узгоджуються з експериментальними результатами: для 3,5-диметил-N-карбамоїлпохідного отримано продукт 6,1-приєднання, що утворюється за аніон-радикальним механізмом, тоді як для 3,5-диметил-N-феніламінокарбонілпохідного – тільки продукти 1,4-приєднання за нуклеофільним механізмом [163]; в разі 2,6-диметил-N-карбамоїлпохідного вміст продукту 1,6-приєднання значно менше сумарного вмісту продуктів 1,6- і 6,1-приєднання сульфінової кислоти до 2,6-диметил-N-феніламінокарбонілпохідного [163].

Для утворення аніон-радикалу з 2,6-диметил-N-карбамоїл-1,4-бензохіноніміну необхідні менші витрати енергії, ніж для 3,5-диметилпохідного, що також узгоджується з експериментальними даними: вміст продукту 1,6-приєднання *n*-толуолсульфінової кислоти до 2,6-диметилпохідного становить 39%, тоді як вміст продукту 6,1-приєднання до 3,5-диметилпохідного – всього 14% [166].

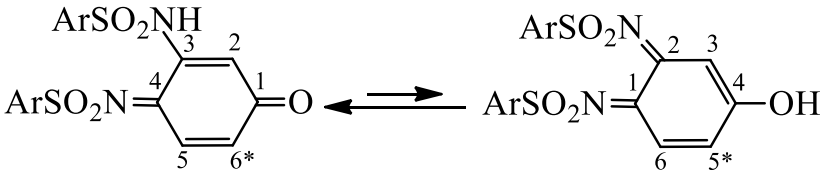
N-Арилсульфоніл-3-арилсульфоніламідо-1,4-бензохіноніміни взаємодіють з арилсульфіновими кислотами регіоспецифічно за схемою 1,4-приєднання, а N-арилсульфоніл-2-арилсульфоніламідо-1,4-бензохіноніміни – регіоселективно з утворенням продуктів 1,4- і 6,3-приєднання з переважанням останнього, крім того спостерігається утворення продукту відновлення [167].

Слід зазначити, що для N-арилсульфоніл-2(3)-арилсульфоніламідо-1,4-бензохінонімінів характерна наявність *орто-пара*-хіноїдної таутомерії [18, 168]. У реакціях нуклеофільного приєднання в більшості випадків N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни орієнтують нуклеофіл (зокрема, арилсульфінат-аніон) в положення 2 і 6 хіноїдного ядра, а *орто*-хіноніміни – в положення 4 і 5 [58].



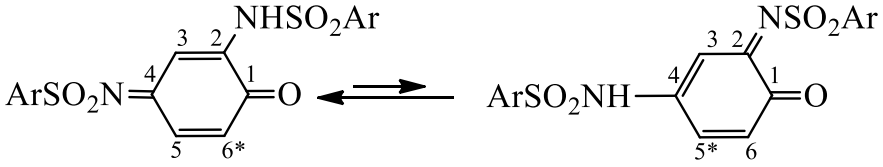
де R^1, R^2 = H, $ArSO_2NH$.

В N-арилсульфоніл-3-арилсульфоніламідо-1,4-бензохінонімінах *орто*- і *пара*-хіноїдні форми мають узгоджену орієнтацію:



В *пара*-хіноїдній формі положення 2 екрановано групою $ArSO_2NH$, а в *орто*-хіноїдній формі положення 4 зайнято групою OH, внаслідок чого арилсульфінат-аніон атакує єдине активне положення 6 *пара*-хіноїдної форми – реалізується регіоспецифічне 1,4-приєднання.

В N-арилсульфоніл-2-арилсульфоніламідо-1,4-бензохінонімінах *пара*- і *орто*-хіноїдні форми мають неузгоджену орієнтацію:

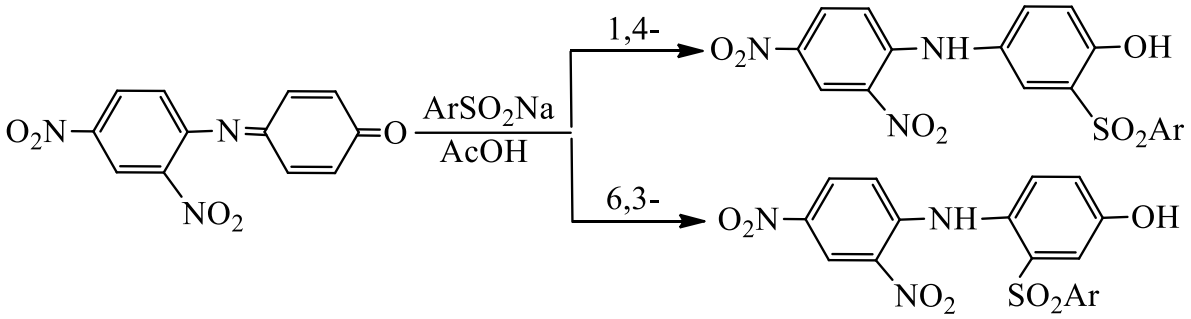


В *пара*-хіноїдній формі активним положенням є положення 6 хіноїдного ядра (положення 2 зайнято групою $ArSO_2NH$), а в *орто*-хіноїдній формі – положення 5 хіноїдного ядра (положення 4 зайнято групою $ArSO_2NH$). В цьому випадку реалізується як 1,4, так і 6,3-приєднання з переважанням останнього за рахунок більш сильного орієнтуючого ефекту групи $ArSO_2NH$ в *пара*-хіногенному положенні. Відсутність можливих продуктів аніон-радикального приєднання арилсульфінових кислот до N-арилсульфоніл-2(3)-арилсульфоніламідо-1,4-

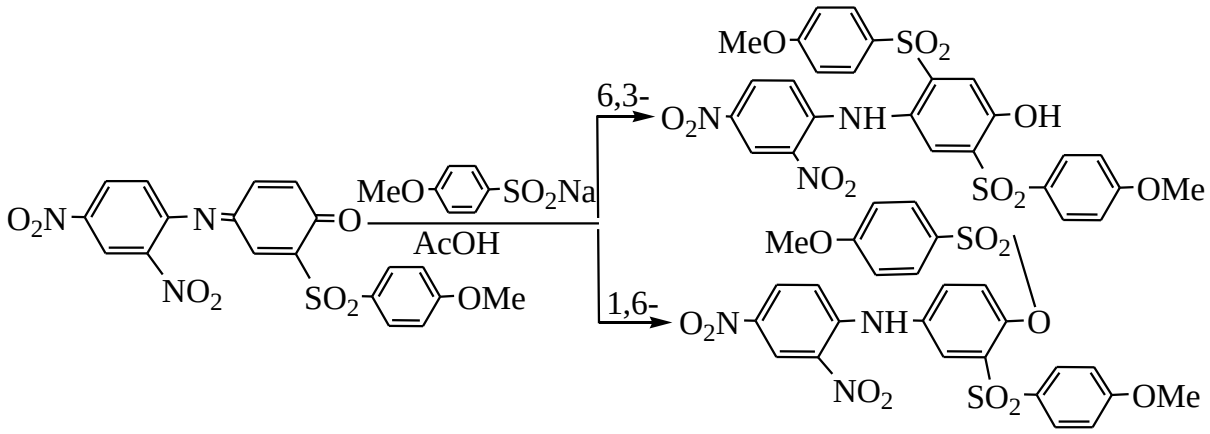
бензохінонімінів (схеми 1,6- и 6,1-приєднання), ймовірно, обумовлено більш низькими ОВП цих хінонімінів за рахунок наявності електронодонорного замісника (група $ArSO_2NH$).

Реакції взаємодії N-арил-1,4-бензохінонмоноімінів з нуклеофільними реагентами, ймовірно, включають в собі стадію переносу електрону [169, 170]. При цьому регіоселективність реакції визначається розподілом електронної густини в проміжних частинках (катіон-радикал, радикал, аніон-радикал). Напрямок приєднання нуклеофілу залежить як від електрофільності N-арил-1,4-бензохіноніміну (величин ОВП), так і від нуклеофільності реагентів (їх жорсткості). Приєднання жорстких нуклеофілів (Cl^-, Br^-) в протонному середовищі відбувається в *орто*-положення до імінного атому Карбону за схемою 6,3-приєднання [127, 170, 173]. Збільшення електрофільності хіноніміну шляхом введення електроно-акцепторних замісників в арильний фрагмент приводить до зміни напрямку приєднання жорстких нуклеофілів з 6,3- на 1,4-приєднання [127], приєднання м'яких нуклеофілів ($ArNH_2$, ArS-, $ArSO_2$-, $AlkSO_2$-) може відбуватися як в протонному, так і в апротонному середовищі. Згідно [151] в середовищі етанової кислоти при наявності вільного *орто*-положення до карбонільного атому Карбону приєднання арилсульфінових кислот до N-феніл- і N-4-толіл-1,4-бензохінонімінів приводить до єдиного продукту 1,4-приєднання. З метою виявлення інших ймовірних напрямків перебігу реакцій детально досліджено взаємодію арилсульфінат-аніонів з N-арил-1,4-бензохінонмоноімінами, що містять в арильному фрагменті акцепторні замісники [78, 172].

Введення в арильний фрагмент двох нітрогруп приводить до утворення продуктів як 1,4-, так і 6,3-приєднання зі значним переважанням продукту 1,4-приєднання [172]:



N-2,4-Динітрофеніл-2-*п*-метоксифенілсульфоніл-1,4-бензохінонімін з *п*-метоксифенілсульфіновою кислотою реагує регіоселективно з утворенням продуктів 6,3- і 1,6-приєднання [172]:

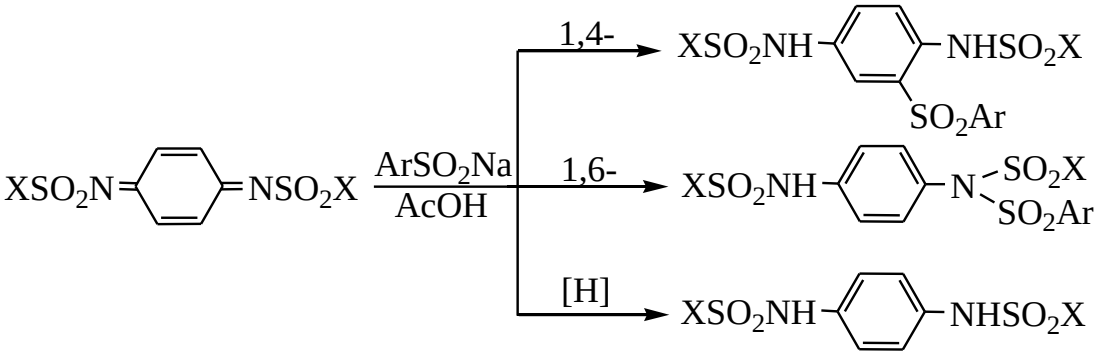


Утворення продуктів 1,4-приєднання обумовлено нуклеофільним приєднанням в умовах орбітального контролю реакції, так як перебігу реакції за механізмом одноелектронного переносу перешкоджають високі значення енергії НВМО, що також узгоджується з механізмом нуклеофільного приєднання в умовах орбітального контролю. Утворення останнього, найімовірніше, відбувається в результаті іон-радикального механізму [162], так як введення електроноакцепторної групи $ArSO_2$ в хіноїдне ядро приводить до збільшення ОВП хініміну [58] і зниження його енергії НВМО.

У порівнянні з *n*-бензохінонмоноімінами *n*-бензохінондііміни володіють істотно більшими значеннями ОВП, проте в роботах Р.Адамса продуктів відновлення вихідних хінондіімінів і продуктів приєднання арилсульфінат-аніону за атомом Нітрогену, тобто за схемою 1,6-приєднання, виявлено не було.

У зв'язку з цим повторно досліджені реакції арилсульфінових кислот з деякими класами N-заміщених *пара*-хінондіімінів.

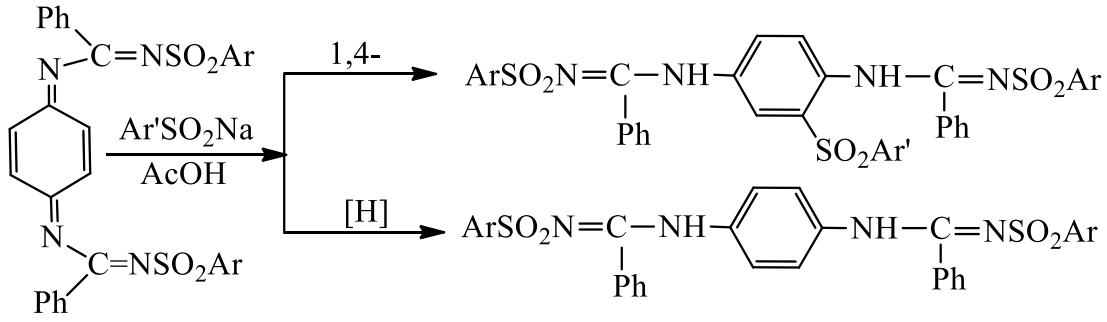
Згідно з отриманими даними, N,N'-димезил- і N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондііміни взаємодіють з арилсульфіновими кислотами регіоселективно з утворенням продуктів 1,4- і переважно 1,6-приєднання. Спостерігається також окисно-відновний процес [173]:



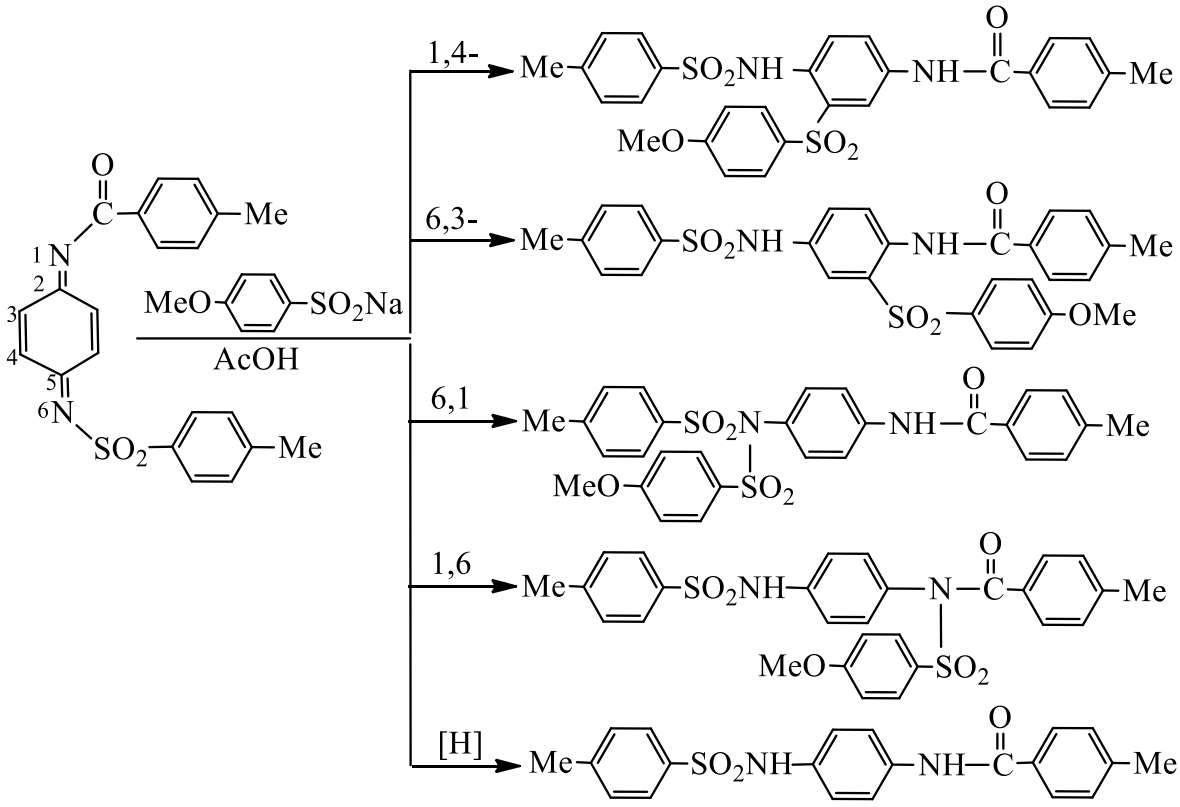
де X = Ar, Me; Ar = C_6H_5, 4-$CH_3C_6H_4$, 4-FC_6H_4.

Збільшення електронодонорних властивостей замісника в *пара*-положенні арилсульфінат-аніону сприяє збільшенню виходу продукту аніон-радикального 1,6-приєднання [173].

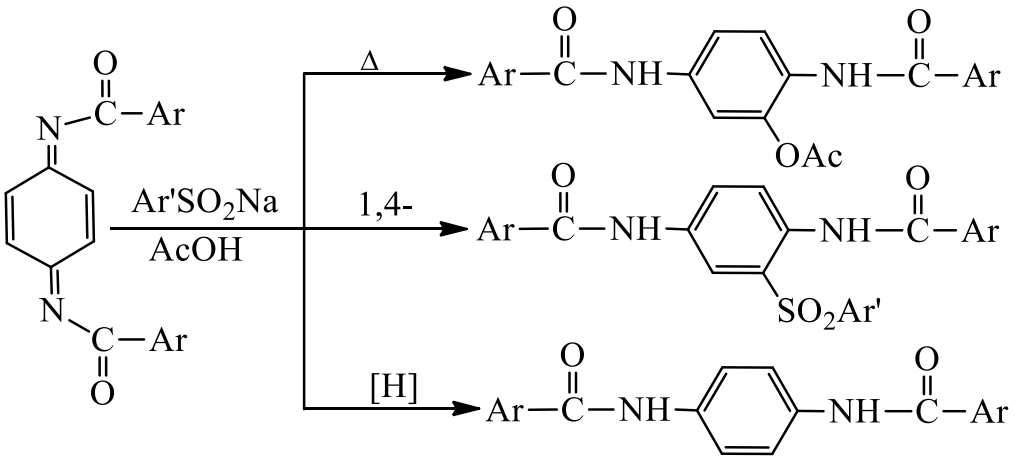
У той же час N,N'-ди(N-арилсульфонілфенілімідоїл)похідні, незважаючи на збільшення ОВП, взаємодіють з арилсульфіновими кислотами регіоспецифічно з утворенням продуктів 1,4-приєднання [173]:



При взаємодії несиметричного N-тозил-N'-4-метилбензоїл-1,4-бензохінондііміну з *п*-метоксифенілсульфіновою кислотою отримані всі можливі ізомерні продукти як нуклеофільного, так і аніон-радикального приєднання, а також відновлена форма хінондііміну [173] з переважним утворенням продукту 1,4-приєднання (в *мета*-положення до більш електронегативної ароїламідогрупи):



N,N'-Діароїл-1,4-бензохінондііміни, що володіють найбільшими значеннями ОВП серед розглянутих *пара*-хінондіімінів [58], при кімнатній температурі приєднують арилсульфінову кислоту, а при кип'ятінні – ацетат-аніон за схемою 1,4-приєднання. У всіх випадках в реакційній суміші виявляється продукт відновлення хінондіміну [173]:



Очікуваного продукту аніон-радикального приєднання за схемою 1,6 не виявлено. Подібна реакційна здатність може бути пояснена тим, що зі збільшенням ОВП більш вигідним стає процес відновлення хінондіміну, ніж 1,6-приєднання.

1.3.1.3 Реакції з N-нуклеофілами

До реакцій з N-нуклеофілами відносяться реакції з первинними, вторинними аліфатичними та ароматичними амінами, піридинами, похідними гідразину, азидною кислотою. Розглянемо деякі з них.

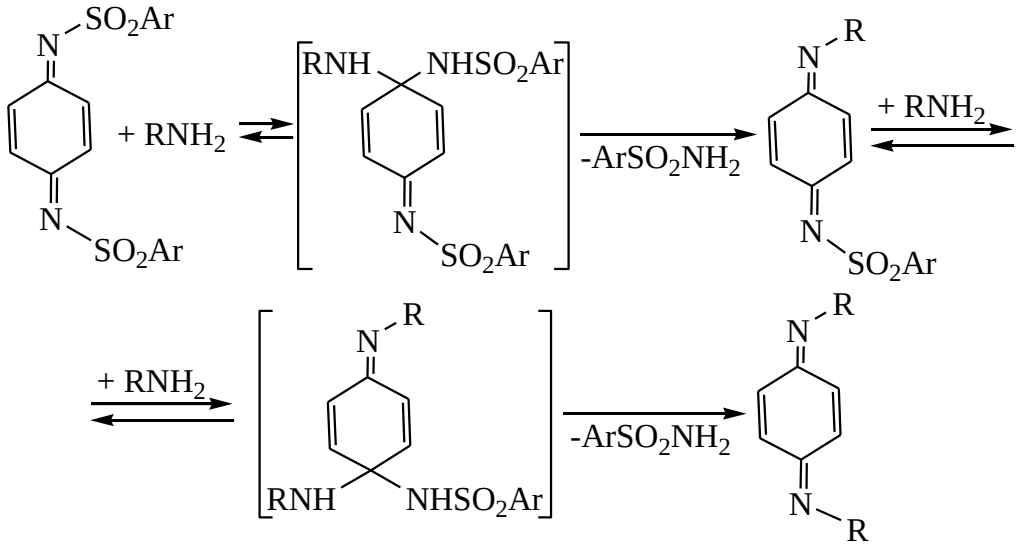
1.3.1.3.1 Амінування пара-хінонімінів

Найбільш різноманітно взаємодіють *пара*-хіноніміни з амінами: утворюються продукти 1,4-, 1,6-, 6,3- і 6,1-приєднання і 1,2-приєднання-відщеплення.

Вперше реакція N-заміщених *пара*-хінонімінів з амінами вивчена на прикладі N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів.

Первинні аліфатичні аміни з N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінами вступають в реакцію 1,2-приєднання з подальшим відщепленням

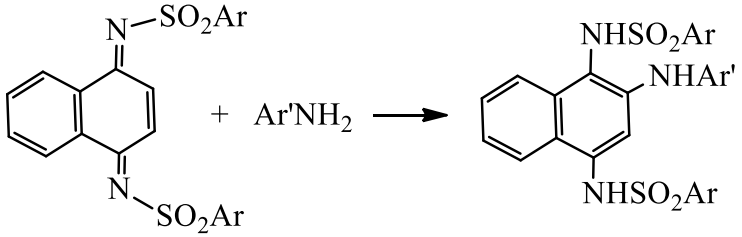
арилсульфоніламіду, а в разі ароматичних амінів поряд з 1,2-приєднанням-елімінуванням спостерігається процес 1,4-приєднання [174]:



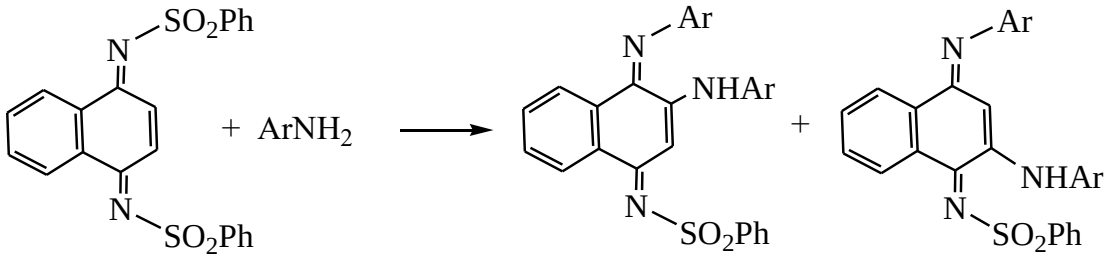
де R = Alk.

N,N'-Дифенілсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондіімін з ароматичними амінами реагує виключно за схемою 1,6-приєднання [175].

N,N'-Діарилсульфоніл-1,4-нафтохінондііміни взаємодіють з ароматичними амінами в етановій кислоті переважно за схемою 1,4-приєднання [176]:

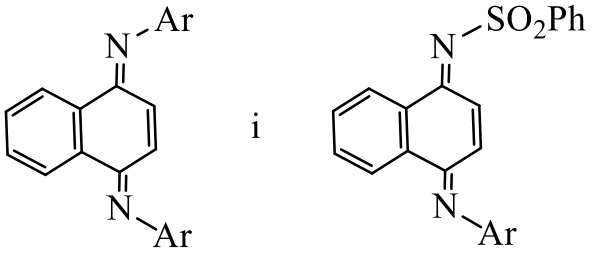


У разі *орто*-толуїдину є можливим перебіг процесу і за схемою 1,2-приєднання-елімінування [176]:



де Ar = 2-$CH_3C_6H_4$.

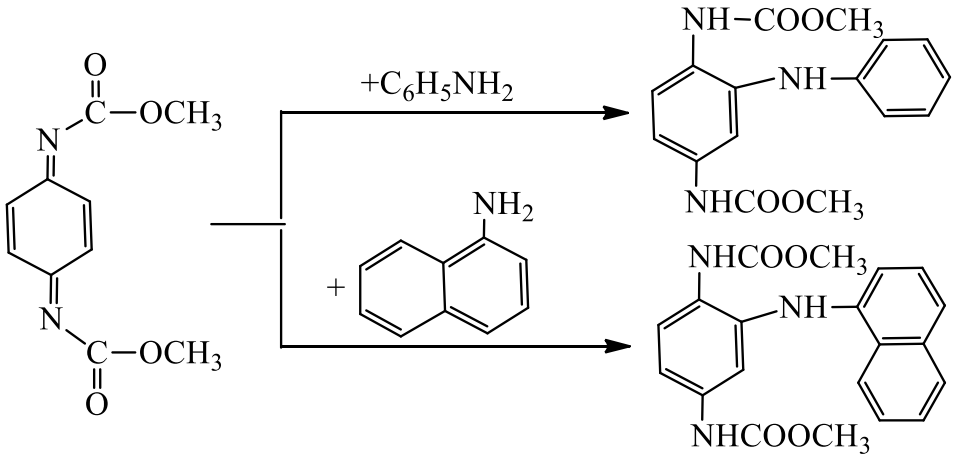
У хлороформі більш переважним є 1,2-приєднання-елімінування, при цьому утворюються сполуки [176]:



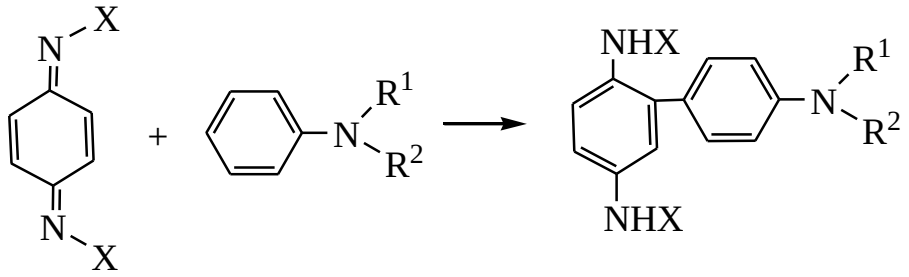
де Ar = 2-$CH_3C_6H_4$.

Ароматичні аміни з замісниками в *пара*-положенні до аміногрупи відновлюють N,N'-діароїл- і N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіміни до відповідних *п*-фенілендіамінів.

N,N'-Ди(метоксикарбоніл)-1,4-бензохінондіімін реагує з аніліном і 1-нафтиламіном за схемою 1,4-приєднання:

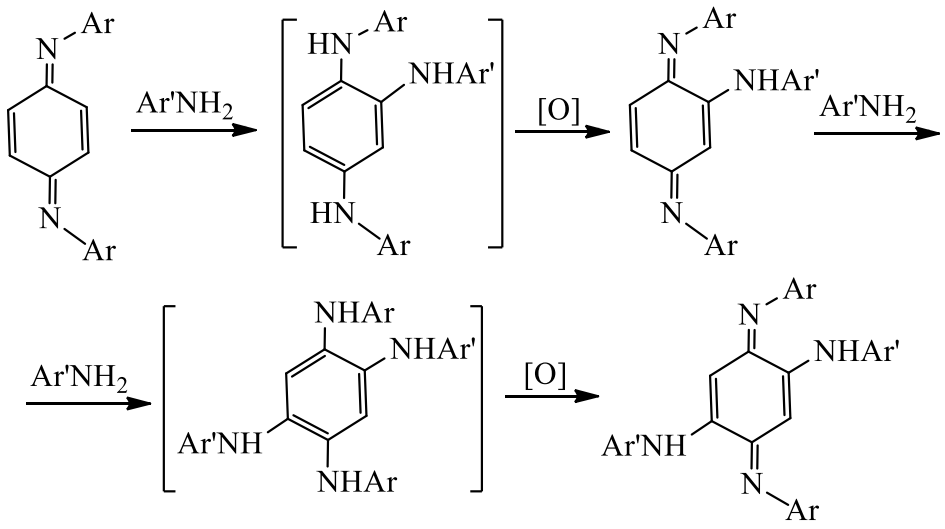


N,N'-Діацил-1,4-бензохінондіміни реагують з N-метил- і N,N'-діалкіланілінами за схемою 1,4-приєднання *пара*-карбоновим атомом ароматичного кільця [177]:

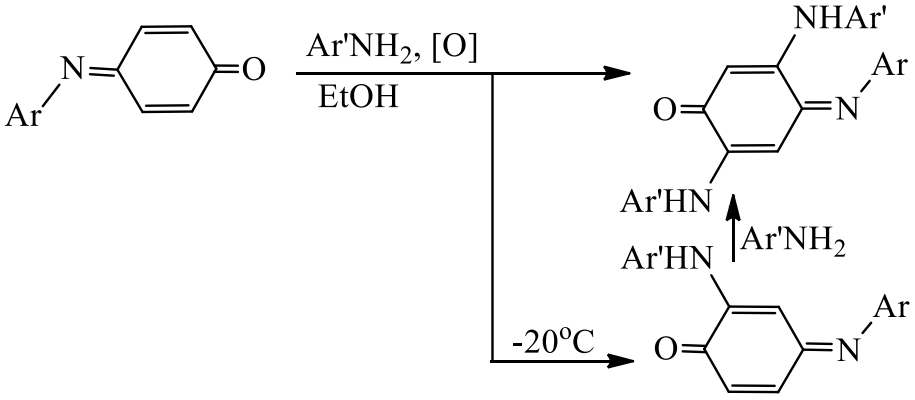


де X = $PhSO_2$, PhCO; R^1 = Me, Et; R^2 = H, Me, Et.

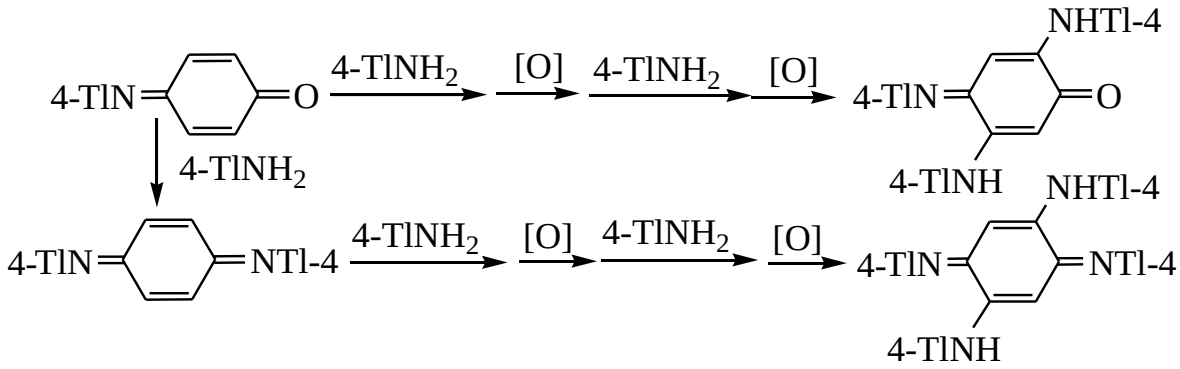
N,N'-Діарил-1,4-бензохінондііміни з первинними ароматичними амінами реагують тільки за схемою 1,4-приєднання:



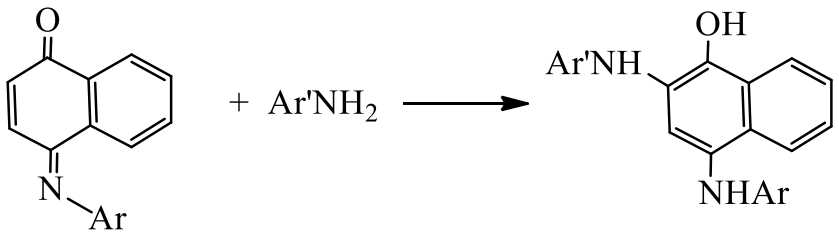
N-Арил-1,4-бензохінонмоноіміни в реакції з ароматичними амінами внаслідок послідовного 1,4- і 6,3-приєднання утворюють N-арил-2,5-діариламіно-1,4-бензохіноніміни [178, 179]:



В реакції N-(*n*-толіл)-1,4-бензохінонмоноіміну з *n*-толуїдином, поряд з основним продуктом, в кількості до 3% утворюється N,N'-ди(*n*-толіл)-2,5-ди(*n*-толіл)аміно-1,4-бензохінондіімін [58]:

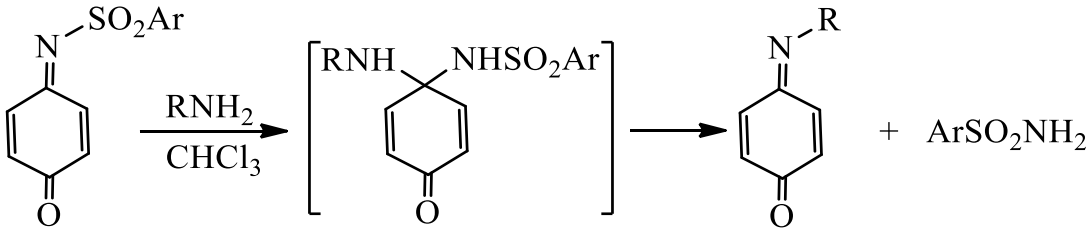


N-Арил-1,4-нафтохінонмоноіміни з первинними ароматичними амінами утворюють тільки продукти 1,4-приєднання, що не окиснюються вихідними хінонімінами [178]:



Реакцію із вторинними аліфатичними амінами каталізують сіллю міді (II) [180].

N-Арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни переамінуються арил(алкіл)амінами [181, 182]:

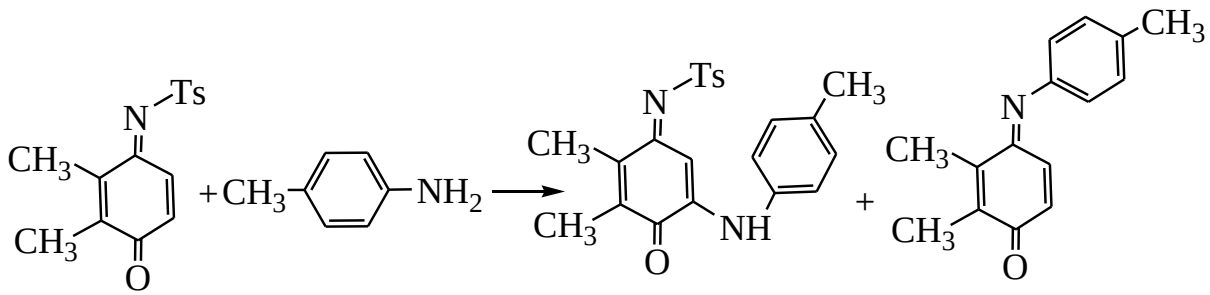


Реакція прискорюється із збільшенням основності аміну – взаємодія з бутил- і бензиламіном відбувається протягом декількох хвилин, з *м*-нітроаніліном триває понад дві доби [181].

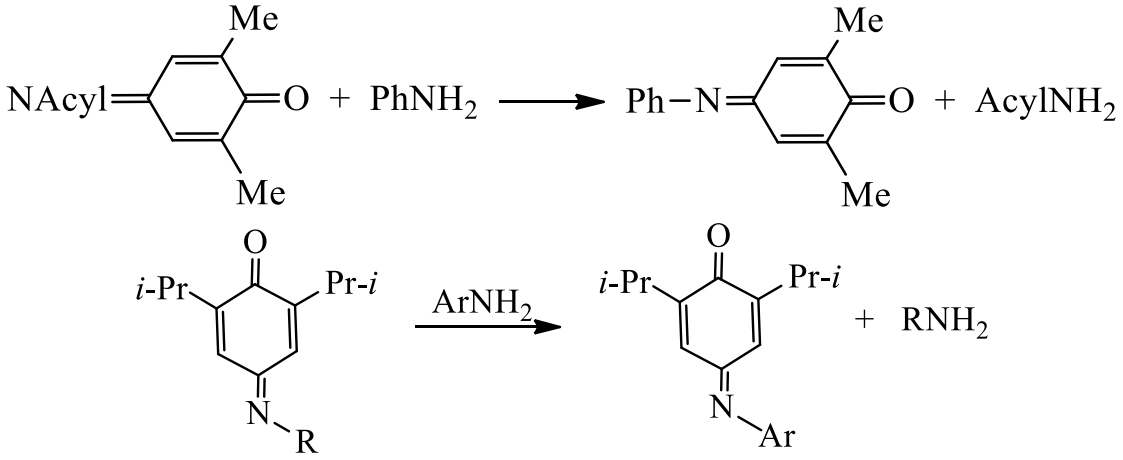
У лужному середовищі ця реакція приводить до утворення індоанілінів [179].

Незаміщені в ядрі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни, а також їх 2,3-дизаміщені реагують з первинними амінами за кількома напрямками.

Наприклад, 2,3-диметил-N-тозил-1,4-бензохінонімін в реакції з *п*-толуїдином утворює 25% продукту 1,4-приєднання та подальшого окиснення і 41% продукту 1,2-приєднання-елімінування [183]:

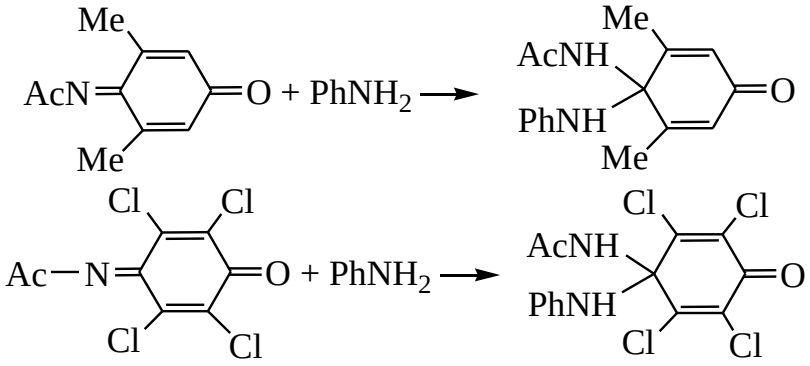


2,6-Діалкілзаміщені N-ацил-1,4-бензохінонмоноіміни реагують з ароматичними амінами за схемою 1,2-приєднання-елімінування [94, 184].

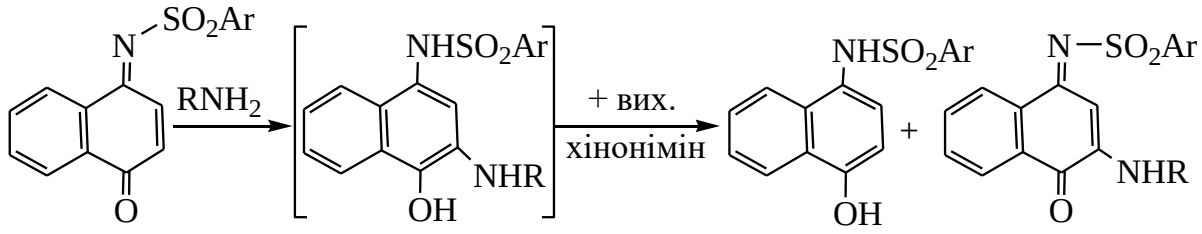


де R = $ArSO_2$, ArCO.

У той же час N-ацетил-3,5-диметил- і 2,3,5,6-тетрахлорзаміщений 1,4-бензохіноніміни утворюють стійкі сполуки хінолідної структури [94, 95]:



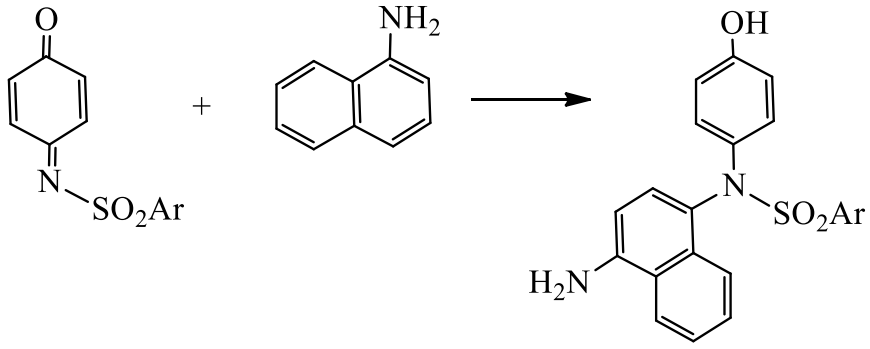
N-Арилсульфоніл-1,4-нафтохіноніміни реагують з арил(алкіл)-амінами за схемою 1,4-приєднання [181]. У зв'язку з тим, що продукт приєднання має більш низький ОВП, ніж вихідний хінонімін, він їм окиснюється до N-арилсульфоніл-2-арил(алкіл)аміно-1,4-нафтохіноніміну:



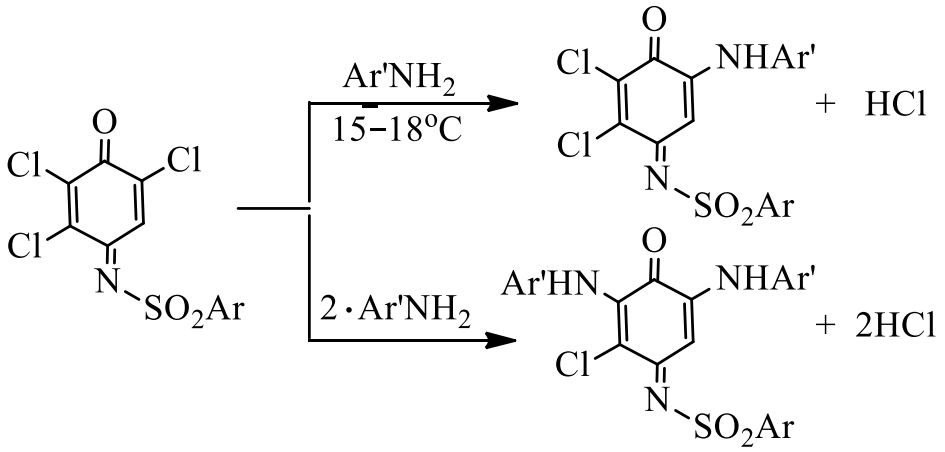
Аналогічно перебігає реакція і для вторинних амінів.

Слід зазначити, що всі перераховані вище реакції хінонімінів з амінами здійснювалися тільки в органічних розчинниках (хлороформ, бензен, етанол). У водних розчинах в лужному середовищі з ароматичними амінами перебігає індоанілінова реакція, аналогічна індофенольній [180].

1-Нафтиламін реагує з N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінами за схемою 6,1-приєднання, приєднуючись до атому Нітрогену хініноміну *пара*-карбоновим атомом нафталінового ядра [185]:



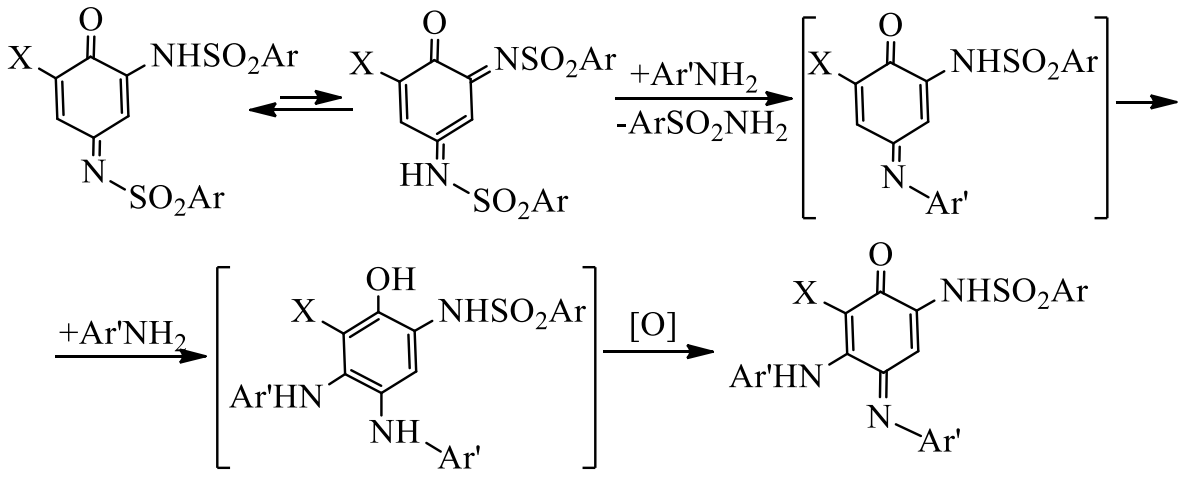
На відміну від 2,6-дихлорзаміщених N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів [181], що утворюють в реакції з ароматичними амінами відповідні N-арил-1,4-бензохінониміни [181, 184], 2,3,6-трихлор-N-арилсульфоніл-1,4-бензохінониміни піддаються процесам нуклеофільного заміщення атомів Хлору: спочатку в положенні 6, при надлишку амінів – в положеннях 2 і 6 [186]. Ароматичні аміни з електроноакцепторними замісниками (NO_2, CN) в *пара*-положенні в реакцію не вступають через низьку основність аміну.



де Ar = Ph, 4-$CH_3C_6H_4$, 4-ClC_6H_4; Ar' = Ph, 4-$CH_3C_6H_4$, 4-ClC_6H_4, 4-BrC_6H_4, 4-$CH_3OC_6H_4$.

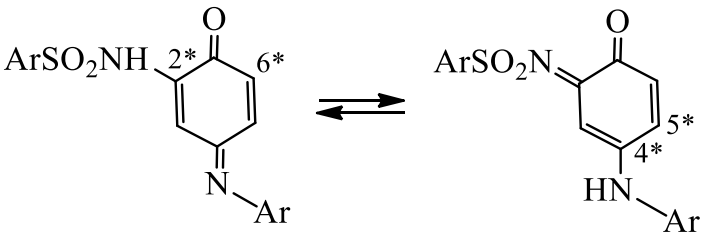
В реакції N-арилсульфоніл-2-арилсульфоніламідо- і N-арилсульфоніл-2-арилсульфоніламідо-6-хлор-1,4-бензохінонімінів з ароматичними амінами в мало полярних розчинниках відбувається одночасне 1,2-

приєднання-елімінування і нуклеофільне 6,3-приєднання групи ArNH в *пара*-положення до групи $ArSO_2NH$ з подальшим окисненням до відповідного хіноніміну [187, 188]:

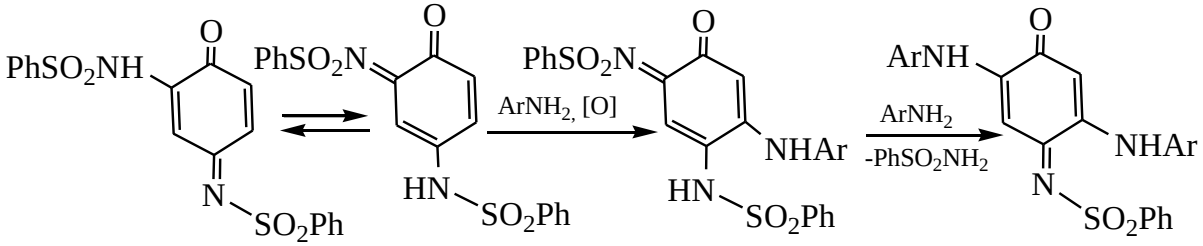


де X = H, Cl.

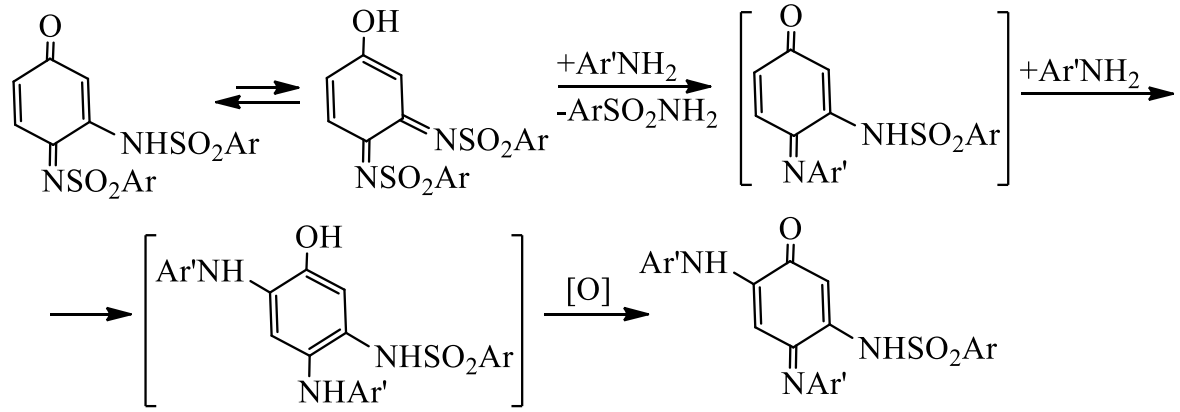
В даному випадку 6,3-приєднання відбувається завдяки можливості існування 2-арилсульфонамідо-1,4-бензохіноніміну в *орто*-хіноїдній формі, для якої активними в реакціях нуклеофільного приєднання є положення 4 і 5 [187]:



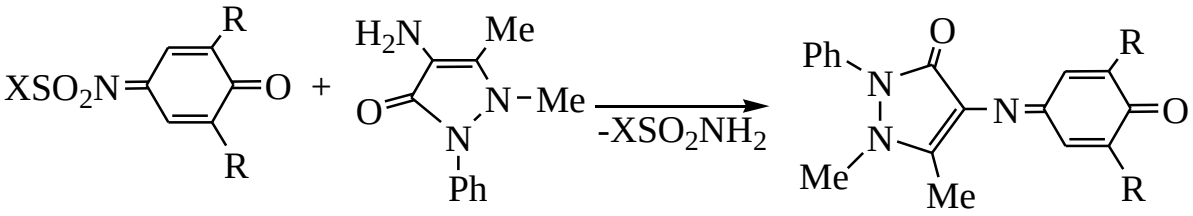
У спиртовому середовищі, завдяки *орто-пара*-хіноїдній таутомерії, спостерігається реакція приєднання-відщеплення в положенні 2 [188]:



Для N-арилсульфоніл-3-арилсульфоніламідо-1,4-бензохіноніміну спостерігається 1,2-приєднання-елімінування і приєднання групи ArNH в *пара*-хіногенне положення до групи $ArSO_2NH$ за схемою 1,4-приєднання [167]:

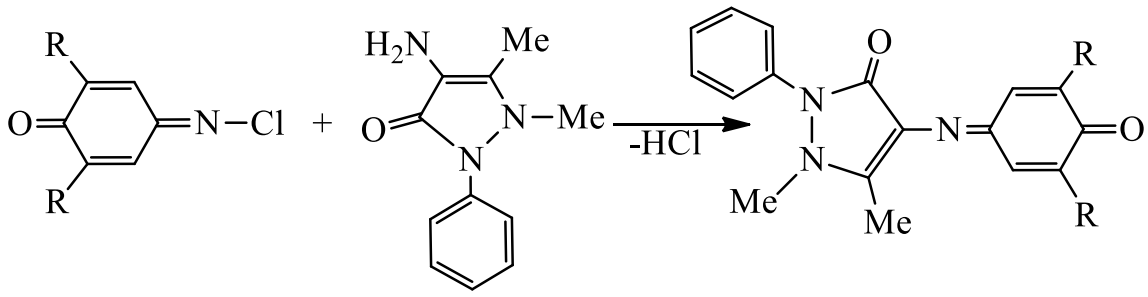


N-Арил(алкіл,трифторметил)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни з алкільними замісниками в обох *орто*-положеннях до карбонільного атому Карбону реагують з 4-аміноантипірином за схемою 1,2-приєднання-елімінування з утворенням антипірилхінонімінів [79].



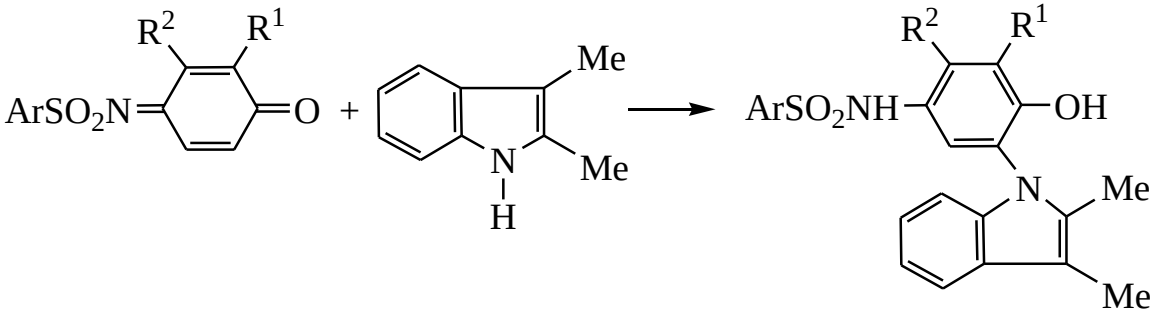
де X = Ar, Alk, CF_3; R = Me, *i*-Pr, *t*-Bu.

Антипірилхіноніміни утворюються також за реакцією 4-аміноантипірину з діалкілпохідними 1,4-бензохінону і з 2,6-діалкіл-N-хлор-1,4-бензохінонмоноімінами [189]:



де R = Me, *i*-Pr, *t*-Bu.

1,4-Приєднання 2,3-диметиліндолу до N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів можливе тільки за вакантним зв'язком C=C, що пояснюється стеричним фактором: об'ємна молекула 2,3-диметиліндолу не може атакувати зв'язок C=C хіноїдного ядра, якщо останній містить алкільний замісник [190]:

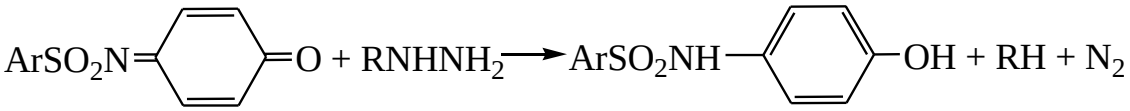


де R^1, R^2 = H, Me.

Аналогично за схемою 1,4-приєднання реагирує N-тозил-1,4-нафтохінонмоноімін з 2,3-диметиліндолом [190].

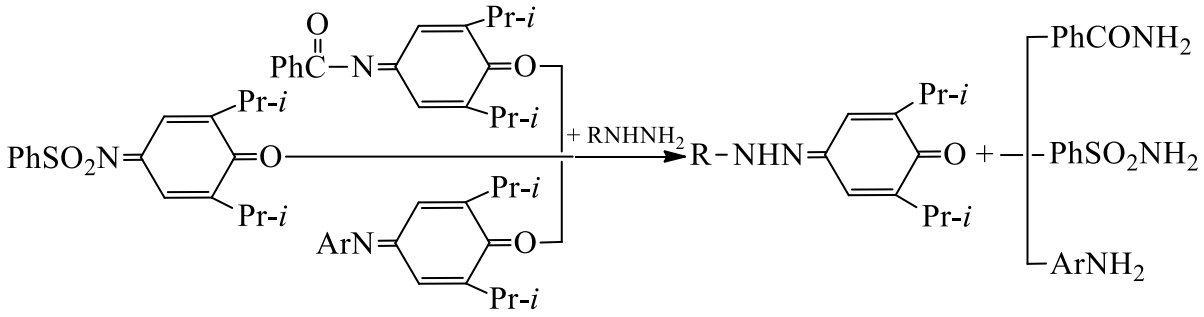
1.3.1.3.2 Взаємодія з похідними гідразину

Похідні гідразину є не тільки N-нуклеофілами, а й сильними відновниками, тому напрямок реакції N-заміщених 1,4-хінонімінів з гідразинами залежить від ОВП хіноніміну і основності гідразину [22, 36, 79, 184, 191]. З підвищенням редокс-потенціалу хіноніміну і основності гідразину зростає імовірність перебігу окисно-відновного процесу [22]. Наприклад, N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни відновлюються алкіл-, арил- та ароїлгідразинами:



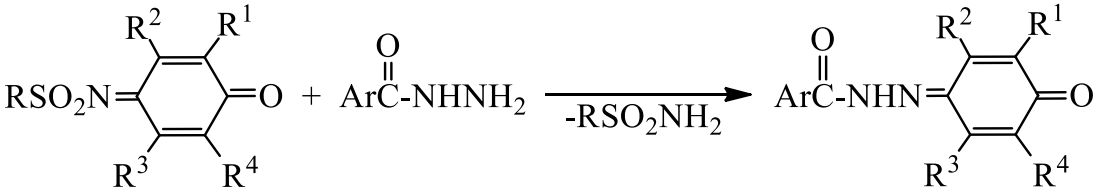
де R = Alk, Ar, ArCO.

Взаємодія N-заміщених 2,6-діізопропіл-*n*-хінонімінів з арил- і ароїлгідразинами відбувається за C=N зв'язком, тобто за схемою 1,2-приєднання-елімінування [184] з утворенням гідразонів:



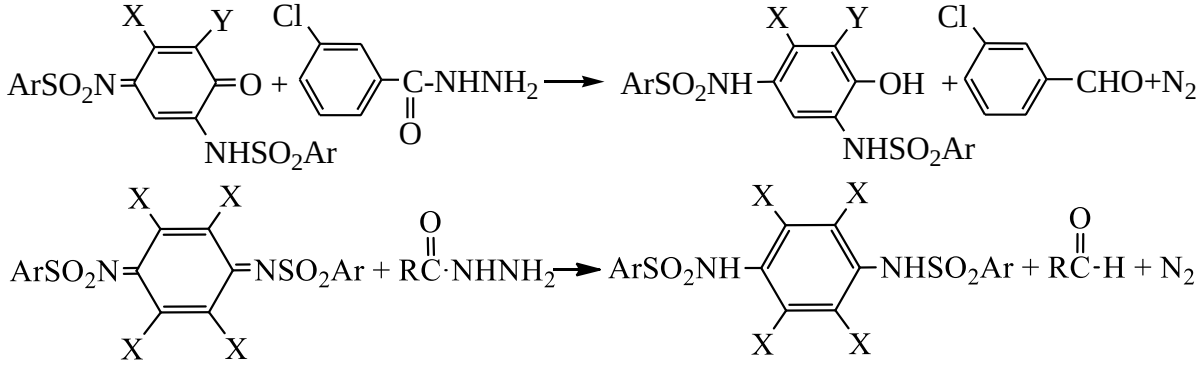
де R = Ar, ArCO.

Аналогічно перебігає реакція ароїлгідразинів з N-арил-(метил, трифторметил)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінами [191, 194]:



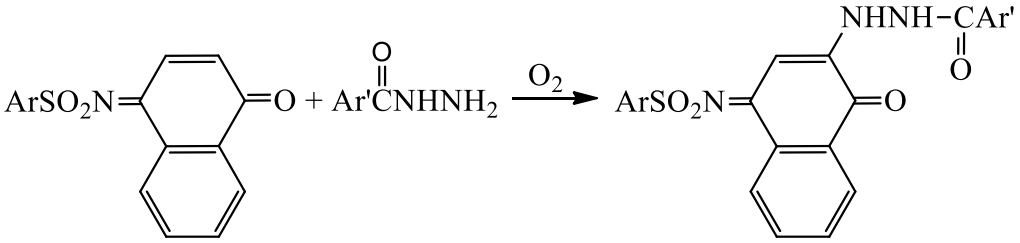
де R^1, R^2, R^3, R^4 = H, Me, *i*-Pr, *t*-Bu; R = Ph, 4-ClC_6H_4, 4-$NO_2C_6H_4$, Me, CF_3.

Для N-арилсульфоніл-2-арилсульфоніламідо-1,4-бензохінон-4-імінів і N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів спостерігається тільки окисно-відновний процес [69, 193, 195]:

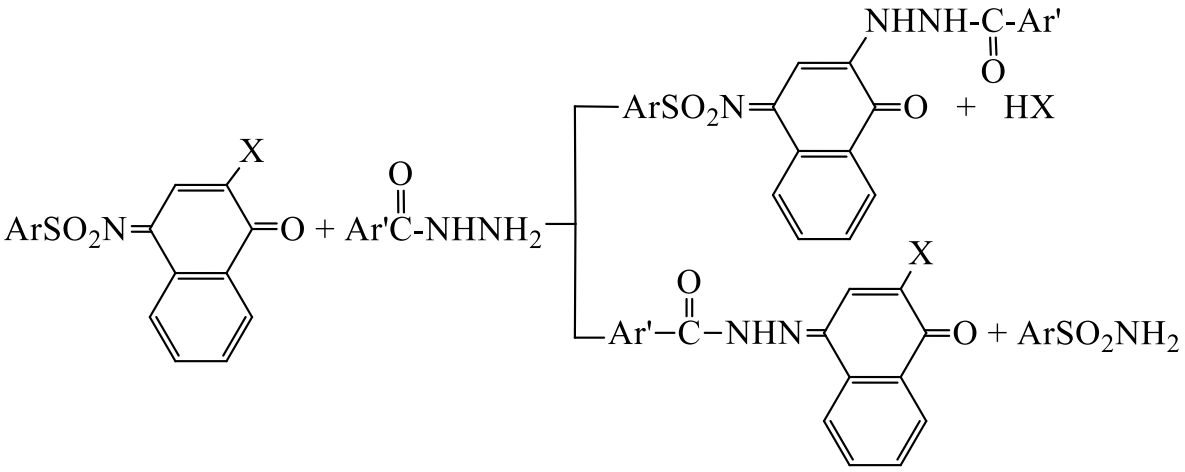


де Ar = 4-$CH_3C_6H_4$, C_6H_5; R = C_6H_5, 3-ClC_6H_4; X, Y = H, Cl.

У разі N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів, що мають більш низький ОВП, відбувається 1,4-приєднання ароїлгідразинів з подальшим окисненням отриманих амінонафтолів киснем повітря і утворенням N-арилсульфоніл-2-ароїлгідразино-1,4-нафтохінонімінів [196]:



При наявності замісників (Cl, $ArSO_2$) в положенні 2 N-арил-сульфоніл-1,4-нафтохінонімінів спостерігаються два паралельні процеси – нуклеофільне заміщення і 1,2-приєднання-елімінування [195, 196]:



де X = Cl, $ArSO_2$.

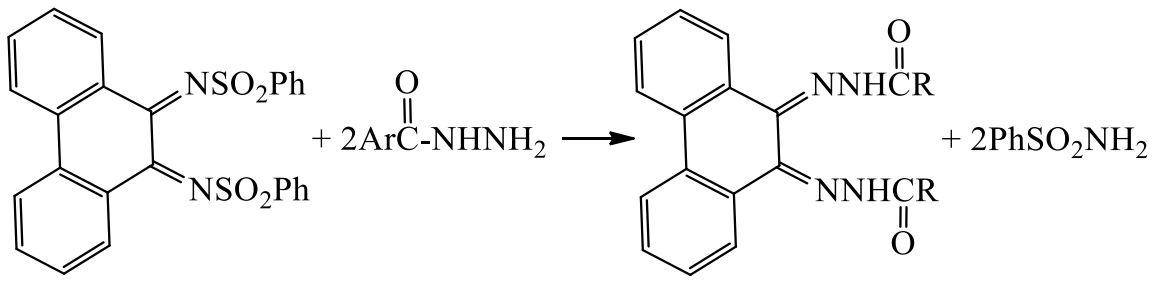
Зазвичай реакції нуклеофільного заміщення перебігають для нафтохінонімінів набагато легше, ніж для бензохінонімінів, що обумовлено наявністю в молекулі нафтохіноніміну низьколежачих вакантних молекулярних орбіталей. Легкість заміщення для 2-заміщених нафтохінонімінів зменшується в ряду X [149]:

$$RSO_2 > Cl > MeO > RSO_2NH > Me_2N$$

Нуклеофільне заміщення в реакції N-арилсульфоніл-2-хлор(арилсульфоніл)-1,4-нафтохінонімінів з ароїлгідразинами перебігає в дуже м'яких умовах – за відсутності каталізатору в киплячому етанолі.

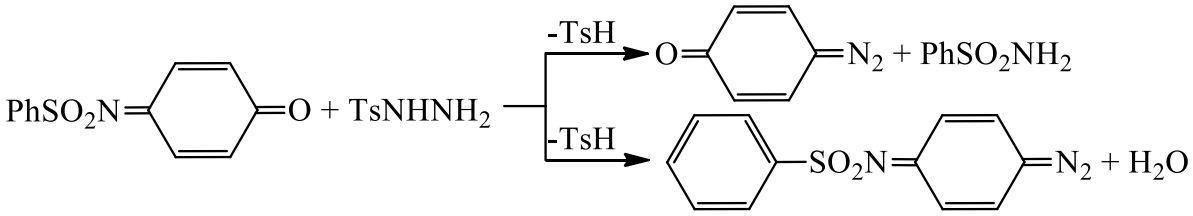
Аналогічно перебігає реакція N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінон-4-імінів з ароїлгідразинами. Заміщення атому Хлору в положенні 3 не спостерігається [197].

Для N-арилсульфонілпохідних 9,10-фенантрен- і антрахінонмоно- і діімінів, які не мають активних положень для нуклеофільної атаки, можлива лише реакція приєднання-елімінування за зв’язком C=N, причому в разі хінондіімінів ця реакція можлива як за одним, так і за двома зв'язками C=N одночасно, наприклад, як для N,N'-дифенілсульфоніл-9,10-фенантренхінондіміну [195]:

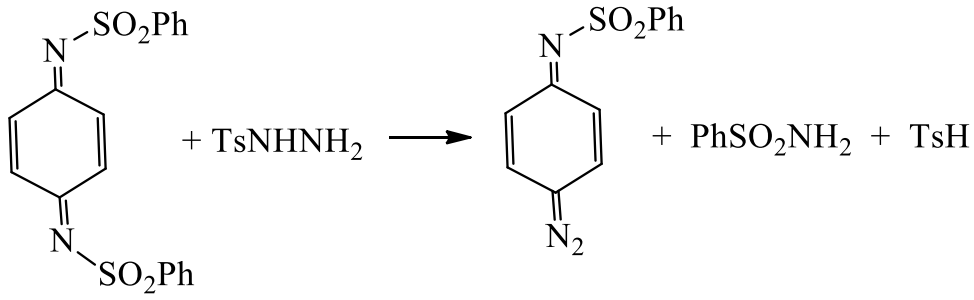


Однак, виділити продукт монозаміщення не вдалося: при зменшенні кількості введеного в реакцію ароїлгідразину знижується вихід кінцевого продукту, а в реакційній масі залишається вихідний хінондіімін, що не прореагував [195].

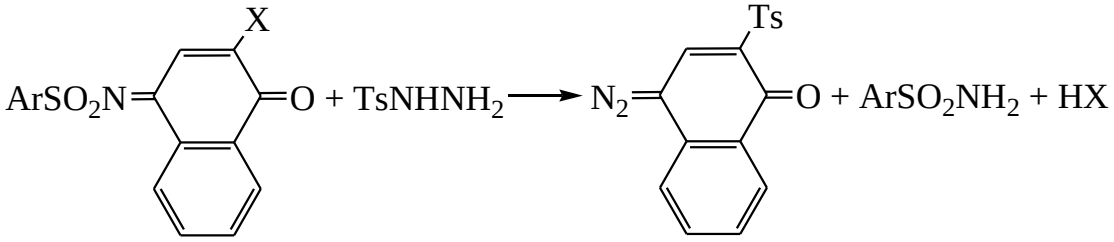
N-Фенілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімін з тозилгідразином реагує за двома напрямками: з утворенням хінондіазиду і 4-арилсульфонілімідо-1,4-хінондіазиду [198], тобто спостерігається 1,2-приєднання-елімінування і 6,5-приєднання-елімінування:



Для N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-бензохінондііміну 1,2-приєднання-елімінування відбувається тільки за одним з C=N зв′язків [198]:



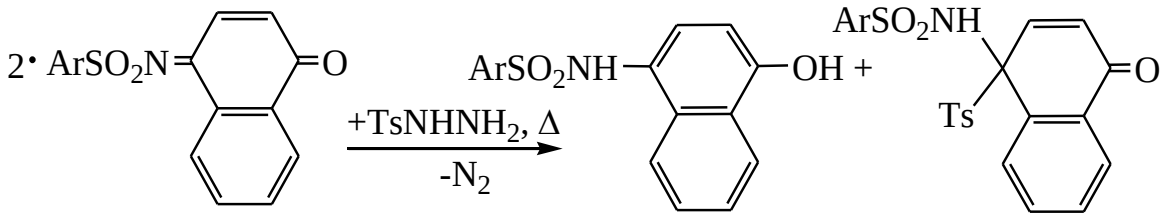
N-Арилсульфоніл-2-хлор(бром)-1,4-нафтохіноніміни утворюють єдиний продукт – 2-тозил-4-діаза-1,4-нафтохінон [199]:



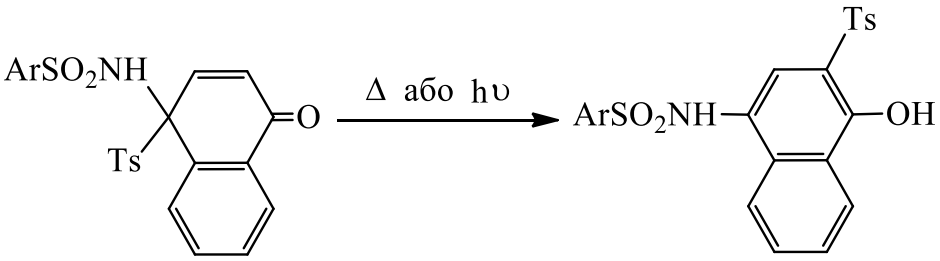
де X = Cl, Br; Ar = Ph, 4-$CH_3C_6H_4$, 4-ClC_6H_4.

Вихід кінцевого продукту реакції у всіх випадках значно перевищує 50% і не змінюється при збільшенні співвідношення $TsNHNH_2$:хінонімін, що свідчить про взаємодію молекули хіноніміну лише з однією молекулою $TsNHNH_2$ і саме залишок Ts цієї молекули бере участь в нуклеофільному заміщенні X на Ts.

Незаміщені в положенні C^2 нафтохіноніміни з тозилгідразином реагують інакше, ніж заміщені: на першій стадії відбувається 1,2-приєднання тозильної групи з одночасним виділенням азоту і частковим відновленням вихідного хіноніміну [200].



Утворений продукт хінолідної структури при стоянні на світлі протягом декількох діб або при термічній обробці в киплячому спирті протягом 1–2 годин перетворюється в 4-арилсульфоніламідо-2-тозил-1-нафтол, тобто відбувається C^4–C^2 міграція групи Ts [200].

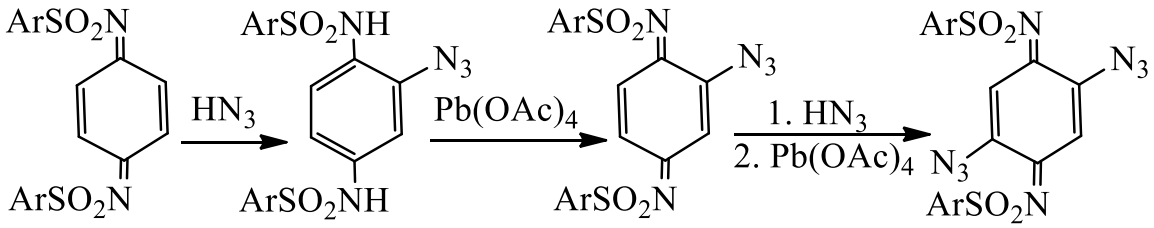


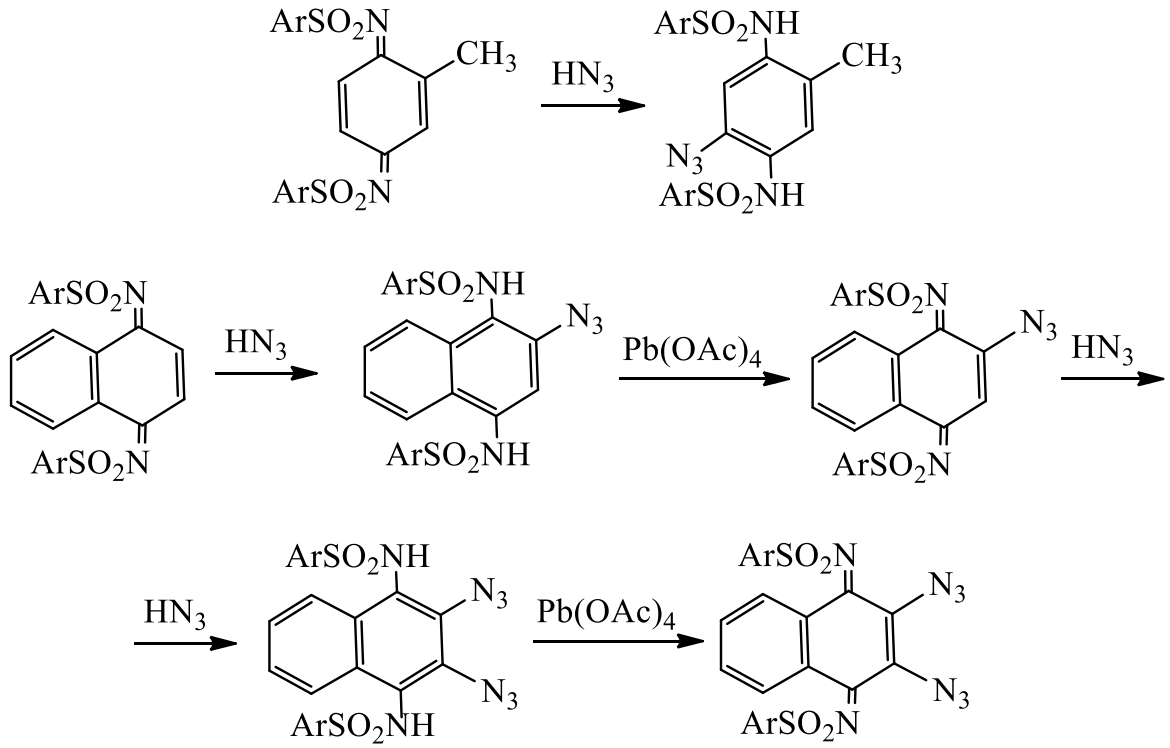
1.3.1.3.3 Взаємодія з азидною кислотою

Дослідження реакцій хінонімінів з сульфіновими кислотами і галогеноводнями показує, що регіоселективність процесу істотно залежить від жорсткості нуклеофілу.

Азидна і роданистоводнева кислоти займають проміжне положення в ряду жорсткості між сульфіновими і хлоридною кислотами [201].

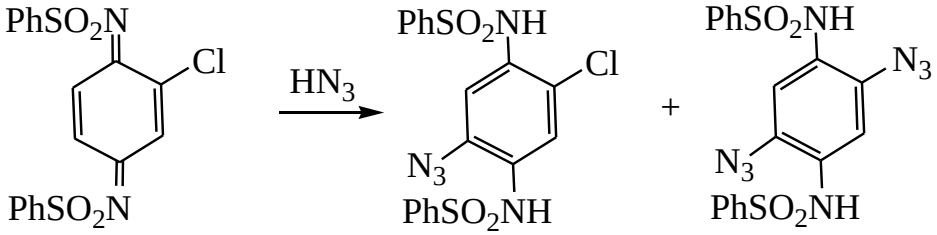
Азидна кислота з N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензо(нафто)хінон-діімінами реагує регіоспецифічно за схемою 1,4-приєднання [124, 202]:





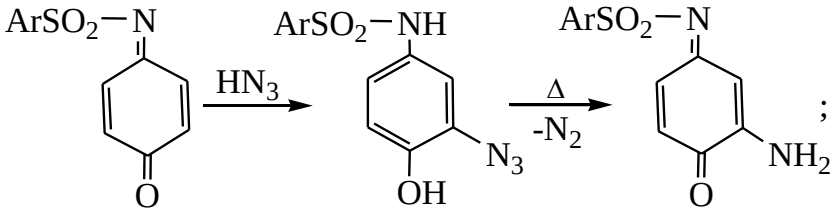
При взаємодії HN_3 з N-метилсульфоніл-N'-дихлорацетил-1,4-бензохінондііміном на першому етапі, очевидно, відбувається протонування найбільш основного центру молекули, а потім атака аніоном N_3^- найбільш електронодефіцитного атому Карбону хіноїдного ядра, що знаходиться в *орто*-положенні до групи $MeSO_2N$=.

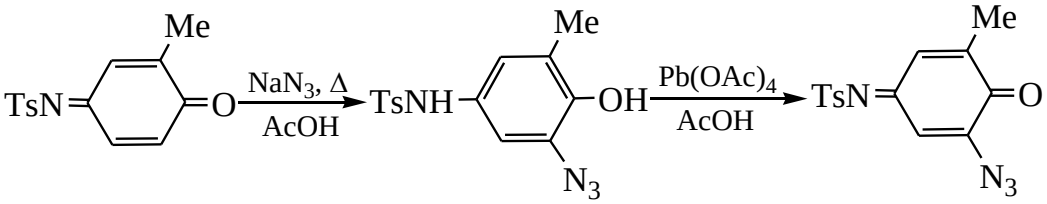
При наявності атому Хлору в хіноїдному ядрі N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-бензохінондііміну поряд з реакцією 1,4-приєднання спостерігається конкуруючий процес нуклеофільного заміщення атому Хлору на азидогрупу з подальшим приєднанням молекули HN_3, в результаті чого утворюється суміш двох продуктів [202]:



Р. Адамс зі співробітниками показали, що азидна кислота приєднується до N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів і N-4-толілсульфоніл-2-метил-1,4-бензохінонмоноіміну за схемою 1,4-приєднання [65].

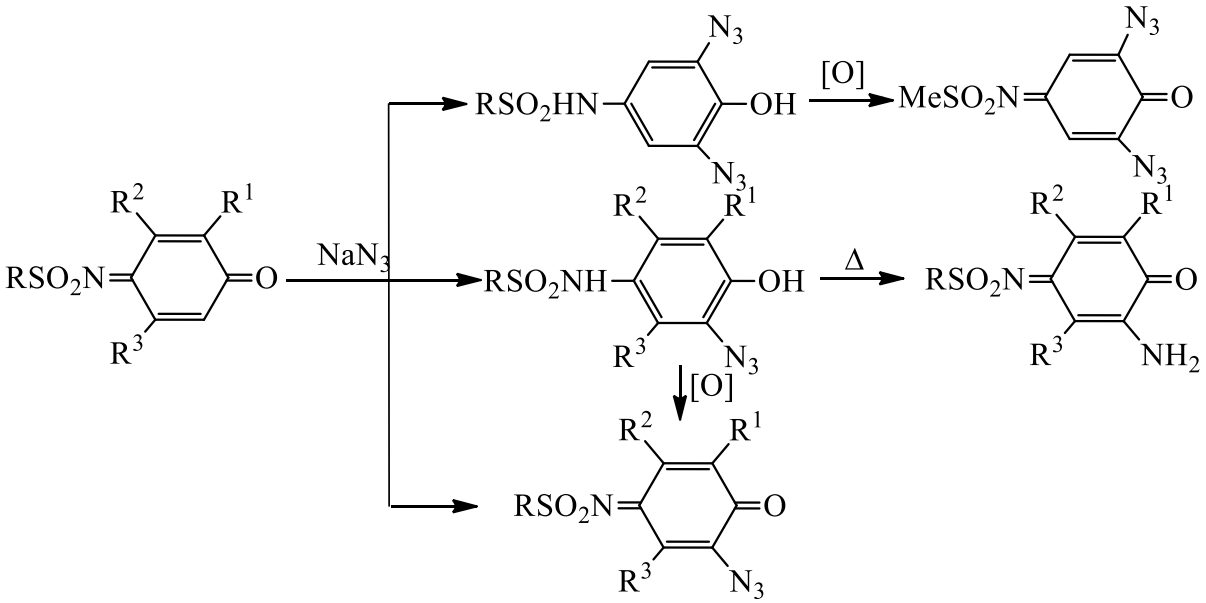
Кип'ятіння продуктів реакції в етановій кислоті внаслідок внутрішньо-молекулярного окиснення-відновлення приводить до 2-аміно-N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів [205, 206]:





При наявності в активних положеннях 2 і 6 N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів двох метильних груп реакції з азидною кислотою не спостерігається, що свідчить про її регіоспецифічність.

Реакція незаміщених в ядрі хінонмоноімінів з азидом натрію при кімнатній температурі в етановій кислоті з співвідношенням реагентів 1:1, 1:2 і 1:4 приводить тільки до 2,6-діазидопохідних амінофенолу, причому зі збільшенням кількості азиду натрію швидкість реакції зростає, а виходи продуктів залишаються незмінними – 40–45%. Окисненням останніх оксидом срібла в хлороформі отримані відповідні 2,6-діазидо-1,4-бензохіноніміни.



де R = Me, CF_3; $R^1 = R^2 = R^3$ = H, Me, *i*-Pr.

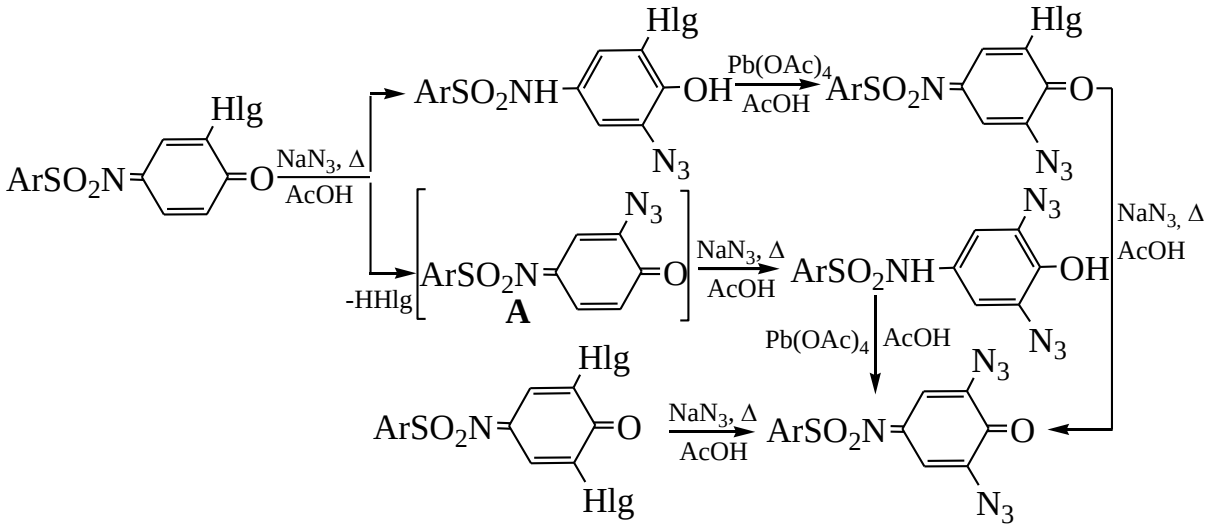
Оскільки діазидоамінофеноли були отримані тільки при постадійному приєднанні двох молекул азидної кислоти з окисненням проміжного продукту [205], можна припустити, що в реакції хінонмоноімінів з азидом натрію спочатку утворюються продукти 1,4-приєднання, що окиснюються в ході реакції до хінонмоноімінів, які приєднують другу молекулу азиду натрію з

утворенням 2,6-діазидо-1,4-амінофенолів. Проведення реакції в суміші етанової кислоти і хлороформу при -10°С в середовищі аргону показало, що окисником на проміжній стадії в даній реакції є вихідний хінонімін.

Слід зазначити, що при взаємодії N-метил(трифторметил)сульфоніл-1,4-хінонмоноімінів з роданідом калію і сульфінатами натрію ні в жодному випадку в ході реакції не відбувалося окиснення продукту приєднання вихідним хіноніміном [125, 142]. Це може бути пов'язано з тим, що присутність в продуктах приєднання електроноакцепторних сульфо- і ізотіоціанатних груп ускладнює окиснення останніх за рахунок збільшення окисно-відновного потенціалу відповідних хінонімінів [68]. Азидо-група може проявляти позитивний або слабконегативний мезомерний ефект ($\sigma_м$ = 0.37, $\sigma_п$ = -0.08), вступаючи відповідно в р-π- або в π-π-супряження з ароматичним кільцем [207]. Це сприяє зниженню окисно-відновного потенціалу хінонімінів, що утворюються, в порівнянні з вихідними хінонімінами і створює можливість окиснення останніми проміжних сполук.

При наявності алкільних замісників (Me, *i*-Pr) в положенні 2 хіноїдного ядра утворюються відповідні 2-алкіл-6-азидо-1,4-амінофеноли, що окиснюються до відповідних хінонімінів; останні при нагріванні піддаються внутрішньо-молекулярному окисненню-відновленню з утворенням N-метил(трифторметил)сульфоніл-2-аміно-1,4-бензохінон-імінів.

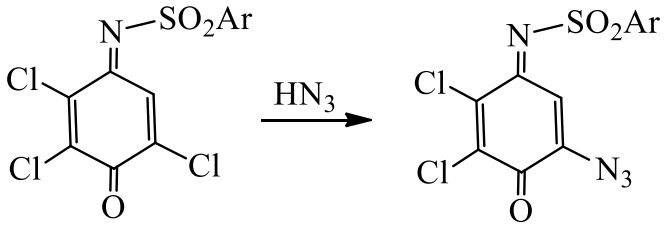
Взаємодія N-арилсульфоніл-2-галоген-1,4-бензохінонмоноімінів з азидною кислотою в киплячій етановій кислоті перебігає за двома напрямками: за схемою 1,4-приєднання і за схемою нуклеофільного заміщення атому галогену азидогрупою з подальшим 1,4-приєднанням молекули HN_3 за схемою 1,4-приєднання. В N-арилсульфоніл-2,6-дигалоген-1,4-бензохінонмоноімінах обидва атоми заміщуються азидогрупою [206]:



де Hlg = Cl, Br; Ar = Ph, 4-MeC_6H_4, 4-ClC_6H_4.

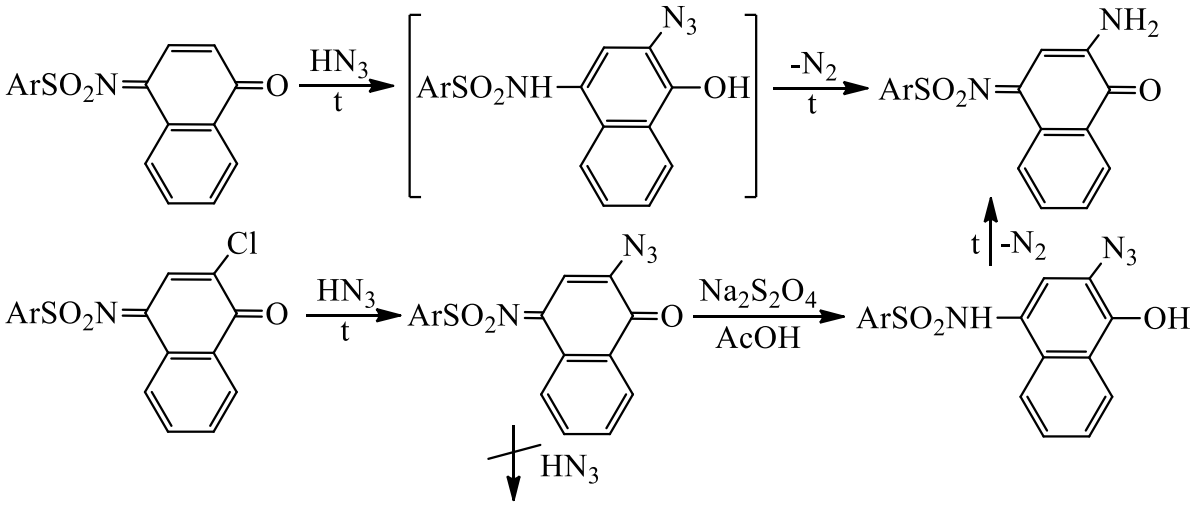
Утворений в результаті нуклеофільного заміщення проміжний хінонімін (**А**) виявити в реакційній масі не вдається.

В N-арилсульфоніл-2,3,6-трихлор-1,4-бензохінонімінах також спостерігається нуклеофільне заміщення одного атому Хлору на азидогрупу, причому заміщується атом Хлору в положенні 6 хіноїдного ядра [205]:

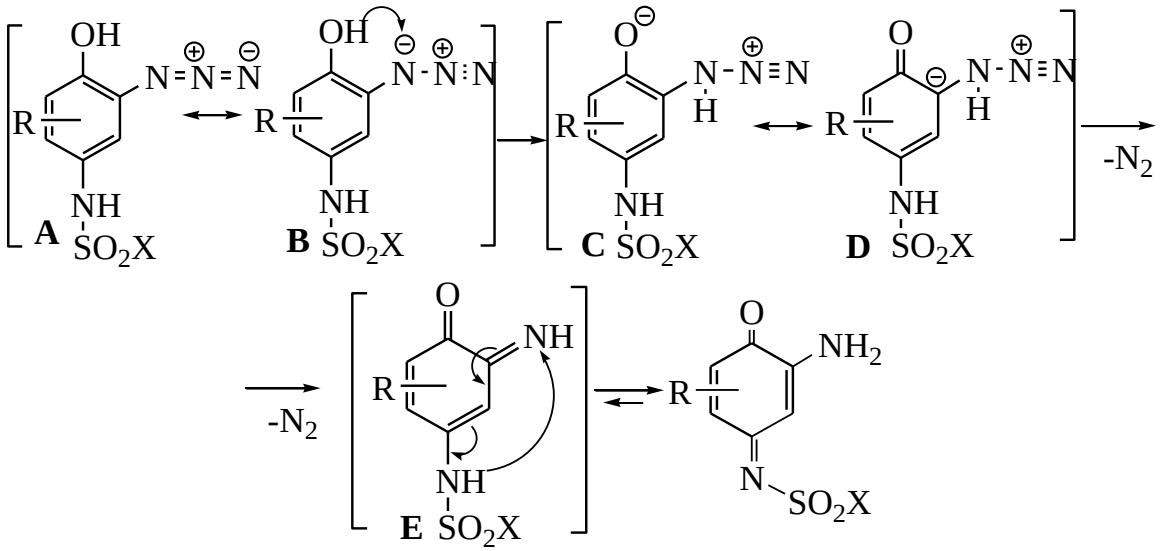


Незаміщені в ядрі N-арилсульфоніл-1,4-нафтохіноніміни реагують з азидною кислотою регіоспецифічно за схемою 1,4-приєднання. Утворені 2-азидо-4-арилсульфоніламідо-1-нафтоли є значно менш стійкими, ніж продукти приєднання до бензохінонімінів. В ході реакції вони піддаються внутрішньо-молекулярному окисненню-відновленню з утворенням стійких 2-аміно-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів [205].

N-Арилсульфоніл-2-хлор-1,4-нафтохіноніміни піддаються реакції нуклеофільного заміщення з утворенням 2-азидо-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів [205]:

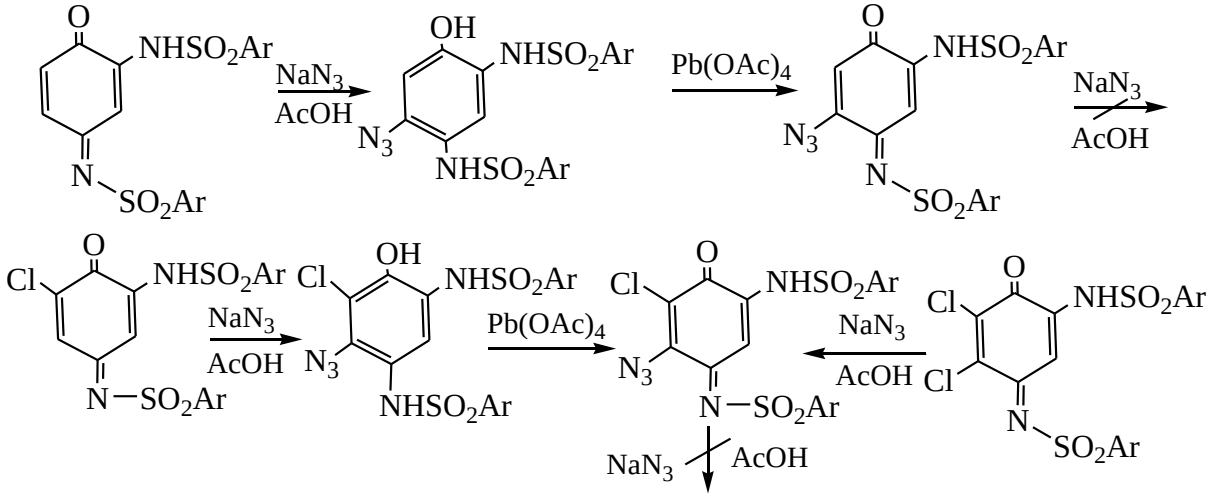


У зв'язку з тим, що внутрішньо-молекулярне окиснення-відновлення 2-азидо-1,4-амінофенолів(нафтолів) спостерігалося як в етановій кислоті, так і в апротонному розчиннику, передбачається, що дана реакція відбувається за наступним механізмом:



2-Арилсульфоніламідо- і 3-арилсульфоніламідо-N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни [168] можуть існувати у вигляді двох *орто*- і *пара*-хіноїдних структур, що впливає на напрямок реакцій з азидною кислотою [208].

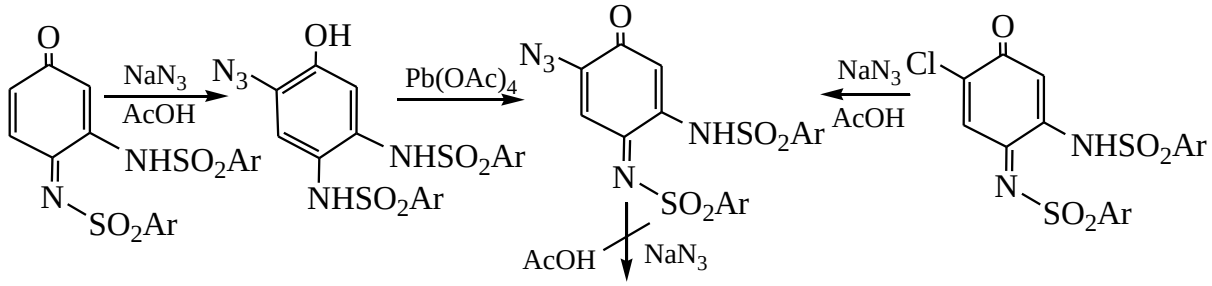
2-Арилсульфоніламідо-N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни реагують з азидом натрію в середовищі етанової кислоти за схемою 6,3-приєднання з утворенням відповідних 6-азидо-2,4-діарилсульфоніламідофенолів, що окиснюються тетраацетатом свинцю в етановій кислоті до 6-азидо-2-арилсульфоніламідо-N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів. Останні не приєднують другу молекулу HN_3. Непрямим підтвердженням перебігу реакції тільки за схемою 6,3-приєднання є взаємодія 6-хлор-2-арилсульфоніламідо-N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонів з HN_3 з утворенням 6-хлор-5-азидо-2,4-діарилсульфоніламідофенолів [208]:



Окисненням останніх отримані 6-хлор-5-азидо-2-арилсульфоніламідо-N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни, які не реагують з другою

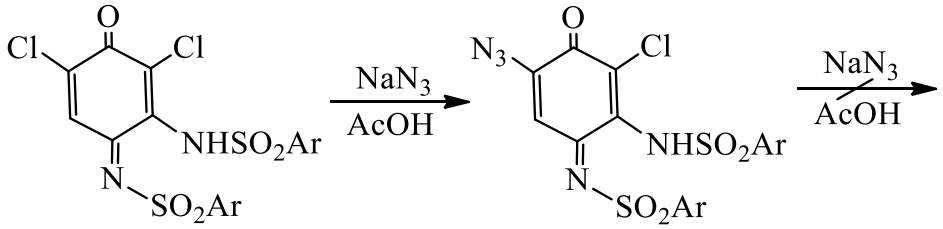
молекулою HN_3, що підтверджує регіоспецифічний характер реакції. Група $ArSO_2NH$ надає орієнтуючий ефект – азидо-група входить тільки в *пара*-положення до неї з утворенням *пара*-хіногенної структури. Опосередкованим підтвердженням перебігу реакції тільки за схемою 6,3-приєднання є взаємодія 6-хлор-2-арилсульфоніламідо-N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів з HN_3 з утворенням 6-хлор-5-азидо-2,4-діарилсульфоніламідофенолів [208].

3-Арилсульфоніламідо-N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни приєднують азидну кислоту тільки за схемою 1,4-приєднання, доказом чого є нуклеофільне заміщення атому Хлору в 6-хлор-3-арилсульфоніламідо-N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінах з утворенням продуктів, ідентичних продуктам окиснення 6-азидо-3,4-діарилсульфоніламідофенолів [208]:



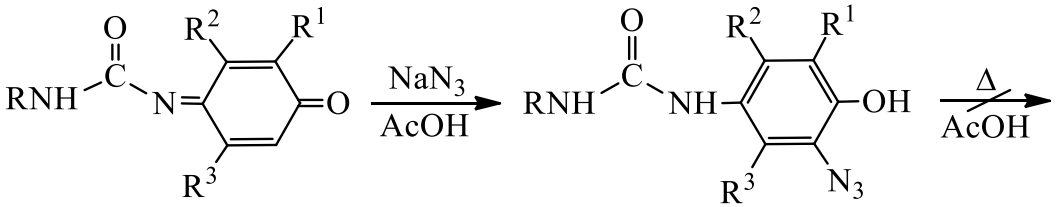
Другу молекулу HN_3 6-азидо-3-арилсульфоніламідо-N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни не приєднують.

2,6-Дихлор-3-арилсульфоніламідо-N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонміміни вступають в реакцію нуклеофільного заміщення з азид-аніоном – заміщується атом Хлору в положенні 6 хіноїдного ядра:



Таким чином, 3-арилсульфоніламідо-N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни приєднують азидну кислоту регіоспецифічно, в разі зайнятого положення атомом Хлору перебігає його нуклеофільне заміщення.

Взаємодія N-ариламінокарбоніл- і N-арил(фенокси, бензиліден)-ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів з азидом натрію в етановій кислоті при кімнатній температурі з співвідношенням реагентів 1:2 перебігає регіоспецифічно за схемою 1,4-приєднання з утворенням відповідних 2-азидо-N-ариламінокарбоніл-4-амінофенолів [131, 164, 209–211]:



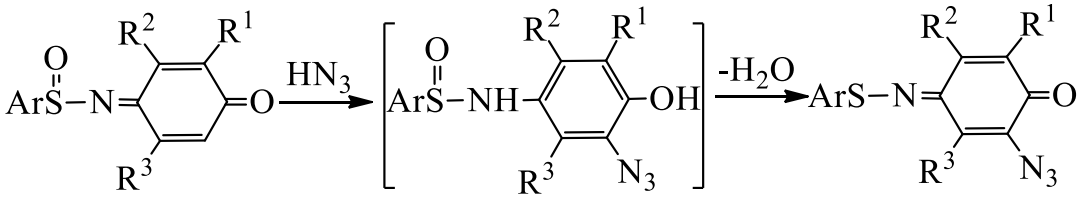
де R= Ph, 4-MeC_6H_4, 3-MeC_6H_4, 3-ClC_6H_4, $PhCH_2$, $PhOCH_2$, PhCH=CH; R^1, R^2, R^3 = H, Me, *i*-Pr.

У разі N-ариламінокарбоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів з реакційної маси виділені продукти їх відновлення – відповідні 1,4-амінофеноли.

2-Азидо-N-ариламінокарбоніл- і N-арил(фенокси,бензиліден)ацетил-4-амінофеноли на відміну від 2-азидо-N-арилсульфоніл-4-амінофенолів [205] не піддіються внутрішньо-молекулярному окисненню-відновленню з утворенням N-заміщених 2-аміно-1,4-бензохінонімінів при тривалому кип'ятінні в етановій кислоті [209, 210].

Очевидно, що відсутність внутрішньо-молекулярного окиснення-відновлення обумовлено більш високими ОВП N-ароїламінокарбоніл- і N-арил(фенокси,бензиліден)ацетил-1,4-бензохінонімінів і їх похідних в порівнянні з N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінами [211].

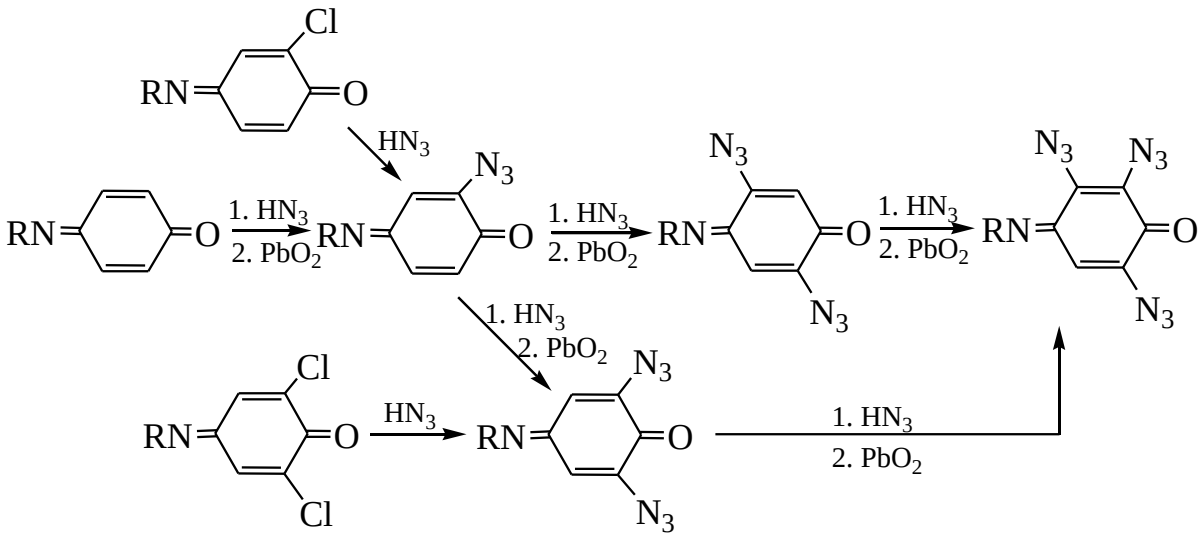
Взаємодія N-арилсульфініл-1,4-бензохінонімінів з азидною кислотою відбувається за схемою 1,4-приєднання. Однак, на відміну від реакції з N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінами, утворений продукт реакції – амінофенол піддається характерній для таких амінофенолів реакції елімінування молекули води [212], в результаті чого утворюються 2-азидо-N-арилсульфеніл-1,4-бензохіноніміни [213, 214]:



де R^1, R^2, R^3 = H, Me, *i*-Pr.

N-Арилсульфеніл-1,4-бензохіноніміни не реагують з азидною кислотою навіть в киплячій етановій кислоті [213, 214].

Детальне вивчення взаємодії азидної кислоти з N-(*n*-толіл)-1,4-бензохінонмоноіміном [203] показало, що на першій стадії перебігає приєднання азид-аніону за схемою 1,4-приєднання. В результаті послідовних реакцій приєднання-окиснення утворюються 2,3,6-триазидобензохіноніміни.

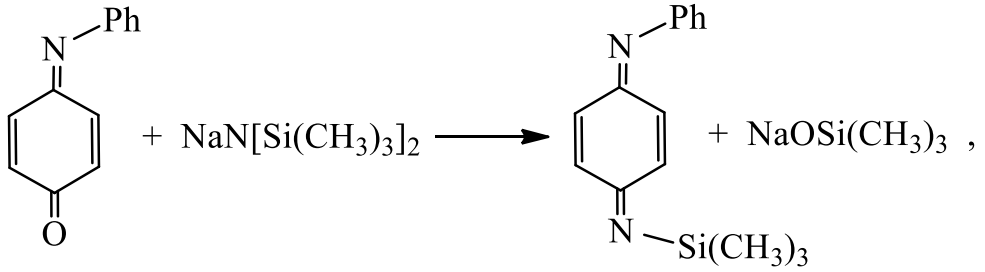


Отже, процес приєднання другої молекули HN_3 здійснюється як за схемою 6,3-приєднання, так і за схемою 1,4-приєднання, що є істотною відмінністю від реакцій з галогеноводневими кислотами, в яких утворюються тільки 2,5-дизаміщені [170, 204], і сульфіновими кислотами, які приводять тільки до 2,6-дизаміщених продуктів [151].

Отримати тетраазидопохідні ступінчастим приєднанням HN_3 до хіноніміну не вдається [58].

Для N-(4-толіл)-2-хлор- і N-(4-толіл)-2,6-дихлор-1,4-бензохінонімінів виявлено нуклеофільне заміщення атомів Хлору з утворенням відповідних 2-азидо- і 2,6-діазидохінонімінів [203]. Показана конкуренція процесів 1,4-приєднання, 6,3-приєднання та нуклеофільного заміщення, в результаті яких утворюються суміші продуктів [203].

До інших реакцій N-заміщених *n*-хінонімінів з N-нуклеофілами відноситься реакція N-феніл-1,4-бензохіноніміну з біс-триметилсиліламідом натрію, що перебігає за схемою 6,5-приєднання-елімінування з утворенням N-силілпохідного *пара*-хінондііміну [215]:



а також реакція з піридинами, що перебігає за схемою 1,4-приєднання.

1.3.1.4 Реакції з Hlg-нуклеофілами

1.3.1.4.1 Гідрогалогенування пара-хінонімінів

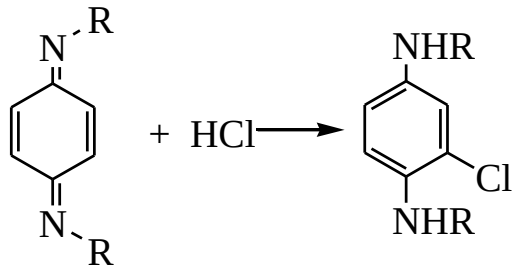
Серед реакцій нуклеофільного приєднання до N-заміщених 1,4-хінонімінів, реакція з галогеноводнями є найбільш вивченою.

Спроби приєднати фтористий водень до N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоно- і діімінів не увінчалися успіхом [216]. Флуор не вдається ввести в хіноїдне ядро хініміну з використанням інших фторуючих агентів, наприклад, фенілїодозодифториду [216].

Іодистий водень не може бути використаний в якості нуклеофілу, з огляду на його високу відновну активность, він відновлює хінонімін до відповідного амінофенолу або фенілендіаміну [10, 102]. Приєднання HI до хініміну не спостерігається.

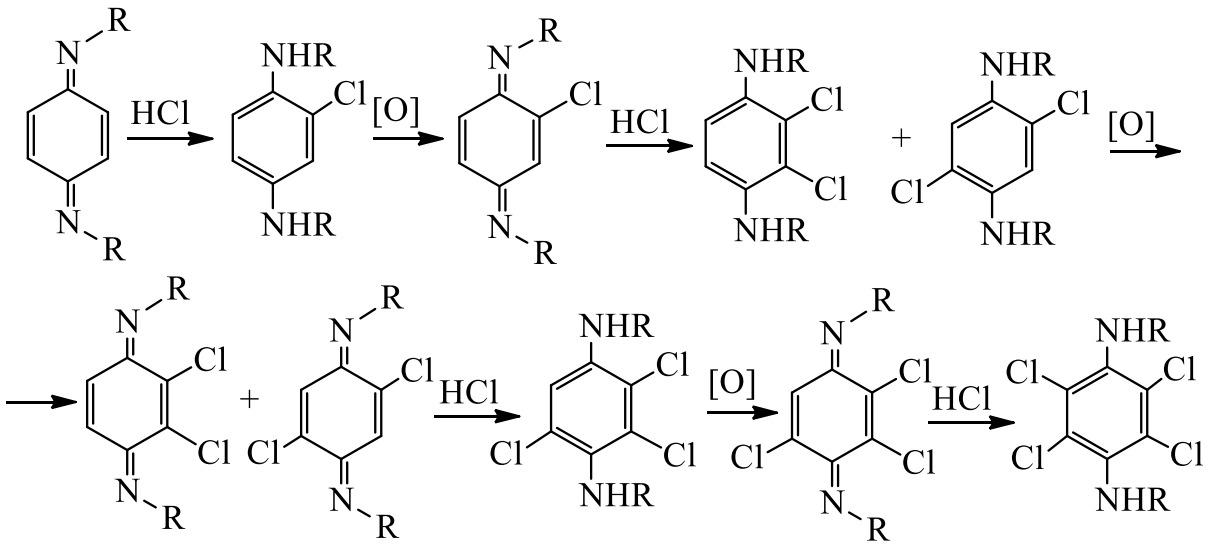
Бромистоводнева кислота відновлює N-заміщені 1,4-бензохінон-дііміни в зв'язку з їх високими окисно-відновними потенціалами [10], однак до N-тозил-1,4-бензохінонмоноімінів приєднується за схемою 1,4 [217].

Вперше приєднання хлористого водню вивчено Р.Адамсом і співробітниками на прикладі N-заміщених 1,4-бензо(нафто)хінондіімінів. У всіх випадках спостерігалося утворення продуктів 1,4-приєднання [10, 65, 218–220]:



де R = Ts, 4-TlCO та ін.

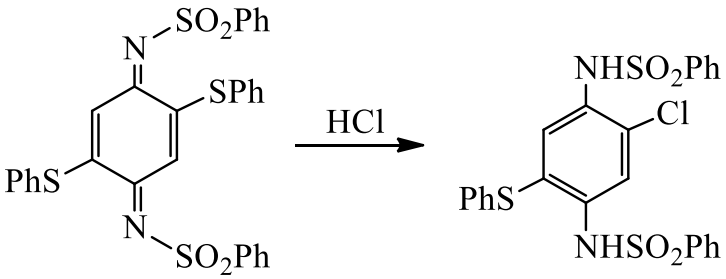
При проведенні послідовних процесів: приєднання HCl – окиснення в разі бензохінондіімінів утворюються тетрахлорпохідні, а в разі нафтохінондіімінів – дихлорпохідні [99, 221, 222]:



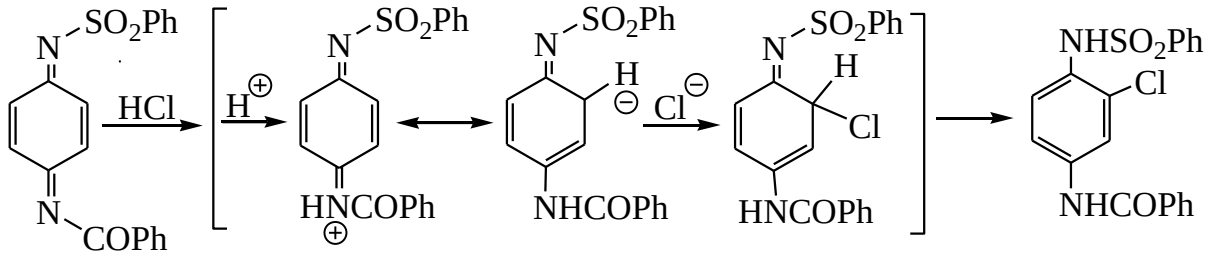
При гідрохлоруванні 2-заміщених N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів в разі 2-метокси- і 2-фенілтіопохідного утворюються 5-хлор-ізомери [95, 96], бензолсульфоніл- і ціано-похідних – 3-хлор-ізомери [144]. Заміна N-фенілсульфонільних груп на бензоїльні змінює регіоселективність реакції приєднання HCl.

Так, при гідрохлоруванні N,N'-дибензоїл-2-заміщених 1,4-бензохінондіімінів, як і в разі хлорметил- і ацетилпохідних отримані 6-хлор-ізомери відповідних 1,4-фенілендіамінів [96, 146, 223], при наявності метоксигрупи – суміш 5- і 6-хлорпохідних [224], введення фенілсульфонільної групи приводить до суміші 3- і 6-хлорпохідних [146], тоді як наявність фенілсульфонільної групи – до 3-хлор-ізомеру [146].

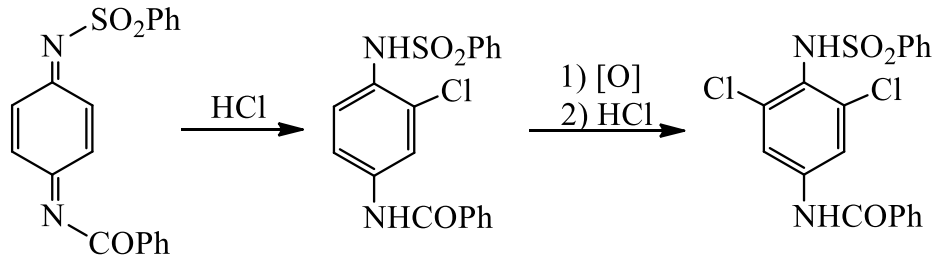
В реакції N,N'-дифенілсульфоніл-2,5-дифенілтіо-1,4-бензохінон-діміну з HCl відбувається заміна однієї фенілтіо-групи на атом Хлору з одночасним процесом відновлення [101]



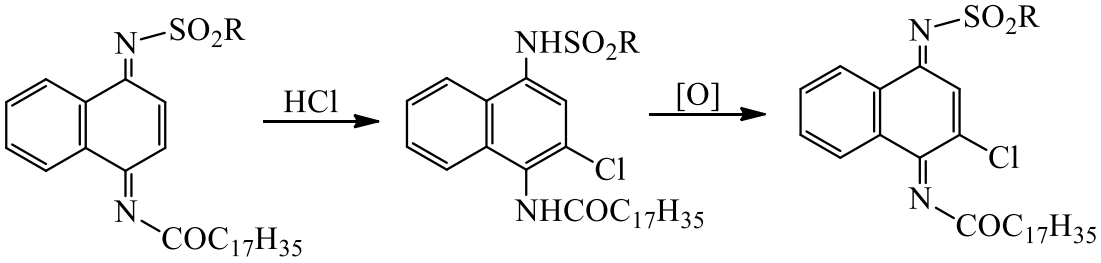
Вивчення приєднання хлористого водню до N-бензоїл-N'-фенілсульфоніл-1,4-бензохінондіміну дозволило Р.Адамсу сформулювати правило – приєднання хлористого водню до хінондіімінів за схемою 1,4-приєднання перебігає внаслідок первісного протонування найбільш основного центру молекули з подальшою атакою аніоном хлору хіноїдного ядра за системою супряжених подвійних зв'язків [225]:



Це правило підтверджено на прикладі N-метилсульфоніл-N'-стеароїл-1,4-бензохінондіміну і інших несиметричних N,N'-дизаміщених 1,4-бензохінондіімінів: атом Хлору вступає в *орто*-положення відносно менш основної арил- або метилсульфоніліміногрупи [218, 225, 226].

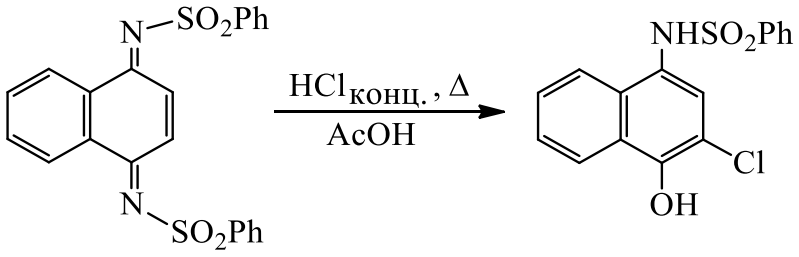


Однак, в реакції приєднання хлористого водню до N-метил(феніл,4-метилфеніл)сульфоніл-N'-стеароїл-1,4-нафтохінондіімінів атом Хлору вступає в *орто*-положення до карбоксіімінної групи [227], тобто проти правила Р. Адамса:

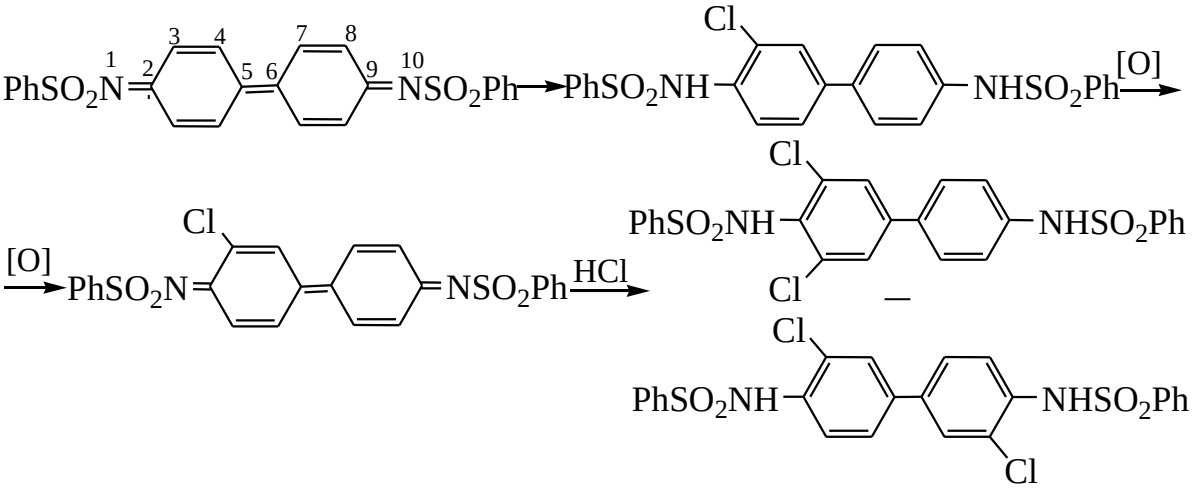


Такий напрямок реакції, на думку авторів, є пов'язаним зі стеричним ефектом: аніон хлору направляється в найменш стерично утруднене положення.

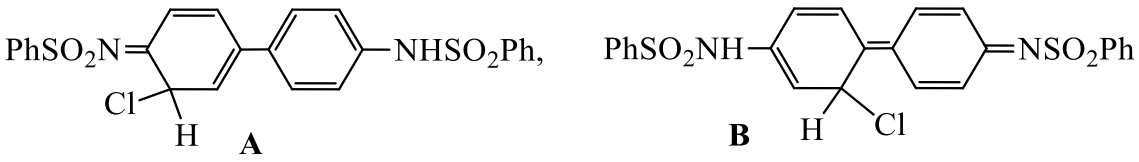
При дії концентрованої HCl в гарячій етановій кислоті на N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-нафтохінондіімін перебігає його гідроліз з утворенням нафтохінонмоноіміну, який приєднує HCl за схемою 1,4-приєднання [219]:



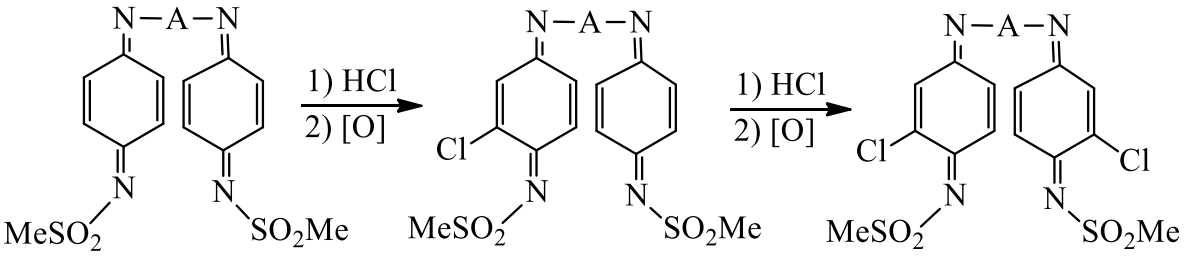
При приєднанні хлористого водню до N,N'-дифеніл-сульфонілдифенохінону внаслідок регіоспецифічності процесу отримано єдиний продукт – 3-хлор-4,4′-бензидиндифенілсульфоніламід [228]. Останній, після окиснення до відповідного дііміну, приєднує молекулу HCl, утворюючи суміш двох ізомерних продуктів [228]:



В даному випадку реалізується схема 1,8-приєднання. Такий перебіг реакції пояснено більшою вигідністю структури **A** в порівнянні зі структурою **B** [229]:



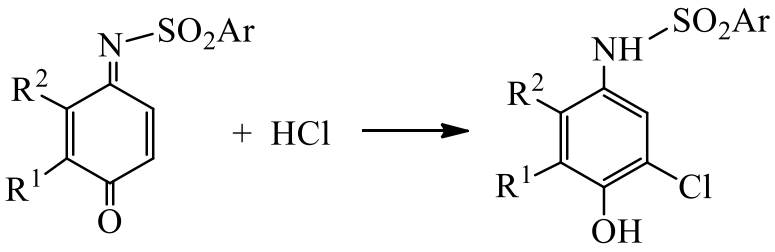
Приєднання хлористого водню до місткових біс(бензохінондіімінів) також перебігає за правилом Р.Адамса [84, 230].



N,N'-Діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіїміни при кімнатній температурі не реагують з HBr [231]. При температурі 70–80°С спостерігається процес переважного відновлення хінондіміну до відповідного *n*-фенілендіаміну з виділенням брому, тобто HBr виступає в ролі відновника, так як N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіїміни мають високий окисно-відновний потенціал (наприклад, E^o для N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-бензохінондіміну дорівнює 1,03 В [58], а для брому – 1,087 В). При 4-х кратному проведенні послідовних процесів – приєднання HBr–окиснення в продуктах реакції зафіксовано незначний вміст брому [231].

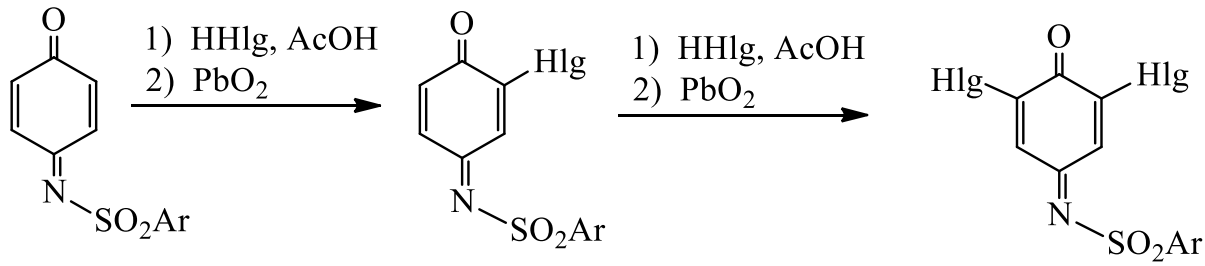
У зв'язку з тим, що N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіїміни і їх відновлені форми бромуються молекулярним бромом [232, 233], не виключається, що процесу гідробромування хінондіімінів взагалі не існує, а бромовмісні продукти утворюються в результаті бромування бромом, що утворюється при окисненні HBr хінондіміном. У зв'язку з низькою концентрацією брому, що виділяється в результаті окисно-відновного процесу, бромування є незначним.

При гідрохлоруванні N-арилсульфоніл-*пара*-бензо(нафто)хінон-моноімінів також утворюються тільки продукти 1,4-приєднання [102]:



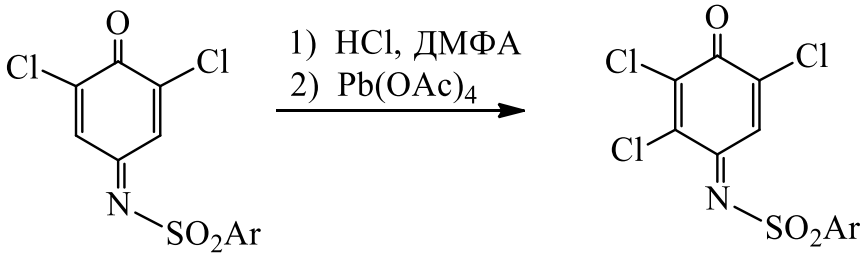
де $R^1 = R^2 = H$; $R^1 + R^2 =$ CH=CH–CH=CH.

Рядом послідовних процесів – приєднання HHlg – окиснення – можна отримати 2,6-дигалоген-N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни [217, 231]:

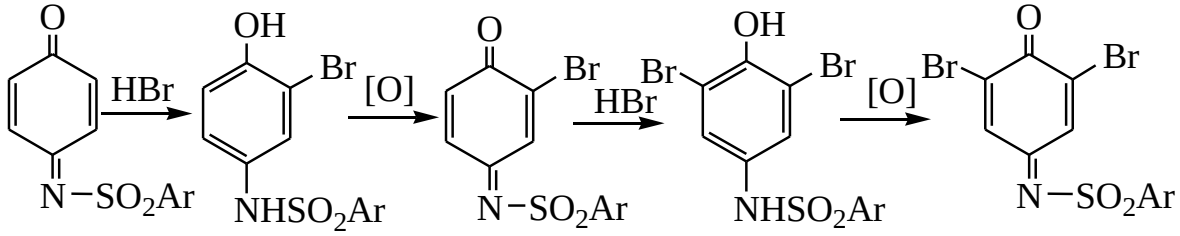


де Hlg = Cl, Br.

Останні в реакції с хлористим воднем в ДМФА утворюють продукти 6,3-приєднання [234]:

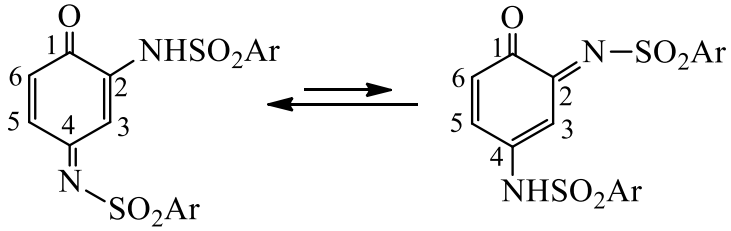


N-Арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни на відміну від відповідних діімінів приєднують бромистий водень за схемою 1,4-приєднання. Послідовними процесами – приєднання HBr – окиснення – вдається отримати N-арилсульфоніл-2,6-дибром-1,4-бензохіноніміни [231]:

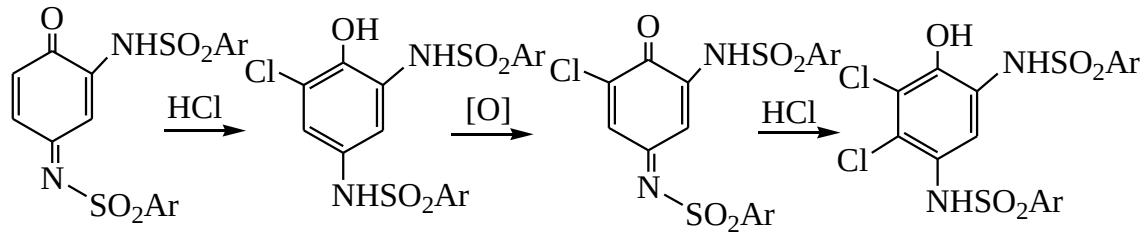


2,6-Дибром-N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни, на відміну від 2,6-дихлорпохідних, є інертними по відношенню до HBr.

N-Арил(алкіл)сульфоніл-2-арил(алкіл)сульфоніламідо-1,4-бензохіноніміни існують у вигляді *пара*- і *орто*-таутомерних форм [18], причому *пара*-хіноїдна структура є термодинамічно вигіднішою, так як ОВП *п*-хінонімінів менше ОВП відповідних *о*-хінонімінів [58]:

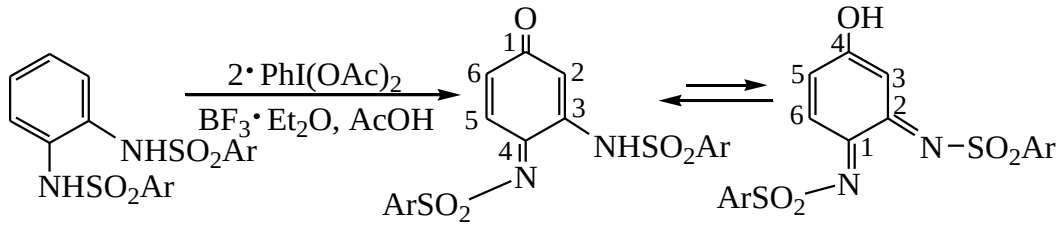


Оскільки для незаміщених в ядрі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів в реакціях гідрохлорування активними є положення 2 і 6 хіноїдного ядра, а для N-арилсульфоніл-1,2-бензохінонімінів – положення 4 і 5, можна очікувати входження атому Хлору в вільні положення 5 і 6 хіноїдного ядра. Дійсно, на першій стадії реакції приєднання HCl перебігає за схемою 1,4-приєднання з входженням атому Хлору в положення 6, на другій стадії – атом Хлору входить в положення 5 [235]:



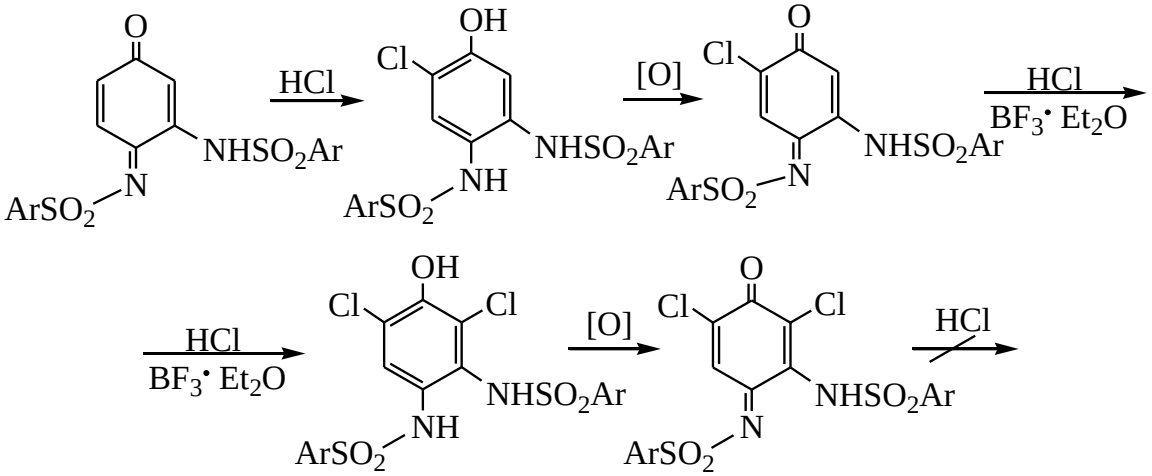
N-Арилсульфоніл-2-арилсульфоніламідо-5,6-дихлор-1,4-бензохінон-іміни є інертними в реакції гідрохлорування [235].

N-Арилсульфоніл-3-арилсульфоніламідо-1,4-бензохіноніміни, як і 2-арилсульфоніламідо похідні утворюють 2 таутомерні форми, з яких термодинамічно вигіднішою є *пара*-хіноїдна [236, 168]:

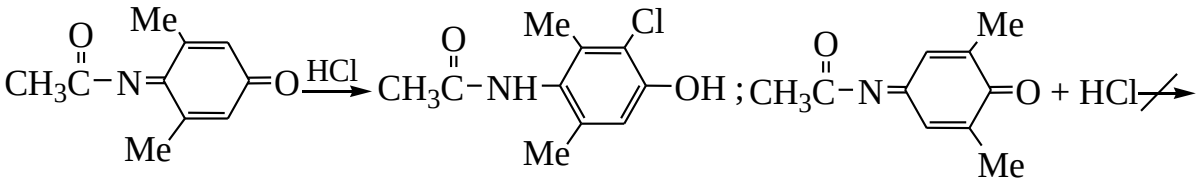


Гідрохлорування цих хінонімінів перебігає за схемою 1,4-приєднання з входженням атому Хлору в положення 6, в яке орієнтує нуклеофіли *пара*-хіноїдна структура. Крім того, положення 6 є стерично вигіднішим в порівнянні з положенням 2.

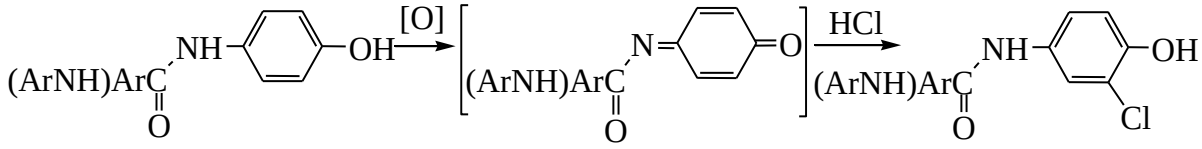
В результаті послідовних процесів приєднання HCl – окиснення утворюються N-арилсульфоніл-3-арилсульфоніламідо-2,6-дихлор-1,4-бензохіноніміни. Приєднання другої молекули HCl перебігає в значно більш жорстких умовах в присутності каталізатору – етерату трифтористого бору [168]:



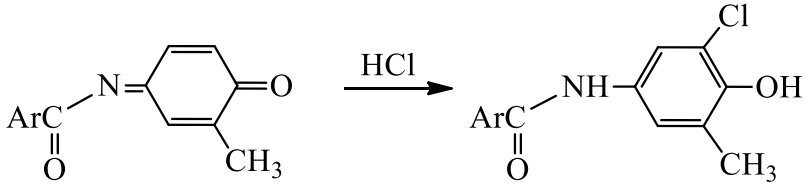
N-Ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонімін приєднує хлороводень за схемою 1,4-приєднання, тоді як ізомерний 2,6-диметилпохідний є інертним в цій реакції, що свідчить про регіоспецифічность приєднання HCl [94]:



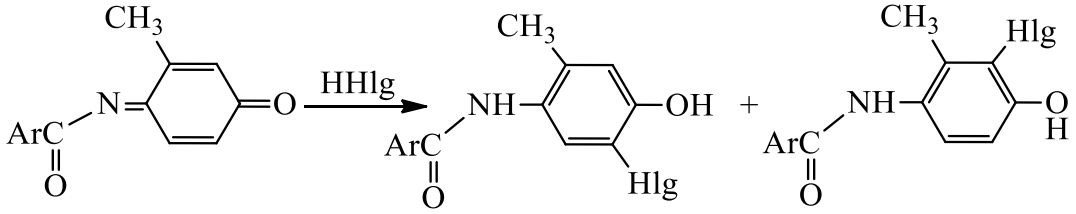
Гідрогалогенування незаміщених в хіноїдному ядрі N-ароїл- і N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів є регіоспецифічним і перебігає за схемою 1,4-приєднання [237]:



У разі N-ароїл-2-метил-1,4-бензохінонімінів теоретично можливий і утворюється тільки один продукт 1,4-приєднання [237]:



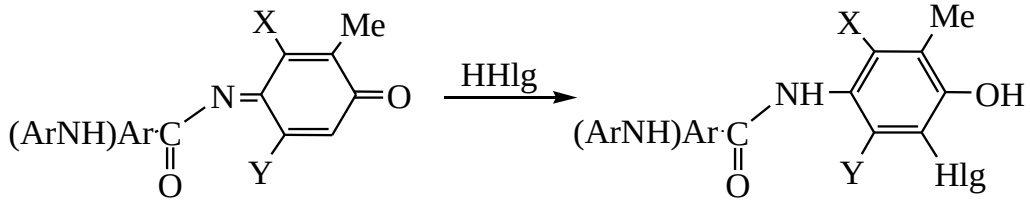
Гідрогалогенування N-ароїл- і N-ариламінокарбоніл-3-метил-1,4-бензохінонімінів, що володіють двома вільними положеннями для приєднання галогеноводнів за схемою 1,4, приводить до суміші двох ізомерних продуктів 1,4-приєднання [237, 239]:



де Hlg = Cl, Br.

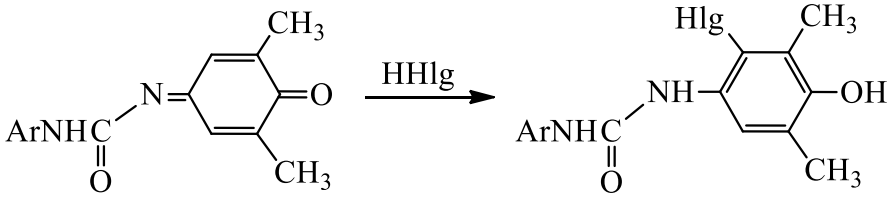
Подібне регіоселективне гідрогалогенування спостерігалося для N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-бензохінонімінів [238].

Гідрохлорування 2,3-диметил- і 3,5-диметилзаміщених N-ароїл- і N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонімінів прогнозовано приводить тільки до продуктів 1,4-приєднання [239].



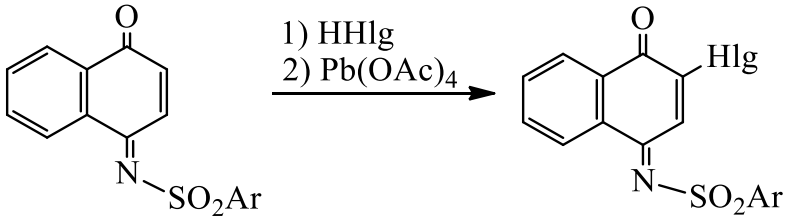
де X = Me, Y = H; X = H, Y = Me.

Гідрогалогенування ж 2,6-дизаміщених N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонімінів перебігає за схемою 6,3-приєднання [239]:

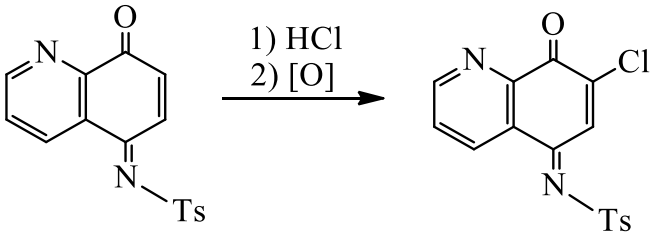


Аналогічно для 2-метил-, 2,5-диметил- і 2,3-диметилзаміщених в хіноїдному ядрі N-бензиліден(фенокси,4-толіл)ацетил-1,4-бензохінон-моноімінів спостерігається тільки реакція 1,4-приєднання, а для 2,6-диметилпохідних – 6,3-приєднання [240].

На відміну від N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів N-арилсульфоніл-1,4-нафтохіноніміни приєднують хлористий і бромистий водень лише за схемою 1,4-приєднання [231]:

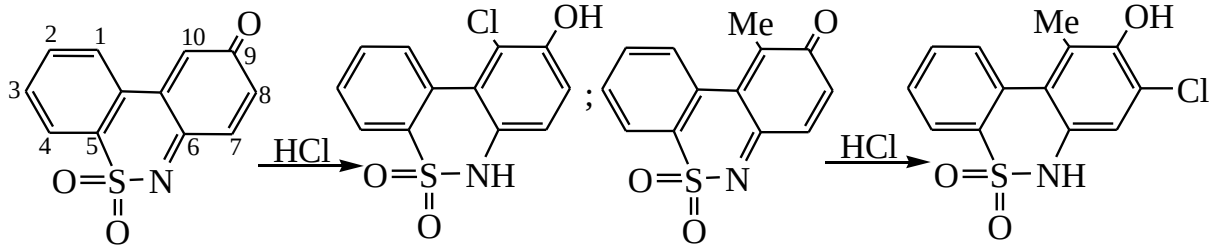


Аналогічно реагують N-*п*-толілсульфоніл-5,8-хінолінхінон-5-іміни з хлористим воднем [241]:



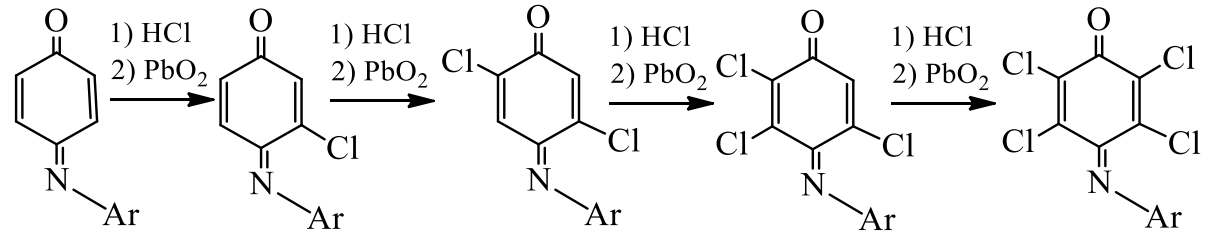
Циклічні 1,4-хінонмоноіміни біфеніленсультамів реагують з хлористим воднем тільки за схемою 1,4-приєднання [242, 243], причому в стерично більш утруднене положення 10. При зайнятому положенні 10

реакція перебігає також за схемою 1,4-приєднання за другим стерично меньш утрудненим *орто*-положенням до атому Оксигену:



В реакції N-арил-1,4-бензохінонімінів з галогеноводнями місце входження атому галогену залежить від природи замісника в ароматичному кільці біля атому Нітрогену. При наявності електроноакцепторних замісників – 4-нітро- і 2,4-динітро- спостерігається 1,4-приєднання [171, 244]. У разі N-(4-іодфеніл)-1,4-бензохіноніміну утворюється суміш продуктів приєднання HHlg за схемами 1,4- і 6,3-приєднання [171].

Гідрохлорування N-(4-метилфеніл)-, N-(4-метоксифеніл)- і N-феніл-1,4-бензохінонімінів [170, 204] перебігає за схемою 6,3. При цьому можливе послідовне приєднання чотирьох молекул HCl з наступним порядком входження атомів хлору – в положення 3; 2,5; 2,3,5 і 2,3,5,6:



При гідробромуванні N-(4-метилфеніл)-1,4-бензохіноніміну поряд з процесом 6,3-приєднання спостерігався процес бромування арильного фрагменту в *мета*-положення до метильної групи [217].

Несподівані результати приєднання хлористого водню до N-(*n*-толіл)-1,4-бензохінонмоноіміну [170, 204] неможливо пояснити правилом Р. Адамса, оскільки Нітроген в N-*n*-толіл-1,4-бензохінонмоноіміні є менш оснóвним, ніж в N-феніл- або N-2,4-динітрофенілпохідних. Крім того в N-арил-1,4-бензохінонмоноімінах атом Нітрогену протонується легше, ніж атом Оксигену [245].

Детальне вивчення реакції N-арилбензохінонімінів з хлористим воднем дозволило встановити наступні факти:

1. Введення в *пара*-бензохінон замість атому Оксигену арилімногрупи з електроноакцепторними замісниками приводить до збільшення ОВП і орієнтує входження аніону хлору в *орто*-положення до атому Оксигену (1,4-приєднання), тоді як введення електронодонорних

замісників знижує ОВП і направляє аніон хлору в *мета*-положення до атому Оксигену (6,3-приєднання). Експериментальні результати добре корелюють з величинами ОВП хінонімінів.

Таблиця 1.1 – Значення ОВП N-арил-1,4-хінонімінів

Значення ОВП	Арильний фрагмент в N-арил-1,4-хіноніміні						
	2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$	2-$NO_2C_6H_4$	4-$NO_2C_6H_4$	4-IC_6H_4	C_6H_5	4-$CH_3C_6H_4$	4-$CH_3OC_6H_4$
E^o, mV	729	677	655	596	578	566	553
ΔE, mV	+146	+94	+72	+13	-5	-17	-30

Примітка. ΔE – різниця між значеннями ОВП N-арилхінонімінів і 1,4-бензохінону (ОВП бензохінону складає 0,583 В [58]).

Цей висновок узгоджується зі збільшенням ОВП N-арил-1,4-бензохінонімінів з ростом негативного індуктивного ефекту і ефекту супряження замісника в ароматичному кільці [247].

2. Реакція має перший порядок за хіноніміном і близький до першого за аніоном хлору.

3. Швидкість реакції визначається концентраціями дипротонованої форми хіноніміну і аніону хлору.

4. Протонування хінонімінів підвищує їх спорідненість до електрону на 1,2 В [248].

Грунтуючись на цих даних і припущенні, що дипротонований хінонімін здатний окиснювати аніон хлору до хлор-радикалу, Бурмістров К.С. і Юрченко О.Г. вважають, що реакція приєднання хлористого водню до хіноніміну перебігає за іон-радикальним механізмом [246]. Непрямим підтвердженням служить збільшення швидкості реакції з ростом ОВП (електроноакцепторні замісники в ароматичному кільці) N-арилбензохінонімінів.

Для перших стадій реакції запропоновані наступні схеми [246]:

1. $Q + 2H^+ \rightleftharpoons QH_2^{2+}$
2. $QH_2^{2+} + Cl^- \longrightarrow QH_2^{+\bullet} + Cl^\bullet$,

де Q – хінонімін.

Подальше перетворення радикальних часток не досліджено, тому що методом ЕПР не зафіксовано наявність катіон-радикалів і радикалів в реакційній масі. Однак, виходячи з літературних даних [249, 250], в яких описані реакції галогенід-аніону з катіон-радикалами, що генеруються електрохімічним способом, запропоновані наступні стадії процесу [246]:

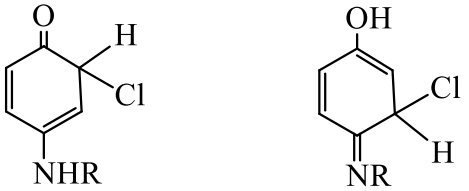
3. $QH_2^{+\bullet} + Cl^- \longrightarrow QH_2Cl^\bullet$
4. $QH_2Cl^\bullet + QH_2^{2+} \longrightarrow QH_2Cl^+ + QH_2^{+\bullet}$
5. $QH_2Cl^+ - H^+ \longrightarrow QHCl$

Як випливає із запропонованого механізму регіоселективність реакції хінонімінів з хлористим воднем визначається на стадії 3 – стадії

взаємодії катіон-радикалу і аніону хлору. Квантово-хімічні розрахунки методом MNDO показали, що ця взаємодія підкоряється зарядовому контролю і, в кінцевому рахунку, напрямок приєднання хлору визначається розподілом зарядів в катіон-радикалі $QH_2^{+\bullet}$.

Аналіз розподілу зарядів в модельних катіон-радикалах [246] показав, що введення в молекулу електронодонорної групи викликає зміщення позитивного заряду в *орто*-положення до неї, а введення електроноакцепторних замісників – в *мета*-положення. Виходячи з цього, аніон хлору буде приєднуватися в *орто*-положення до більш електронодонорної групи, що повністю узгоджується з експериментом по приєднанню HCl до N-арил-1,4-бензохінонімінів [170].

Для пояснення місця вступу атому Хлору в N-арил-1,4-бензохінонмоноіміни К.С.Бурмістровим зі співавторами запропоновано оцінювати відносну енергетичну вигідність інтермедіатів **А** і **Б** шляхом зіставлення окисно-відновних потенціалів 1,4-бензохінону і N-арил-1,4-бензохініміну. Був зроблений висновок, що структура **Б** для N-феніл-, N-4-метилфеніл- і N-4-метоксифенілхінонімінів термодинамічно більш вигідна, ніж структура **А**, що і приводить до меншого енергетичного бар'єру при приєднанні HCl через интермедиат **Б** [204]:

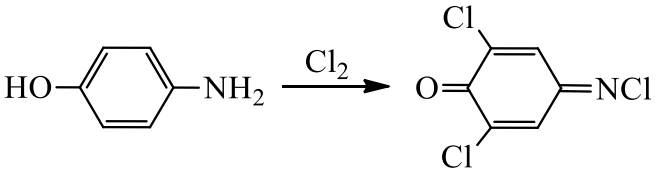


А **Б**

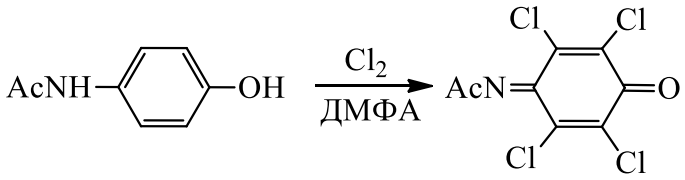
1.3.1.4.2 Галогенування пара-хінонімінів

Відомо галогенування відновлених форм *пара*-хінонмоноімінів – 1,4-амінофенолів і відновлених форм *пара*-хінондіімінів – 1,4-фенілендіамінів.

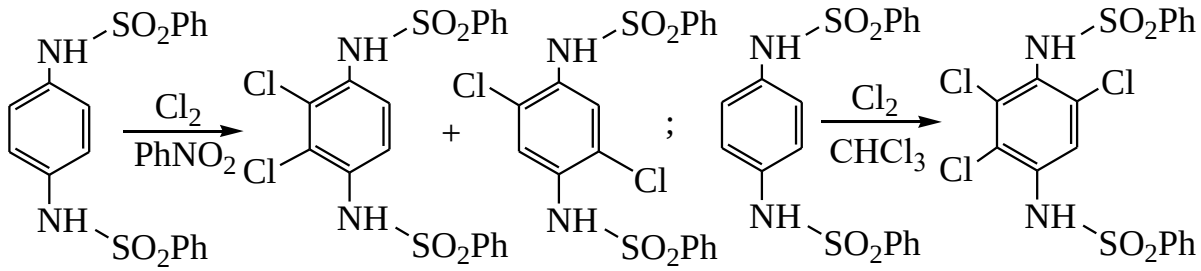
Так, *п*-амінофенол хлорується до N-хлор-2,6-дихлор-1,4-бензо-хініміну:



Хлорування 4-ацетиламінофенолу (парацетамолу) в ДМФА при температурі, що не перевищує 30°С, приводить до утворення N-ацетил-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохініміну [95]:

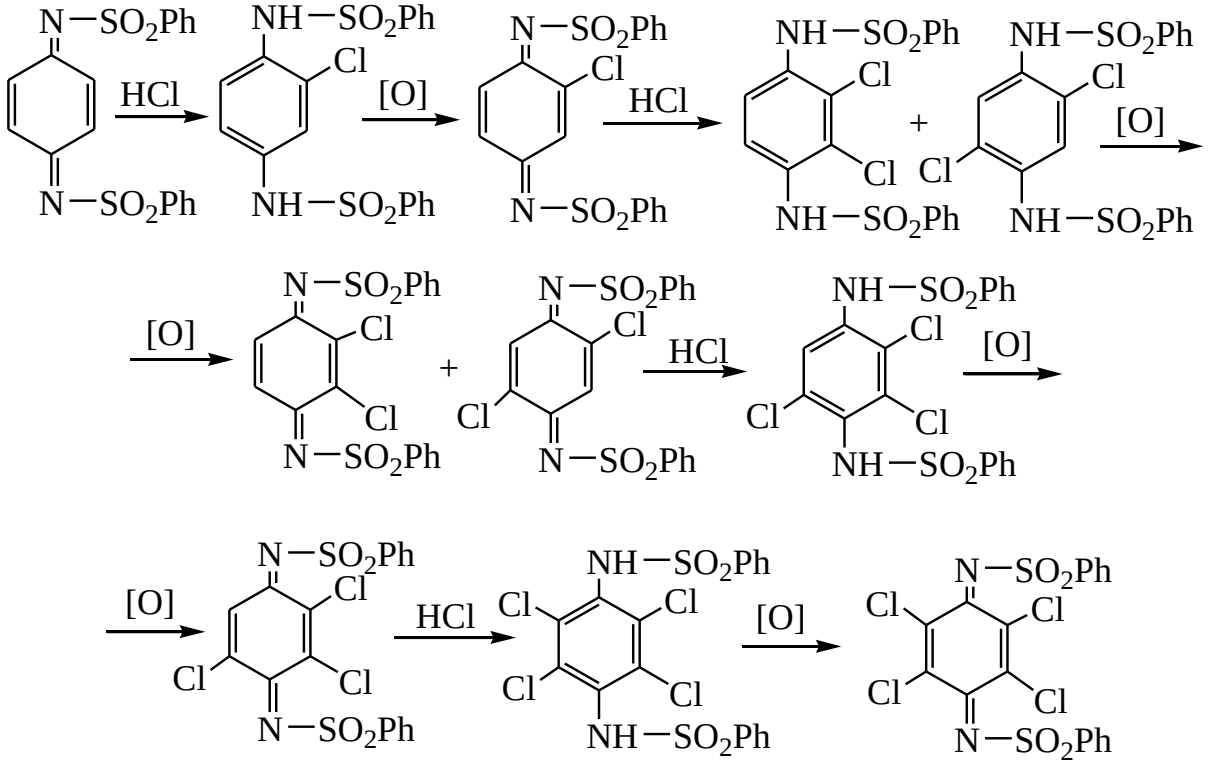


Хлорування N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-фенілендіаміну молекулярним хлором в нітробензені в присутності каталізатору $FeCl_3$ приводить до суміші дихлорпохідних *пара*-фенілендіаміну; в хлороформі – до N,N'-дифенілсульфоніл-2,3,5-трихлор-1,4-фенілендіаміну [10]; в диметилформаміді – до 2,3,5,6-тетрахлор-*пара*-фенілендифенілсульфоніламіду [251]:

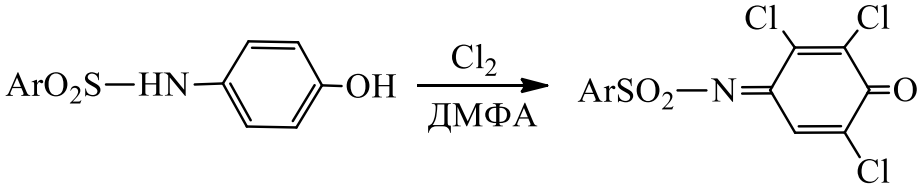


У середовищі етанової кислоти процесу хлорування не спостерігалося.

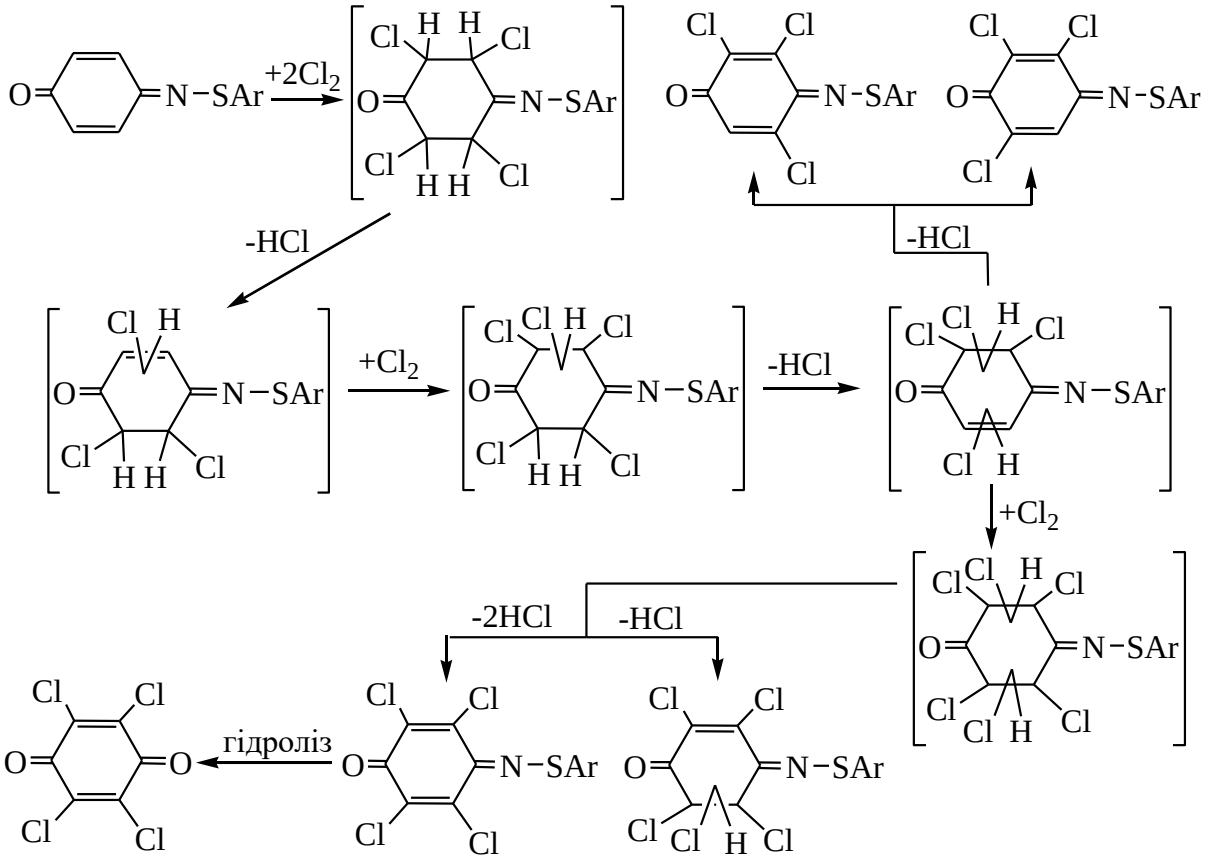
Тетрахлорпохідне 1,4-бензохінондііміну отримано також в результаті чотирьох послідовних процесів гідрохлорування – окиснення N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-бензохінондііміну [221]:



Хлорування 4-арилсульфоніламідофенолів приводить до утворення N-арилсульфоніл-2,3,6-трихлор-1,4-бензохінонімінів [182]:



Хлорування N-арилсульфеніл-1,4-бензохінонімінів хлором в середовищі CCl_4 при температурі -10°С в основному приводить до суміші N-арилсульфеніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінів і 4-арилсульфеніліміно-2,3,5,5,6(2,3,5,6,6)-пентахлорциклогекс-2-ен-1-онів; останні легко відщеплюють молекулу хлористого водню, перетворюючись в тетрахлорпохідні хіноніміни [252, 255]:



При цьому введення електроноакцепторних замісників в тіоарильний залишок зменшує глибину хлорування, наприклад, в разі N-4(2)-нітрофенілпохідних хлорування приводить до похідних тетрахлорхінонімінy, а для N-2,4-динітрофенілпохідного – до трихлорхінонімінy [254].

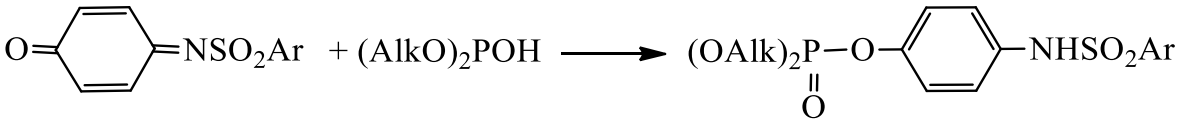
Висловлено припущення, що хлорування N-арилсульфеніл-1,4-бензохінонімінів може перебігати через стадії утворення циклогексенових структур, передбачалося також утворення проміжних структур в результаті

одночасного приєднання двох молекул хлору за двома подвійними зв'язками C=C хіноїдного ядра [253].

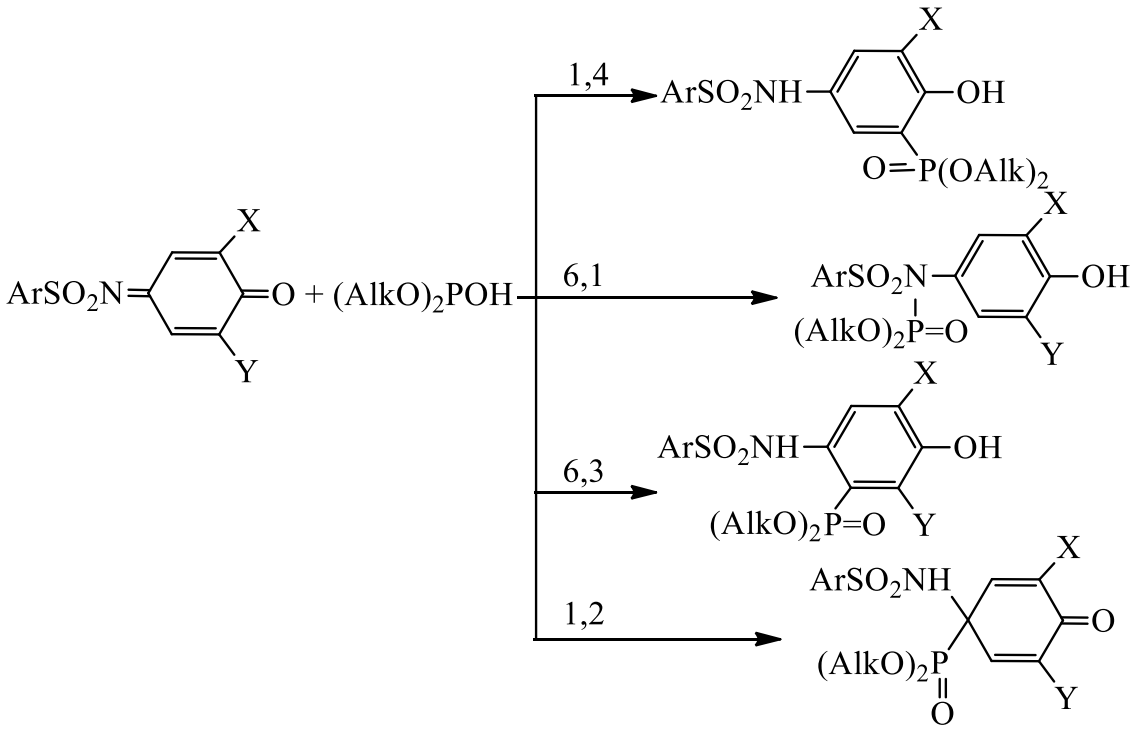
1.3.1.5 Реакції з P-нуклеофілами

До реакцій с P-нуклеофілами відносяться реакції з ді- і три-алкілфосфітами, біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфінітом і триметилсиліл-діалкілфосфітами.

Раніше передбачалося, що N-арилсульфоніл-1,4-бензохінон-моноіміни реагують з діалкілфосфітами з утворенням продуктів 1,6-приєднання [256, 257]:



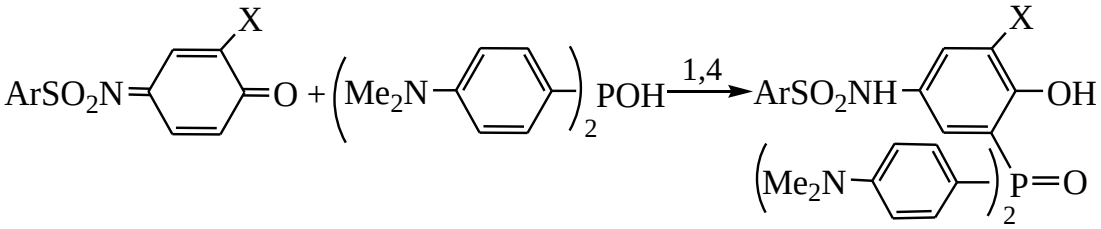
Пізніше було встановлено, що N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни з діалкілфосфітами можуть утворювати чотири ізомерних продукти фосфорилювання в залежності від природи діалкілфосфіту і N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміну [258]:



де X, Y = H, Cl; Ar = Ph, 4-MeC_6H_4, 4-ClC_6H_4; Alk = Me, Et, *i*-Pr та ін.

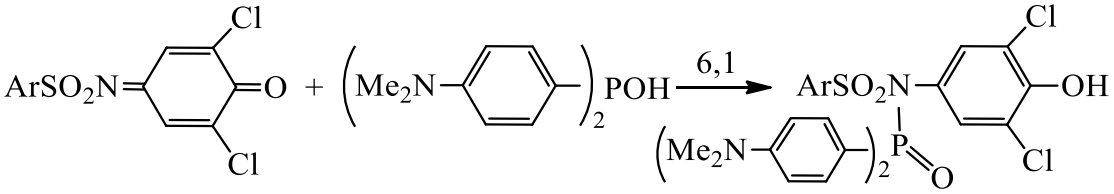
1,4-Приєднання спостерігається переважно при взаємодії незаміщених або 2-хлорзаміщених в хіноїдному ядрі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів з $(AlkO)_2POH$ при будь яких алкільних замісниках; 6,1-приєднання – в реакції N-арилсульфоніл-2,6-дихлор-1,4-бензохінонімінів з $(MeO)_2POH$, $(EtO)_2POH$, і $(i\text{-}PrO)_2POH$; 6,3-приєднання найхарактерніше для взаємодії N-фенілсульфоніл- і N-*пара*-хлорфенілсульфоніл-2,6-дихлор-1,4-бензохінонімінів з $(ClCH_2CH_2O)_2POH$ і $(AmO)_2POH$; 1,2-приєднання відбувається лише в реакції N-арилсульфоніл-2,6-дихлор-1,4-бензохінонімінів з діізопропілфосфітом [258].

N-Арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни реагують з біс-*п*-диметиламінофеніл)фосфінітом регіоспецифічно за схемою 1,4-приєднання [259]:

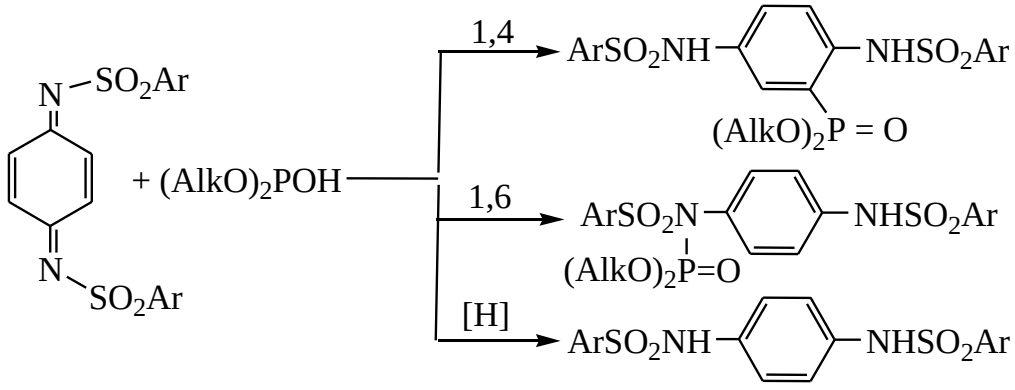


де X = H, Cl.

При наявності двох замісників в положеннях 2 і 6 хіноїдного ядра реакція перебігає регіоспецифічно, але за схемою 6,1-приєднання [259]:

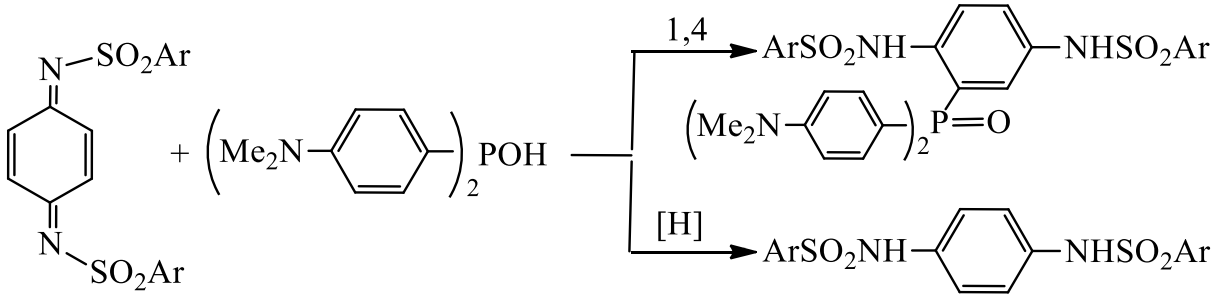


При взаємодії N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-бензохіноніміну з діалкілфосфітами [260] в основному утворюється продукт 1,6-приєднання, в меншій кількості – продукти 1,4-приєднання [261, 262] і окисно-відновного процесу [261]:

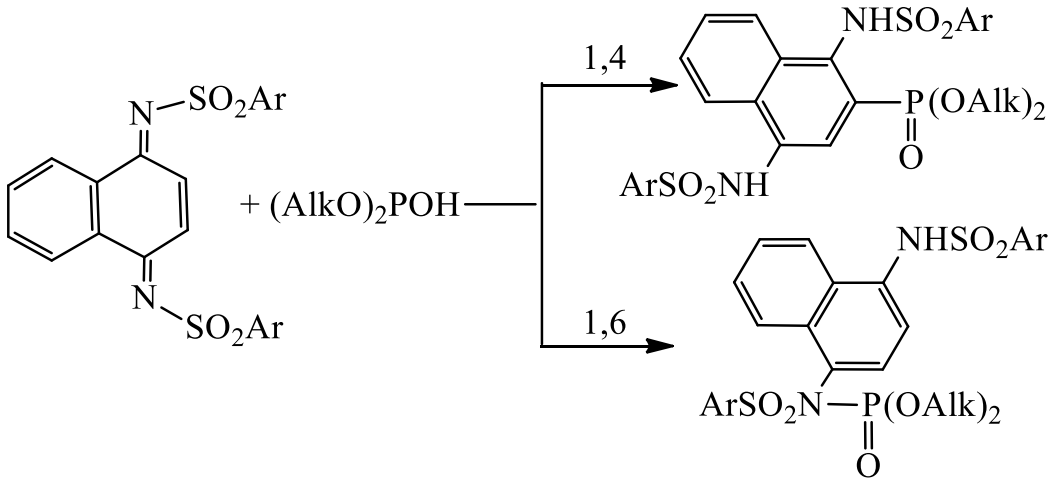


Здатність діалкілфосфітів до реакції фосфорилювання зростає зі зростанням ланцюга нерозгалуженого алкільного радикалу в ряду Me < Et < Bu < Am < i-Pr [261].

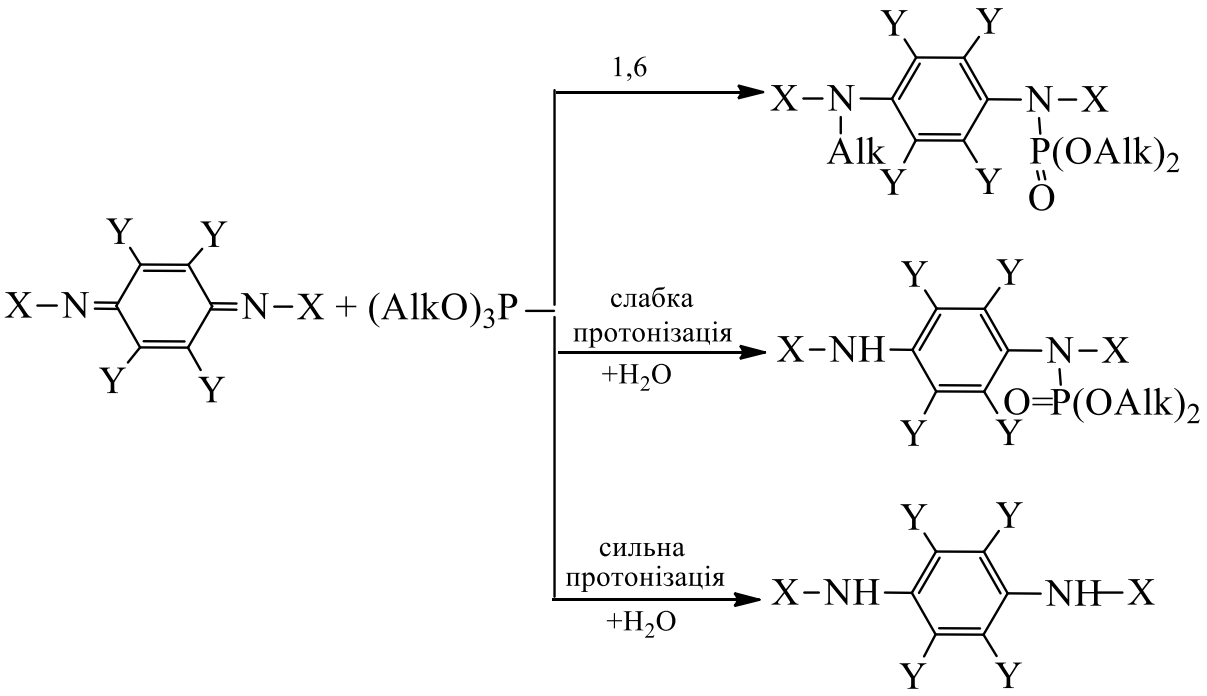
N,N'-Діарилсульфоніл-1,4-бензохінондііміни взаємодіють з діізопропілфосфітом і біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфінітом [259] за схемою 1,4-приєднання. Збільшення температури сприяє перебігу окисно-відновного процесу.



N,N'-Діарилсульфоніл-1,4-нафтохінондііміни з діалкілфосфітами реагують за схемами 1,4- і 1,6-приєднання з переважанням першого напряму [262]:



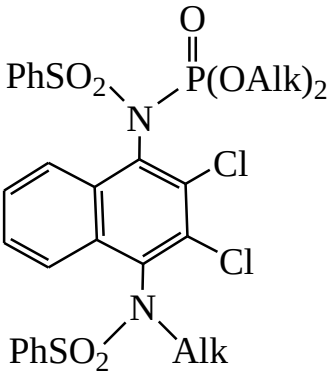
Триалкілфосфіти при взаємодії з N,N'-діарил(алкіл)сульфоніл-1,4-бензохінондіімінами [267–269] в сухому діоксані або бензені утворюють виключно продукти 1,6-приєднання; в присутності вологи, поряд з реакцією 1,6-приєднання спостерігається елімінування Alk від продукту 1,6-приєднання з утворенням продукту 1,6-приєднання діалкілфосфіту, в протонних розчинниках (етанова кислота, етанол) був виділений тільки продукт відновлення [267–269]:



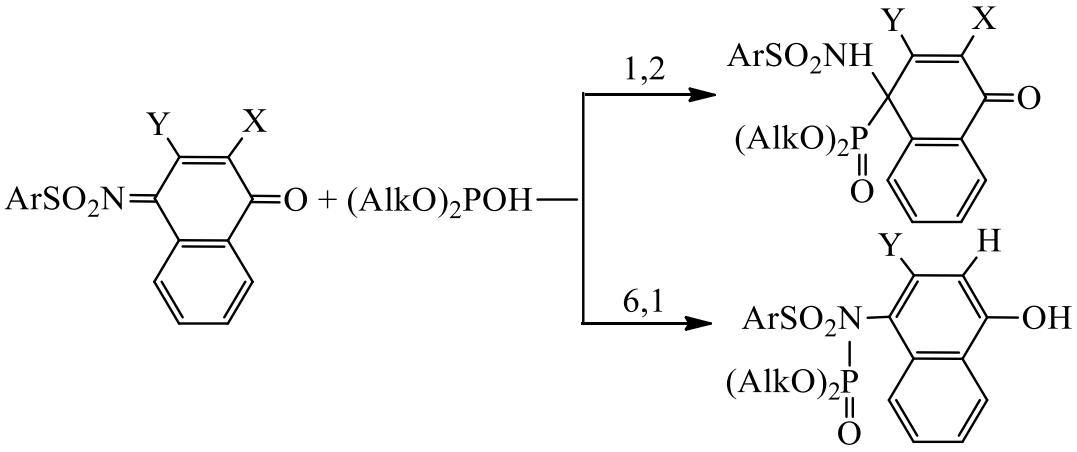
де X = $MeSO_2$, $PhSO_2$, PhCO; Y = H, Cl; Alk = Me, Et.

Для N,N'-дифенілсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондііміну спостерігався також процес нуклеофільного заміщення одного атому Хлору [269]:

N,N'-Дифенілсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінондіімін з триалкілфосфітами реагує виключно за схемою 1,6-приєднання з утворенням відповідних амідофосфатів [269]:

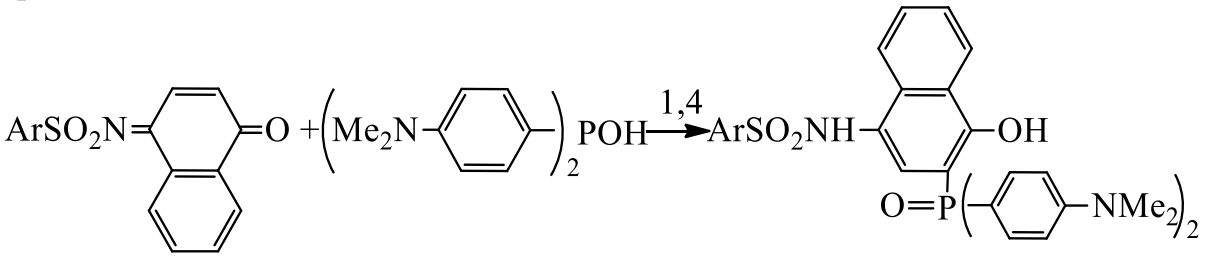


В реакції N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів з діалкілфосфітами мають місце два процеси: 1,2-приєднання і 6,1-приєднання, причому домінує процес 1,2-приєднання з утворенням продуктів хінолідної будови [263–265]:

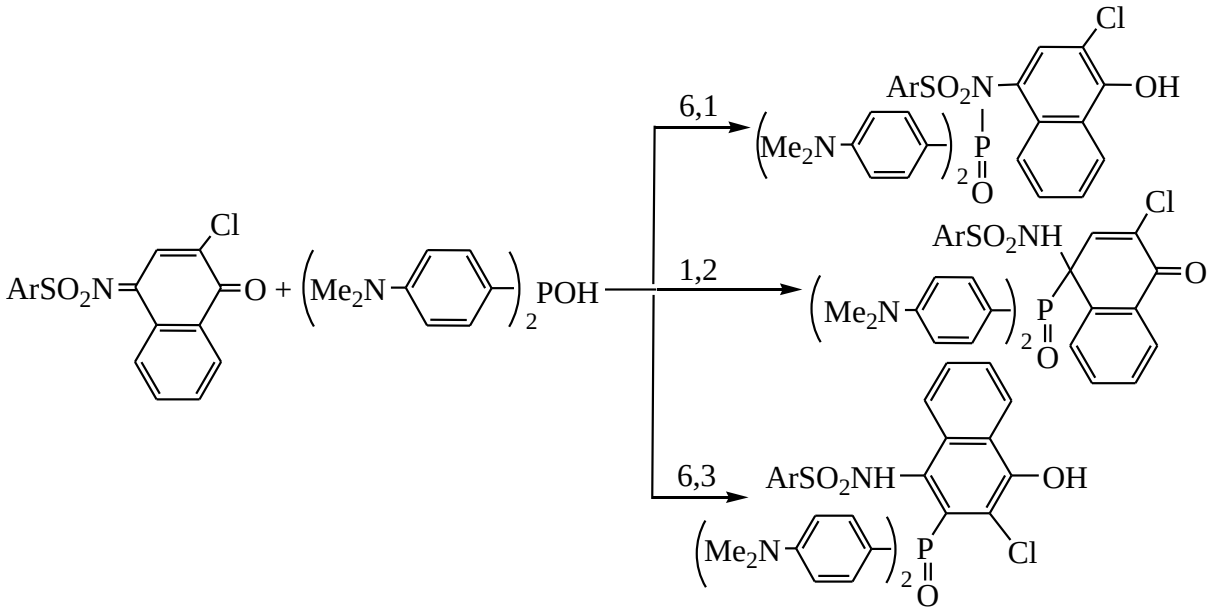


де X, Y = H, Cl; Ar = Ph, 4-Tl, 4-ClC_6H_4; Alk = Me, Et, *i*-Pr, *i*-Bu, *i*-Am, $ClCH_2CH_2$, CF_3CH_2.

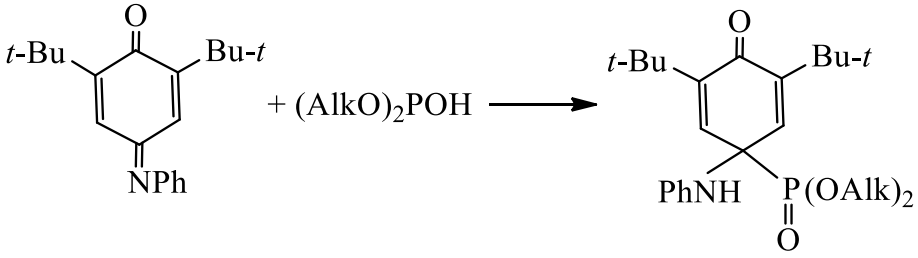
Взаємодія N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів з біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфінітом відбувається регіоспецифічно за схемою 1,4-приєднання [259]:



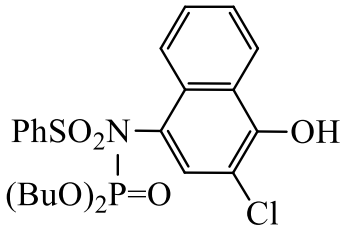
При наявності замісника в положенні 2 хіноїдного ядра отримана суміш трьох фосфорильованих продуктів, що утворюються за схемами 6,1-, 1,2- і 6,3-приєднання. Домінантним є процес 6,1-приєднання, 6,3-приєднання реалізується в незначній мірі [259]:



N-Феніл-1,4-бензохінонмоноімін з двома об'ємними групами в положеннях 2 і 6 хіноїдного ядра реагує з діалкілфосфітами за схемою 1,2-приєднання через перешкоду об'ємних замісників в *орто*-положенні до карбонільного атому Карбону [266]:



В реакції N-фенілсульфоніл-2-хлор-1,4-нафтохінонімінy з трибутилфосфітом виділено продукт, ідентичний продукту приєднання дибу тилфосфіту за схемою 6,1-приєднання [268]:



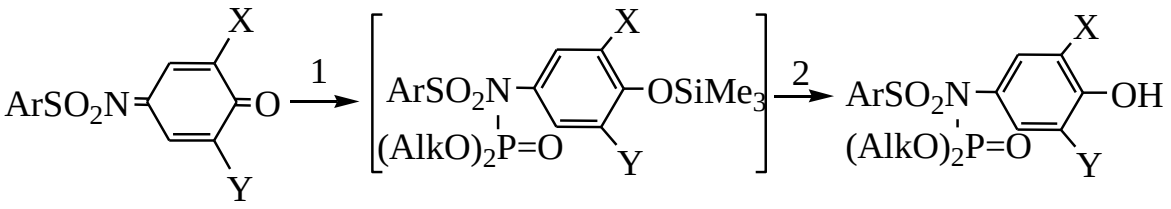
Авторами робіт [269, 270] запропоновано механізм реакції алкілфосфітів з хінонімінами: процес починається зі стадії одноелектронного переносу між донором – алкілфосфітом і акцептором – хінонімінoм, в результаті чого утворюються катіон-радикал донора і аніон-радикал акцептора. Наявність в реакційній масі аніон-радикалів хінонімінів було зафіксовано ЕПР [270]. При їх подальшій взаємодії виникає проміжний біполярний іон, що перетворюється потім в стабільні кінцеві продукти:

$$D + Q \rightleftharpoons [D - Q] \rightleftharpoons [D^{+\bullet} + Q^{-\bullet}] \longrightarrow D^{+\bullet} + Q^{-\bullet} \longrightarrow [D^{+} - Q^{-}] \longrightarrow D - Q$$

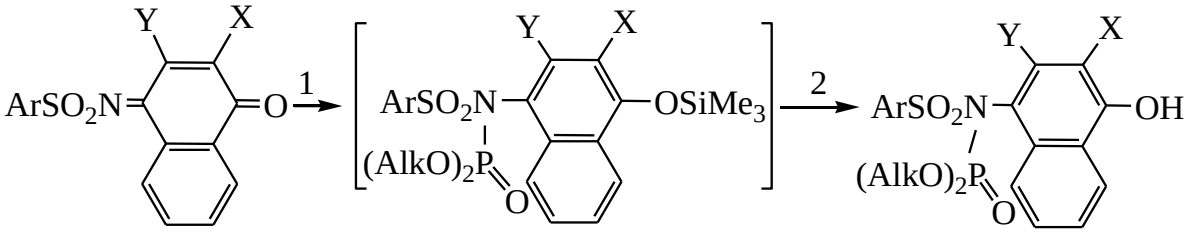
де D – донор – алкілфосфіт; Q – хінонімін.

У триметилсилілдіалкілфосфітах присутність триалкілсилільної групи не надає помітного впливу на нуклеофільний характер атому Фосфору, хоча при порівнянні реакційної здатності триалкіл- і триметилсилілдіалкілфосфітів відзначається збільшення нуклеофільних властивостей останніх, що сприяє перебігу першої стадії – нуклеофільній атаці атомом Р (III) електрофільного центру хіноїдних сполук [271].

Реакція N-арилсульфоніл-1,4-бензо(нафто)хінонімінів з триметилсилілдіалкілфосфітами перебігає регіоспецифічно за схемою 6,1-приєднання [258, 265]:

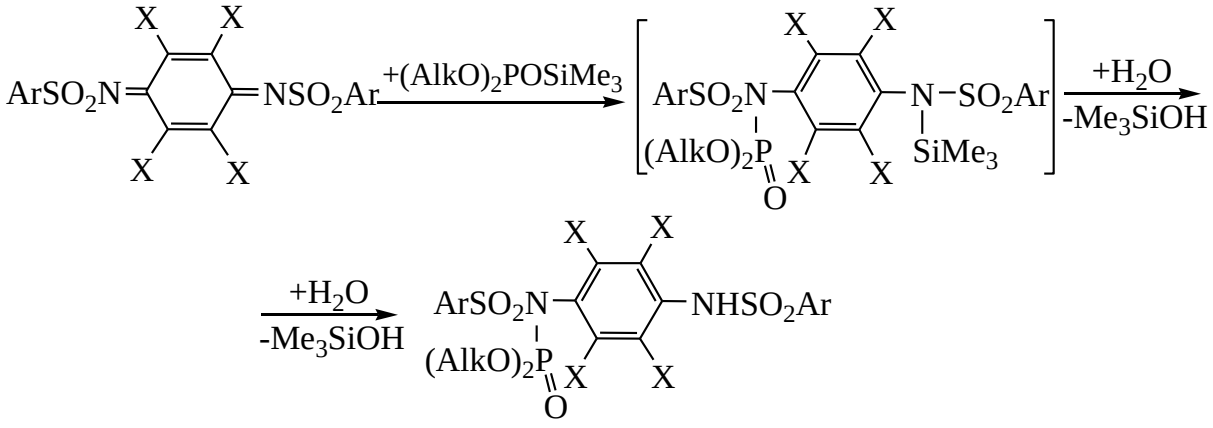


де Ar = Ph, 4-Tl; X, Y = H, Cl; Alk = Me, Et, *i*-Pr, *н*-Am; **1:** + $(AlkO)_2POSiMe_3$; **2:** +H_2O, -Me_3SiOH.



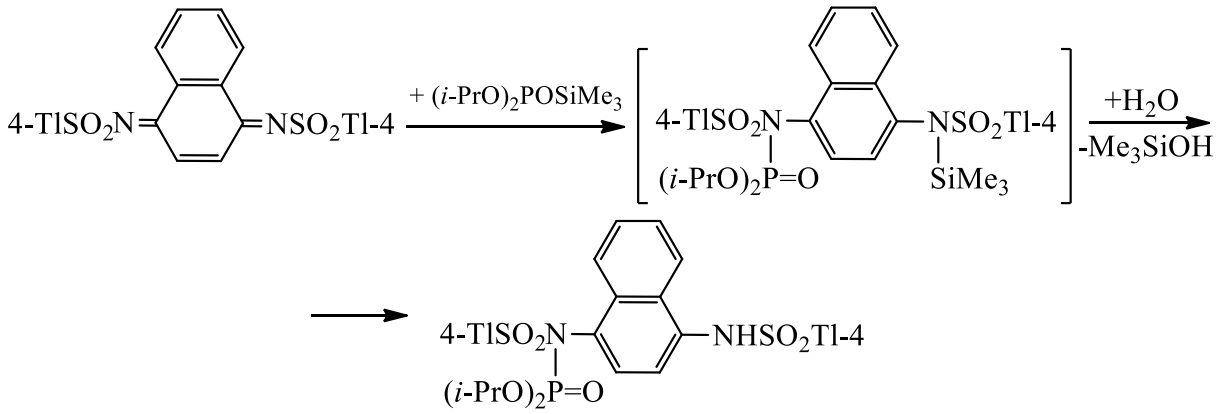
де Ar = Ph, 4-ClC_6H_4; X, Y = H, Cl; Alk = Et, $ClCH_2CH_2$, *i*-Pr; **1:** + $(AlkO)_2POSiMe_3$; **2:** +H_2O, -Me_3SiOH.

N,N'-Діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіїміни з триметилсилілдіалкілфосфітами реагують за схемою 1,6-приєднання. Утворені сполуки легко гідролізуються і виділяються продукти, що є ідентичними продуктам 1,6-приєднання діалкілфосфітів до бензохінондіімінів [272]:



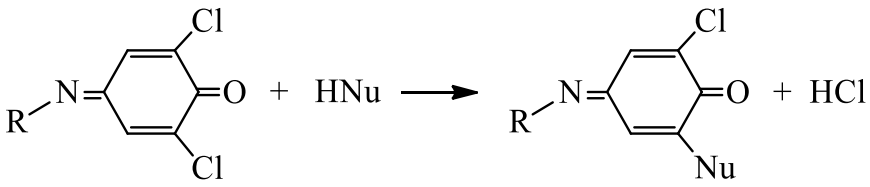
де Ar = Ph, 4-Tl; X = H, Cl; Alk = Et, *i*-Pr, *н*-Bu.

Аналогічно за схемою 1,6-приєднання перебігає реакція N,N'-діарилсульфоніл-1,4-нафтохінондіімінів з триметилсилілдіалкілфосфітами. Ця реакція досліджена тільки на одному прикладі [262]:

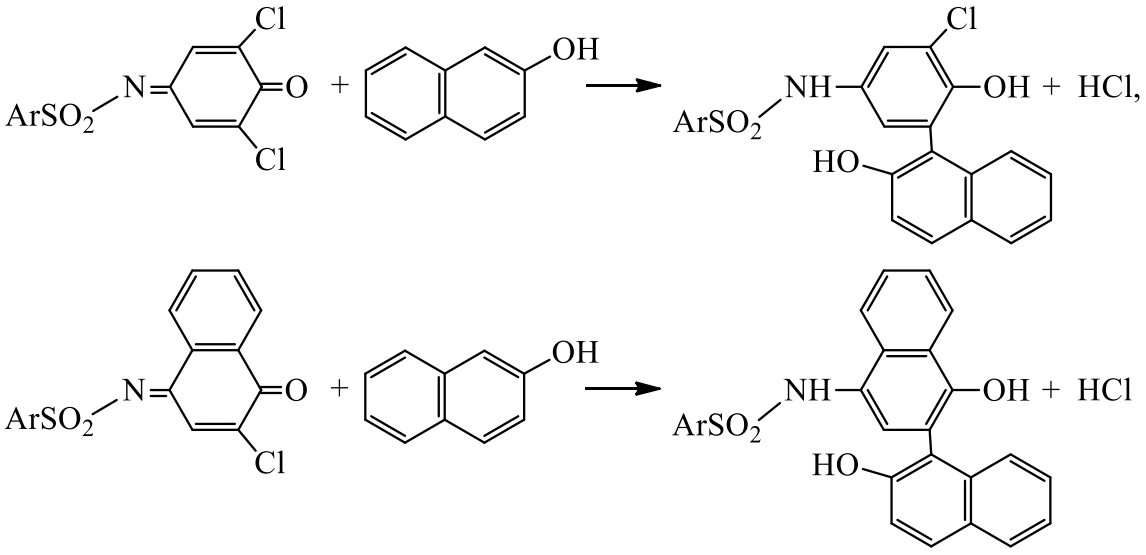


1.3.2 Реакції нуклеофільного заміщення

Реакції нуклеофільного заміщення в ряду хінонімінів зі збереженням хіноїдної структури є малочисельними, до них відносяться, в першу чергу, реакції нуклеофільного заміщення атому Хлору:



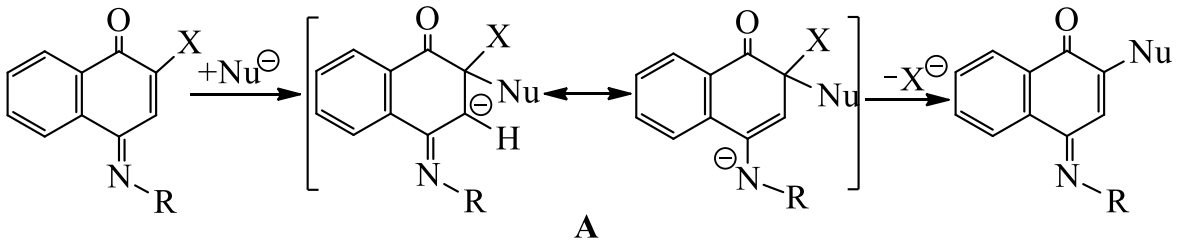
Процес елімінування молекули HCl в результаті реакції нуклеофільного заміщення спостерігався в реакції N-арилсульфоніл-2,6-дихлор-1,4-бензохінонімінів [273] і N-арилсульфоніл-2-хлор-1,4-нафтохінонімінів [274] з 2-нафтолом в присутності кислот Льюїса:



Однак, утворюються не продукти хінонімінної будови, а відновлені продукти за рахунок окиснення другої молекули 2-нафтолу.

При дослідженні реакції арилсульфінових кислот з 2,6-дигалогензаміщеними N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінами виявлено заміщення атомів галогену на арилсульфонільний фрагмент [147].

Детально реакція нуклеофільного заміщення в N-заміщених *пара*-хінонімінах розглянута в роботі [149] на прикладі N-арилсульфоніл-2-X-1,4-нафтохінонмоноімінів, запропоновано механізм нуклеофільного заміщення:



A

Реакція нуклеофільного заміщення перебігає в ряду нафтохінонімінів набагато легше, ніж в ряду бензохінонімінів, що обумовлено наявністю в їх молекулах низьколежачих незаміщених молекулярних орбіталей. При взаємодії нижчої вакантної орбіталі (НВМО) хініміну з вищою зайнятою молекулярною орбиталью (ВЗМО) нуклеофілу утворюється проміжний интермедиат **А**, від якого через результуючу взаємодію $n(\pi) \rightarrow \sigma^*$ елімінує аніон X^-.

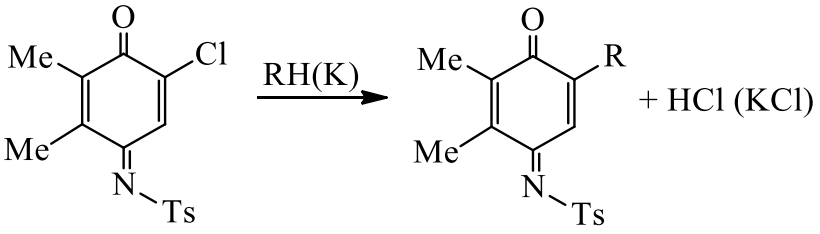
Так як енергія цієї взаємодії буде тим більше, чим нижче енергія орбіталі σ*, то легкість заміщення повинна зменшуватися в ряду (X):

$$SO_2R > Cl > OCH_3 > NHSO_2R > N(CH_3)_2$$

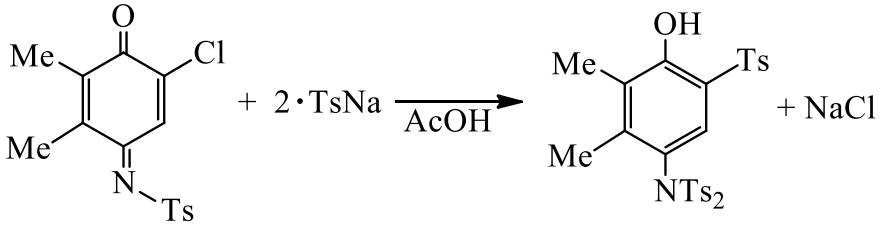
У цьому ж напрямку зменшується ОВП хініміну і, отже, зростає енергія його НВМО, що ускладнює утворення інтермедіату. Таким чином обидва ці фактори діють одночасно в одному і тому ж напрямку [149].

Підвищена електрофільність N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів в порівнянні з нафтохінонмоноімінами часто проявляється меншою регіоселективністю в реакціях з нуклеофілами і ускладнюється окисно-відновними процесами [150].

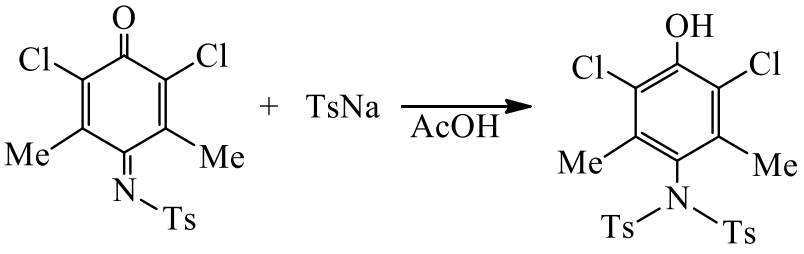
Взаємодія N-*пара*-толілсульфоніл-2-хлор-5,6-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну з вторинними аліфатичними амінами, первинними ароматичними амінами, морфоліном, піперидином та роданідом калію приводить до утворення з кількісним виходом продуктів нуклеофільного заміщення атому Хлору [276]:



У разі тозилату натрію кінцевим є продукт двох послідовних взаємодій – нуклеофільного заміщення і 6,1-приєднання [276]:

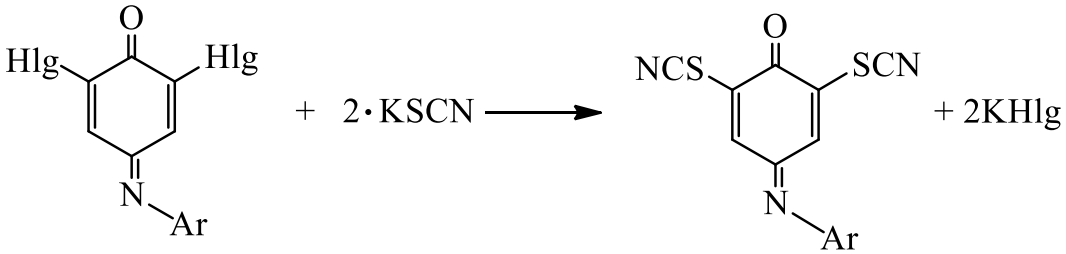


У той же час реакція N-тозил-3,5-диметил-2,6-дихлор-1,4-бензохіноніміну з тозилатом натрію в середовищі етанової кислоти перебігає виключно за схемою 6,1-приєднання [276]:



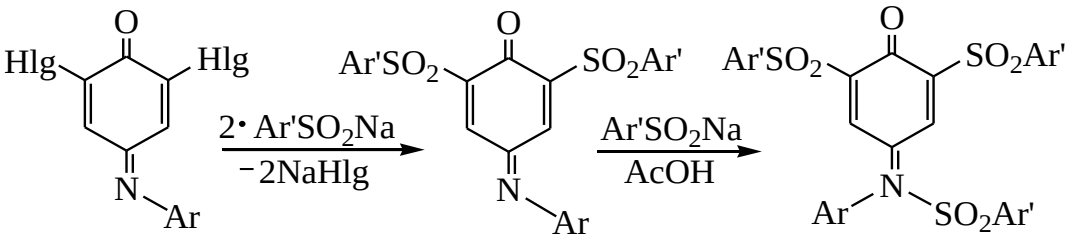
Відсутність продуктів нуклеофільного заміщення авторами пояснено стеричними перешкодами, що створюються метильними групами.

Аналогічно відбувається нуклеофільне заміщення в N-арил-2,6-дихлор(бром)-1,4-бензохінонмоноімінах, однак при двохмольній кількості нуклеофілу відбувається заміщення обох атомів галогену [277]:

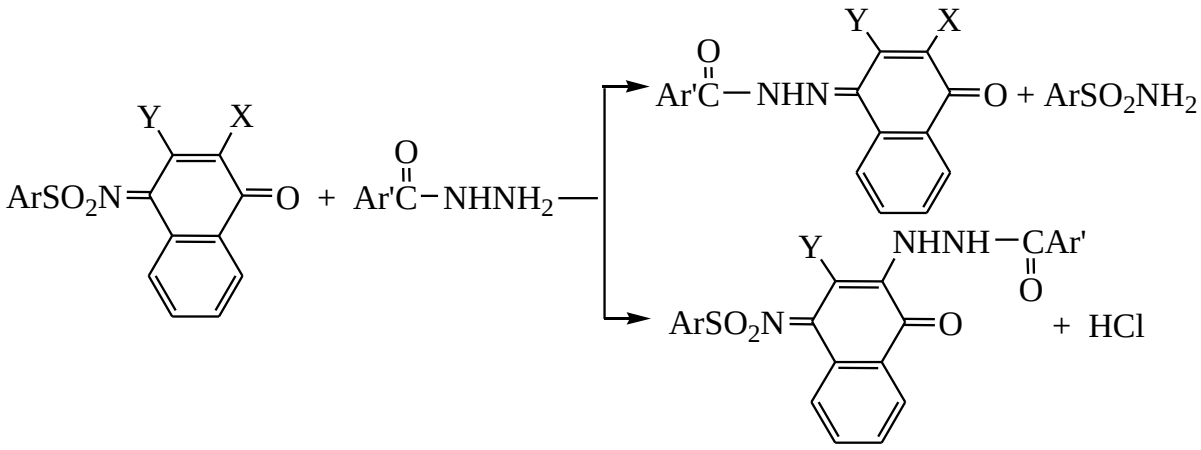


де Hlg = Cl, Br.

Надлишок арилсульфінату приводить також до 6,1-приєднання [277]:



2-Хлорзаміщені N-арилсульфоніл-1,4-нафтохіноніміни реагують з ароїлгідразинами за двома напрямками: 6,5-приєднання-елімінування і нуклеофільне заміщення [195, 69]:

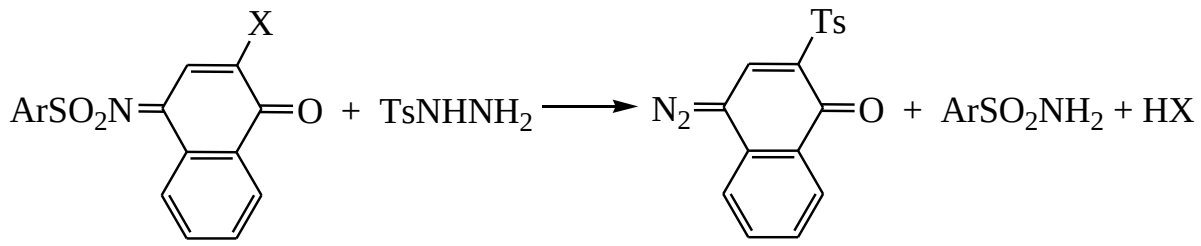


де X = Cl, $PhSO_2$; Y = H, Cl.

Процес нуклеофільного заміщення перебігає в дуже м'яких умовах в киплячому етанолі у відсутності каталізатору. Причому, заміщується не тільки атом Хлору, а й фенілсульфонільний залишок [69, 195].

Заміщення другого атому Хлору в хіноніміні (Y=Cl) не спостерігається навіть при двократному надлишку ароїлгідразину. Це добре узгоджується з ЯКР ^{35}Cl дослідженнями N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонімінів [278], згідно з якими зв'язок C^2–Cl є більш полярним, ніж зв'язок C^3–Cl, що і сприяє заміщенню атому Хлору в положенні 2 хіноїдного ядра.

Реакція нуклеофільного заміщення атомів Cl і Br спостерігається також при взаємодії N-арилсульфоніл-2-галоген-1,4-нафтохінонімінів з тозилгідразином [199, 200]:

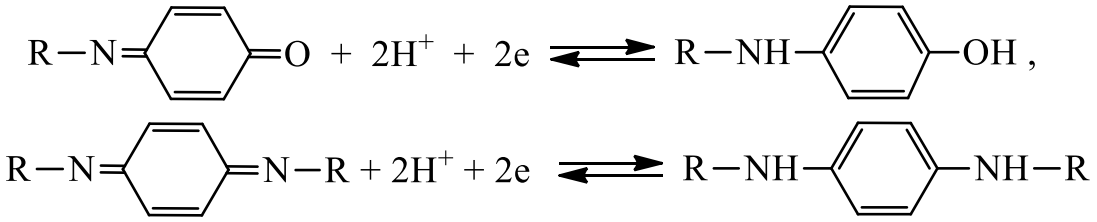


де X = Cl, Br.

При різних замісниках Ar і X утворюється єдиний продукт – 2-тозил-4-діаза-1,4-нафтохінон в результаті декількох послідовних процесів: початкового 1,2-приєднання-елімінування з утворенням гідразону 1,4-нафтохінону, який на другій стадії елімінує молекулу *пара*-толуолсульфінової кислоти, яка на третій стадії нуклеофільно заміщує атом галогену.

1.3.3 Окисно-відновні потенціали як міра реакційної здатності хінонімінів. Квантово-хімічний підхід до опису реакцийної здатності хінонімінів

Хіноніміни утворюють окисно-відновну систему з супряженими дигідро-сполуками:

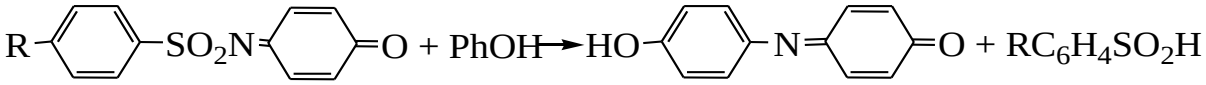


Окисно-відновний потенціал (ОВП) є функцією електронної будови хіноїдних систем [279] і тому може слугувати характеристикою їх реакційної здатності і, в першу чергу, в реакціях, що приводять до ароматизації хіноїдного ядра, тобто в реакціях 1,4, 6,3-, 1,6- і 6,1-приєднання.

Критерієм реакційної здатності хіноїдних сполук, що визначає їх здатність бути окисниками або дегідруючими агентами [280] і відносну реакційну здатність в реакціях нуклеофільного приєднання [58], є окисно-відновний потенціал.

ОВП хіноніміну може слугувати мірою його реакційної здатності і в разі, коли в результаті реакції зберігається хіноїдна система, тобто в реакціях 1,2-приєднання-елімінування, 6,5-приєднання-елімінування, в індофенольній і індоаніліновій реакціях С.І.Бурмістрова [58].

У літературі наведені величини констант початкової швидкості індофенольної реакції N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів [281]:



Кореляція логарифмів констант швидкостей індофенольної реакції з ОВП хінонімінів виявилася істотно краще (r = 0,986), ніж з σ-константами замісників.

ОВП хінонімінів запропоновано використовувати при розгляді регіоселективності процесів нуклеофільного приєднання [58]. В основі запропонованого методу лежить припущення про те, що за допомогою ОВП можна визначати відносну стабільність хіноїднопобудованих интермедіатів [204, 246]. Запропонований критерій регіоселективності отримують і при використанні методу граничних орбіталей, однак застосування ОВП, як експериментальних термодинамічних величин, на думку автора роботи [58], дозволяє зняти відомі обмеження, пов'язані з впливом розчинника, які важко враховуються розрахунковими методами.

Окисно-відновні потенціали хінонів були використані в кореляції зі швидкістю ароматичного заміщення [282], гідрогенізації [283] і антибактеріальної активності [284].

Системні дослідження з встановлення залежностей величин ОВП N-заміщених (арилсульфоніл, ароїл та ін.) *пара*-хінонімінів від природи замісників біля атому Нітрогену і в хіноїдному ядрі були виконані Бурмістровим К.С. [58, 68].

До робіт Бурмістрова К.С. ОВП N-арилсульфоніл(ароїл)заміщених 1,4-бензо(нафто)хінонмоно(ді)імінів не були відомі. Однак багато хіміків-органіків корелювали реакційну здатність хінонімінів з величинами ОВП хінонів аналогічної структури. При цьому передбачалася симбатность величин ОВП хіноніміну і відповідного хінону і зовсім ігнорувалася залежність величини ОВП хіноніміну від природи замісника при атомі Нітрогену.

Наприклад, різну реакційну здатність хінонімінів в реакціях з фенолами [287–289], амінами [290], заміщеними гідразинами [22], діалкілфосфітами [256, 261] пояснювали різницею в потенціалах хінонімінів різної структури. Відсутність значень ОВП розглянутих хінонімінів змушувало дослідників звертатися до величин потенціалів хінонів з аналогічною структурою хіноїдного циклу.

Чисельні експериментальні дані по ОВП хінонімінів дозволили встановити взаємозв'язок між величиною ОВП хіноніміну з електроноакцепторними властивостями замісників і, відповідно, з електрофільністю хіноїдного циклу [58, 68].

Встановлено, що збільшення електроноакцепторності замісників у положеннях 2 і 6 хіноїдного ядра хіноніміну, як правило, підвищує ОВП (наприклад, Cl, Br, COOH, $PhSO_2$ і ін.). Електронодонорні замісники (Me, *i*-Pr, *t*-Bu, MeO) знижують ОВП [68, 192, 193, 247]. Наприклад, збільшення електроноакцепторності замісника

$$\sigma^*_{OH} = 1{,}34, \sigma^*_{PhSO_2NH} = 1{,}99$$

приводить до збільшення ОВП на 0,169 В, у N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміні (E^0 = 0,752 В), і ще на 0,132 В у N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-бензохінондііміні (E^0 = 0,884 В).

На підставі цих даних здається безсумнівним, що більш високими значеннями ОВП володіють більш електрофільні хіноніміни, які мають більш нуклеофільні замісники. Однак, значення ОВП N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-бензохінондііміну нижче, ніж ОВП N,N'-дибензоїл-1,4-бензохінондііміну, хоча бензолсульфонільна група є більш сильним акцептором, ніж бензоїльна

$$\sigma^*_{PhSO_2} = 3{,}25,\ \sigma^*_{PhCO} = 2{,}20.$$

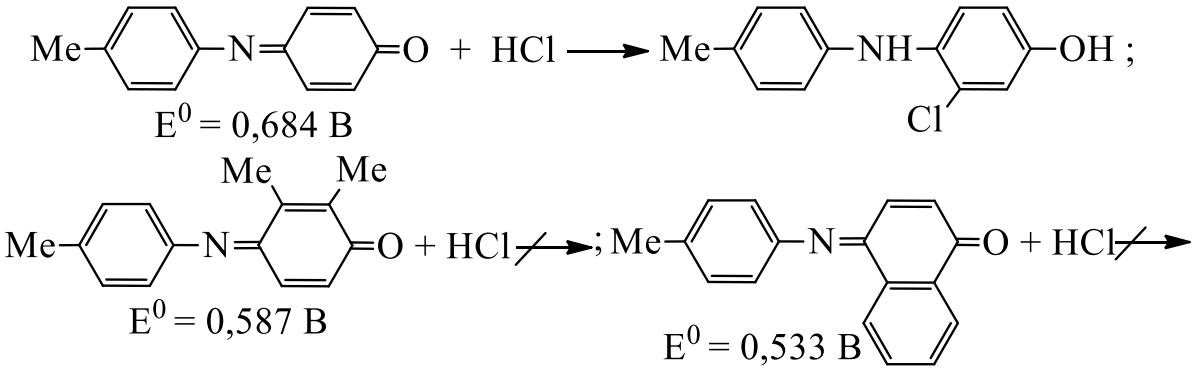
Цей факт заперечує прямий взаємозв'язок між величиною ОВП хінонімінів і їх відносною електрофільністю.

Відповідно, значення ОВП як критерій реакційної здатності хінонімінів в реакціях нуклеофільного приєднання можуть бути успішно використані лише в межах хінонімінів одного класу.

Відомо, що важливою фізико-хімічною величиною, що є мірою електроакцепторних властивостей в реакціях відновлення хінонів, є спорідненість до електрону [292, 293]. Однак величина спорідненості до електрону не розглядалася в якості міри електрофільних властивостей N-заміщених *пара*-хінонімінів в реакціях з нуклеофілами.

На підставі значень ОВП хінонімінів стало можливим пояснити напрямки перебігу тих чи інших реакцій або факт їх відсутності [127], що і було застосовано в багатьох дослідженнях реакційної здатності хінонімінів в реакціях нуклеофільного приєднання.

Так, наприклад, стало можливим пояснити факт відсутності реакції гідрохлорування 2,3-диметил-N-(*пара*-толіл)-1,4-бензохінонмоноіміну (E^0 = 0,587 В [291]) і N-феніл-1,4-нафтохінонмоноіміну (E^0 = 0,532 В [286]), тоді як N-(*пара*-толіл)-1,4-бензохінонімін (E^0 = 0,684 В [285]) реагує з хлористим воднем [294]:



У зв'язку з дуже низькими значеннями ОВП 2,3-диметил-N-(*пара*-толіл)-1,4-бензохінониміну і N-(*пара*-толіл)-1,4-нафтохінониміну зменшуються електронно-акцепторні властивості цих хінонімінів і стає неможливим перенос електрону з хлорид-аніону на хіноїдний фрагмент.

Шлях процесу в реакції нуклеофільного приєднання до хінониміну залежить від співвідношення електроноакцепторних властивостей хінонімінів і електронодонорних властивостей нуклеофілу [127].

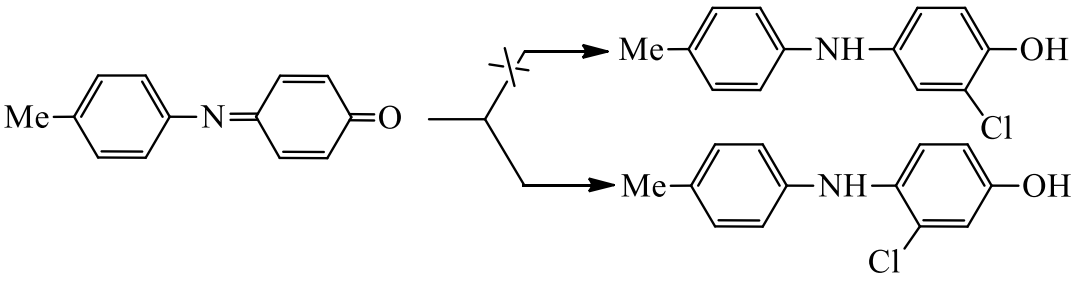
Показано, що напрямок реакцій N-арил-1,4-бензохінонімінів з нуклеофільними агентами визначається електрофільністю N-арилхінониміну, яка оцінюється за величиною його ОВП, і нуклеофільного реагенту [169, 295]. Знайдена кореляція величини ОВП N-арилхінониміну з його реакційною здатністю і визначена регіоселективность входження замісника в хіноїдне ядро.

N-Арилхіноніміни з ОВП (0,55–0,58 В) з жорсткими нуклеофілами (Cl^-, Br^-) реагують в протонному середовищі через дипротоновану форму. Проміжною часткою, яка визначає регіоселективність, є катіон-радикал (зарядовий контроль).

З нуклеофілами, які займають проміжне положення (SCN^-, N_3^-), реакція в протонному середовищі перебігає через монопротоновану форму з входженням нуклеофілу в *орто*-положення до атому Оксигену. Проміжною часткою в цьому випадку є радикал хінониміну, який реагує з аніоном нуклеофілу (орбітальний контроль).

З м′якими нуклеофілами ($ArNH_2$, ArS^-, $AlkSO_2^-$, $ArSO_2^-$, $(CH_3CO)_2CH^-$) реакція може перебігати як в протонному, так і в апротонному середовищі. Проміжна частка, яка визначає напрямок реакції – радикал хінониміну, реагує з радикалом нуклеофілу (орбітальний контроль). При реакції в радикальній парі місце вступу замісника визначається, з одного боку, величиною електронної густини непарного електрону радикала хінониміну, а з іншого боку, стеричними факторами (об'ємом замісника). При цьому стає можливим входження замісника в *орто*-положення як до атому Нітрогену, так і до атому Оксигену.

Наприклад, N-арилхіноніміни з невисоким ОВП реагують з аніоном хлору, що є жорстким нуклеофілом, через свою дипротоновану форму з проміжним утворенням катіон-радикалу $H_2Q^{+\bullet}$. Регіоселективність процесу, в якому реалізується 6,3-приєднання, визначається електронною конфігурацією катіон-радикалу [58, 169]. Саме цей шлях реакції був продемонстрований на прикладі N-(*п*-толіл)-1,4-бензохінонмоноіміну [170, 171]. При цьому були послідовно отримані продукти, аж до тетрахлорпохідного [204]. Ці результати дозволили сформулювати принцип для жорстких нуклеофілів: нуклеофіл вступає в *орто*-положення хіноїдного ядра до того угруповання (RN= або O=), введення якого має менший інкремент ОВП [127], наприклад:



Утворення продукту з хлором в *орто*-положенні до Нітрогену пов'язано з тим, що інкремент *пара*-толіліміногрупи (-17 mB) менше, ніж хіноїдного Оксигену (інкремент 0 mB).

Заміна *п*-толіліміногрупи на *п*-іодфенільну групу, інкремент якої +13 mB, приводить до вступу хлору в *орто*-положення до Оксигену [127].

Величина ОВП, як міра донорно-акцепторної активності замісника біля атому Нітрогену ряду N-заміщених 1,4-бензохінонімінів, використана для визначення напрямку приєднання арилсульфінат-аніону [78]. Показано, що напрямок приєднання нуклеофілу залежить від електрофільності N-арил-1,4-бензохіноніміну (згідно величини ОВП), від нуклеофільности реагенту і від його жорсткості (див. підрозділ 1.3.1.3.3).

Іон-радикальний механізм, що приводить до термінального 1,6- і 6,1-приєднання, є більш прийнятним для 1,4-бензохінонімінів з більш високими значеннями ОВП [58].

Величина ОВП використана для визначення можливості перебігу реакції N-заміщених 1,4-бензохінонімінів з арил- і ароїлгідразинами. Для хінонімінів з високими значеннями ОВП спостерігається тільки окисно-відновний процес (див. підрозділ 1.3.1.3.2).

Ефективним методом визначення відносної електрофільності і, відповідно, відносної реакційної здатності хінонімінів в реакціях нуклеофільного приєднання є квантово-хімічний підхід до опису реакційної здатності, при якому відносна електрофільність системи визначається її нижчою вільною молекулярною орбиталью (НВМО): зниження рівня енергії НВМО збільшує електрофільність і, відповідно, реакційну здатність молекули хіноніміну [296, 297].

Експериментальні дані з енергії НВМО важкодоступні [298], тому користуються розрахунковими значеннями енергії НВМО. Останнє наближення можна вважати достовірним, якщо метою розрахунків є не встановлення абсолютних значень E_a, а пояснення хімічних тенденцій, що спостерігаються в реакціях однотипних молекул.

Таким чином, відносна реакційна здатність хінонімінів в реакціях нуклеофільного приєднання визначається їх відносною електрофільністю, що змінюється симбатно енергії НВМО.

Автором роботи [58] показана можливість і межі існування лінійної залежності між ОВП і швидкістю процесу. Якісно цю залежність добре ілюструє розгляд взаємодії нуклеофілів з хінонімінами за методом

граничних орбіталей. Так як нуклеофіли мають високолежачу ВЗМО, а хіноніміни, будучи порівняно сильними окисниками, мають низьколежачу НВМО, то саме ця взаємодія і вносить найбільший вклад в стабілізацію системи. У разі одного і того ж нуклеофілу взаємодія НВМО–ВЗМО буде тим більшою, чим нижче розташована НВМО хіноніміну, тобто чим вище його окисно-відновний потенціал.

На особливу увагу заслуговує вивчення регіоселективності нуклеофільного приєднання до хінонімінів і факторів, що її визначають.

До робіт Протащука С.І. [298] регіоселективність нуклеофільного приєднання до хінонімінів пояснювалася в рамках теорії резонансу зарядовим контролем реакції: при відсутності стеричних утруднень нуклеофіл атакує хінонімін за атомом, що володіє найбільшим частковим позитивним зарядом. Теорія резонансу досить точно пояснює регіоселективність нуклеофільного приєднання до незаміщених і монозаміщених хінонімінів при відсутності значних стеричних перешкод як з боку нуклеофілу, так і з боку хіноніміну. Так, у разі N-сульфоніл-1,4-бензо(нафто)хінонмоноімінів нуклеофіли приєднуються в *орто*-положення до Оксигену, що володіє більшим частковим позитивним зарядом, тому що сульфоніліміногрупа є більш електроноакцепторною, ніж карбонільна.

Однак теорія резонансу зовсім не в змозі пояснити, чому в хіноніміні атака нуклеофілу не перебігає за атомами Карбону, безпосередньо пов'язаними з атомом Оксигену і іміногрупою, які безсумнівно мають максимальний частковий позитивний заряд.

За допомогою теорії резонансу також неможливо визначити регіоселективність нуклеофільного приєднання в заміщених в ядрі хінонмоноімінах.

З метою підтвердження або спростування зарядового контролю регіоселективності реакцій нуклеофільного приєднання до хінонімінів вперше проведено квантово-хімічні розрахунки різних хінонімінів методом МПДП, який найбільш точно серед напівемпіричних методів розрахунку описує розподіл зарядів і електронної густини в супряжених системах [298].

Розрахунки *п*-бензохінону, *п*-бензохінонмоноіміну і *п*-бензохінондііміну виконані з повною оптимізацією геометрії молекули. Порівняння даних розрахунку і рентгено-структурного аналізу (РСА) *п*-бензохінону виявляє, що розрахунок за методом МПДП з високою точністю описує геометрію молекули – помилка у визначенні довжин зв'язків і кутів не перевищує 2%. Порівняння ж даних розрахунку методом МПДП і неемпіричного розрахунку в базисі ОСТ-ЗГ (за геометрією РСА *п*-бензохінону) показує, що обидва методи дають близькі значення зарядів і коефіцієнтів МО на атомах. Тому в подальшому розрахунки проводилися лише методом МПДП. При цьому в розрахунках N,N'-дисульфоніл-1,4-бензохінондііміну і його похідних використовувалася геометрія, що

отримана з даних РСА [299], а з метою скорочення витрат машинного часу сульфонільна група розраховувалася у вигляді HSO_2, так як провідність електронних ефектів через сульфонільну групу є низькою [300] і замісники в ній мають малий вплив на регіоселективність приєднання нуклеофілів до відповідних хінонімінів. Геометрія N-сульфоніл-1,4-бензо(нафто)-хінонмоноімінів і 2-заміщених похідних бензохінонімінів отримана комбінацією відповідних фрагментів бензо(нафто)хінону і N,N'-дисульфоніл-1,4-бензохінондііміну.

Відповідно до даних розрахунків атоми Карбону етиленового зв'язку хіноїдного циклу в *п*-бензохіноні і всіх розглянутих хінонімінах несуть незначний загальний негативний заряд, на величину якого в разі хінонмоно- і діімінів істотно впливає геометрія іміно-групи: через більшу ефективность взаємодії $n_\sigma N - \sigma^*_{C-C}$ при *транс*-розташуванні НЕП атому Нітрогену і зв'язку С–С. Атом Карбону, *цис*-розташований відносно N-замісника, несе більший негативний заряд. Позитивно зарядженими є лише атоми C^1 і C^4 хіноїдного циклу, що є безпосередньо пов'язаними з сильними електронно-акцепторними атомами О і/або N. На заряди атомів C^2, C^3, C^5 і C^6 хінонмоноімінів також впливає різниця в ефективній електронегативності атому Оксигену і іміногрупи. Більш електроноакцепторна група по системі супряжених зв'язків відтягує на себе електронну густину, приводячи до зменшення негативних зарядів в *орто*-положеннях по відношенню до менш електроноакцепторної групи. Відповідно, для всіх розглянутих хіноїдних сполук за даними розрахунків методом МПДП, при зарядовому контролі регіоселективності нуклеофільного приєднання нуклеофіл повинен направлятися до атомів C^1 і C^4. Явна невідповідність наведених вище експериментальних даних з регіоселективності амінування хіноїдних сполук [298] і знайдених з розрахунків зарядів на атомах хіноїдного циклу заперечує зарядовий контроль реакції; в кращому випадку можна говорити, що атака нуклеофілу проходить по найменш негативно зарядженому етиленовому атому Карбону хіноїдного остову молекули. Тільки в цьому випадку досягається відповідність того, що спостерігається, тому, що передбачали за теорією резонансу стосовно регіоселективності приєднання нуклеофілів до хіноїдних систем. Однак і в цьому випадку незрозуміло, чому нуклеофіл не атакує позитивно заряджені атоми C^1 і C^4 хіноїдного циклу в бензохінонімінах.

На підставі цих даних можна зробити висновок, що регіо-селективність нуклеофільного приєднання до хіноїдних сполук підпорядковується орбітальному, а не зарядовому контролю, так як хіноїдні сполуки є м'якими електрофілами, що не мають великих зарядів на атомах Карбону хіноїдного циклу і, відповідно, слабо беруть участь в кулонівській взаємодії з нуклеофілом [296].

В рамках методу граничних молекулярних орбіталей (ГМО) регіоселективність реакцій нуклеофільного приєднання визначається ефективністю перекривання між ВЗМО нуклеофілу і НВМО електрофілу; при відсутності стеричних утруднень нуклеофіл атакує атом, що володіє максимальним орбітальним коефіцієнтом НВМО; ефективність взаємодії граничних орбіталей зростає зі зменшенням енергетичної щілини між ними [301]. Це положення підкріплено чисельними експериментальними і розрахунковими даними для реакцій нуклеофільного приєднання до активованих ненасичених і хіноїдних сполук.

У всіх розрахованих сполуках НВМО є орбиталью π-типу зі значним внеском атомів Карбону, Оксигену і/або Нітрогену, що узгоджується з даними електронної спектроскопії. НЕП атому Нітрогену або Оксигену, які ортогонально орієнтовані відносно π-системи хіноїдного циклу, чинять лише незначний, опосередкований вплив на поляризацію НВМО.

Аналіз розподілу загальних зарядів і орбітальних коефіцієнтів НВМО на атомах карбонового кістяка хіноїдного циклу *п*-бензохінону і незаміщених по Нітрогену хінонімінів виявляє, що максимальні орбітальні коефіцієнти НВМО мають атоми Карбону етиленового зв'язку хіноїдного циклу, тоді як позитивний заряд є локалізованим на Карбонових атомах карбонільної або імінної груп. Отже, атака нуклеофілу відбувається за атомом Карбону з максимальним орбітальним коефіцієнтом НВМО, і лише при їх екрануванні спостерігаються реакції імінування за карбонільною групою. Таким чином, регіоселективність приєднання нуклеофілів до хіноїдних систем підпорядковується орбітальному контролю. У хінонмоноіміні максимальний орбітальний коефіцієнт має атом C^3, а мінімальний негативний заряд – атом C^5. Відповідно, при орбітальному контролі регіоселективності нуклеофільного приєднання атака нуклеофілу переважно повинна здійснюватися за атомом C^3, а не за атомом C^5 відповідно до передбачень теорії резонансу. Однак експериментальна перевірка цього положення утруднена через низьку стійкість С-незаміщених хінонімінів.

Введення сульфогруп до атомів Нітрогену в хінонмоно- і діімінах приводить до істотної зміни в розподілі орбітальних коефіцієнтів на НВМО. Через більш високу електроноакцепторність сульфоніліміногрупи в порівнянні з карбонільною групою НВМО концентрується на зв'язках C=N. Якщо в *п*-бензохіноні і незаміщених по Нітрогену *п*-бензохінонімінах на зв'язках C=O і C=N локалізовано близько 50% хвильової функції НВМО, то в N,N'-дисульфоніл-1,4-бензохінондіїміні на зв'язках C=N – 73,5%. Відповідно, максимальний орбітальний коефіцієнт НВМО мають атоми Карбону сульфоніліміногрупи, що повинно приводити до зміни напрямку атаки нуклеофілу N-сульфонілпохідних моно- і діімінів *п*-бензохінону. У повній відповідності з розрахунковими даними в реакціях N-сульфонілхінонімінів з первинними і вторинними амінами первісна

атака нуклеофілу перебігає за імінним атомом Карбону і лише потім – за етиленовим атомом Карбону хіноїдного циклу. Наприклад, при реалізації зарядового контролю реакція амінів з N-сульфоніл-1,4-бензохінон-моноіміном повинна здійснюватися за карбонільною групою в силу більшого загального позитивного заряду на атомі C^1 і відсутності стеричних перешкод для його атаки, проте експериментально спостерігається реакція за C=N зв'язком, тобто за атомом з максимальним коефіцієнтом НВМО. Безсумнівно, в цьому випадку спостерігається орбітальний контроль регіоселективності реакції.

При відсутності даних про ОВП хінонімінів для визначення напрямку перебігу реакції нуклеофільного приєднання можуть бути використані величини енергії НВМО хінонімінів, що отримані квантово-хімічними розрахунками. Відомо, що при зростанні ОВП збільшується електрофільність хінонімінів. Відносна електрофільність визначається енергією НВМО, зниження енергії НВМО збільшує електрофільність. Таким чином, хіноніміни з більш високим ОВП мають більш низькі значення енергії НВМО.

Так, наприклад, дані про ОВП N-карбамоїлпохідних 1,4-бензохінонмоноімінів в літературі відсутні, але енергія НВМО N-карбамоїл-1,4-бензохінонмоноіміну близька до енергії НВМО незаміщеного в ядрі N-бензоїл-1,4-бензохінонмоноіміну [80]. На цій підставі зроблено припущення, що N-карбамоїл-1,4-бензохінонмоноімін має близьке значення ОВП до значення ОВП N-бензоїл-1,4-бензохінонмоноіміну (0,814 В) [127], а отже будуть утворюватися тільки N-карбамоїл-1,3-бензоксатіол-2-они, на відміну від похідних 1,4-бензохінонімінів, що мають більш низькі значення ОВП і для яких в реакції з тіосечовиною реалізується два напрямки реакції з утворенням похідних 1,3-бензоксатіол-2-онів і 1,3-бензоксазол-2-тіонів [133].

З метою визначення найбільш ймовірного шляху реакцій N-заміщених *пара*-хінонімінів з нуклеофілами використані неемпіричні квантово-хімічні розрахунки інтермедіатів.

В роботі [80] було висловлено припущення, що напрямок роданування N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів визначається не тільки енергією НВМО хіноніміну, а й енергією перехідних станів, що утворюються в результаті приєднання роданід-іону до молекули хіноніміну (див. розділ 1.3.1.2 .2).

Квантово-хімічні розрахунки використовувалися при дослідженні реакцій N-заміщених *п*-хінонімінів з арилсульфіновими кислотами (див. розділ 1.3.1.2.3).

Показано, що утворення продуктів 1,4- і 6,3-приєднання до N-2,4-динітрофеніл-1,4-бензохіноніміну узгоджується з механізмом нуклеофільного приєднання в умовах орбітального контролю, так як введення в бензенове кільце двох сильних електроноакцепторних

замісників приводить до перерозподілу орбітальних коефіцієнтів НВМО атомів Карбону хіноїдного ядра в бік їх збільшення на атомі Карбону в положенні 3 хіноїдного ядра. Згідно квантово-хімічним розрахункам густина НВМО на атомах C^2, C^3, C^5 і C^6 становить 0,0785, 0,0808, 0,1271 і 0,1885 для N-4-толіл-1,4-бензохіноніміну і 0,3667, 0,6288, 0,1222 і 0,2500 для N-2,4-динітрофеніл-1,4-бензохіноніміну.

Взаємодія ще більш електронодефіцитного N-2,4-динітрофеніл-2-(4-метоксифеніл)сульфоніл-1,4-бензохіноніміну з 4-метоксифенілсульфіновою кислотою приводить вже до продуктів 6,3- і 1,6-приєднання. Утворення останнього, найімовірніше, перебігає за іон-радикальним механізмом, тому що введення електроноакцепторної групи $ArSO_2$ в хіноїдне ядро приводить до збільшення ОВП хіноніміну і зниження його енергії НВМО.

Неемпіричні квантово-хімічні розрахунки N-феніл(метил, трифторметил)сульфоніл-1,4-бензохінонімінів і N-бензоїл-1,4-бензохіноніміну показали, що в ряду замісників $PhCO \rightarrow PhSO_2 \rightarrow MeSO_2 \rightarrow CF_3SO_2$ зменшується електронна густина і, як наслідок, негативний заряд на атомах C^2 і C^6 хіноїдного ядра. У цьому ряду також зменшується енергія НВМО хіноніміну, що приводить до зменшення енергетичної щілини між НВМО хіноніміну і ВЗМО сульфінової кислоти і збільшення можливості проходження реакції за схемою нуклеофільного приєднання в умовах орбітального контролю. Розподіл електронної густини на НВМО має найбільше значення на атомі C^2 хіноїдного ядра і збільшується в ряду N-замісників: $PhSO_2 \rightarrow MeSO_2 \rightarrow CF_3SO_2$. Ці чинники сприяють підвищенню активності атомів $C^{2,6}$ по відношенню до нуклеофілу – сульфінат-аніону, що і є причиною збільшення виходу продуктів 1,4-приєднання і в кінцевому випадку до єдиного напрямку реакції за схемою 1,4-приєднання для N-трифторметилсульфоніл-1,4-бензохіноніміну.

Квантово-хімічними розрахунками було показано також, що енергія НВМО N-фенілкарбамоїл-1,4-бензохінонмоноіміну займає проміжне положення між енергією НВМО N-бензоїл- і N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонімінів, тому реакційна здатність N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонімінів займає проміжне положення між реакційною здатністю N-ароїл- і N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів.

У зв'язку з цим, іон-радикальний механізм, що приводить до термінального 1,6- і 6,1-приєднання арилсульфінових кислот, є більш прийнятним для 1,4-бензохінонімінів з більш високим ОВП, але з більш низьким значенням енергії НВМО. Квантово-хімічними розрахунками методом DFT (B3LYP) виконані повні оптимізації основних станів N-карбамоїл-1,4-бензохінонімінів і відповідних аніон-радикальних частинок, які можуть утворюватися при аніон-радикальному механізмі реакції. Знайдені закономірності добре узгоджуються з отриманими експериментальними результатами (див. розділ 1.3.1.2.3).

Виконано квантово-хімічні розрахунки хінонімінів методом DFT (B3LYP) з використанням базисного набору 6−31+G(d), з метою з'ясування механізму реакції N-сульфоніл-1,4-бензохінонімінів з азидом натрію в етановій кислоті і, в першу чергу, встановлення, що є початковим актом 1,4-приєднання – протонування атому Нітрогену або приєднання азид-аніону. Виконано оптимізацію за всіма геометричними параметрами вихідних хінонімінів і можливих перехідних станів, спільних для обох механізмів реакцій (див. розділ 1.3.1.3.3).

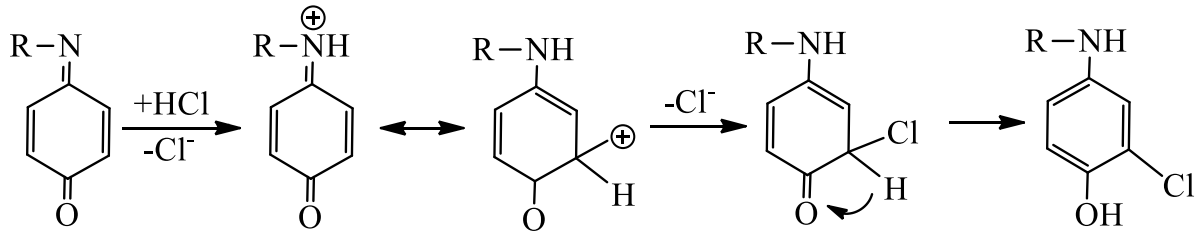
За допомогою квантово-хімічних розрахунків розглянуті також можливі шляхи перебігу реакції N-ароїламінокарбоніл-, N-арил(фенокси, бензиліден)ацетил-1,4-бензохінонімінів.

В ході викладу матеріалу з реакційної здатності хінонімінів в даному літературному огляді зустрічається ще ряд досліджень з використанням квантово-хімічних розрахунків, в тому числі з урахуванням участі молекул розчинника (див. попередні розділи).

РОЗДІЛ 2
ГІДРОГАЛОГЕНУВАННЯ N-ЗАМІЩЕНИХ 1,4-ХІНОНІМІНІВ

2.1 Гідрогалогенування N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонмоноімінів

Згідно з правилом Р.Адамса при взаємодії хлороводню з N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінами [102] на першому етапі перебігає протонування найбільш основного центру молекули [225], а потім атака аніоном хлору хіноїдного ядра в положення 2 з подальшим прототропним перегрупуванням.



З представленою схемою узгоджується утворення стійких солей при гідрохлоруванні N-арил-1,4-бензохінонмоноімінів [245].

У загальному випадку нуклеофільне приєднання до N-арил-*пара*-хінонмоноімінів перебігає через утворення проміжних структур – моно- і дипротонованих форм або відповідних катіон-радикалів [246].

Утворення того чи іншого інтермедіату визначається будовою і властивостями як самого хіноніміну, так і нуклеофільного агенту.

Кінетичні дослідження гідрохлорування N-арил-*пара*-хінонмоноімінів в етановій кислоті показали, що реагуючою часткою є дипротонована форма хіноніміну. У зв'язку з тим, що методом ЕПР зареєстровані вільні радикали, був запропонований іон-радикальний механізм гідрохлорування N-заміщених *пара*-хінонімінів, згідно з яким дипротонована форма хіноніміну на першій стадії взаємодіє з аніоном Cl^- з утворенням катіон-радикалу дипротонованої форми хіноніміну. В результаті ряду послідовних перетворень за участю радикалів і катіон-радикалів утворюються продукти гідрохлорування [246].

У зв'язку з тим, що гідрогалогенування *пара*-хінонмоно- і діімінів найчастіше здійснюють в хлороформі, в якому менше ймовірність процесу протонування хіноніміну в силу меншої іонізуючої здатності $CHCl_3$ в порівнянні з CH_3COOH, можливі й інші механізми гідрогалогенування.

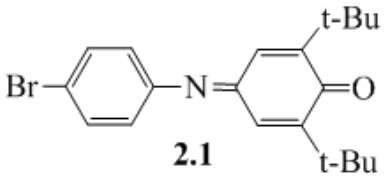
Проведено квантово-хімічні розрахунки одного з таких механізмів, в якому аніон Cl^- реагує з непротонованим хіноніміном [302-304].

Використання запропонованого механізму гідрогалогенування N-заміщених *пара*-хінонімінів в апротонному розчиннику відкриває можливість прогнозування місця входження атому галогену в хіноїдне ядро без використання значень ОВП хінонімінів, експериментальне визначення яких трудомістке, часом дуже скрутне або навіть неможливе. У зв'язку з цим для прогнозування місця входження атому галогену в хіноїдне ядро пропонується використовувати квантово-хімічні розрахунки.

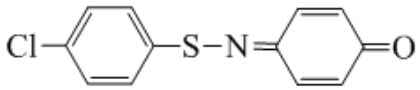
Практика використання квантово-хімічних методів розрахунків пред'являє дві головні вимоги до рівня наближення і вибору розрахункової схеми. Це, по-перше, достатня відповідність результатів розрахунку і експерименту і, по-друге, достатня економічність розрахунків, тобто розумні витрати часу при виконанні їх на швидкодіючих РС [305]. Було використано пакет програм MOPAC6, який містить 4 напівемпіричних квантово-хімічних методи MINDO/3, MNDO, AM1 і PM3 і зроблено спробу встановити, який з цих методів найбільш точно описує N-заміщені *пара*-хіноніміни з метою використання його для визначення реакційних центрів в молекулі і, зокрема, в реакціях нуклеофільного приєднання. Слід зазначити, що використання напівемпіричних квантово-хімічних методів для встановлення механізмів реакцій не допустимо.

При аналізі розрахунків, отриманих будь-якими квантово-хімічними методами, важливі не абсолютні, а відносні значення. Тому стояло завдання у виборі такого методу, який для різних N-заміщених *пара*-хінонімінів в результаті оптимізації геометрії молекул, давав би найменші відхилення від даних, отриманих рентгеноструктурним аналізом (РСА). Це дозволило б провести порівняльний аналіз реакційної здатності різних N-заміщених *пара*-хінонімінів і розташування реакційних центрів в молекулах.

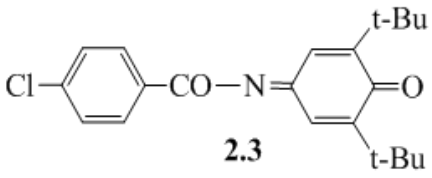
Великий вплив на реакційну здатність молекули хінонімінів має кут біля атому Нітрогену C=N–X. У зв'язку з цим виконано дослідження залежності потенційної енергії молекули (E) і її теплоти утворення (ΔH) від величини кута C=N–X. Були розраховані криві потенційної енергії і теплоти утворення для сполук **2.1–2.10**:



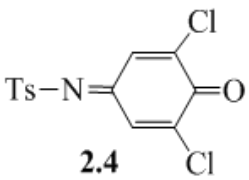
2.1



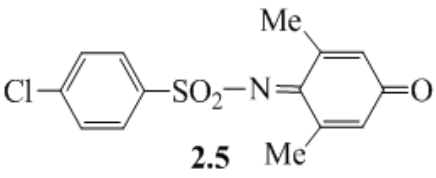
2.2



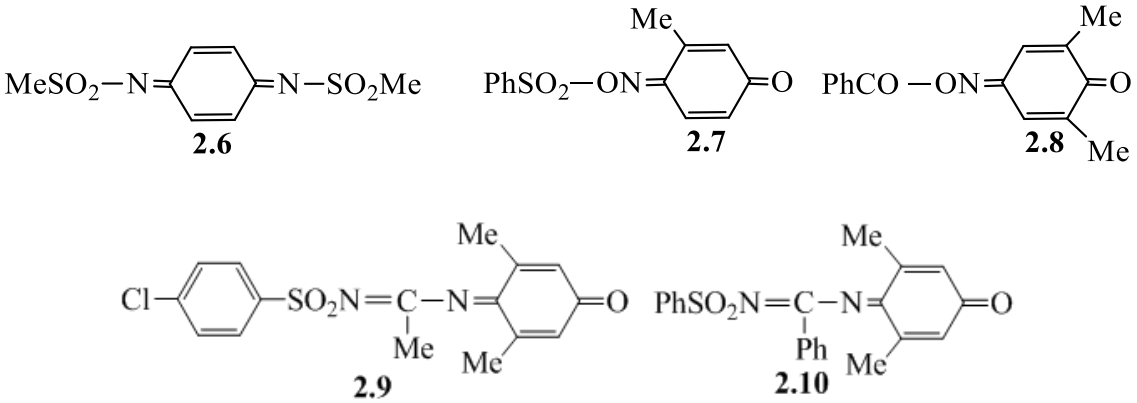
2.3



2.4



2.5



Дані РСА для цих сполук наведені в роботах (**2.1**) – [306], (**2.2**) – [307], (**2.3, 2.10**) – [308], (**2.4**) – [309], (**2.5**) – [310], (**2.6**) – [299], (**2.8**) – [311], (**2.9**) – [312]. Розрахунок проводився при фіксованих значеннях кута C=N–X шляхом оптимізації інших геометричних параметрів. Кут C=N–X змінювався в межах 100–180 град з інтервалом в 10 град. Аналіз результатів показав, що методи PM3 і MNDO дають найбільш чіткий мінімум потенційної енергії і теплоти утворення при кутах C=N–X, близьких до значень, отриманих за даними РСА.

Для більш детального вивчення застосовності цих методів для практичних цілей виконані повні оптимізації геометрій молекул перерахованих вище сполук. Результати розрахунків порівнювалися з даними РСА. За результатами розрахунків найменші середні відхилення довжин зв'язків і валентних кутів від даних РСА має метод PM3:

– середні відхилення довжин зв'язків з методів складають – MINDO/3 – 0,039 Å, MNDO – 0,032 Å, AM1 – 0,029 Å, PM3 – 0,021 Å;

– середні відхилення значень валентних кутів – MINDO/3 – 6,365 град, MNDO – 2,639 град, AM1 – 4,755 град, PM3 – 2,608 град.

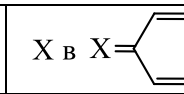
Надалі для розгляду процесів гідрогалогенування N-заміщених *пара*-хінонімінів використаний метод PM3. Порівняння значень енергій НВМО N-арил-*пара*-хінонімінів **2.11** з їх окисно-відновними потенціалами [171] виявляє зменшення ОВП хіноніміну зі зростанням енергії НВМО (таблиця 2.1), що дає підставу використовувати в подальших теоретичних дослідженнях з визначення місця входження атому галогену розрахункові дані, отримані методом PM3.

Розрахунки показали, що для N-арил-*пара*-хінонімінів **2.11** атом Оксигену має заряд порядку -0.3, а атом Нітрогену - заряд, близький до нуля (табл.2.1.), що при зарядовому контролі реакції сприяє протонуванню за атомом Оксигену. Але в разі N-4-нітрофеніл-1,4-бензохіноніміну реакція перебігає за схемою 1,4-приєднання, що передбачає протонування за атомом Нітрогену, але так як атом Нітрогену має менш негативний заряд, ніж атом Оксигену, то зарядовий контроль малоймовірний.

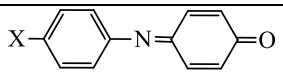
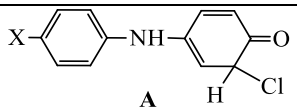
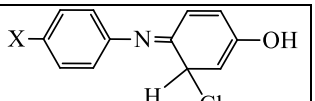
Малоймовірним є також і орбітальний контроль протонування хіноніміну, так як у протона малий іонний радіус, а енергії ВЗМО хіноніміну і вільної орбіталі протону (Е=0 еВ) сильно відрізняються (табл. 2.1). Отже, процес первісного протонування хіноніміну при гідрогалогенуванні малоймовірний.

Повні енергії (Е) интермедіатів **А** і **Б** для N-арил-1,4-хінонімінів, що розраховані, є практично однаковими, а при розгляді теплот утворення (ΔН) вигіднішим завжди є інтермедіат **А** (таблиця 2.2). Тому утворення того чи іншого інтермедіату не може визначати напрямок реакції гідрогалогенування. Крім того, якщо визначальний вплив на орієнтацію приєднання молекули HHlg до хіноніміну надає окисно-відновний потенціл, то не можна пояснити, чому в разі N-4-іодфеніл-1,4-бензохіноніміну утворюється суміш продуктів 1,4- і 6,3-приєднання при $|\Delta E^o|$ = 13 мВ, а в разі N-феніл-1,4-бензохіноніміну утворюється тільки один ізомер при $|\Delta E^o|$ = 5 мВ [171].

Таблиця 2.1 - Деякі характеристики N-арил-1,4-бензохінонімінів ***2.11а–в, е, ж*** *в порівнянні з 1,4-бензохіноніміном*

Спо-лука	X в 	E^o, мВ	$E_{НВМО}$, еВ	$E_{ВЗМО}$, еВ	Заряди на атомах	
					O	N
2.11а	4-$CH_3OC_6H_4N$	553	-1,497	-8,981	-0,299	0,014
2.11б	4-$CH_3C_6H_4N$	566	-1,503	-9,196	-0,298	0,011
2.11в	C_6H_5N	578	-1,525	-9,381	-0,297	0,008
–	O	583	-1,706	-10,921	-0,277	-
2.11е	4-IC_6H_4N	596	-1,615	-9,054	-0,295	0,004
2.11ж	4-$NO_2C_6H_4N$	655	-2,026	-10,106	-0,284	-0,013

Таблиця 2.2 - Повні енергії (Е) і теплоти утворення (ΔН) N-арил-1,4-бензохінонімінів ***2.11а–в, е, ж*** *і їх інтермедіатів* ***А*** *і* ***Б****, що розраховані методом РМ3*

Сполу-ка	X	 **2.11**		 **А**		 **Б**	
		Е, еВ	ΔН, кДж	Е, еВ	ΔН, кДж	Е, еВ	ΔН, кДж
2.11а	CH_3O	-2457,04	39,5	-2790,04	-87,9	-2789,71	-55,9
2.11б	CH_3	-2163,90	147,1	-2496,85	18,0	-2496,64	54,4
2.11в	H	-2014,18	186,6	-2347,10	77,5	-2346,91	95,2
2.11е	I	-2287,34	276,9	-2620,27	165,9	-2620,09	183,4
2.11ж	NO_2	-2745,57	152,1	-3078,56	35,4	-3078,29	62,2

Аналіз даних квантово-хімічних розрахунків [302, 304] виявляє характерну залежність густини локалізації НВМО на атомах C^2 і C^3 N-арил-1,4-бензохінонімінів **2.11а–ж** від природи замісників в *пара*-положенні (рисунок 2.1). Іони Cl^- і Br^- будуть атакувати атом Карбону C^2 у разі N-4-

нітрофеніл-1,4-бензохіноніміну **2.11ж**, атом C^3 – в разі хінонімінів **2.11а–в**, а для хінонімінів **2.11г–е** повинна утворюватися суміш ізомерів, що повністю відповідає експериментальним даним роботи [171].

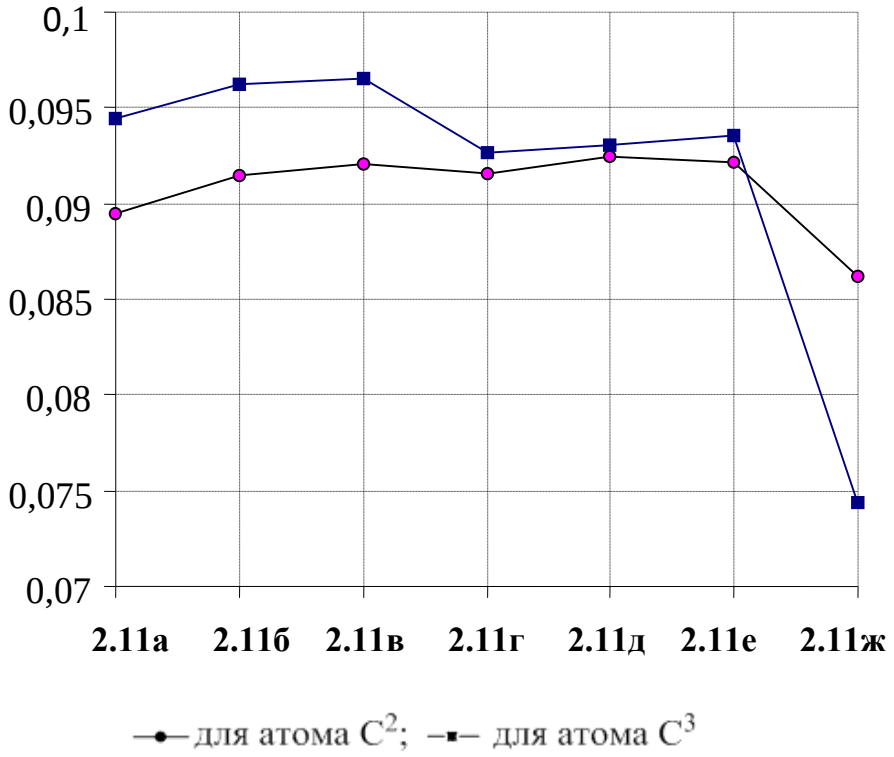
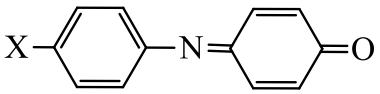


Рисунок 2.1 - Одноелектронні густини атомів C^2 і C^3 (НВМО) N-арил-1,4-бензохінонімінів ***2.11а–ж****, що розраховані методом РМ3.*



2.11а–ж

де X = CH_3O (**а**), CH_3 (**б**), H (**в**), Cl (**г**), Br (**д**), I (**е**), NO_2 (**ж**).

На користь орбітального контролю реакції гідрогалогенування з первісною нуклеофільною атакою галогенід-іоном свідчить близькість енергії ВЗМО іонів Cl^- (-3,479 еВ) і Br^- (-3,598 еВ) і енергії НВМО хінонімінів (таблиця 2.1).

Для підтвердження правильності підходу у визначенні місця атаки хіноніміну аніоном галогену при гідрогалогенуванні були розраховані одноелектронні густини атомів C^2 і C^3 (НВМО) різних N-заміщених *пара*-хінонімінів [304], для яких досліджені реакції гідрогалогенування (рисунок 2.2). Так, для N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів **2.12а–г**,**е** приєднання галогеноводнів (HCl, HBr) має перебігати тільки за схемою 1,4-приєднання, що повністю відповідає експериментальним даним [102, 231,

234]. В разі N-ацетил-1,4-бензохіноніміну **2.13** приєднання галогену також має відбуватися в положення 2 хіноїдного ядра, хоча, з огляду на близькі значення одноелектронних густин на атомах C^2 і C^3, не виключається утворення суміші двох ізомерів. Реакції гідрогалогенування заміщених в ядрі N-ацетил-1,4-бензохінонімінів не можуть слугувати критерієм правильності запропонованого прогнозу. Так, N-ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонімін приєднує HCl за схемою 1,4-приєднання, а N-ацетил-2,6-диметил-1,4-бензохінонімін не реагує з HCl [94].

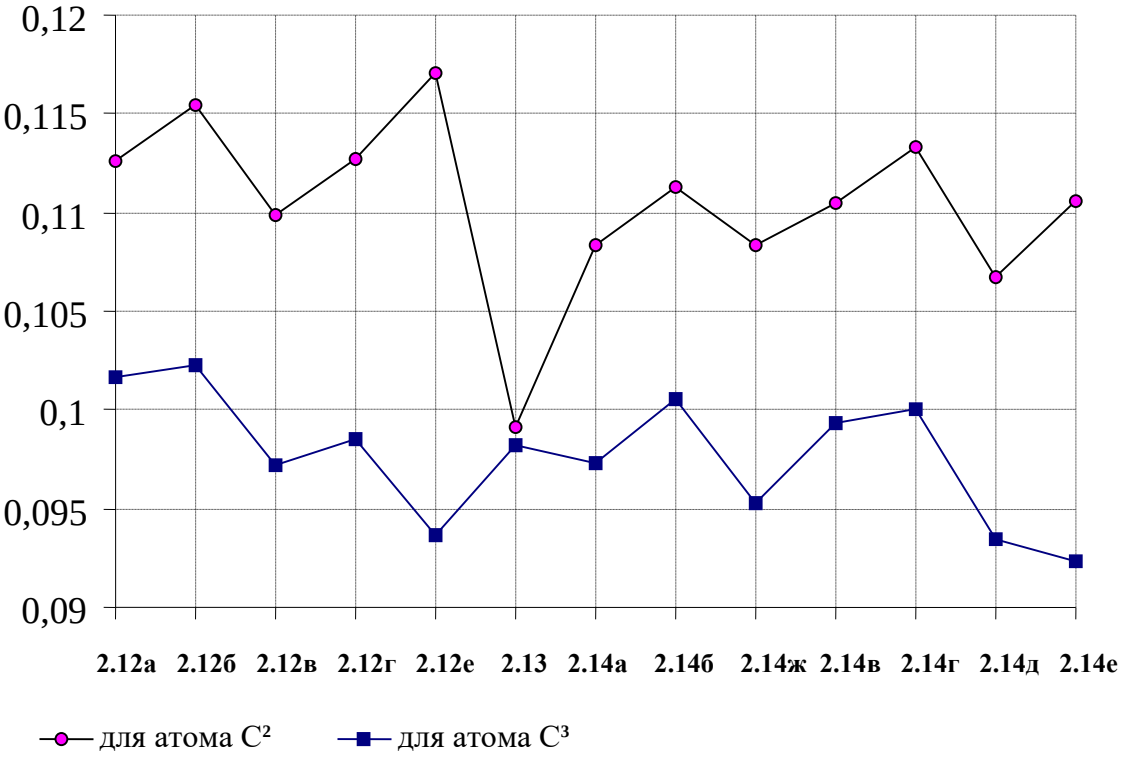
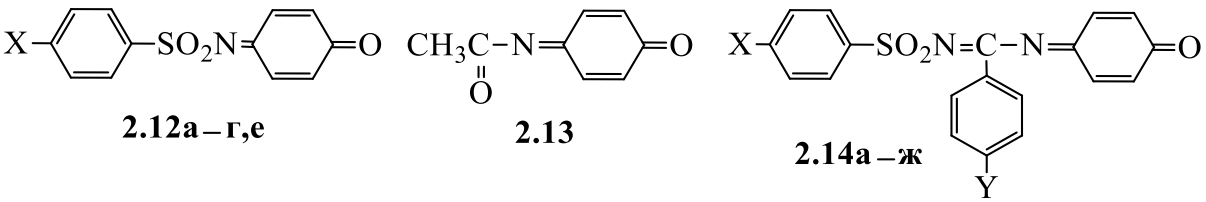


*Рисунок 2.2 - Одноелектронні густини атомів C^2 і C^3 (HBMO) N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів **2.12а–г,е**, N-ацетил-1,4-бензохіноніміну **2.13** і N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів **2.14а–ж**, що розраховані методом PM3*



2.12а – г,е **2.13** **2.14а – ж**

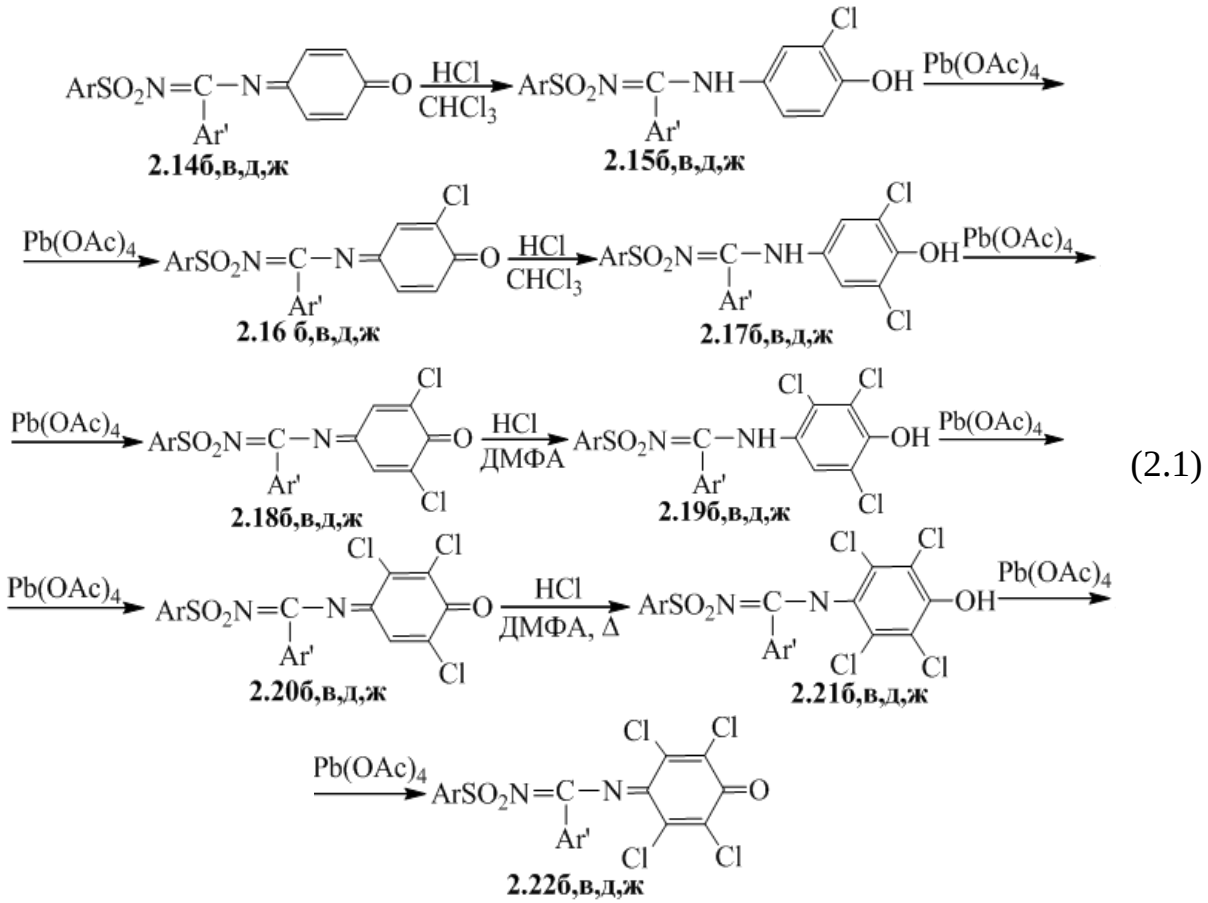
де X = CH_3O (**а**), CH_3 (**б,ж**), H (**в**), Cl (**г**), Br (**д**), NO_2 (**е**); Y = H (**а,е**), Cl (**ж**).

Згідно з розрахунками одноелектронних густин атомів C^2 і C^3 в N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонімінах **2.14а–ж** [304] (рис.2.2), їх

гідрохлорування і гідробромування має відбуватися за схемою 1,4-приєднання. Експериментальне дослідження підтверджує теоретичні розрахунки – при послідовному приєднанні – окисненні продуктів, що утворюються, перші дві молекули хлороводню приєднуються до N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів **2.14б,в,д,ж** за схемою 1,4, тобто атоми Хлору вступають в положення 2 і 6 хіноїдного ядра. Реакція є суто регіоспецифічною і перебігає для хінонімінів **2.14б,в,д,ж** і **2.16б,в,д,ж** в самих м'яких умовах – при пропусканні в розчин хініміну в хлороформі сухого хлористого водню при кімнатній температурі (схема 2.1) [313].

У більш жорстких умовах можливе введення третього і четвертого атомів хлору при гідрохлоруванні відповідно хінонімінів **2.18б,в,д,ж** і **2.20б,в,д,ж**. Приєднання третьої молекули HCl проводили в диметилформаміді при кімнатній температурі, а четвертої – в диметилформаміді при нагріванні [313].

Раніше для N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів була показана можливість приєднання тільки трьох молекул HCl [234].



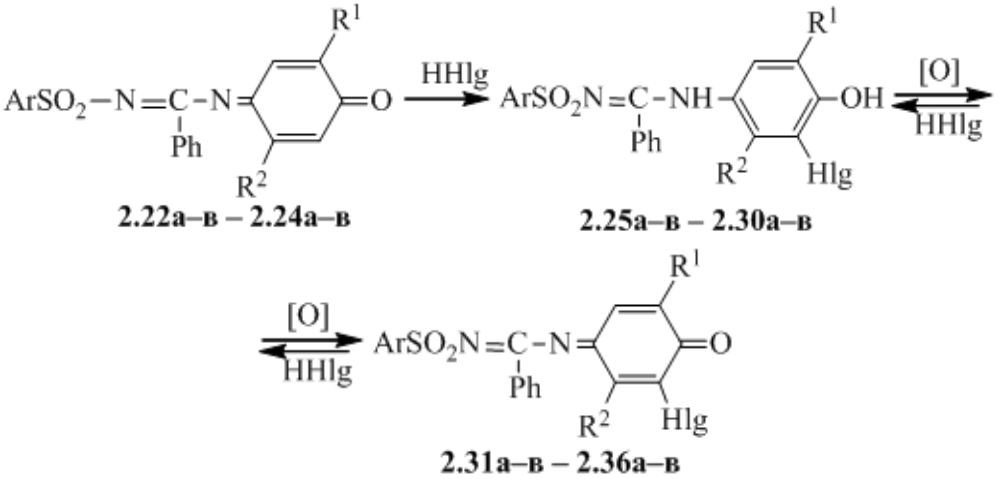
(2.1)

де Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**б, ж**), C_6H_5 (**в**), 4-BrC_6H_4 (**д**); Ar' = C_6H_5 (**б, в, д**), 4-ClC_6H_4 (**ж**).

Продукти приєднання HCl **2.15б,в,д,ж; 2.17б,в,д,ж; 2.19б,в,д,ж, 2.21б,в,д,ж** були окиснені до відповідних хінонімінів тетраацетатом свинцю в середовищі етанової кислоти (схема 2.1).

N-[Арилсульфоніліміно(феніл)метил]-2,5-діалкіл-1,4-бензохінонмоноіміни **2.22а–в** – **2.25а–в** були отримані окисненням відповідним 2,5-діалкіл-4-аміно-N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]фенолів тетраацетатом свинцю в етановій кислоті.

Гідрохлорування 2,5-диметил-(**2.22а–в**), 6-ізопропіл-3-метил-(**2.23а–в**) і 5-ізопропіл-2-метил-(**2.24а–в**)-1,4-бензохінонмоноімінів проводили пропусканням газоподібного хлороводню через розчин хінонімінів **2.22а–в** – **2.24а–в** в хлороформі, гідробромування проводили в етановій кислоті додаванням надлишку 40%-ої бромистоводневої кислоти. Аналіз спектрів ЯМР ^{1}H продуктів гідрогалогенування хінонімінів **2.22а–в** – **2.24а–в** показав, що як і при гідрогалогенуванні відповідних арилсульфоніл- і ароїл(ацетил)похідних утворюються тільки 2,5-діалкіл-4-аміно-N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-6-галогенфеноли **2.25а–в** – **2.30а–в** (схема 2.2) [313]. Продукти 6,3-приєднання не були виявлені.



2.22а–в – 2.24а–в **2.25а–в – 2.30а–в** **2.31а–в – 2.36а–в**

(2.2)

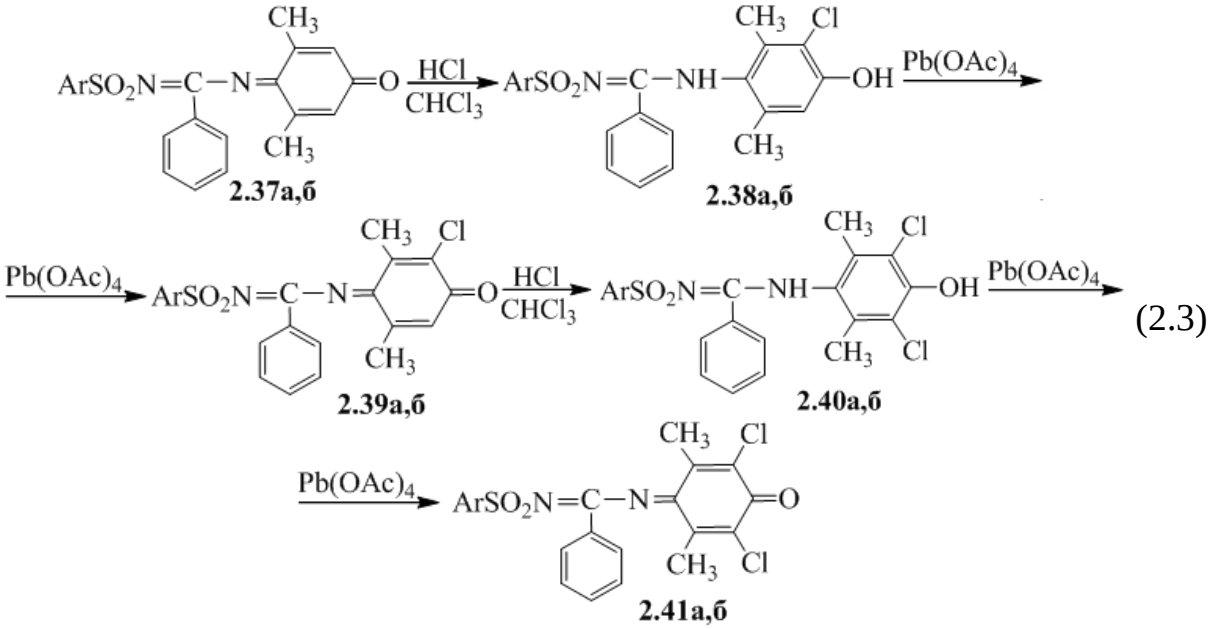
де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-MeC_6H_4 (**б**), 4-ClC_6H_4 (**в**); R^1=R^2=Me (**2.22, 2.25, 2.28, 2.31, 2.34**); R^1=*i*-Pr, R^2=Me (**2.23, 2.26, 2.29, 2.32, 2.**35); R^1=Me, R^2=*i*-Pr (**2.24, 2.27, 2.30, 2.33, 2.36**); Hlg = Cl (**2.25–2.27, 2.31–2.33**), Br (**2.27–2.30, 2.34–2.36**).

З метою підтвердження будови амінофенолів **2.25а–в – 2.30а–в** і подальшого гідрогалогенування вони були окиснені тетраацетатом свинцю в етановій кислоті до відповідних хінонмоноімінів **2.31а–в – 2.36а–в**. В спектрах ЯМР ^{1}H хінонмоноімінів **2.31а–в, 2.33а–в, 2.34а–в, 2.36а–в** є присутнім квадруплет атома H^3 в області **δ** 6.38–6.48 м.ч., хінонімінів **2.32а–в, 2.35а–в** – синглет атома H^5 в області **δ** 6.38–6.40 м.ч., що підтверджує їх будову. В спектрах ЯМР ^{1}H хінонмоноімінів **2.32а–в,**

2.35а–в в області **δ** 1.04–1.06 м.ч. спостерігаються сигнали атомів Н ізопропільної групи у вигляді розширеного дублету з КССВ 18.6–20.4 Гц.

При спробі подальшого гідрогалогенування хінонмоноімінів **2.31а–в – 2.36а–в** навіть в жорстких умовах (при нагріванні в ДМФА) перебігає відновлення хінонімінів і з реакційних мас виділені тільки 6-галогенфеноли **2.25а–в – 2.30а–в** (схема 2.2).

У разі N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінів **2.37а,б**, як і слід було очікувати, реалізується 1,4-приєднання (схема 2.3) [313].



(2.3)

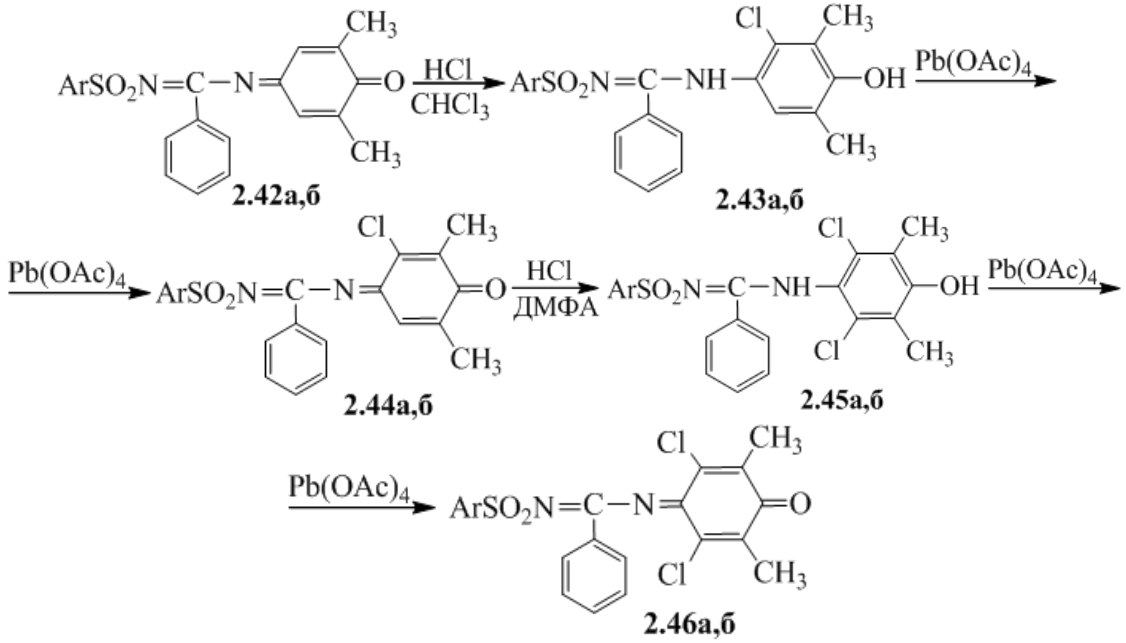
де Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а**), 4-ClC_6H_4 (**б**).

У разі N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-2,6-диметил-1,4-бензохінонімінів **2.42а,б** при нагріванні хлороводень приєднується в хлороформі, тоді як до хініноміну **2.44а,б –** в диметилформаміді при кімнатній температурі (схема 2.4) [313].

Склад і будова всіх отриманих сполук доведені даними елементного аналізу і даними спектрів ЯМР ^{1}Н і ЯМР ^{13}С.

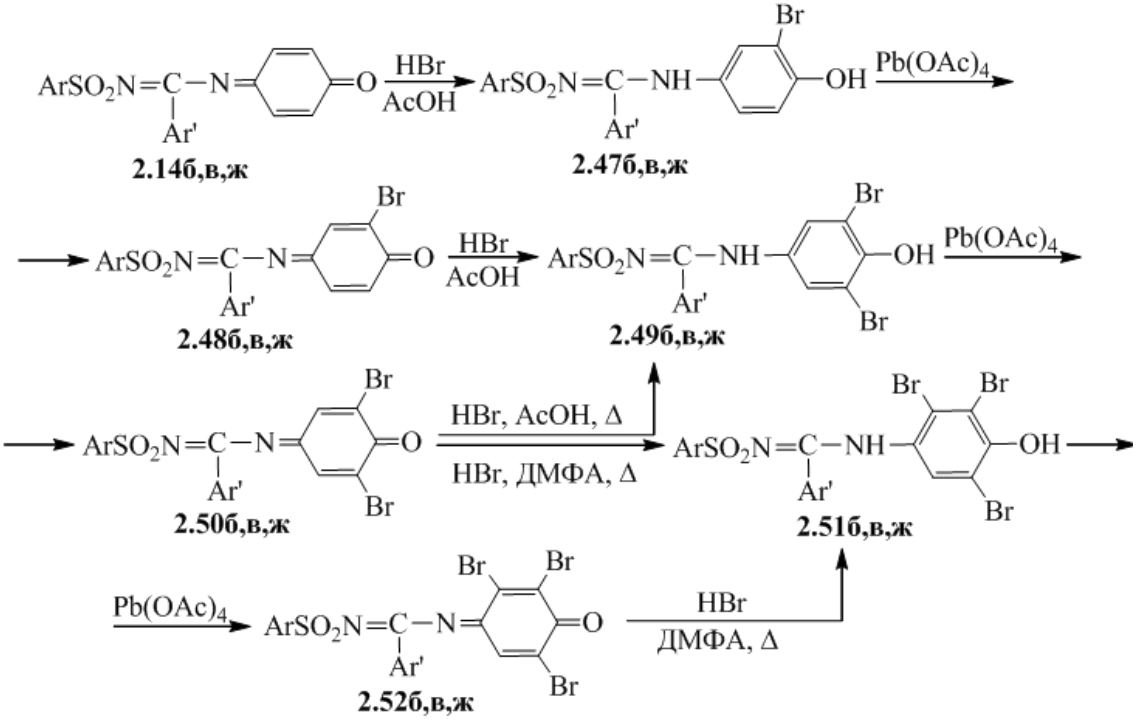
На відміну від гідрохлорування, при послідовному гідробромуванні N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів **2.14б,в,ж**, вдається приєднати тільки три молекули HBr (схема 2.5) [313]. Перші дві молекули HBr приєднуються за схемою 1,4 в етановій кислоті при кімнатній температурі. Дія HBr на N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-2,6-дибром-1,4-бензохініноміни **2.50б,в,ж** в етановій кислоті при нагріванні приводить до відновлення останніх до сполук **2.49б,в,ж**, а в диметилформаміді при нагріванні відбувається приєднання третьої молекули HBr. Продукти приєднання трьох молекул HBr **2.51б,в** окиснюються до відповідних

хінонімінів **2.52б,в**. При спробі приєднання четвертої молекули HBr були виділені продукти відновлення **2.51б,в** (схема 2.5).



(2.4)

де Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а**), 4-ClC_6H_4 (**б**).

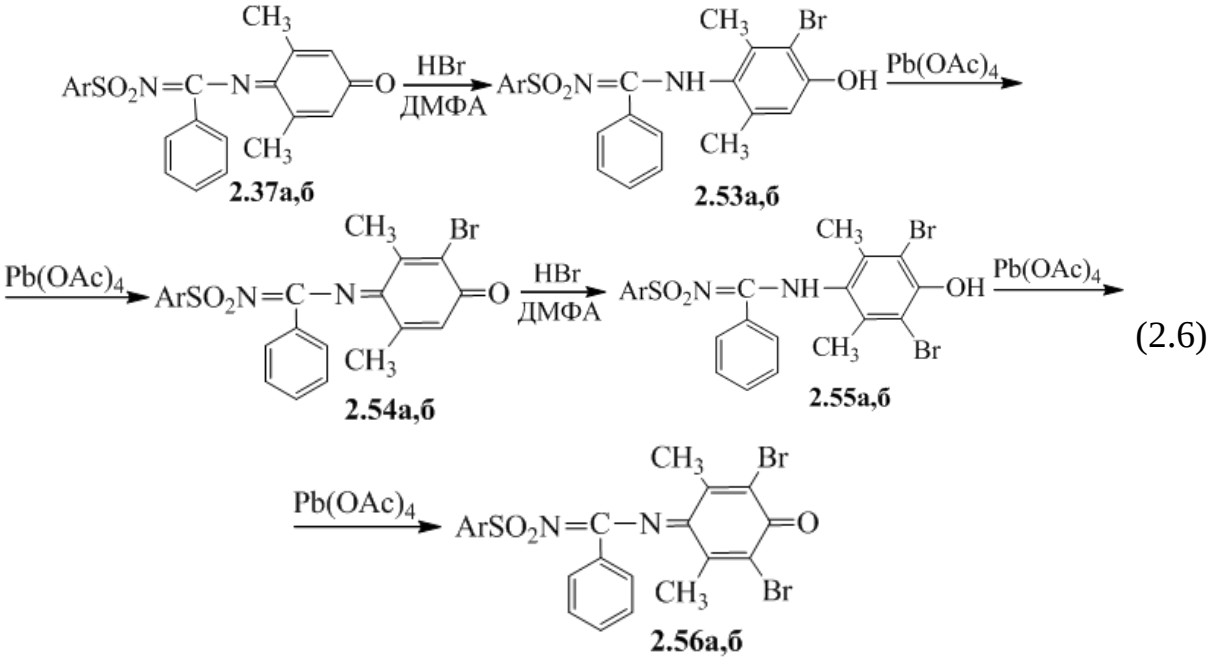


(2.5)

де Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**б, ж**), C_6H_5 (**в**); Ar ' = C_6H_5 (**б, в**), 4-ClC_6H_4 (**ж**).

У разі N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінів **2.37а,б** послідовно приєднуються дві молекули HBr. Приєднання

HBr відбувається тільки в середовищі диметилформаміду при нагріванні (схема 2.6) [304, 313].



(2.6)

де Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а**), 4-ClC_6H_4 (**б**).

При спробі приєднання HBr до N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-2,6-диметил-1,4-бензохінонімінів **2.42а,б** навіть в жорстких умовах виділені вихідні продукти і продукти гідролізу.

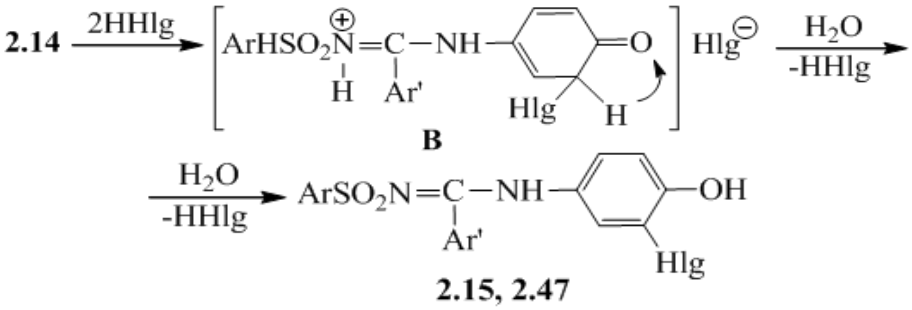
Всі продукти приєднання HBr були окиснені до відповідних хінонімінів тетраацетатом свинцю в середовищі етанової кислоти.

Склад і будова сполук **2.47–2.56** доведені даними елементного аналізу і спектрів ЯМР ^{1}H .

Характерним явищем при гідрогалогенуванні N-(N-арилсульфоніл-арилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів **2.14, 2.37, 2.42** є початкове утворення порівняно стійких інтермедіатів, що мають яскраве жовте забарвлення. У переважній більшості випадків їх час життя складає від 5 до 20 хв [313].

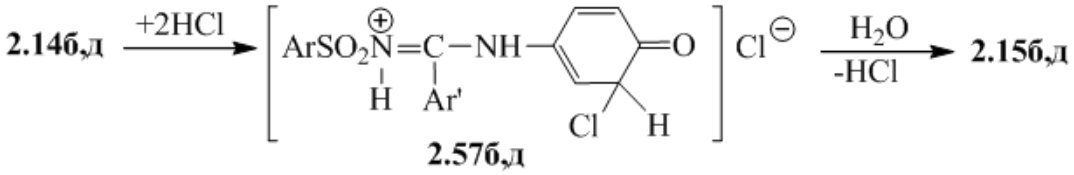
Найбільш ймовірно, що інтермедіат має структуру **В** (схема 2.7) :

Очевидно, відносна стійкість хінолідної структури **В** обумовлена наявністю позитивного заряду на атомі Нітрогену N-арилсульфоніларилімідоїльного залишку. При дії вологи сіль руйнується і хінолідна структура, будучи нестійкою, в результаті прототропного перегрупування перетворюється в бензоїдну з утворенням відповідного 2-галоген-1,4-амінофенолу **2.15, 2.47** (схема 2.7). При цьому виділяється 1 моль галогеноводню, що було підтверджено експериментальним шляхом – визначалась маса галогеніду срібла при дії нітратом срібла.



(2.7)

У двох випадках вдалося виділити найбільш стійкі інтермедіати **В** – сполуки **2.57б,д** (схема 2.8).



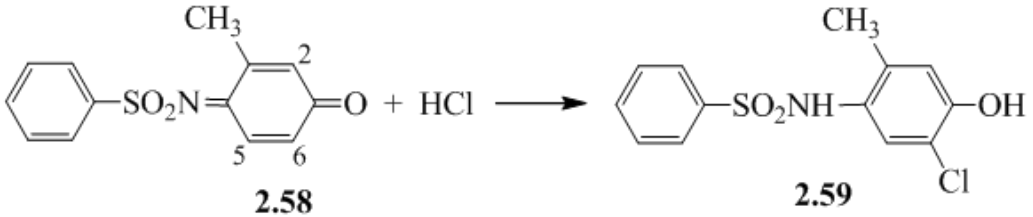
(2.8)

де Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 4-BrC_6H_4 (**д**)

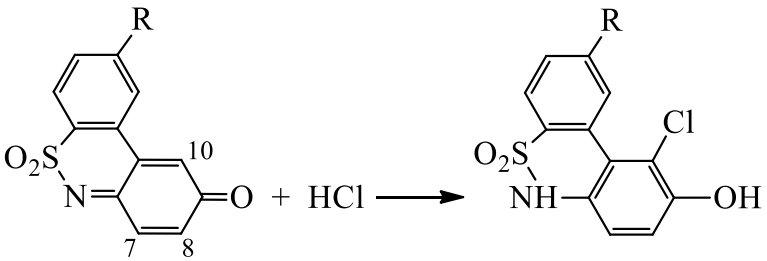
Отримати спектри ЯМР ^{1}H сполук **2.57б,д** не вдалося, однак їх ІЧ спектри були отримані. В них присутній характерний пік поглинання групи C=O в області 1630–1640 см$^{-1}$ і два піки поглинання в інтервалах 3170–3180 і 3290–3300 см$^{-1}$, характерні для двох груп NH.

Запропонований спосіб визначення місця входження атому галогену в хіноїдне ядро адекватно описує напрямок приєднання HCl і HBr до хінонімінів різної будови з різними замісниками як біля атому Нітрогену, так і в хіноїдному ядрі і не знаходиться в протиріччі з методом прогнозування з залученням величин окисно-відновних потенціалів.

Гідрохлоруванням сполук **2.58, 2.60а,б, 2.62** отримані продукти приєднання **2.59, 2.61а,б, 2.63** (схеми 2.9–2.11).

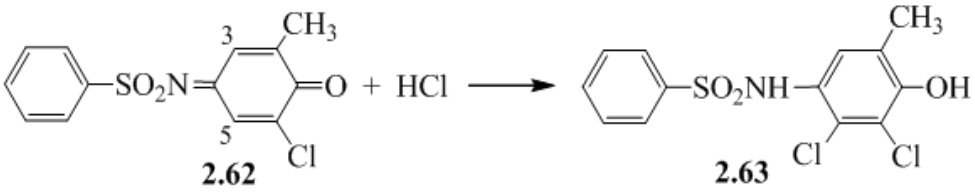


(2.9)



(2.10)

R = H (**а**), Cl (**б**) **2.60а,б** **2.61а,б**



(2.11)

Встановити місце входження атому Хлору при гідрохлоруванні вищенаведених хінонімінів з використанням величин окисно-відновних потенціалів не вдається.

На рисунку 2.3 представлено розподіл зарядів і одноелектронних густин для сполук **2.58, 2.60а, 2.62а**, отриманих в результаті розрахунків методом РМ3.

З рисунку 2.3 видно, що розподіл одноелектронних густин на атомах Карбону хіноїдного ядра дозволяє пояснити різні напрямки приєднання Хлору або Брому при гідрогалогенуванні. Іон хлору або брому атакує атом Карбону хіноїдного ядра з найбільшим значенням одноелектронної густини на НВМО. Енергії НВМО вищерозглянутих сполук, що отримані методом РМ3 (**2.58**) -1,747, (**2.60а**) -2,241, (**2.62а**) -1,898, (**2.62б**) -1,886, близькі за величиною до енергій ВЗМО аніонів Cl^- (-3,479) і Br^- (-3,598).

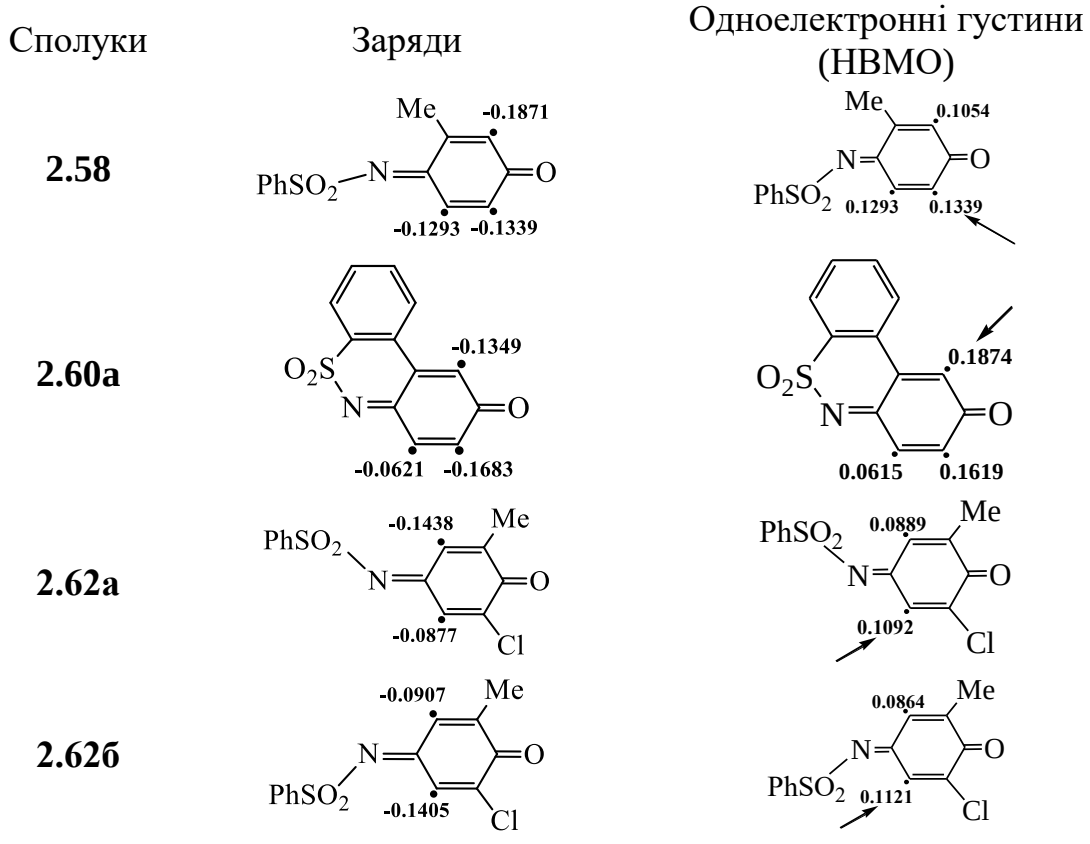


Рисунок 2.3 - Заряди і одноелектронні густини для хінонімінів ***2.58, 2.60а, 2.62а,б****, що отримані в результаті оптимізації методом РМ3 (стрілками вказано переважне місце атаки нуклеофілом*)

Експериментальні дані по гідрохлоруванню хінонімінів **2.58, 2.60а, 2.62а,б** знаходятся в повній відповідності до вищенаведених розрахунків [313].

Отримані результати квантово-хімічних розрахунків і експериментальних даних дозволяють зробити висновок, що метод РМ3 задовільно описує геометрію N-заміщених *пара*-хінонімінів і дозволяє прогнозувати місце входження атомів Хлору або Брому в реакціях гідрогалогенування N-заміщених *пара*-хінонімінів.

2.2 Гідрогалогенування деяких N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінів

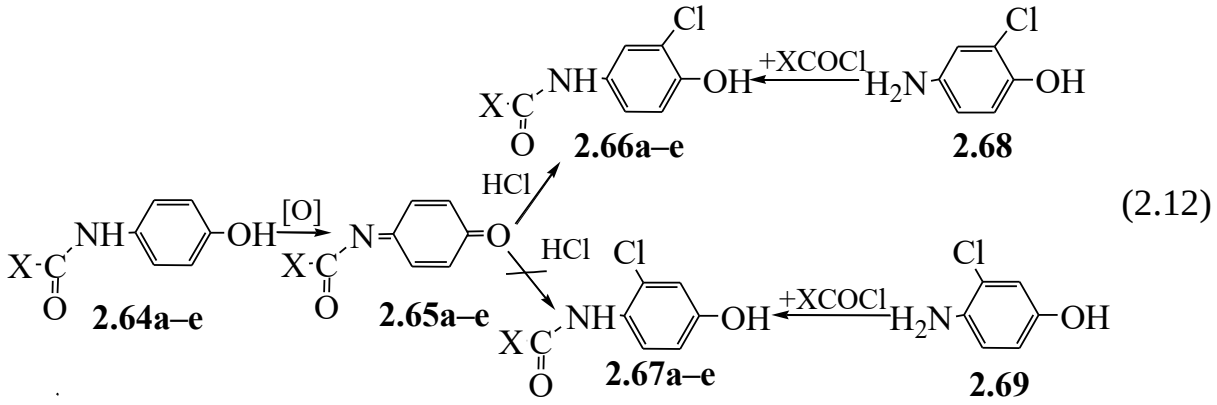
У зв'язку з тим, що гідрохлорування незаміщених в хіноїдному ядрі N-арил-1,4-бензохінонмоноімінів може перебігати як за схемою 1,4-приєднання, так і 6,3-приєднання, вивчено гідрогалогенування N-ароїл- і N-ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів [237, 314, 315].

Згідно даних розрахунків методом РМ3 одноелектронні густини атомів C^2 і C^3 (НВМО) в молекулах N-ацетил- і N-ароїл-1,4-бензохінонімінів мають близькі значення (рис. 2.2).

Процес гідрогалогенування повинен перебігати переважно за схемою 1,4-приєднання – аніон галогену повинен атакувати атом C^3 хіноїдного ядра. Не виключається також приєднання галогеноводню за схемою 6,3-приєднання.

N-Ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноіміни **2.65а–е** отримували *in situ* окисненням оксидом срібла (I) 4-аміно-N-ацетил(ароїл)фенолів **2.64а–е** (схема 2.12) в хлороформі. Застосування для цих цілей тетраацетату свинцю приводило до незадовільних результатів. Утворення хінонмоноімінів **2.65а–е** було зафіксовано за допомогою інфрачервоних спектрів розчинів хінонімінів. В ІЧ спектрах присутні поглинання, характерні для груп C=O, C=N в областях 1640–1660, 1570–1590 $см^{-1}$ і відсутні полоси, характерні для груп NH, OH в області 3200–3500 $см^{-1}$.

Гідрохлорування проводили пропусканням хлороводню через розчини хінонімінів **2.65а–е** в хлороформі. Продукти реакції відфільтровували і аналізували за допомогою ЯМР-спектроскопії без будь-якої додаткової очистки. Ідентифікація продуктів реакції проведена зустрічним синтезом – реакцією 4-аміно-2-хлорфенолу **2.68** і 4-аміно-3-хлорфенолу **2.69** з ацетил(ароїл)хлоридами – отримані 4-аміно-N-ацетил(ароїл)-2-хлорфеноли **2.66а–е** і 4-аміно-N-ацетил(ароїл)-3-хлорфеноли **2.67а–е** (схема 2.12).



(2.12)

де X = Me (**а**),4-$MeOC_6H_4$ (**б**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**в**), C_6H_5 (**г**), 4-ClC_6H_4 (**д**), 4-$NO_2C_6H_4$ (**е**).

Аналіз спектрів ЯМР ^1H реакційних сумішів гідрохлорування хінонімінів **2.65а–е** показав, що в них містяться продукти 1,4-приєднання – 4-амінофеноли **2.66а–е** з домішкою амінофенолів **2.64а–е** і продуктів гідролізу, а продукти 6,3-приєднання – амінофеноли **2.67а–е** виявлені не були (схема 2.12).

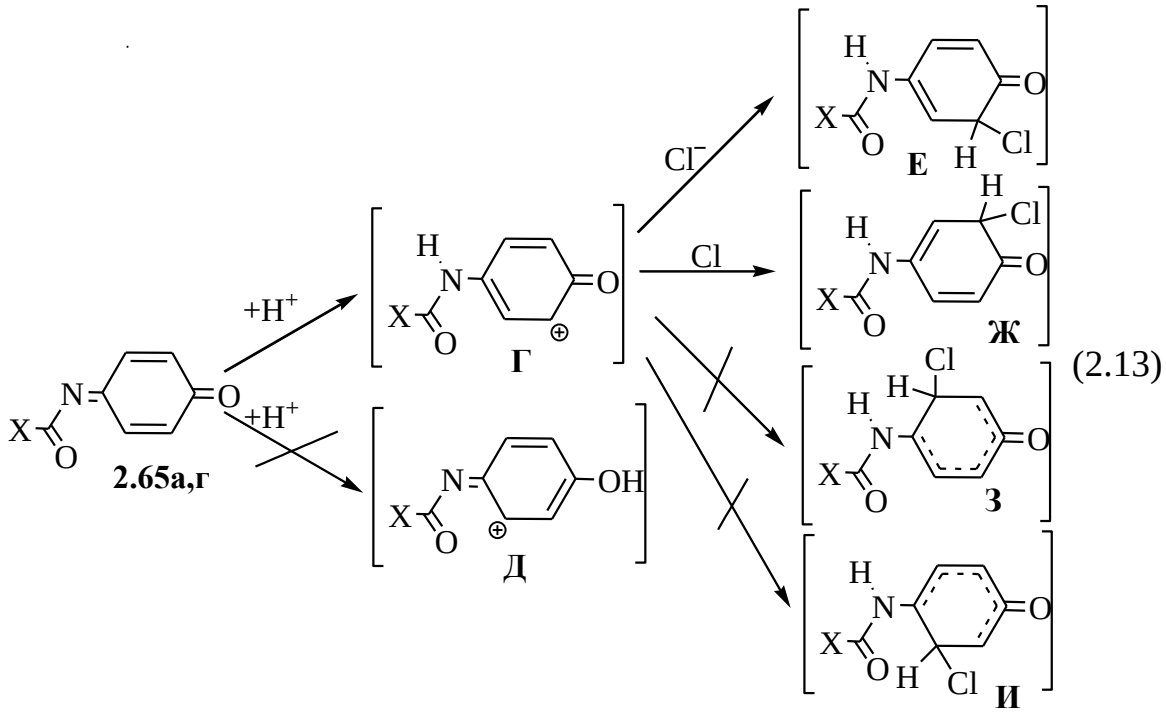
З метою дослідження механізму гідрохлорування виконані більш точні неемпіричні квантово-хімічні розрахунки методом DFT (B3LYP) з використанням базисного набору 6-31+G(d) для хінонмоноімінів **2.65а,г** і можливих перехідних станів, які можуть утворюватися при гідрохлоруванні [314, 315].

На підставі даних робіт [204, 316] можна зробити висновок, що гідрогалогенування N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів може відбуватися з проміжним утворенням аніон-радикальних, радикальних або протонованих частинок.

Хлороводень не схильний до утворення радикальних частинок [318], тому гідрохлорування, найімовірніше, відбувається шляхом протонування вихідного хінонмоноіміну. На підставі розрахункових даних, на першому етапі гідрохлорування відбувається протонування вихідного хінонмоноіміну, причому в залежності від властивостей замісника біля атому Нітрогену воно може здійснюватися як за атомом Нітрогену, так і за атомом Оксигену [204]. Згідно з розрахунками в разі N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінів **2.65а–е** протонування за атомом Нітрогену є більш вигідним [314] (схема 2.13), ніж за атомом Оксигену.

Енергії протонованих форм **Г** хінонмоноімінів **2.65а,г** становить відповідно -514,58628, -706,34282 ат.од., протонованих форм **Д** хінонмоноіміну **2.65а,г** – -514,57866, і -706,32120 ат.од. Тобто для хінонмоноіміну **2.65а** енергія перехідного стану **Г** менше енергії протонованої форми за атомом Оксигену **Д** на 20 кДж/моль, а для

хінонмоноіміну **2.65г** – на 56,8 кДж/моль. Відповідно, протонована форма **Д** не утворюється.



(2.13)

де X = Me (**а**), Ph (**г**).

На другому етапі до проміжного катіону **Г** приєднується аніон хлору. Згідно з розрахунками енергії можливих перехідних структур **Е, Ж, З, І** з урахуванням просторового положення групи C=O по відношенню до ядра склали (X=Me): (**Е**) – -975,06881, (**Ж**) – -975,06827, (**З**) – -975,01035, (**И**) – -974,98688 ат.од. і (X=Ph) (**Е**) – -1166,81199, (**Ж**) – -1166,81139, (**З**) – -1166,75576, (**И**) – -1166,73110 ат.од. Тобто, з енергетичної точки зору більш вигідними є структури **Е, Ж** (схема 2.13), енергія яких практично однакова [різниця становить 1,4 кДж/моль (X=Me) і 1,6 кДж/моль (X=Ph)], в той час, як єнергія структури **З** більше енергії структури **Ж** на 152,1 кДж/моль (X=Me), 140,6 кДж/моль (X=Ph), а енергія структури **И** перевищує енергію структури **Е** на 215,1 кДж/моль (X=Me), 212,4 кДж/моль (X=Ph).

Таким чином, при гідрохлоруванні N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінів спочатку відбувається протонування більш основного атому Нітрогену, а потім приєднання аніону хлору в *орто*-положення до карбонільного атому Карбону. Приєднання аніону хлору в *орто*-положення до імінного атому Карбону є енергетично невигідним, тому при гідрохлоруванні N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінів утворюються тільки продукти 1,4-приєднання [314].

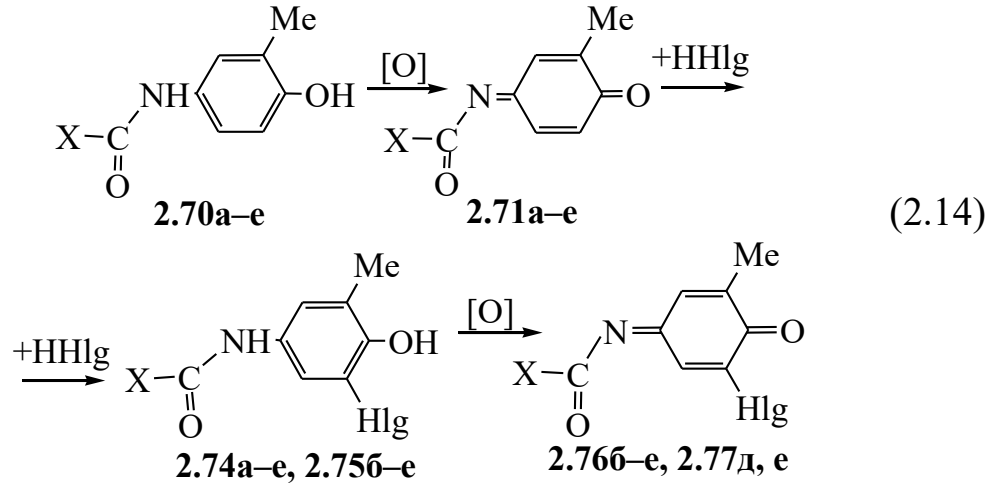
N-Ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноіміни, що містять одну метильну групу в хіноїдному ядрі, є більш стійкими в порівнянні з незаміщеними в хіноїдному ядрі ацетил(ароїл)похідними за рахунок зниження їх ОВП [291]. Завдяки наявності в хіноїдному ядрі вільного C=C зв'язку, виключається вплив стеричного фактору на процес приєднання галогенід-аніону до атому Карбону даного зв′язку.

N-Ацетил(ароїл)-2-метил-1,4-бензохінонмоноіміни **2.71а–е**, N-ацетил-(ароїл)-3-метил-1,4-бензохінонмоноіміни **2.73а–е** були отримані окисненням відповідних 4-аміно-N-ацетил(ароїл)-2(3)-метилфенолів **2.70а–е, 2.72а–е**. У кристалічному вигляді вдалося виділити хінонмоноіміни **2.71д,е, 2.73а–в,д**. Утворення хінонмоноімінів **2.71а–г, 2.73г** доведено за допомогою ІЧ спектроскопії.

Слід зазначити, що на відміну від N-арилсульфоніл-2-метил-1,4-бензохінонмоноімінів [320], що існують в розчинах у вигляді двох ізомерів, в спектрах ЯМР ^{1}H N-ароїл-2-метил-1,4-бензохінонмоноімінів **2.71д,е** присутній тільки один набір сигналів. Раніше встановлено, що N-ароїл-1,4-бензохінонмоноіміни мають менше значення бар'єру Z,E-ізомеризації ($\Delta G \neq 298К$ = 44–46 кДж/моль) [320], ніж арилсульфонілпохідні ($\Delta G \neq 298К$ = 65–80 кДж/моль) [322]. У зв'язку з цим в розчинах сполук **2.71а–е** вже при кімнатній температурі спостерігається швидкий процес *Z,E*-ізомеризації, спектри ЯМР ^{1}H містять тільки один набір сигналів.

Гідрохлорування хінонмоноімінів **2.71а–е, 2.73а–е** здійснювали газоподібним хлороводнем в хлороформі, гідробромування – в етановій кислоті додаванням еквімолярної кількості 40%-ої бромистоводневої кислоти. У зв'язку з тим, що хінонмоноіміни **2.71а–г, 2.73г** в кристалічному вигляді виділити не вдалося, їх гідрохлорування проводили без виділення з реакційного розчину відразу після окиснення відповідних амінофенолів **2.70а–г, 2.72г** оксидом срібла (I) в хлороформі, а гідробромування – після окиснення тетраацетатом свинцю в етановій кислоті.

Експеримент показав, що при гідрогалогенуванні хінонмоноімінів **2.71а–е** утворюються тільки продукти 1,4-приєднання – 4-аміно-N-ацетил(ароїл)-2-метил-6-галогенфеноли **2.74а–е, 2.75б–е** (схема 2.14) [237] продуктів 6,3-приєднання виявлено не було. Слід зазначити, що в результаті гідробромування N-ацетил-2-метил-1,4-бензохінонмоноіміну **2.71а** виділені тільки продукти гідролізу. В спектрах ЯМР ^{1}H сполук **2.74а–е, 2.75б–е** присутні два характерних дублети з *мета*-константою спін-спінової взаємодії, які відповідають атомам H^3 і H^5 і мають хімічні зсуви δ 7,43–7,48 і 7,71–7,86 м.ч. відповідно.



(2.14)

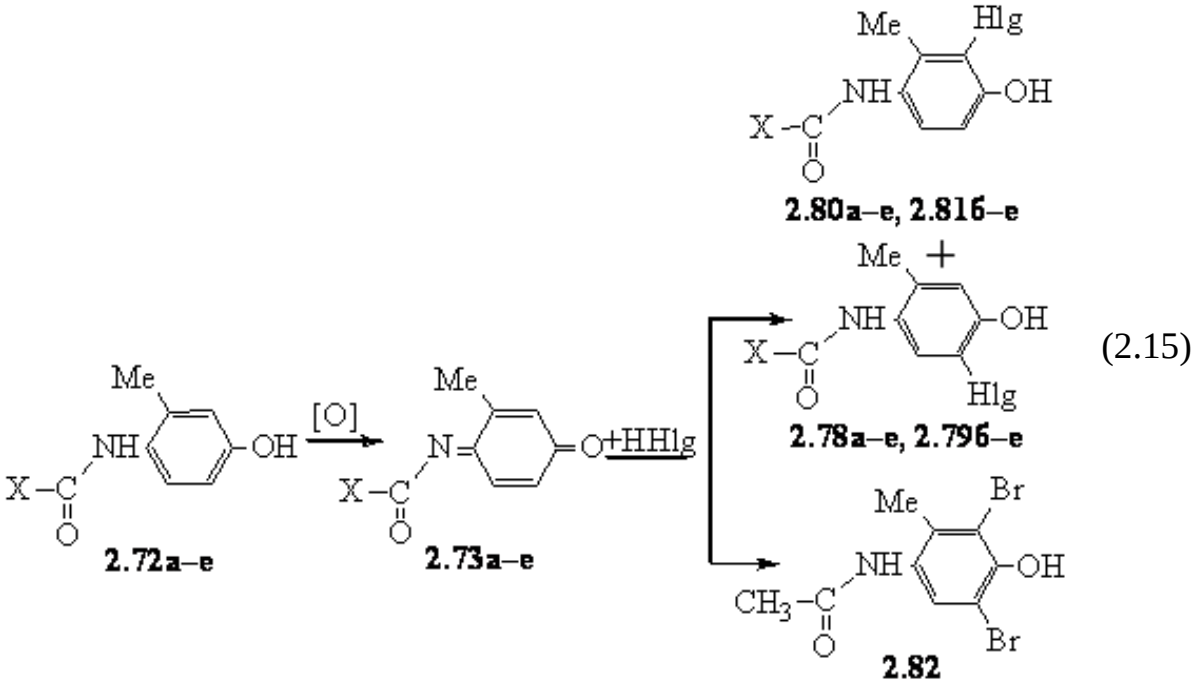
де X = Me (**а**), 4-$MeOC_6H_4$ (**б**), 4-MeC_6H_4 (**в**), C_6H_5 (**г**), 4-BrC_6H_4 (**д**), 4-$NO_2C_6H_4$ (**е**); Hlg = Cl (**2.74, 2.76**), Br (**2.75, 2.77**).

З метою підтвердження будови амінофенолів **2.74а–е, 2.75б–е**, вони були окиснені тетраацетатом свинцю в етановій кислоті до відповідних хінонмоноімінів **2.76б–е, 2.77д,е.** Хінонмоноіміни **2.76а, 2.77а–г** також як і вихідні хінонмоноіміни **2.71а–г** виділити в кристалічному вигляді не вдалося. В спектрах ЯМР ^{1}H хінонмоноімінів **2.76б–е, 2.77д,е** присутній сигнал атому H^3 у вигляді квадруплету в області δ 6.92 і 6.89 м.ч. і сигнал атому H^5 у вигляді дублету з *мета*-константою спін-спінової взаємодії в області δ 7.25 і 7.52 м.ч., що підтверджує їх будову.

При гідрогалогенуванні хінонмоноімінів **2.73а–е** отримано 2 ізомерних продукти: 4-аміно-N-ацетил(ароїл)-6-галоген-3-метилфеноли **2.78а-е, 2.79б–е** і 4-аміно-N-ацетил(ароїл)-2-галоген-3-метилфеноли **2.80а–е, 2.81б–е**, що також утворюються за схемою 1,4-приєднання (схема 2.15) [237]. Продукти реакції без попереднього очищення аналізувалися за допомогою спектрів ЯМР ^{1}H. В спектрах ЯМР ^{1}H амінофенолів **2.78а-е, 2.79б–е** присутні два синглетних сигнали атомів H^2 і H^5 в областях δ 6.85 і 7.27 м.ч. відповідно. Для спектрів ЯМР ^{1}H амінофенолів **2.80а–е**, **2.81б–е** характерна наявність двох дублетів з *орто*-константами спін-спінової взаємодії та хімічними зсувами δ 6.83 і 7.04 м.ч., відповідні атомам H^6 і H^5. В результаті гідробромування N-ацетил-3-метил-1,4-бензохінонмоноіміну **2.73а** був виділений також 4-аміно-N-ацетил-2,6-дибром-3-метилфенол **2.82** (схема 2.15).

Аналіз спектрів ЯМР ^{1}H продуктів реакції показав, що майже у всіх випадках в суміші переважають 4-аміно-N-ацетил(ароїл)-6-галоген-3-метилфенол **2.78а–е**, **2.79б–е** (таблиця 2.3), причому при гідробромуванні вміст другого ізомеру – 4-аміно-N-ацетил(ароїл)-2-бром-3-метилфенолів **2.81в–е** більше, ніж при гідрохлоруванні, особливо в разі N-4-нітробензоїл-3-метил-1,4-бензохінонмоноіміну **2.73е**. Це свідчить про те, що стеричний фактор (наявність групи Me біля C=C зв'язку хіноїдного

ядра) не грає визначальної ролі при гідрогалогенуванні N-ароїл-3-метил-1,4-бензохінонмоноімінів **2.73а-е**. В іншому випадку при гідробромуванні хінонмоноімінів **2.73а–е** вміст амінофенолів **2.81б-е** в суміші мав би бути меншим, ніж в разі їх гідрохлорування через стеричний вплив метильної групи в положенні 3 хіноїдного ядра і більшого об'єму атому Брому.



(2.15)

де X = Me (**а**), 4-$MeOC_6H_4$ (**б**), 4-MeC_6H_4 (**в**), C_6H_5 (**г**), 4-ClC_6H_4 (**д**), 4-$NO_2C_6H_4$ (**е**); Hlg = Cl (**2.78, 2.80**), Br (**2.79, 2.81**).

З метою коректного порівняння процесів гідрохлорування і гідробромування хінонмоноімінів **2.73а–е**, так як вони проводилися при різних умовах, проведено також гідрохлорування даних хінонмоноімінів водним розчином хлороводню в етановій кислоті. Продукти реакції без попереднього очищення аналізувалися за допомогою спектрів ЯМР ^{1}H. Співвідношення отриманих ізомерів в межах похибки експерименту, залишилося таким же, як і в разі гідрохлорування газоподібним хлороводнем в хлороформі, тобто природа розчинника істотно не впливає на процес гідрохлорування (табл. 2.3).

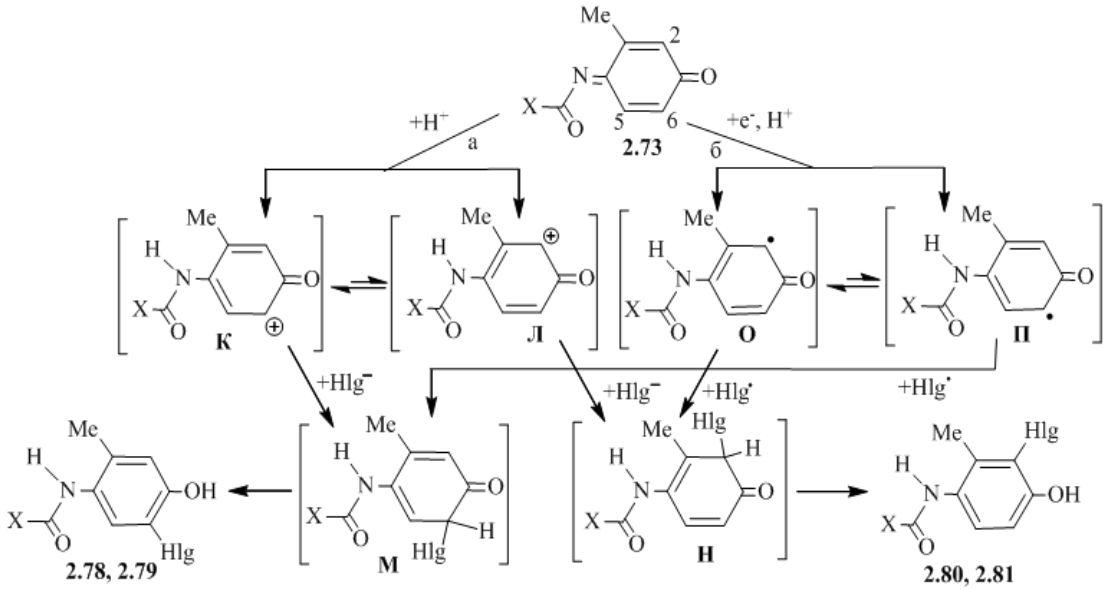
Різне співвідношення ізомерів серед продуктів гідрохлорування і гідробромування N-ацил(ароїл)-3-метил-1,4-бензохінонмоноімінів можна пояснити перебігом процесу гідрогалогенування за двома напрямками.

При гідрохлоруванні хінонмоноімінів **2.73а–е** на початковій стадії відбувається протонування вихідних хінонмоноімінів як і в випадку незаміщених в хіноїдному ядрі N-ацил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінів **2.65а–е** (схема 2.16, шлях *а*) [314]. Перехідний стан, що утворюється при цьому, можна зобразити у вигляді двох граничних структур **К** і **Л**. Дані квантово-хімічних розрахунків, показують, що структура **К** є більш

вигіднішою – в ній заряд на атомі C^6 є більш позитивним [+0,010 (X=Me), -0,058 (X=Ph)], ніж на атомі C^2 [-0,815 (X=Me), -0,360 (X=Ph)].

Таблиця 2.3 - Вміст продуктів гідрогалогенування N-ацетил (ароїл)-3-метил-1,4-бензохінонмоноімінів ***2.73а–е***

Хіноніміни	Вміст ізомерів, %			
	продуктів гідрохлорування		продуктів гідробромування	
	2.78	**2.80**	**2.79**	**2.81**
2.73а	70	30	-	-
2.73б	80	20	90	10
2.73в	73	27	65	35
2.73г	75	25	74	26
2.73д	77	23	59	41
2.73е	70	30	48	52



(2.16)

де X = Me, Ph, Hlg = Cl, Br.

Наступне приєднання аніону хлору може йти за двома напрямками – в положення 2 або 6 ядра, так як енергії перехідних станів **М** і **Н** є практично однаковими – різниця в їх енергіях становить всього 1,4 кДж/моль (X=Me), 4,2 кДж/моль (X=Ph). Приєднання аніону хлору в положення 5 є енергетично невигідним – енергія даної структури перевищує енергію перехідного стану **М** на 215,1 кДж/моль (X=Me), 177,1 кДж/моль (X=Ph), відповідно.

Оскільки енергії перехідних станів **М** і **Н** є практично однаковими, а в протонованій формі більш позитивним є атом C^6, приєднання аніону хлору переважно відбувається в положення 6 з утворенням амінофенолів

2.78 (схема 2.16). Таким чином, гідрохлорування N-ацетил(ароїл)-3-метил-1,4-бензохінонмоноімінів відбувається за іонним механізмом з зарядовим контролем.

Слід зазначити, що гідрогалогенування хінонмоноімінів **2.73а–е** проводили при кімнатній температурі на повітрі. Як вже зазначалося вище, хлороводень не окиснюється киснем повітря, а бромоводень в цих умовах легко утворює радикальні частинки [318]. N-ароїл-1,4-бензохінонмоноіміни мають найбільш високі значення ОВП з усіх відомих хінонмоноімінів [247], завдяки чому вони значно легше відновлюються і утворюють аніон-радикальні частинки. В ряду хінонмоноімінів **2.73б – 2.73в – 2.73г – 2.73д – 2.73е,** зі зниженням донорних і збільшенням акцепторних властивостей замісника в *пара*-положенні арильного фрагменту, ОВП хінонмоноімінів повинен збільшуватися [130], що повинно приводити до більш легкого утворення аніон-радикальних частинок. У цьому ж ряду відповідно до експерименту збільшується вміст ізомеру **2.81** (схема 2.16, шлях *б*), що утворюється при гідробромуванні. В разі ж гідрохлорування процентний вміст відповідного ізомеру **2.80** змінюється в незначній мірі.

На підставі експериментальних даних і квантово-хімічних розрахунків можна зробити висновок, що гідробромування хінонмоноімінів **2.73а–е** відбувається одночасно за іонним (схема 2.16, шлях *а*) і за радикальним (схема 2.16, шлях *б*) механізмами.

В разі іонного механізму як і при гідрохлоруванні на першому етапі відбувається протонування вихідного хінонмоноіміну за атомом Нітрогену, а потім приєднання аніону брому. Енергетично вигідними так само є положення 2 і 6 ядра – енергії перехідних станів **М** і **Н** – практично однакові, відмінність складає всього лише 0,13 кДж/моль (X=Me), 2,15 кДж/моль (X=Ph). Енергія перехідного стану з входженням аніону брому в положення 5 перевищує енергію перехідного стану **М** на 189,24 кДж/моль (X=Me), 129,4 кДж/моль (X=Ph). Таким чином, якби гідробромування відбувалось тільки за іонним механізмом, то у всіх випадках, як і при гідрохлоруванні, основним продуктом повинен був бути амінофенол **2.79**, що суперечить експерименту.

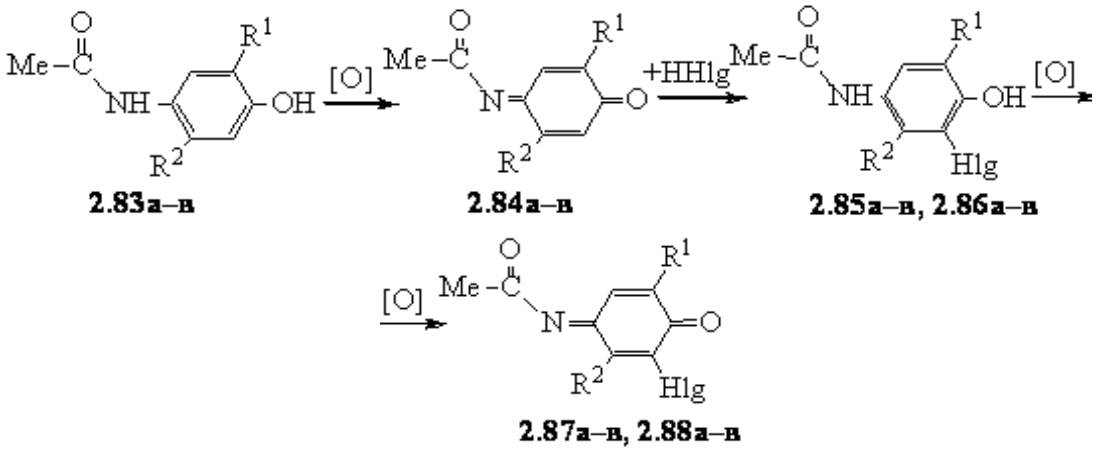
При радикальному механізмі на першому етапі в результаті одноелектронного переносу і протонування за атомом Нітрогену утворюється радикальна частка вихідного хінонмоноіміну, граничні структури якої можна представити у вигляді структур **О** і **П** (схема 2.16, шлях *б*). Згідно з даними розрахунків структура **О** є більш вигіднішою, причому густина локалізації частково вільної НВМО більше на атомі C^2 [0,228 (X=Me), 0,347 (X=Ph)], ніж на атомі C^6 [0,140 (X=Me), 0,260 (X=Ph)]. Відповідно, подальше приєднання радикальної частинки $Br^{\bullet}$ відбувається переважно в положення 2 в умовах орбітального контролю – частково вільна НВМО радикальної частинки хінонмоноіміну взаємодіє з

частково заповненою ВЗМО радикалу брому. В результаті утворюється перехідна структура **Н**, яка, в свою чергу, перетворюється в амінофенол **2.81**.

Найбільш стійкими представниками N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінів є хінонмоноіміни з двома алкільними замісниками в хіноїдному ядрі. Гідрогалогенування 2,5-діалкіл-N-ароїл-1,4-бензохінонмоноімінів досліджено раніше – виявлені тільки продукти 1,4-приєднання [323], гідрогалогенування 2,5-діалкіл-N-ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів раніше не досліджувалося.

2,5-Діалкіл-N-ацетил-1,4-бензохінонмоноіміни **2.84а–в** отримані окисненням відповідних амінофенолів **2.83а–в** оксидом срібла (I) в хлороформі (схема 2.17).

Гідрохлорування 2,5-діалкіл-N-ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів **2.84а–в** проводили газоподібним хлороводнем в хлороформі, гідробромування – в етановій кислоті додаванням еквімолярної кількості 40%-ої бромистоводневої кислоти. Продукти реакції аналізували методом ЯМР-спектроскопії без попереднього очищення [314].



2.83а–в **2.84а–в** **2.85а–в, 2.86а–в** **2.87а–в, 2.88а–в** (2.17)

де R^1 = R^2 = Me (**а**), R^1 = *i*-Pr, R^2 = Me (**б**), R^1 = Me, R^2 = *i*-Pr (**в**), Hlg = Cl (**2.85, 2.87**), Br (**2.86, 2.88**).

Встановлено, що у всіх випадках утворюються тільки продукти 1,4-приєднання – 2,5-діалкіл-4-аміно-N-ацетил-6-галогенфеноли **2.85а–в, 2.86а–в**. Будову продуктів приєднання встановлено після окиснення оксидом срібла (I) в хлороформі до відповідних 2,5-діалкіл-N-ацетил-6-галоген-1,4-бензохінонмоноімінів **2.87а–в, 2.88а–в**, так як спектри останніх є більш інформативними.

В спектрах ЯМР ^{1}H хінонмоноімінів **2.87а, 2.88а** присутні квадруплетний сигнал атому H^3 з хімічним зсувом δ 6.71 і 6.69 м.ч., дублетний сигнал атомів Гідрогену групи 2-Me з хімічним зсувом δ 2.08 і 2.09 м.ч. і два синглетних сигнали атомів Гідрогену груп 5-Me і MeCO. Для

спектрів ЯМР ^{1}H хінонмоноімінів **2.87б, 2.88б** характерною є наявність синглетних сигналів атомів Гідрогену груп 3-Ме і МеСО і дублетного сигналу атому H^5 в області δ 6,52 і 6,58 м.ч. В спектрах хінонмоноімінів **2.87в, 2.88в** присутній квадруплет атому H^3 з хімічним зсувом δ 6,66 і 6,64 м.ч., дублет атомів Гідрогену групи 2-Ме (δ 2,05 і 2,07 м.ч.), синглетний сигнал атомів Гідрогену групи МеСО (δ 2,31 м.ч.). Характер розглянутих спектрів однозначно підтверджує запропоновану будову хінонмоноімінів **2.87а–в, 2.88а–в**.

Таким чином, встановлено, що гідрогалогенування N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінів незалежно від замісників в хіноїдному ядрі відбувається тільки за схемою 1,4-приєднання. Гідрохлорування відбувається за іонним механізму, а гідробромування – одночасно за іонним і радикальним.

РОЗДІЛ 3
ГАЛОГЕНУВАННЯ АЛКІЛЗАМІЩЕНИХ В ХІНОЇДНОМУ ЯДРІ N-АРИЛСУЛЬФОНІЛ-1,4-БЕНЗОХІНОНМОНОІМІНІВ І ЇХ ВІДНОВЛЕНИХ ФОРМ

При галогенуванні N-ацил-1,4-хінонімінів (ацил – $ArSO_2$, ArCO) і їх відновлених форм – N-ацил-1,4-аміно(фенолів)нафтолів утворюється широкий спектр галогенованих продуктів від моногалогензаміщених 1,4-аміно(фенолів)нафтолів і 1,4-хінонімінів до тетрагалогензаміщених, крім того, утворюються циклогексенові «напівхіноїдні» сполуки різного ступеню галогенування від N-ациліміно-2,3-дихлор-2-циклогексен-1-онів до N-ациліміно-2,2,3,3,5,6-гексахлор-2-циклогексен-1-онів. Все це різноманіття продуктів галогенування є результатом наступних процесів:

– електрофільного заміщення атому Гідрогену в бензольному кільці *пара*-аміно(фенолу)нафтолу або *пара*-хінініміну (S_{EAr}) з утворенням монохлорпохідних; процес є найбільш характерним для бромування;

– окиснення N-заміщених *пара*-аміно(фенолів)нафтолів з утворенням *пара*-хінонімінів. В процесі визначальну роль має співвідношення величин окисно-відновних потенціалів хінонімінів і галогенів;

– приєднання молекули галогену за C=C зв'язком хіноїдного ядра з утворенням циклогексенових структур;

– приєднання молекули галогеноводню, що утворюється в процесі електрофільного заміщення або окиснення *пара*-аміно(фенолів)нафтолів, до *пара*-хінонімінів;

– дегідрогалогенування циклогексенових структур з відновленням хінонімінної структури;

– прототропного перегрупування циклогексенових структур з відновленням бензоїдного ядра.

Залежно від природи галогену, ацильного залишку і розчинника можливі різні поєднання перерахованих вище процесів.

На будові продуктів галогенування позначається регіоспецифічність процесу галогенування і регіоселективність процесу дегідрогалогенування.

Істотним чинником, що впливає на подальше перетворення циклогексенових структур, що утворюються, є їх стійкість (див. розділ 4).

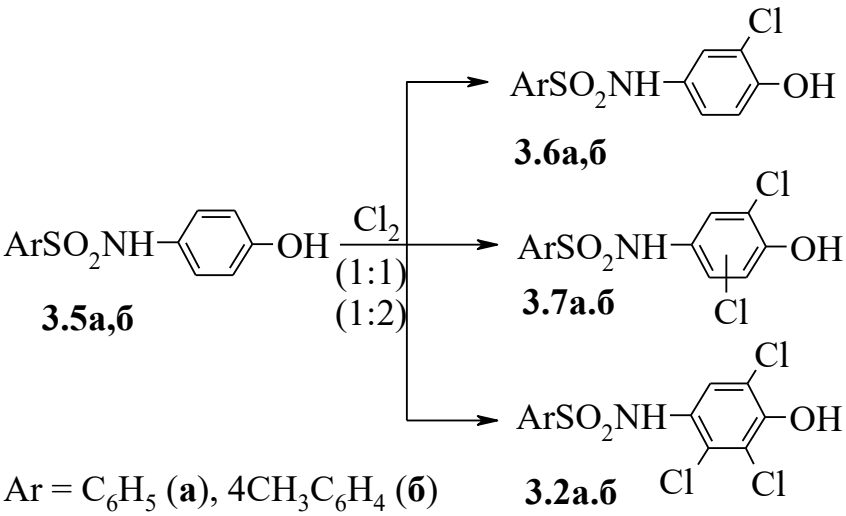
Галогенування N-арилсульфоніл-, N-ароїл- і N-[N-арилсульфоніл-бензімідоїл]-1,4-бензохінонмоноімінів без замісників в хіноїдному ядрі і їх відновлених форм докладно досліджено раніше [182, 233, 278, 324–342]. Однак залишалися нез'ясованими процеси, що перебігають на початкових стадіях галогенування. Особливий інтерес представляє галогенування алкілзаміщених в хіноїдному ядрі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів з метою з'ясування впливу замісників і їх об′ємів на процес галогенування.

3.1 Хлорування незаміщених в хіноїдному ядрі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів і їх відновлених форм

У роботах [71, 324, 325] передбачалося, що при галогенуванні незаміщених в хіноїдному ядрі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів послідовно відбувається приєднання молекули галогену до C=C зв'язку хіноїдного ядра, дегідрогалогенування, приєднання наступної молекули Hlg_2, дегідрогалогенування і т.д. При бромуванні були отримані продукти приєднання однієї молекули брому до вихідного *пара*-хініноміну – 4-арилсульфоніліміно-5,6-дибром-2-циклогексен-1-они [325], під час хлорування дослідження процесів на початковій стадії, тобто, при співвідношенні хінонімін–хлор (1:1,1:2), не проводилося. Наявність будь-яких перегрупувань не розглядалася [71].

З метою уточнення процесів, що перебігають на початкових стадіях хлорування *пара*-хінонімінів і *пара*-амінофенолів, виконано хлорування ряду сполук газоподібним хлором при співвідношеннях вихідна речовина–хлор (1:1, 1:2, 1:3) в хлороформі, етановій кислоті, суміші ДМФА–CH_3CO_2H (1:5).

Хлорування N-арилсульфоніл-1,4-амінофенолів **3.5** при співвідношеннях вихідна речовина–хлор (1:1,1:2) приводить до важкоаналізуємої суміші продуктів. Встановлено, що серед продуктів присутні амінофеноли, що містять один (**3.6а,б**), два (**3.7а,б**) і три (**3.2а,б**) атоми Хлору (схема 3.1). Для амінофенолів **3.7** з двома атомами Хлору орієнтацію атомів Хлору встановити не вдалося, з огляду на дуже складні спектри ЯМР ^1H отриманих сумішів.

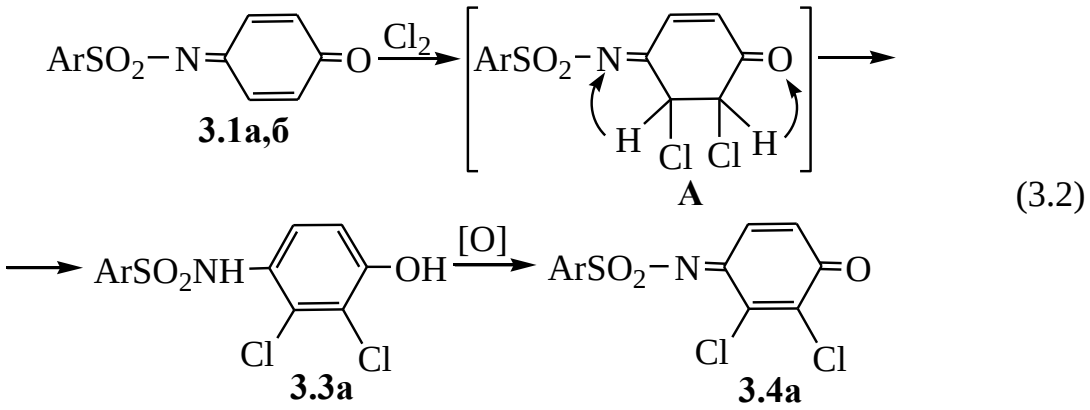


Ar = C_6H_5 (**а**), $4CH_3C_6H_4$ (**б**) (3.1)

Експеримент показав, що під час хлорування N-арилсульфоніл-1,4-хінонімінів **3.1а,б** при співвідношенні вихідна речовина–хлор (1:2,1:3) у всіх перерахованих розчинниках основними продуктами є N-арилсульфоніл-2,3,6-трихлор-1,4-амінофеноли **3.2а,б**. При співвідношенні (1:1)

найчастіше утворюються масла, які не вдається закристалізувати. Це пояснюється утворенням сумішей продуктів. При хлоруванні *пара*-хіноніміну **3.1а** з співвідношенням вихідна речовина–хлор (1:1) в хлороформі і етановій кислоті вдалося виділити індивідуальну сполуку – амінофенол **3.3а**, що містить два атоми Хлору в положеннях 2 і 3 хіноїдного ядра. Його будову визначено після окиснення тетраацетатом свинцю до хіноніміну **3.4а** за допомогою спектру ЯМР ^{1}H і за даними елементного аналізу. Сигнали атомів Гідрогену H^5 і H^6 в спектрі ЯМР ^{1}H представлені у вигляді дублета дублетів і мають характерну для віцинальних протонів *орто*-константу КССВ J_{HH} 10,4 Гц. В результаті встановлено, що ця сполука має два атоми Хлору в положеннях 2 і 3 хіноїдного ядра.

Утворення N-фенілсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-амінофенолу **3.3а** можна пояснити тільки прототропним перегрупуванням циклогексенової структури **А**, що утворюється після приєднання однієї молекули хлору (схема 3.2). Пояснити утворення амінофенолу **3.3а** послідовним приєднанням молекули хлору з наступним відщепленням HCl, а потім приєднанням HCl не можна, так як отриманий амінофенол містив би атоми Хлору в положеннях 2 і 6 бензольного кільця. Можливість подібного прототропного перегрупування передбачалася при галогенуванні моногалогенпохідних N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів за вільним C=C зв'язком хіноїдного ядра з утворенням сполуки, аналогічній структурі **А**. Остання була виділена, але через швидке прототропне перегрупування з перетворенням в 2,3,6-тригалоген-1,4-амінофенол, отримати її спектральні характеристики не вдалося [74].

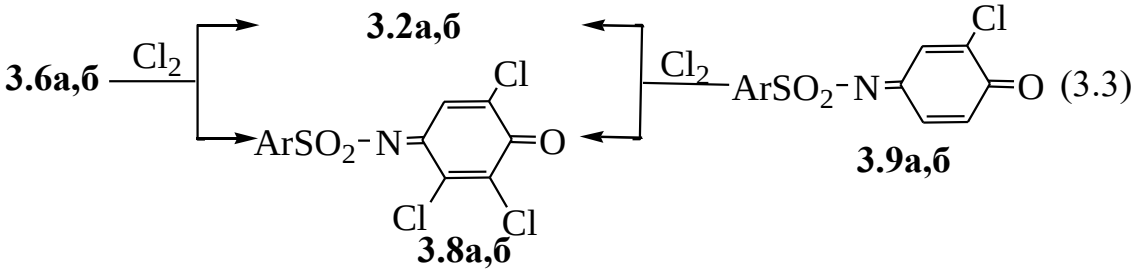


(3.2)

де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**).

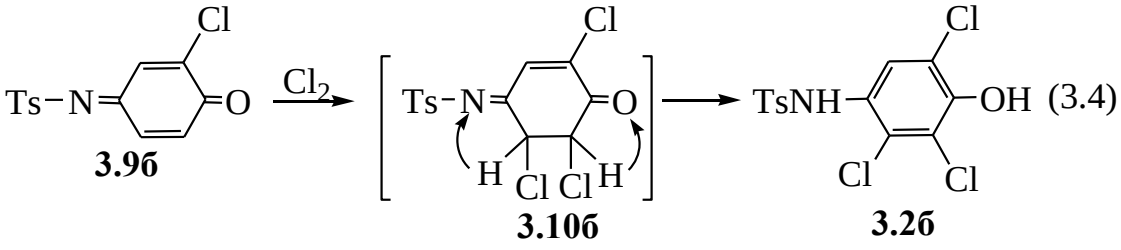
Хлоруванням N-арилсульфоніл-2-хлор-1,4-бензохінонімінів **3.9а,б** і N-арилсульфоніл-2-хлор-1,4-амінофенолів **3.6а,б** при співвідношеннях вихідна речовина – хлор (1:1, 1:2, 1:3) підтверджені дані, що отримані раніше [71, 324], – основними продуктами реакції є амінофеноли **3.2а,б** і

N-арилсульфоніл-2,3,5-трихлор-1,4-бензохіноніміни **3.8а,б**, що містять по три атоми Хлору (схема 3.3). Майже в кожному експерименті при співвідношенні реагентів (1:1) в незначній кількості присутні передбачувані циклогексенові структури **А**. Але лише під час хлорування N-тозил-2-хлор-1,4-бензохіноніміну **3.9б** в етановій кислоті при співвідношенні вихідна речовина–хлор (1:1) вдалося виділити 4-тозиліміно-2,5,6-трихлор-2-циклогексен-1-он **3.10б** в індивідуальному вигляді. Згідно з даними спектру ЯМР ^{1}H в розчині він існує у вигляді суміші *Z,E*-ізомерів, оскільки в спектрі присутні два однакових набори сигналів.



де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**).

Сполука **3.10б** є нестійкою і при зберіганні протягом кількох тижнів перетворюється в N-тозил-2,5,6-трихлор-1,4-амінофенол **3.2б** (схема 3.4). Даний процес є доказом наявності прототропного перегрупування на початковій стадії хлорування *пара*-хінонімінів.



Таким чином, хлорування *пара*-хінонімінів **3.1, 3.9** і амінофенолів **3.5, 3.6** показало, що основним процесом, що відбувається під час хлорування даних сполук, є приєднання молекули Cl_2 за зв'язком C=C хіноїдного ядра з подальшим прототропним перегрупуванням. Раніше в роботах [71, 324] можливість будь-яких перегрупувань під час хлорування незаміщених в хіноїдному ядрі *пара*-хінонімінів не розглядалася.

3.2 Галогенування N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-бензохінонмоноімінів і їх відновлених форм

В якості першого об'єкту дослідження серед алкілзаміщених *пара*-хінонмоноімінів обрані N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-бензохінонмоноіміни **3.11**, які існують у вигляді *E*-ізомерів по відношенню до зв'язку C=C, що містить групу CH_3.

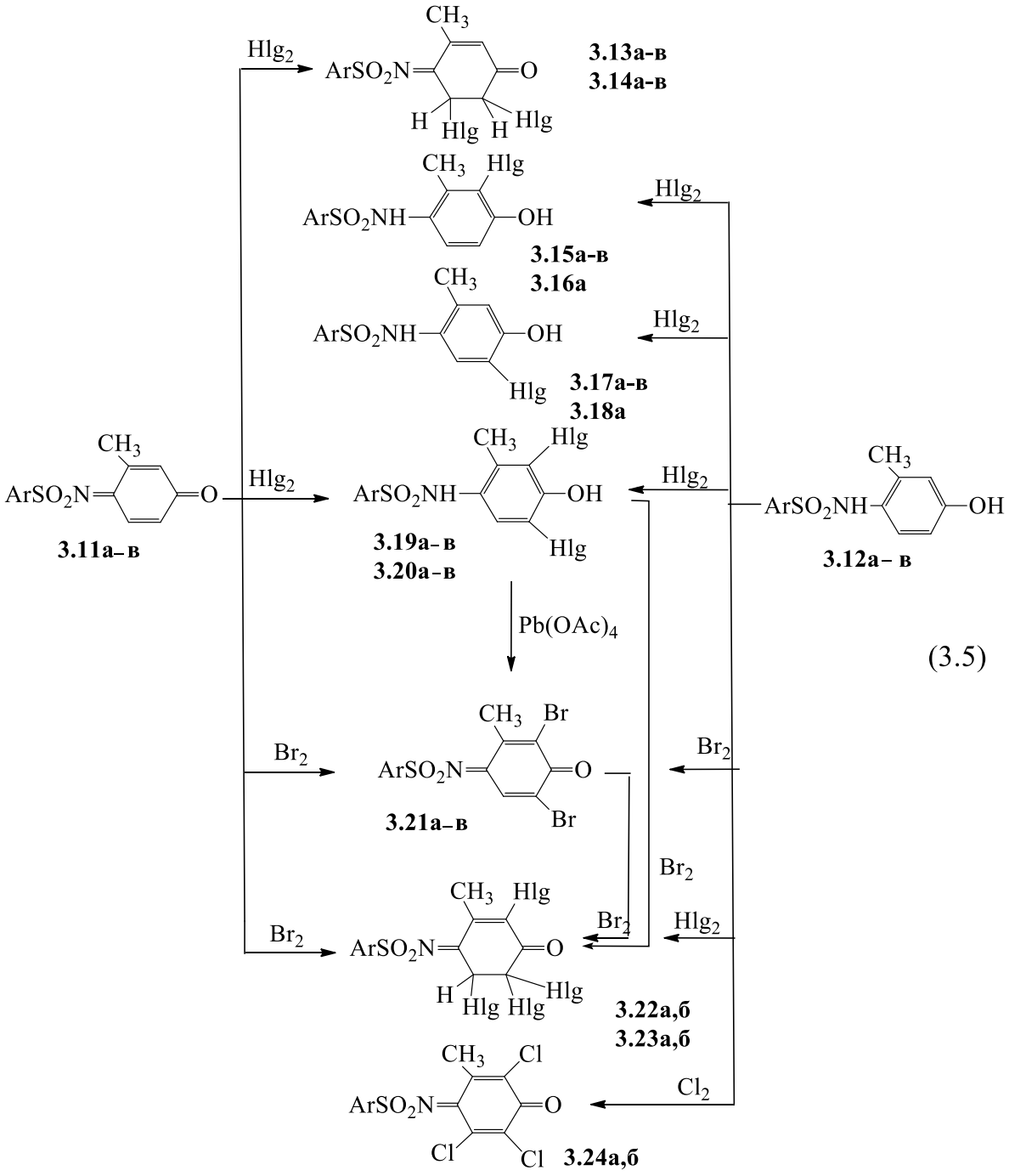
Галогенування хінонімінів **3.11а–в** і N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-амінофенолів **3.12а–в** здійснювали хлором і бромом в $CHCl_3$, CH_3CO_2H, ДМФА–CH_3CO_2H (1:5), ДМФА, при різних температурах і різних співвідношеннях вихідна речовина – галоген [238, 320].

При хлоруванні сполук **3.11а–в** у всіх розчинниках і при будь-яких співвідношеннях вихідна речовина–хлор отримані стійкі 4-арилсульфонііміно-3-метил-5,6-дихлор-2-циклогексен-1-они **3.13а–в** (схема 3.5).

Процес бромування хінонімінів **3.11а–в** більшою мірою залежить від природи розчинника – відповідні 4-арилсульфонііміно-3-метил-5,6-дибром-2-циклогексен-1-они **3.14а,в** отримані тільки в суміші ДМФА–CH_3CO_2H (1:5). При бромуванні хінонімінів **3.11а–в** в етановій кислоті при співвідношенні вихідна речовина–бром 1:1 і в хлороформі при їх будь-якому співвідношенні отримані тільки N-арилсульфоніл-3-метил-2,6-дибром-1,4-амінофеноли **3.20а–в**. В етановій кислоті при концентрації вихідної сполуки 0.2 моль/л і співвідношенні вихідна речовина–бром (1:8) отримані N-арилсульфоніл-3-метил-2,6-дибром-1,4-бензохінонііміни **3.21а–в** в суміші з 4-арилсульфонііміно-3-метил-2,5,6,6-тетрабром-2-циклогексен-1-онами **3.23а–в**. В індивідуальному вигляді сполуки **3.21** отримані окисненням амінофенолів **3.20**, а сполуки **3.23** – бромуванням амінофенолів **3.20** і хінонімінів **3.21** (схема 3.5).

Таким чином, при галогенуванні хінонімінів **3.11а–в** приєднання першої молекули галогену відбувається регіоспецифічно тільки за вільним зв'язком $C^5=C^6$ хіноїдного ядра, як і у відповідних естерах *пара*-хіноноксимів [343, 344].

Розрахунки, виконані методом PM3, показують, що як і у відповідних естерів *пара*-хінонмонооксимів, вільний *сін*-зв'язок $C^5=C^6$ в хінонііміні **3.11а** є менш поляризованим, ніж зв'язок $C^2=C^3$, що має замісника CH_3 ($q(C^2)$= -0,179, $q(C^3)$= -0,0361, $q(C^5)$= -0,139, $q(C^6)$= -0,138; $\Delta q(C^2=C^3)=0{,}143 > \Delta q(C^5=C^6)=0{,}001$). Тобто по відношенню до галогенів у хінонімінів **3.11** активнішим є зв'язок $C^5=C^6$. Він же є і більш доступним в просторовому відношенні. Таким чином, при галогенуванні хінонімінів **3.11** обидва чинники, і електронний, і просторовий, діють в одному напрямку, і приєднання галогенів, як і слід було очікувати, відбувається строго регіоспецифічно.



(3.5)

де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 3-$NO_2C_6H_4$ (**в**); Hlg = Cl (**3.13, 3.15, 3.17, 3.19, 3.22**), Br (**3.14, 3.16, 3.18, 3.20, 3.21, 3.23**).

При хлоруванні амінофенолів **3.12а–в** (схема 3.5) в хлороформі і етановій кислоті при співвідношенні вихідна речовина – хлор (1:1) і концентрації вихідного амінофенолу 1–1,5 моль/л отримані N-арилсульфоніл-3-метил-2-хлор-1,4-амінофеноли **3.15а–в**. При зменшенні концентрації амінофенолу **3.12** до 0,5–0,6 моль/л виділені N-арилсульфоніл-3-метил-6-хлор-1,4-амінофеноли **3.17а,в** і N-арилсульфоніл-3-метил-2,6-дихлор-1,4-амінофеноли **3.19а–в**. При хлоруванні в

суміші ДМФА–CH_3CO_2H (1:5) при концентрації вихідного амінофенолу 1–1,5 моль/л отримані тільки амінофеноли **3.19а–в**. В індивідуальному вигляді виділені сполуки **3.15а, 3.17а,в, 3.19а–в**. Амінофеноли **3.15б,в** отримані тільки в суміші з амінофенолами **3.17б,в, 3.19б,в**. При збільшенні співвідношення вихідна речовина–хлор до (1:2) – (1:3) отримані 4-арилсульфоніліміно-3-метил-2,5,6,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-они **3.22а,б**. Хінонімін з трьома атомами Хлору – N-(4-толілсульфоніл)-3-метил-2,5,6-трихлор-1,4-бензохінонімін **3.24б** в індивідуальному вигляді виділено тільки під час хлорування тозилпохідного **3.12б**. Аналіз сумішей проводився після їх окиснення тетраацетатом свинцю до хінонімінів, так як спектри ЯМР ^{1}H *пара*-хінонмоноімінів є більш інформативними.

При бромуванні амінофенолів **3.12а–в** (схема 3.5) отримані наступні продукти: N-фенілсульфоніл-2-бром(**3.16а**),- N-фенілсульфоніл-6-бром-3-метил(**3.18а**)-1,4-амінофенол, N-арилсульфоніл-2,6-дибром-3-метил-1,4-амінофеноли **3.20а–в**, N-арилсульфоніл-2,6-дибром-3-метил-1,4-бензохінонмоноіміни **3.21а–в** і 4-арилсульфоніліміно-2,5,6,6-тетрабром-3-метил-2-циклогексен-1-они **3.23а,б**. В індивідуальному вигляді виділені сполуки **3.20а–в, 3.21а–в, 3.23а,б**. Амінофенол **3.16а** виділено тільки в суміші з амінофенолами **3.18, 3.20**. Аналіз сумішей проводився після окиснення продуктів бромування, в результаті якого були отримані відповідні хіноніміни **3.20, 3.21** і N-фенілсульфоніл-2-бром-3-метил-1,4-бензохінонмоноімін **3.28а**.

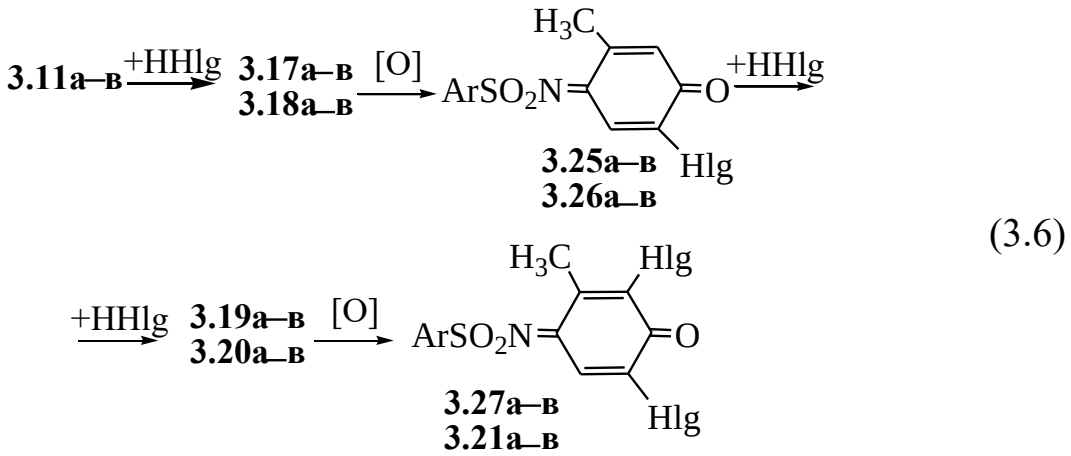
Склад і будова знов отриманих сполук доведені даними елементного аналізу, вивченням ІЧ спектрів і спектрів ЯМР ^{1}H та ^{13}C. Згідно з даними ІЧ спектроскопії сполуки циклогексенових структур **3.13, 3.14, 3.22, 3.23** мають характерний пік поглинання групи C=O в області 1688–1725 $см^{-1}$, а хіноніміни **3.21, 3.24, 3.25, 3.26, 3.27** – в області 1660–1683 $см^{-1}$.

Таким чином, при галогенуванні амінофенолів **3.12а–в** і хінонімінів **3.11а–в** отримані різні набори сполук. Виходячи з цього, можна зробити висновок, що утворення амінофенолів **3.15–3.18** з N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-амінофенолів **3.12а–в** не можна пояснити послідовними процесами: окиснення – приєднання Hlg_2 – відщеплення HHlg. Ймовірно, вони утворені в результаті послідовних процесів: окиснення – приєднання HHlg.

З метою підтвердження даного припущення виконано гідрогалогенування хінонімінів **3.11а–в**. Гідрохлорування здійснювали газоподібним HCl в середовищі хлороформу, гідробромування – 40% водним розчином HBr в етановій кислоті. Основним продуктом приєднання першої молекули HHlg є амінофеноли **3.17а–в**, **3.18а–в** (схема 3.6). Після окиснення амінофенолів **3.17а–в, 3.18а–в** тетраацетатом свинцю до N-арилсульфоніл-3-метил-6-хлор-1,4-бензохінонімінів **3.25а–в** і N-арилсульфоніл-3-метил-6-бром-1,4-бензохінонімінів **3.26а–в**, відповідно, і подальшого гідрогалогенування, друга молекула HHlg

приєднується до останніх з входженням атому галогену в положення 2 хіноїдного ядра з утворенням амінофенолів **3.19а–в, 3.20а–в**. При окисненні амінофенолів **3.19а–в, 3.20а–в** утворюються N-арилсульфоніл-3-метил-2,6-дихлор-1,4-бензохіноніміни **3.27а–в** і хіноніміни **3.21а–в**, відповідно.

Таким чином, підтверджено припущення, згідно з яким утворення амінофенолів **3.17**, **3.18** при галогенуванні сполук **3.12а–в** пояснено ланцюжком: окиснення – приєднання HHlg, а амінофенолів **3.19–3.20** – ланцюжком: окиснення – приєднання Hlg_2 – відщеплення HHlg – приєднання HHlg.

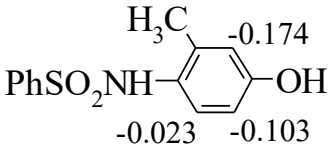


(3.6)

де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 3-$NO_2C_6H_4$ (**в**); Hlg = Cl (**3.17, 3.19, 3.25, 3.27**), Br (**3.18, 3.20, 3.21, 3.26**).

Утворення N-арилсульфоніл-2-галоген-3-метил-1,4-амінофенолів **3.15–3.16** з N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-амінофенолів **3.12а–в** жодною з вищенаведених схем пояснити не можна. Найімовірніше, вони утворюються електрофільним заміщенням атому Гідрогену в положенні 2 на галоген, тобто в *мета*-положенні по відношенню до найбільш електроноакцепторної групи $ArSO_2NH$ і в *орто*-положенні по відношенню до електронодонорної групи CH_3.

Розрахунки, виконані методом PM3, підтверджують це припущення.

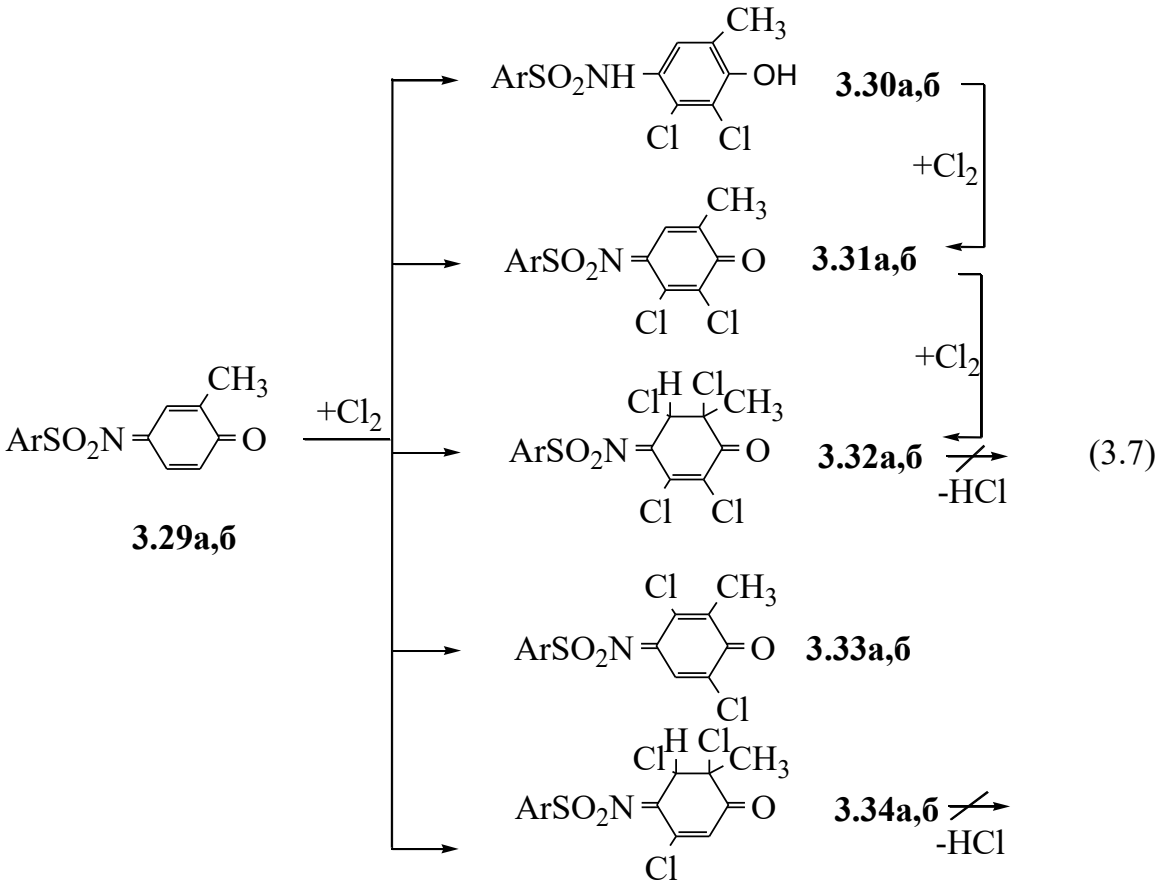


Атом Карбону C^2 в ядрі амінофенолу **3.12** має найбільший частковий негативний заряд, завдяки чому швидкість електрофільного заміщення в даному випадку буде вищою за рахунок утворення більш стабільного σ-комплексу. Таким чином, при галогенуванні амінофенолів **3.12а–в** можливий перебіг відразу декількох процесів: електрофільне заміщення, окиснення – приєднання HHlg, окиснення – приєднання Hlg_2 – дегідрогалогенування. Переважання того чи іншого напрямку залежить від умов проведення експерименту (розчинник, співвідношення вихідна речовина – галоген).

3.3 Галогенування N-арилсульфоніл-2-метил-1,4-бензохінон-моноімінів і їх відновлених форм

Згідно даних спектрів ЯМР ^{1}H, N-арилсульфоніл-2-метил-1,4-бензохіноніміни **3.29а,б** на відміну від N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-бензохінонімінів **3.11** існують в розчинах у вигляді *Z*- і *E*-ізомерів. При цьому в результаті низького барьеру інверсії атому Нітрогену в розчинах цих сполук при комнатній температурі спостерігається процес *Z,E*-ізомеризації [345, 346].

Хлорування хінонімінів **3.29а,б** здійснювали хлором в $CHCl_3$, CH_3CO_2H, ДМФА і суміші ДМФА–CH_3CO_2H (1:5) при різних співвідношеннях вихідна речовина–хлор. Залежно від умов проведення експерименту отримані продукти **3.30а,б, 3.31а,б, 3.32а,б, 3.33а,б, 3.34а,б** (схема 3.7).



(3.7)

де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**).

На процес хлорування значно впливає природа розчинника. В суміші ДМФА–CH_3CO_2H (1:5) в залежності від співвідношення вихідна речовина–хлор отримані сполуки **3.30а,б, 3.31а,б, 3.32а,б**. У хлороформі і

етановій кислоті при співвідношенні вихідна речовина–хлор від (1:1) до (1:2) отримані тільки амінофеноли **3.30а,б**, а при значному надлишку хлору – N-арилсульфоніл-2-метил-3,6-дихлор-1,4-бензохіноніміни **3.33а,б** і 4-арилсульфоніліміно-6-метил-3,5,6-трихлор-2-циклогексен-1-они **3.34а,б.**

На підставі будови продуктів хлорування хінонімінів **3.29а,б** і даних, отриманих під час хлорування N-тозил-2-хлор-1,4-бензохіноніміну **3.9б**, можна стверджувати, що в суміші ДМФА–CH_3CO_2H (1:5) в залежності від співвідношення вихідна речовина–хлор 4-арилсульфоніліміно-2-метил-5,6-дихлор-2-циклогексен-1-они, що спочатку утворюються, зазнають прототропного перегрупування з утворенням N-арилсульфоніл-2-метил-5,6-дихлор-1,4-амінофенолів **3.30а,б**. Останні можуть окиснюватися молекулою Cl_2 до N-арилсульфоніл-2-метил-5,6-дихлор-1,4-бензохінонімінів **3.31а,б**, які, в свою чергу, приєднуючи молекулу Cl_2, перетворюються в 4-арилсульфоніліміно-6-метил-2,3,5,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-они **3.32а,б**. Останні є дуже стійкими сполуками і не піддаються дегідрохлоруванню.

Утворення сполук **3.33а,б** і **3.34а,б** так само можна пояснити початковим утворенням 4-арилсульфоніліміно-2-метил-5,6-дихлор-2-циклогексен-1-онів, які піддаються регіоселективному дегідрохлоруванню з утворенням двох ізомерних хінонімінів: N-арилсульфоніл-2-метил-6-хлор-1,4-бензохінонімінів **3.35а,б** і N-арилсульфоніл-2-метил-5-хлор-1,4-бензохінонімінів. Останні приєднують молекулу Cl_2 з утворенням стійкої циклогексенової структури **3.34а,б**, а хіноніміни **3.35а,б** приєднують другу молекулу Cl_2 і піддаються подальшому дегідрохлоруванню. В результаті виділені хіноніміни **3.33а,б**.

Утворення широкого спектру продуктів хлорування хінонімінів **3.29** може бути пояснено початковим утворенням сполук напівхіноїдної будови в результаті приєднання молекули Cl_2 за вільним зв'язком C=C хіноїдного ядра. На відміну від відповідних естерів *пара*-хінонмонооксимів приєднання хлору відбувається регіоспецифічно. Розрахунки, виконані методом РМ3, показують, що в залежності від ізомеру у хінонімінах **3.29** менш поляризованим є зв'язок $C^2=C^3$ (*Z*-ізомер) або $C^5=C^6$ (*E*-ізомер) (рисунок 3.1). Оскільки в розчинах хінонімінів **3.29** спостерігається швидкий процес *Z,E*-ізомеризації відмінність в поляризації зв'язків $C^2=C^3$ і $C^5=C^6$ в разі хінонімінів **3.29** не повинна впливати на селективність галогенування, що і показує експеримент.

Приєднання галогенів здійснюється строго за вільним, більш доступним в просторовому відношенні зв'язком $C^{\mathbf{5}}=C^{\mathbf{6}}$.

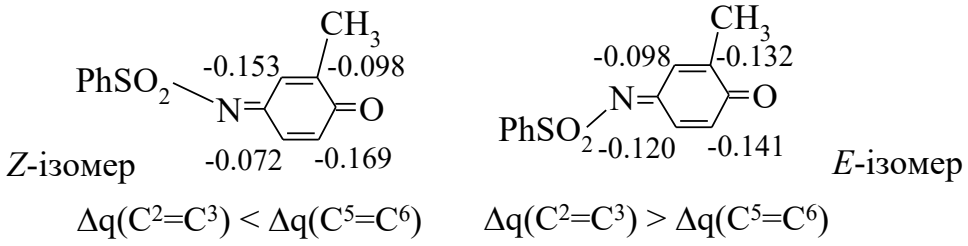
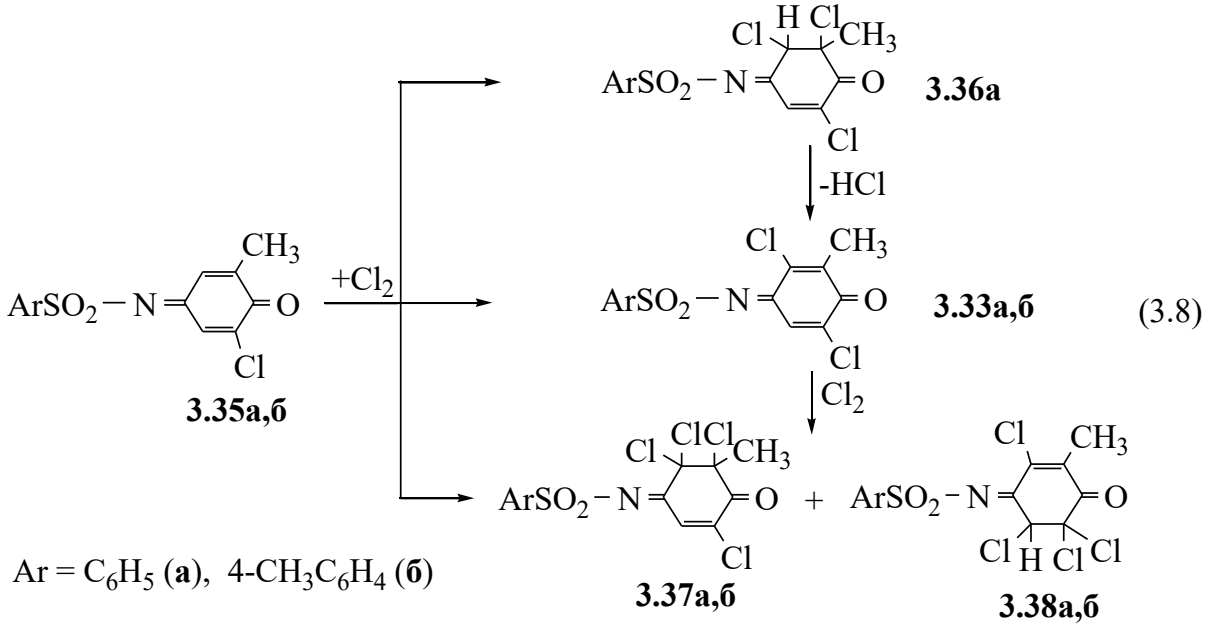


*Рисунок 3.1 - Заряди на атомах Карбону хіноніміну **3.29а**, що отримані методом РМ3*

Таким чином встановлено, що при приєднанні галогенів до подвійного зв'язку С=С хіноїдного ядра *пара*-хінонімінів утворюються сполуки, які мають циклогексенову структуру. Вони можуть бути стійкими, як у випадку 4-арилсульфоніліміно-5,6-дигалоген-3-метил-2-циклогексен-1-онів **3.13, 3.14**, і тоді вони є основним продуктом реакції, або нестійкими, що приводить до подальших перетворень. В останньому випадку циклогексенові структури зазнають прототропного перегрупування з утворенням амінофенолів з атомами Хлору в положеннях 2 і 3 або піддаються дегідрохлоруванню з утворенням хінонімінів, причому, з огляду на регіоселективність процесу дегідрохлорування, хіноніміни можуть містити атом Хлору в *орто*- або *мета*-положенні по відношенню до карбонільної групи. При утворенні амінофенолів найбільш вірогідним наступним процесом є окиснення до відповідних хінонімінів, які, в свою чергу, здатні приєднувати чергову молекулу Cl_2 з подальшим повторенням перерахованих вище процесів.

Для більш детального розгляду шляхів перебігу процесів хлорування хінонімінів **3.29** виконано хлорування хінонімінів **3.35а,б** (схема 3.8), які можуть бути проміжними продуктами в цьому процесі.



(3.8)

Хіноніміни **3.35а,б** синтезовані окисненням тетраацетатом свинцю продуктів гідрохлорування хінонімінів **3.29а,б**.

В результаті хлорування *пара*-хіноніміну **3.35а** в етановій кислоті виділено 4-фенілсульфоніліміно-6-метил-2,5,6-трихлор-2-циклогексен-1-он **3.36а**. При зберіганні протягом декількох діб останній дегідрохлорує, перетворюючись в хінонімін **3.33а**, тобто сполука **3.36а**, що має циклогексенову структуру, є дуже нестійкою. На підставі даних спектру ЯМР ^{1}H в розчині сполука **3.36а** знаходиться в вигляді суміші *Z*- і *E*-ізомерів.

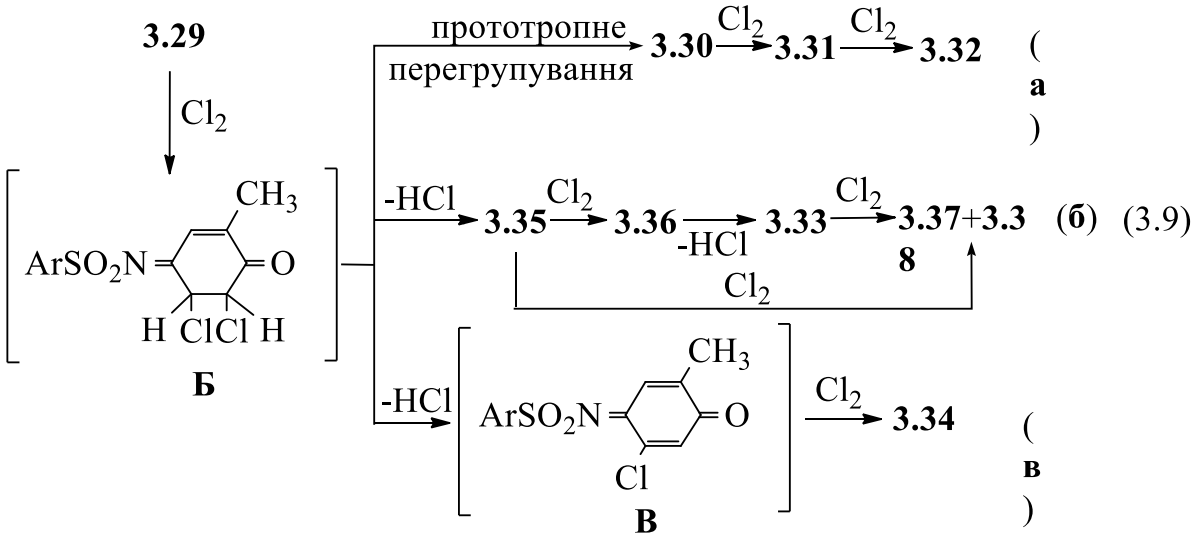
Провести дегідрохлорування сполук **3,32а,б, 3.34а,б**, які мають аналогічний фрагмент $ClHC–CClCH_3$, але в розчині існують у вигляді одного *E*-ізомеру, не вдалося. Це доводить, що наявність процесу *Z,E*-ізомеризації дестабілізує циклогексенові структури, а отже, промотують дегідрохлорування через відсутність стеричних перешкод.

При хлоруванні хінонімінів **3.35а,б** також отримані суміші 4-арилсульфоніліміно-6-метил-2,5,5,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-онів **3.37а,б** і 4-арилсульфоніліміно-2-метил-2,5,6,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-онів **3.38а,б,** які так само отримані під час хлорування хінонімінів **3.33а,б** (схема 3.8). Таким чином, показано, що приєднання молекули Cl_2 до хінонімінів **3.33а,б** відбувається як за зв'язком $ClC=CCH_3$, так і за зв′язком $HC=CCl$.

Узагальнені результати хлорування хінонімінів **3.29а,б** представлені схемою 3.9. На першій стадії відбувається приєднання молекули Cl_2 за вільним зв'язком C=C хіноїдного ядра хіноніміну **3.29** з утворенням проміжної циклогексенової структури **Б**. На підставі даних спектрів ЯМР ^{1}H сполук **3.10б, 3.36а**, що мають аналогічне розташування замісників в обох *орто*-положеннях по відношенню до імінного атому Карбону, можна припустити, що в розчинах сполуки **Б** (внаслідок швидкої інверсії атому Нітрогену) мають перебувати у вигляді *Z*- і *E*-ізомерів. Через відносну нестійкість *Z*-ізомеру можливі два варіанти перетворень структури **Б**: прототропне перегрупування – (шлях а) і/або регіоселективне дегідрогалогенування – (шляхи б, в) (схема 3.9).

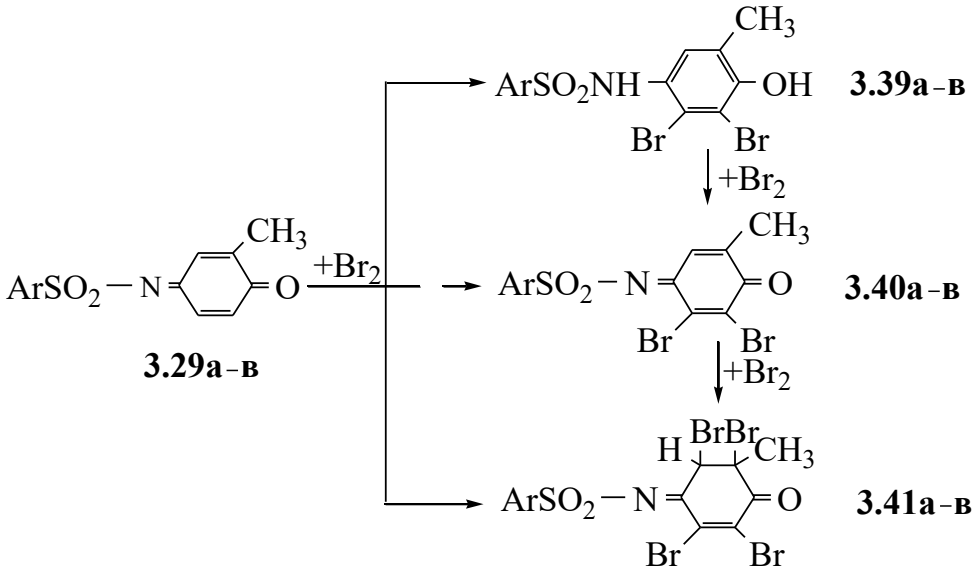
Реалізацією цих напрямків можна пояснити все різноманіття продуктів хлорування хінонімінів **3.29**. На жаль, проміжна структура **Б** не була виділена в індивідуальному вигляді через дуже низьку стійкість, а хінонімін **В** – з огляду на високу реакційну здатність.

Бромування сполук **3.29а–в** здійснювали в $CHCl_3$, CH_3CO_2H, ДМФА і суміші ДМФА–CH_3CO_2H (1:5) розчином брому в відповідному розчиннику при різних температурах і різних співвідношеннях вихідна речовина–бром. Залежно від умов це приводить до продуктів **3.39а–в, 3.40а–в, 3.41а–в** (схема 3.10).



(3.9)

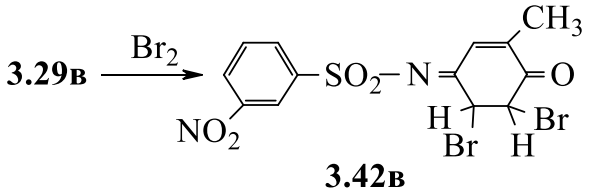
У хлороформі при співвідношеннях вихідна речовина–бром від (1:1) до (1:5) отримані тільки N-арилсульфоніл-2-метил-5,6-дибром-1,4-амінофеноли **3.39а–в**, в етановій кислоті при співвідношеннях вихідна речовина–бром (1:1), (1:2) – амінофеноли **3.39а–в**, при співвідношеннях вихідна речовина–бром (1:3), (1:5) – N-арилсульфоніл-2-метил-5,6-дибром-1,4-бензохіноніміни **3.40а–в** в індивідуальному вигляді або в суміші з 4-арилсульфоніліміно-6-метил-2,3,5,6-тетрабром-2-циклогексен-1-онами **3.41а–в**. В ДМФА отримані хіноніміни **3.40а–в** і сполуки циклогексенової структури **3.41а–в**. Таким чином, простежується явний вплив природи розчинника на глибину процесу бромування.



(3.10)

де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 3-$NO_2C_6H_4$ (**в**).

За аналогією з хлоруванням можна припустити, що на першій стадії відбувається приєднання молекули Br_2 за вільним зв'язком C=C хіноїдного ядра. На підтвердження даного припущення вдалося виділити сполуки циклогексенової структури **3.42в** (схема 3.11). Згідно з даними спектру ЯМР ^1H (присутні два однакових набори сигналів) ця сполука існує в розчині у вигляді суміші *Z,E*-ізомерів. Таким чином, припущення про наявність ізомерів в проміжній структурі **Б**, що утворюється в результаті галогенування хінонімінів **3.29**, знайшло своє підтвердження.

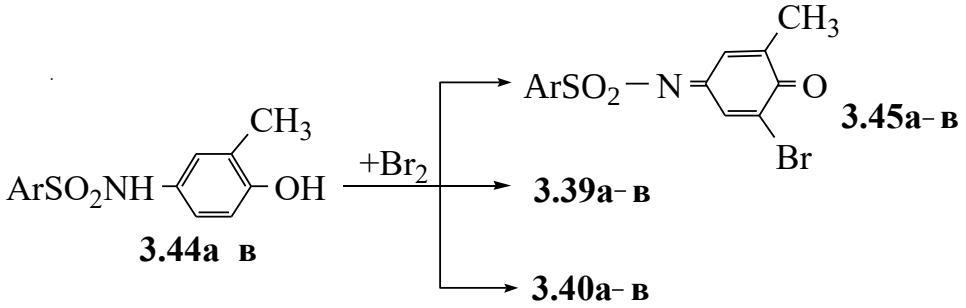


3.42в (3.11)

Подальше перетворення сполуки **3.42в** на відміну від хлорування, виходячи з отриманих продуктів бромування, відбувається тільки шляхом прототропного перегрупування з подальшим окисненням і приєднанням молекули Br_2.

Таким чином, бромування хінонімінів **3.29** відрізняється від хлорування тим, що серед перетворень циклогексенової структури **3.42**, що утворюється спочатку в результаті приєднання молекули брому до хіноніміну, є відсутнім процес дегідробромування.

Бромування N-арилсульфоніл-2-метил-1,4-амінофенолів **3.44а–в** в залежності від умов приводить до сполук **3.39а–в, 3.40а–в, 3.45а–в** (схема 3.12).

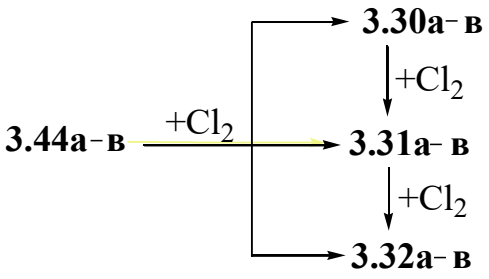


(3.12)

де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 3-$NO_2C_6H_4$ (**в**).

N-Арилсульфоніл-2-метил-6-бром-1,4-бензохіноніміни **3.45а–в** отримані тільки в ДМФА при співвідношенні вихідна речовина – бром (1:1), (1:2). Найімовірніше вони утворюються в результаті окиснення бромом вихідного амінофенолу, подальшого приєднання молекули брому і дегідробромування або подальшого приєднання молекули HBr і окиснення бромом. Не виключена також можливість електрофільного заміщення бромом атому Гідрогену в амінофенольному ядрі вихідного амінофенолу з подальшим окисненням молекулою Br_2. При хлоруванні амінофенолів

3.44а–в хіноніміни подібної будови не були виділені (схема 3.13). Швидше за все, це пов'язано з тим, що вихідні амінофеноли **3.44** легко окиснюються молекулою Cl_2 до відповідних хінонімінів **3.29**, які в свою чергу приєднують молекулу Cl_2. Подальші перетворення обмежуються тільки прототропним перегрупуванням. Слід зазначити, що в даному випадку відсутні процеси дегідрохлорування, продукти яких отримані під час хлорування хінонімінів **3.29**.



(3.13)

де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 3-$NO_2C_6H_4$ (**в**).

Будову всіх знову отриманих сполук доведено даними елементного аналізу, вивченням ІЧ спектрів і спектрів ЯМР ^{1}H і ЯМР ^{13}C. Спектри ЯМР ^{13}C для сполук **3.32в, 3.41в,б** повністю відповідають запропонованим структурам.

Таким чином, встановлено, що при взаємодії галогенів з N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінами, існуючими в розчинах у вигляді *Z*- і *E*-ізомерів, проявляється вплив тільки стеричного фактору, так як в процесі *Z,E*-ізомеризації різниця в розподілі електронної густини на обох зв'язках C=C хіноїдного ядра нівелюється.

Циклогексенові структури, які утворюються в результаті приєднання галогену до зв'язку C=C хіноїдного ядра хінонімінів, в залежності від умов проведення експерименту можуть піддаватися прототропному перегрупуванню або дегідрогалогенуванню, причому процес дегідрогалогенування не є регіоспецифічним на відміну від похідних естерів *пара*-хінонмонооксимів.

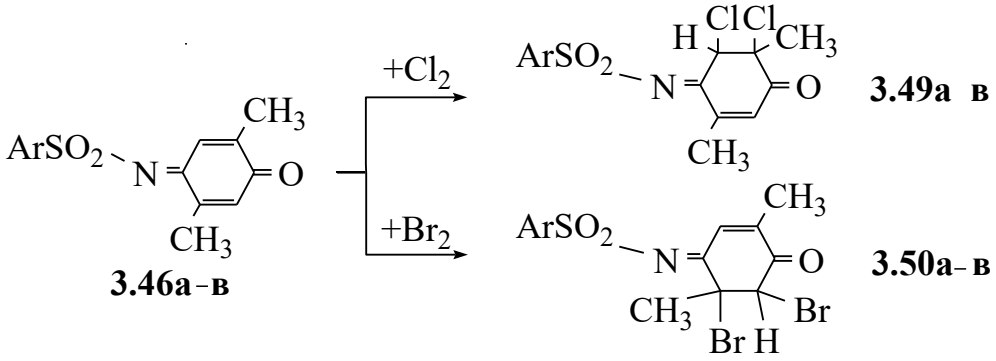
3.4 Галогенування 2,5-діалкілзаміщених N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів і їх відновлених форм

Як вже було встановлено раніше, на напрям приєднання галогенів до зв'язку C=C хіноїдного ядра, в основному, впливають два фактори: електронний і стеричний. Для виявлення ступеню впливу просторового чинника на напрямок процесу галогенування *пара*-хінонімінів виконано галогенування 2,5-діалкілзаміщених в хіноїдному ядрі N-арилсульфоніл-

1,4-бензохінонмоноімінів. З цією метою при галогенуванні варіювалися алкільні замісники в положеннях 2 і 5 хіноїдного ядра хінонімінів (*i*-Pr, Me) і використовувалися галогени з різним атомним радіусом (Cl_2, Br_2) [347, 348].

Хлорування хінонімінів **3.46–3.48** здійснювали газоподібним хлором, бромування – молекулярним бромом в різних розчинниках [$CHCl_3$, CH_3CO_2H, CH_3CO_2H–ДМФА (5:1)] при різних співвідношеннях вихідна речовина – галоген. Завдяки наявності групи CH_3 (*i*-Pr) в *орто*-положенні по відношенню до імінного атому Карбону дані сполуки існують у вигляді одного ізомеру.

При галогенуванні N-арилсульфоніл-2,5-диметил-1,4-бензохінонімінів **3.46а–в** напрямок приєднання молекули галогену визначається, в основному, об'ємом самого атому галогену. Хлорування хінонімінів **3.46а–в** відбувається в більш жорстких умовах, ніж в разі N-арилсульфоніл-2(3)-метил-1,4-бензохінонімінів **3.11, 3.29**, при тривалому нагріванні. При цьому молекула хлору приєднується за подвійним зв'язком C=C, що має замісник в *орто*-положенні по відношенню до карбонільного атому Карбону, тобто за *сін*-зв'язком. У роботах [311, 349–351] вже відзначався той факт, що при галогенуванні естерів *пара*-хіноноксимів більш реакційним є зв'язок C=C, що знаходиться в *сін*-положенні по відношенню до замісника біля атому Нітрогену. Відповідно до цього під час хлорування хінонімінів **3.46а–в** утворюються N-арилсульфоніл-3,6-диметил-5,6-дихлор-2,5-циклогексен-1-они **3.49а–в** (схема 3.14).



3.46а–в **3.49а в** **3.50а–в** (3.14)

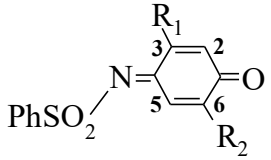
де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 3-$NO_2C_6H_4$ (**в**).

Бромування відбувається легше лише при незначному нагріванні. Молекула брому приєднується до *анти*-зв'язку C=C, що має замісник в *орто*-положенні по відношенню до імінного атому Карбону, тобто до більш доступного в просторовому відношенні зв'язку C=C хіноїдного ядра з утворенням N-арилсульфоніл-2,5-диметил-5,6-дибром-2,5-циклогексен-1-онів **3.50а–в** (схема 3.14) (у хініміні **3.46** *сін*-зв'язок C=C хіноїдного ядра містить групу CH_3 і є екранованим групою $ArSO_2$).

Хлорування 2,5-диметилзаміщених хінонімінів **3.46** приводить тільки до продуктів приєднання за зв′язком $C^2=C^3$, а бромування – за зв′язком $C^5=C^6$, тобто напрямок приєднання визначається розміром атому галогену. Розрахунки, виконані методом РМ3, показують, що у хіноніміні **3.46а** різниця в поляризації зв'язків $C^2=C^3$ і $C^5=C^6$ (таблиця 3.1) виражена слабо. У зв'язку з цим молекула хлору приєднується до менш поляризованого, більш активного зв'язку $C^2 = C^3$, а молекула брому, що має більший об′єм, до більш доступного в просторовому відношенні зв′язку $C^5=C^6$, тобто стеричний фактор має відносно більший вплив на регіоселективність приєднання галогенів до хінонімінів в порівнянні з естерами *пара*-хіноноксимів (схема 3.14).

При хлоруванні N-арилсульфоніл-6-ізопропіл-3-метил-1,4-бензохінонімінів **3.47а–в** приєднання молекули Cl_2 відбувається як за одним, так і за іншим зв'язком C=C хіноїдного ядра. Це можна пояснити тим, що зв'язок C=C, що знаходиться в *сін*-положенні по відношенню до замісника біля атому Нітрогену, містить вже більш об'ємний замісник – групу *i*-Pr, внаслідок чого через просторові перешкоди приєднання за зв'язком $C^5=C^6$ ускладнюється. Приєднання молекули брому, як і слід було очікувати за аналогією з хінонімінами (**3.46**), відбувається за більш доступним зв'язком C=C, що містить групу CH_3 (схема 3.15).

*Таблиця 3.1 - Заряди на атомах Карбону C^2,C^3,C^5 і C^6 хіноїдного ядра хінонімінів **3.46а, 3.47а і 3.48а,** які разраховані методом РМ3*



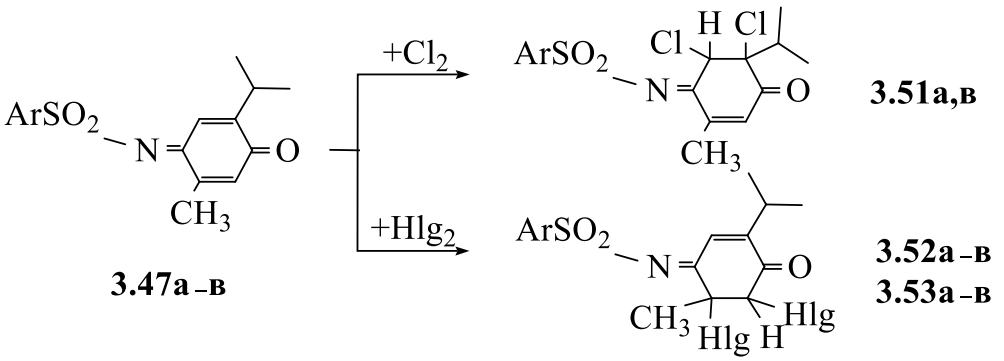
Спо-лука	R_1	R_2	Заряди						
			C^2	C^3	Δq_1 [а]	C^5	C^6	Δq_2 [б]	Δq [в]
3.46а	CH_3	CH_3	-0,1829	-0,0326	0,1503	-0,164	-0,1022	0,0619	0,0884
3.47а	CH_3	*i*-Pr	-0,1871	-0,0382	0,1489	-0,165	-0,0994	0,0656	0,0833
3.48а	*i*-Pr	CH_3	-0,191	-0,0365	0,1545	-0,157	-0,1003	0,0562	0,0983

Примітка: а. $\Delta q_1=|qC^2-qC^3|$; б. $\Delta q_2= |qC^5-qC^6|$; в. $\Delta q=\Delta q_1-\Delta q_2$.

Розрахунки, що виконані методом РМ3, показують, що як і у 2,5-диметилзаміщених хінонімінів **3.46** у хіноніміну **3.47а** різниця в поляризації зв'язків $C^2=C^3$ і $C^5=C^6$ (див.табл. 3.1) виражена слабо. Тобто, як і в разі хінонмінів **3.46** просторовий фактор надає визначальний вплив на напрямок приєднання галогенів.

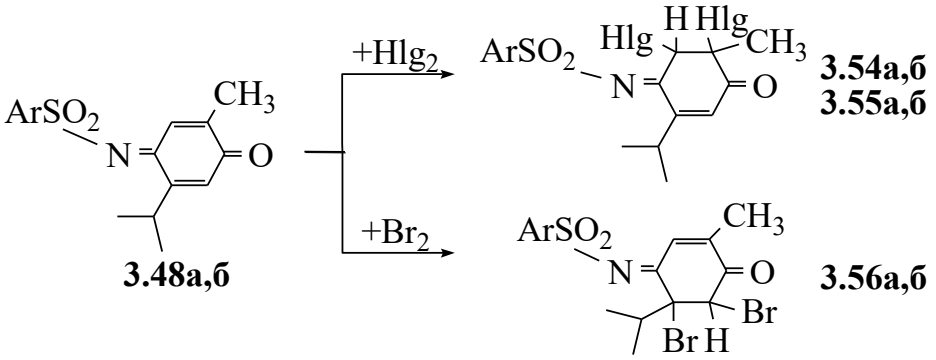
Хлорування N-арилсульфоніл-2-метил-5-ізопропіл-1,4-бензохінонімінів **3.48а–в** здійснюється за зв′язком C=C хіноїдного ядра, що містить групу CH_3, а при бромуванні виділені продукти приєднання молекули Br_2 як за

одним, так і за іншим зв′язком C=C хіноїдного ядра. Це викликано тим, що *анти*-зв'язок C=C по відношенню до замісника $ArSO_2$ є більш доступним в просторовому відношенні в разі хінонімінів **3.46, 3.47**, в хінонімінах **3.48** він містить об'ємну ізопропільну групу, що перешкоджає приєднанню молекули Br_2, яка також має великий об'єм (схема 3.16). Розрахунки методом PM3 показують, що різниця в поляризації зв'язків C=C хіноїдного ядра хінонімінів **3.48** порівняна з такою для хінонімінів **3.46, 3.47** (таблиця 3.1), і визначальний вплив на напрямок приєднання галогенів до хінонімінів **3.48** також має просторовий фактор.



(3.15)

де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 3-$NO_2C_6H_4$ (**в**); Hlg = Cl (**3.52**), Br (**3.53**).



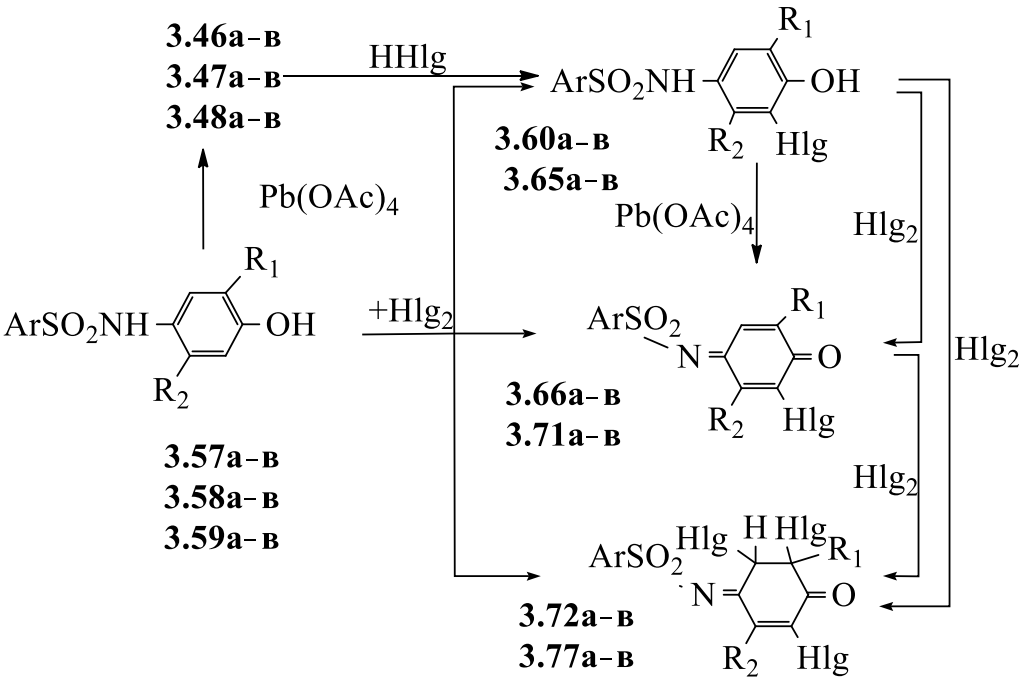
(3.16)

де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**); Hlg = Cl (**3.54**), Br (**3.55**).

Галогенування відновлених форм відповідних хінонімінів – N-арилсульфоніл-2,5-диметил-1,4-амінофенолів **3.57а–в**, N-арилсульфоніл-6-ізопропіл-3-метил-1,4-амінофенолів **3.58а–в** і N-арилсульфоніл-5-ізопропіл-2-метил-1,4-амінофенолів **3.59а–в**, приводить до однакового набору продуктів реакції (схема 3.17).

У зв'язку з тим, що продукти галогенування амінофенолів повністю відрізняються від продуктів галогенування хінонімінів, можна припустити, що в першому випадку спочатку відбувається електрофільне заміщення атому Гідрогену, що знаходиться в *орто*-положенні по відношенню до гідроксильної групи. Можливо також, що на першій стадії відбувається

окиснення амінофенолів молекулою галогену, а потім приєднання молекули HHlg, що виділилася при окисненні, до хінонімінів **3.45–3.47**, що утворилися. В результаті цього отримують відповідні амінофеноли **3.60–3.65**. Цей шлях галогенування підтверджується гідрогалогенуванням хінонімінів **3.46–3.48** з утворенням амінофенолів **3.60–3.65**. В процесі галогенування амінофеноли **3.60–3.65** під дією галогенів так само можуть перетворюватися у відповідні хініміни **3.66–3.71**. Дане окиснення можна провести і з використанням в якості окисника тетраацетату свинцю (схема 3.17). Утворення хінонімінів **3.66–3.71** шляхом окиснення вихідних амінофенолів **3.57–3.59** з подальшим приєднанням молекули галогену і дегідрогалогенуванням пояснити не можна – під час хлорування хінонімінів **3.46–3.48** молекула Cl_2 приєднується за зв′язком C=C, що містить групу CH_3 в *орто*-положенні по відношенню до карбонільного атому Карбону, і отже після дегідрохлорування не можливо отримати хініміни **3.66, 3.68, 3.70**, так як атом Хлору знаходився б в положенні 3 хіноїдного ядра.



(3.17)

де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 3-$NO_2C_6H_4$ (**в**); R_1=R_2=Me: (**3.57, 3.60, 3.61, 3.66, 3.67, 3.72, 3.73**); R_1=*i*-Pr, R_2=Me: (**3.58, 3.62, 3.63, 3.68, 3.69, 3.74, 3.75**); R_1=Me, R_2=*i*-Pr: (**3.59, 3.64, 3.65, 3.70, 3.71, 3.76, 3.77**); Hlg = Cl (**3.60, 3.62, 3.64, 3.66, 3.68, 3.70, 3.72, 3.74, 3.76**), Br (**3.61, 3.63, 3.65, 3.67, 3.69, 3.71, 3.73, 3.75, 3.77**).

В результаті приєднання молекули Hlg_2 до хінонімінів **3.66–3.71** утворюються порівняно стійкі продукти циклогексенової структури **3.72–3.77**. Слід зазначити, що хлорування хінонімінів **3.66, 3.68, 3.70**

відбувається тільки в жорстких умовах – при тривалому кип'ятінні. У присутність $AlCl_3$ або LiCl швидкість процесу значно збільшується, хлорування закінчується протягом декількох хвилин. У присутності HCl хлорування хінонімінів **3.66, 3.68, 3.70** відбувається ще швидше. Особлива роль HCl при хлоруванні хіноїдних систем вже відзначалася в роботах [71, 352].

Склад і будова синтезованих сполук доведені даними елементного аналізу та вивченням ІЧ спектрів і спектрів ЯМР ^{1}H і ЯМР ^{13}C. Спектри ЯМР ^{1}H реєстрували тільки для сполук хіноїдної і циклогексенової структур, так як вони є більш інформативними. Для сполук **3.49а, 3.50а, 3.51а, 3.52в, 3.54а, 3.55а, 3.72а, 3.73а, 3.74а, 3.76а, 3.77а** з метою підтвердження присутності *sp*^{3}-гібридизованих атомів Карбону в хіноїдному ядрі отримані спектри ЯМР ^{13}C.

На підставі вищенаведених фактів можна зробити висновок, що визначальним фактором, що впливає на напрямок приєднання галогенів до 2,5-діалкілзамещених *пара*-хінонмоноімінів є просторовий фактор, тобто основний вплив чинить розмір атому галогену і об'єм замісника в хіноїдному ядрі. При однакових розмірах замісників біля обох зв'язків C=C хіноїдного ядра місце приєднання галогену визначається розподілом зарядів в хіноїдному ядрі.

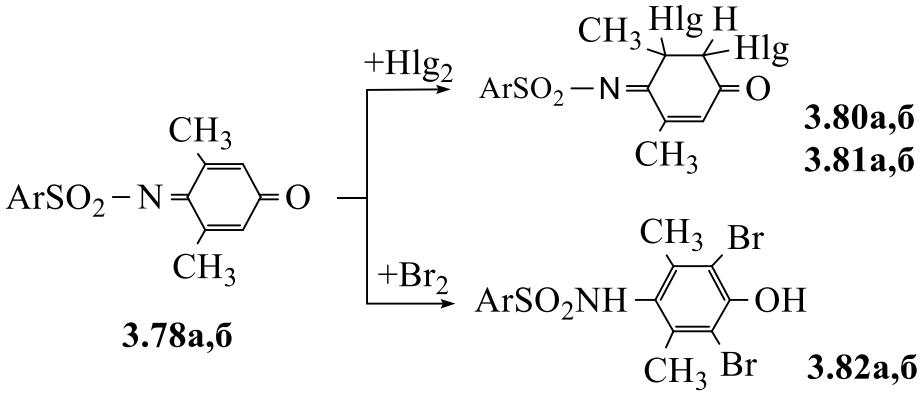
3.5 Галогенування N-арилсульфоніл-2,6(3,5)-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів і їх відновлених форм

Виконано галогенування N-арилсульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінів **3.78а,б** і N-арилсульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонімінів **3.79а,б** [347, 353, 354]. У розчинах хінонімінів **3.79** за рахунок низького значення бар'єру інверсії атому Нітрогену відбувається швидкий процес *Z,E*-ізомеризації в шкалі часу ЯМР, в розчинах хінонімінів **3.78** спостерігається вироджена *Z,E*-ізомеризація.

Хлорування хінонімінів **3.78а,б, 3.79а,б** здійснювали газоподібним хлором, бромування – молекулярним бромом в $CHCl_3$, CH_3CO_2H, CH_3CO_2H–ДМФА (5:1), при різних температурах і різних співвідношеннях вихідна речовина – галоген.

В результате хлорування хінонімінів **3.78а,б** в $CHCl_3$, CH_3CO_2H, CH_3CO_2H–ДМФА (5:1) при співвідношеннях вихідна речовина – галоген від (1:1) до (1:3) отримані циклогексенові структури – 4-арилсульфоніліміно-3,5-диметил-5,6-дихлор-2-циклогексен-1-они **3.80а,б**, при бромуванні сполуки такої ж будови **3.81а,б** отримані в суміші ДМФА–CH_3CO_2H (1:5). У $CHCl_3$ і CH_3CO_2H при бромуванні основними продуктами є N-арилсульфоніл-3,5-диметил-2,6-дибром-1,4-амінофеноли

3.82а,б (схема 3.18). Тобто як і у випадку галогенування хінонімінів **3.11** простежується явний вплив природи розчинника на процес бромування.



(3.18)

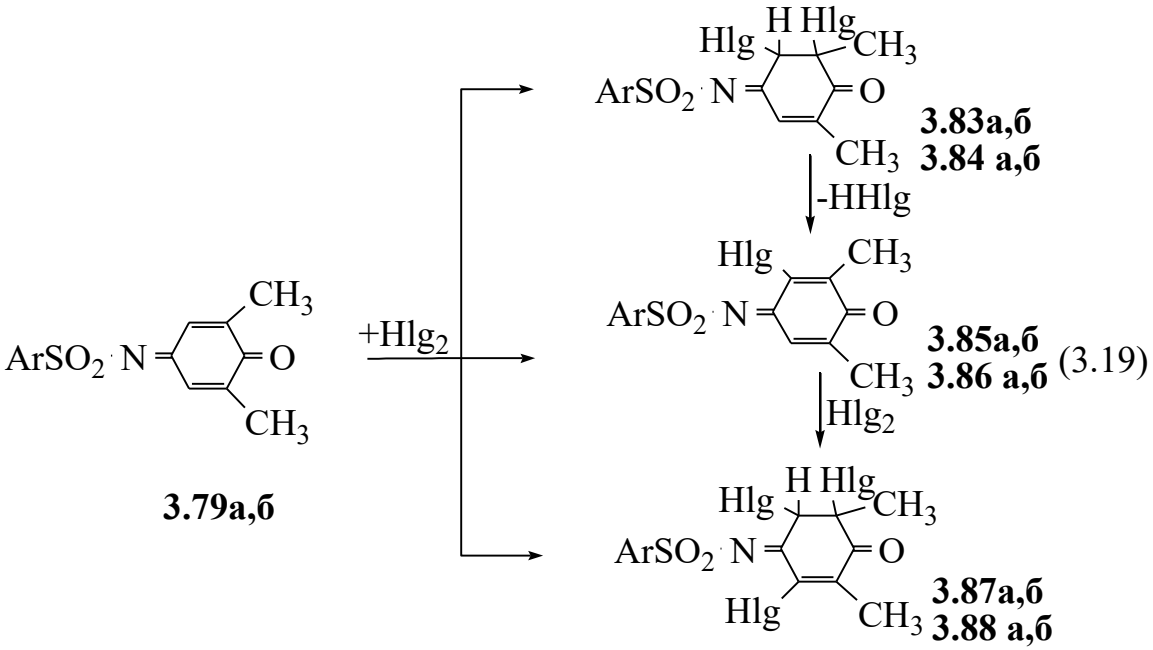
де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**); Hlg = Cl (**3.80**), Br (**3.81**).

Будова сполук **3.80а,б, 3.81а,б** встановлена за допомогою спектрів ЯМР ^{1}H і ЯМР ^{13}C. Згідно зі спектрами ЯМР ^{1}H циклогексенові структури **3.80, 3.81** існують в розчині у вигляді одного ізомеру, причому відповідно до хімічних зсувів сигналів атомів H^2, H^5 і груп CH_3, замісник біля атому Нітрогену $ArSO_2$ повернутий в бік подвійного зв'язку C=C хіноїдного ядра незважаючи на наявність групи CH_3. На підставі цього можна зробити висновок, що атоми Cl і CH_3 біля *sp*^{3}-гібридизованого атому Карбону C^5 чинять більший стеричний вплив на групу $ArSO_2$, ніж група CH_3 біля *sp*^{2}-гібридизованого атому Карбону.

При галогенуванні хінонімінів **3.79а,б** в залежності від умов проведення експерименту отримані сполуки **3.83а,б–3.88а,б** (схема 3.19).

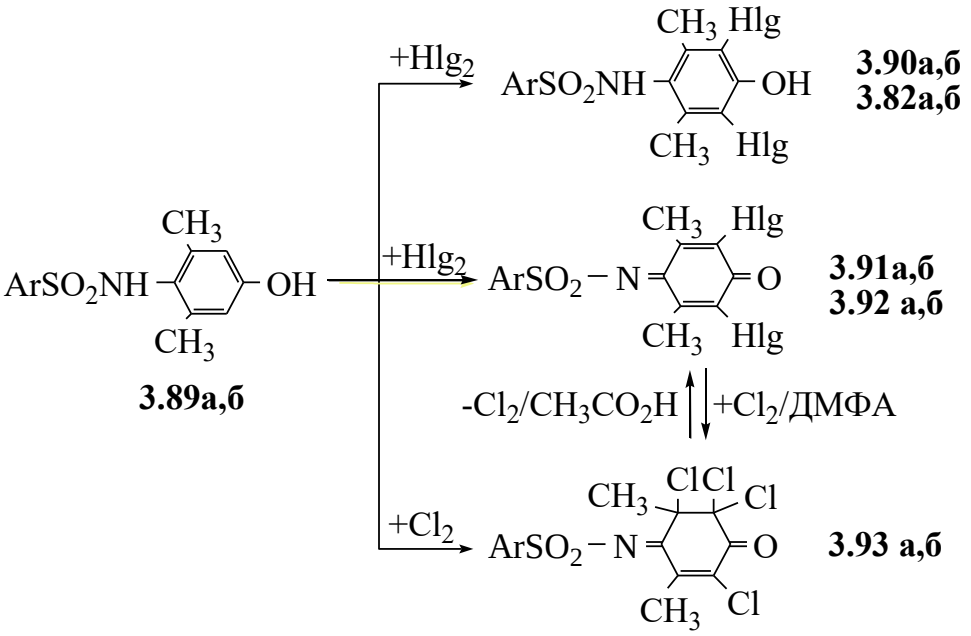
В результаті галогенування N-арилсульфоніл-3,5-диметил-1,4-амінофенолів **3.89а,б** отримані, в основному, N-арилсульфоніл-3,5-диметил-2,6-дигалоген-1,4-амінофеноли **3.82а,б, 3.90а,б** (схема 3.20). При галогенуванні в ДМФА виділені N-арилсульфоніл-3,5-диметил-2,6-дигалоген-1,4-хініноміміни **3.91а,б, 3.92а,б**, а при значному надлишку хлору [співвідношення вихідна речовина–хлор (1:5)] – 4-арилсульфонілміно-3,5-диметил-2,5,6,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-они **3.93а,б**. В етановій кислоті циклогексенові структури **3.93а,б** перетворюються в результаті елімінування молекули Cl_2 в хініноміміни **3.91а,б**.

Галогенування N-арилсульфоніл-2,6-диметил-1,4-амінофенолів **3.94а,б** приводить в залежності від природи розчинника до N-арилсульфоніл-2,6-диметил-3-галоген-1,4-амінофенолів **3.95а,б, 3.96а,б** (в хлороформі), хінонімінів **3.85а,б, 3.86а,б** [в CH_3CO_2H, суміші CH_3CO_2H–ДМФА (5:1)] і 4-арилсульфонілміно-2,6-диметил-3,5,6-тригалоген-2-циклогексен-1-онів **3.87а,б 3.88а,б** [в суміші CH_3CO_2H–ДМФА (5:1)] (схема 3.21).



(3.19)

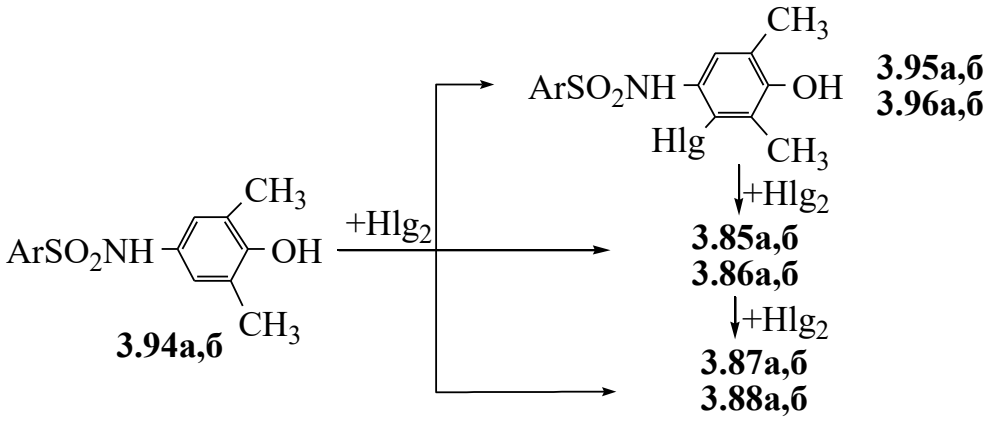
де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**); Hlg = Cl (**3.83**, **3.85**, **3.87**), Br (**3.84**, **3.86**, **3.88**).



(3.20)

де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**); Hlg = Cl (**3.90, 3.91**), Br (**3.82, 3.92**).

Аналіз процесів, що перебігають за схемами 3.20, 3.21, дозволяє зробити висновок, що галогенування амінофенолів **3.94а,б** відбувається за схемою: початкове окиснення – приєднання HHlg; подальше окиснення – приєднання Hlg_2. Галогенування ж амінофенолів **3.89а,б** швидше за все відбувається за аналогією з N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-амінофенолами **3.12**, тобто за механізмом електрофільного заміщення.



(3.21)

де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**); Hlg = Cl (**3.85, 3.87, 3.95**), Br (**3.86, 3.88, 3.96**).

При галогенуванні N-арилсульфоніл-2,6(3,5)-диметил-1,4-бензохінімінів **3.78а,б, 3.79а,б** (схемы 3.18, 3.19) на першій стадії приєднується молекула галогену з утворенням циклогексенових структур **3.80**, **3.81** і **3.83, 3.84**. В разі 3,5-диметилзаміщених похідних сполук циклогексанові структури **3.80, 3.81** є стійкими, в разі 2,6-диметилзаміщених – структури **3.83, 3.84** піддаються швидкому процесу дегідрогалогенування з утворенням хінонімінів **3.85, 3.86**. Як і в разі циклогексенових структур **3.10б, 3.36а, 3.42в** швидке дегідрогалогенування в даному випадку обумовлено наявністю процесу *Z,E*-ізомеризації, завдяки якому можливе існування *E*-ізомеру, в якому відсутні стеричні перешкоди для здійснення процесу дегідрогалогенування. Таким чином, різні набори сполук при галогенуванні хінонімінів **3.78** і **3.79** пояснюються різною стійкістю циклогексенових структур, що утворюються в результаті приєднання першої молекули галогену. Відмінність продуктів галогенування хінонімінів **3.78, 3.79** і їх відновлених форм **3.89, 3.94**, відповідно, можна пояснити тим, що при галогенуванні амінофенолів **3.89, 3.94** на першому етапі найімовірніше відбувається електрофільне заміщення атому Гідрогену на галоген.

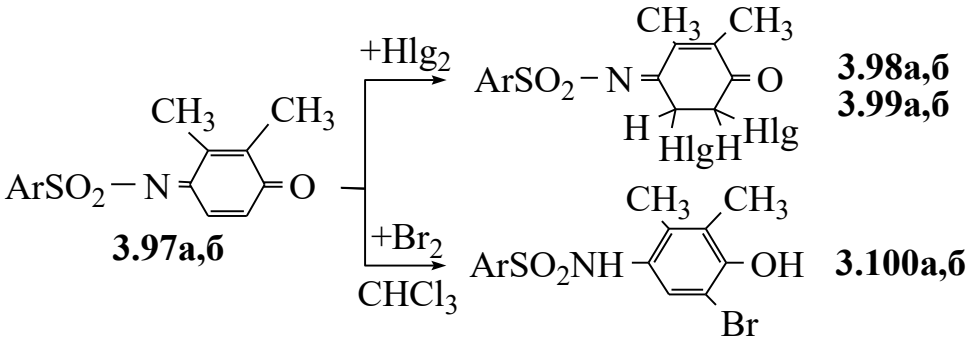
Склад і будова синтезованих сполук доведені даними елементного аналізу та вивченням ІЧ спектрів і спектрів ЯМР ^{1}Н і ЯМР ^{13}С. Спектри ЯМР ^{1}Н отримували тільки для сполук хіноїдної і циклогексенової структур, так як вони є більш інформативними. Для сполук **3.80а, 3.81а, 3.87а, 3.88а, 3.92а, 3.93а** з метою підтвердження будови отримані спектри ЯМР ^{13}С.

3.6 Галогенування N-арилсульфоніл-2,3-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів і їх відновлених форм

Також як і N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-бензохіноніміні **3.11** N-арилсульфоніл-2,3-диметил-1,4-бензохіноніміни **3.97а,б** існують у вигляді одного ізомеру, але біля *анти*-зв'язку C=C хіноїдного ядра цих сполук є ще один додатковий замісник – група CH_3, що ще більше збільшує просторові труднощі для приєднання галогенів за цим зв′язком, тобто приєднання галогенів має бути регіоспецифічним.

З метою перевірки даного припущення виконано галогенування N-арилсульфоніл-2,3-диметил-1,4-бензохінонімінів **3.97а,б**, які мають в хіноїдному ядрі зв'язок C=C без замісників і зв'язок C=C, що містить дві метильні групи [355, 356].

Хлорування здійснювали газоподібним хлором, бромування – молекулярним бромом в різних розчинниках [$CHCl_3$, CH_3CO_2H, суміш CH_3CO_2H–ДМФА (5:1)] і при різних співвідношеннях вихідна речовина – галоген. Залежно від умов проведення експерименту в результаті галогенування хінонімінів **3.97а,б** в основному отримані стійкі 4-арилсульфоніліміно-2,3-диметил-5,6-дигалоген-2-циклогексен-1-они **3.98а,б, 3.99а,б** і тільки при бромуванні в хлороформі виділені N-арилсульфоніл-2,3-диметил-6-бром-1,4-амінофеноли **3.100а,** (схема 3.22).



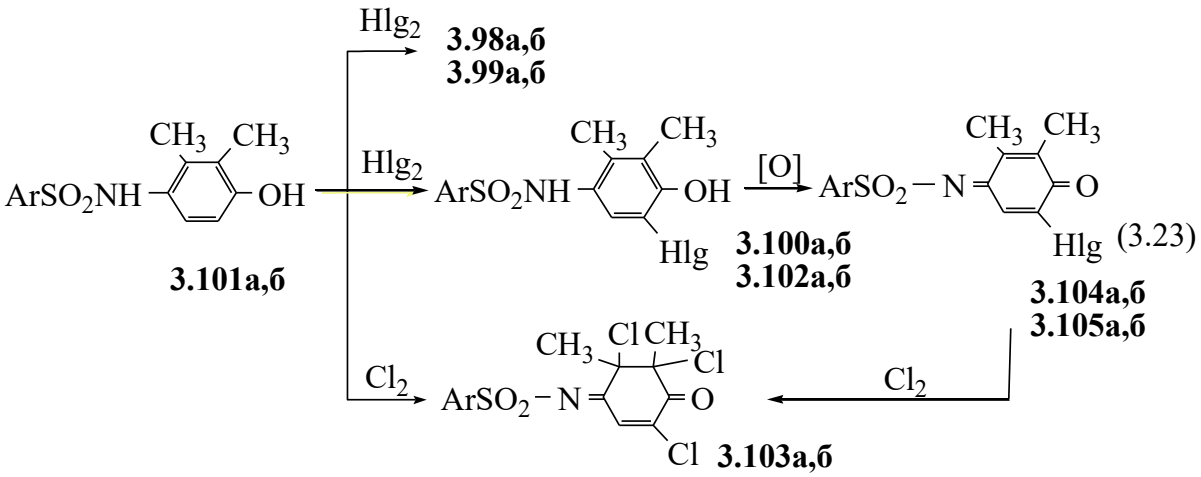
(3.22)

де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**); Hlg = Cl (**3.98**), Br (**3.99**).

При хлоруванні N-арилсульфоніл-2,3-диметил-1,4-амінофенолів **3.101а,б** в залежності від умов проведення експерименту отримані 4-арилсульфоніліміно-2,3-диметил-5,6-дихлор-2-циклогексен-1-они **3.98а,б**, N-арилсульфоніл-2,3-диметил-6-хлор-1,4-амінофеноли **3.102а,б** і 4-арилсульфоніліміно-5,6-диметил-2,5,6-трихлор-2-циклогексен-1-они **3.103а,б** (схема 3.23).

Амінофеноли **3.102а,б** отримані тільки в хлороформі при співвідношенні вихідна речовина–хлор (1:1). В даному випадку, можливо, відбувається процес електрофільного заміщення (хлор вступає в *орто*-

положення по відношенню до гідроксильної групи). Потім під дією другої молекули хлору відбувається окиснення амінофенолів **3.102** до хінонімінів **3.104** і приєднання наступної молекули хлору з утворенням сполуки циклогексенової структури **3.103**, що підтверджується зустрічним синтезом – хлоруванням хінонімінів **3.104а,б**. Останні отримані окисненням амінофенолів **3.102а,б** тетраацетатом свинцю. Аналогічно синтезовані хіноніміни **3.105а,б**.



де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**); Hlg = Cl (**3.98, 3.102, 3.104**), Br (**3.99, 3.100, 3.105**).

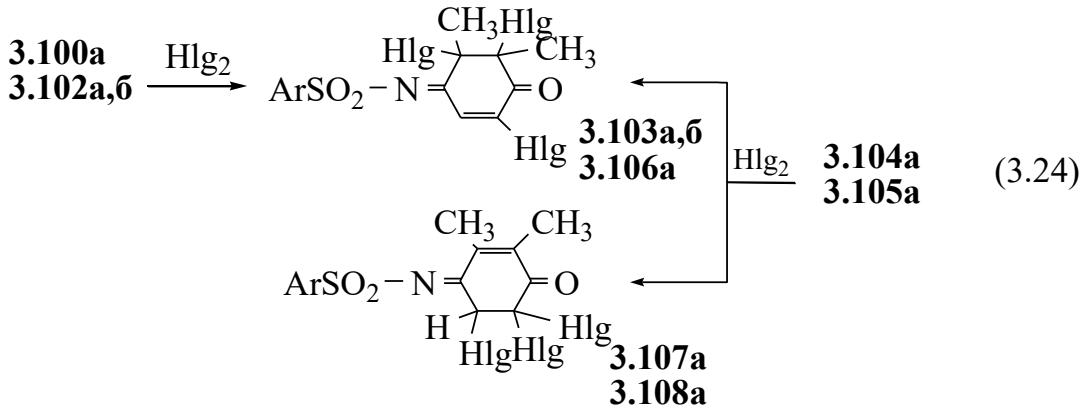
В етановій кислоті і суміші ДМФА–CH_3CO_2H (1:5) амінофеноли **3.101** під дією хлору окиснюються до відповідного хіноніміну, приєднують одну молекулу хлору з утворенням сполук циклогексенових структур **3.98а,б** [виділені при співвідношеннях вихідна речовина – хлор (1:1, 1:2)], відщеплюють молекулу HCl і приєднують другу молекулу Cl_2 з утворенням сполук **3.103а,б**. На користь цього вказує той факт, що відновлені форми **3.102а,б** в CH_3CO_2H і суміші ДМФА–CH_3CO_2H (1:5) не виділені.

При бромуванні амінофенолів **3.101а,б** в $CHCl_3$ або CH_3CO_2H отримані тільки амінофеноли **3.100а,б**, в суміші ДМФА–CH_3CO_2H (1: 5) при співвідношенні вихідна речовина–бром (1:1) – амінофеноли **3.100а,б**, а при співвідношенні (1:5) – сполуки циклогексенової структури **3.99**. Будову амінофенолів **3.100, 3.102** встановлено за допомогою спектрів ЯМР ^{1}H після їх окиснення до відповідних хінонімінів **3.104, 3.105**, тому що їх спектри ЯМР ^{1}H є більш інформативними.

З метою ідентифікації амінофенолів **3.100, 3.102 було** виконано також їх зустрічний синтез – гідрогалогенуванням хінонімінів **3.97**. Сполуки, що отримані, були ідентичними амінофенолам **3.100, 3.102**, що отримані в результаті галогенування.

З метою підтвердження останніх стадий процесу хлорування і для отримання продуктів більшого ступеню бромування виконано

галогенування амінофенолів **3.100, 3.102** і хінонімінів **3.104,3.105** (схема 3.24). При бромування амінофенолу **3.100а** вдалося отримати сполуку циклогексенової структури **3.106а**, яку не вдалося виділити при бромуванні амінофенолу **3.101а**.



(3.24)

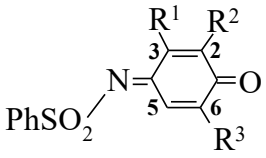
де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**); Hlg = Cl (**3.102, 3.103, 3.104, 3.107**), Br (**3.100, 3.105, 3.106, 3.108**).

Галогенування хінонімінів **3.104а** і **3.105а** приводить до суміші сполук **3.103а, 3.107а** і **3.106а, 3.108а**, відповідно. Тобто молекула галогену приєднується як за зв′язком C=C, що містить атом галогену, так і за зв′язком C=C, що містить метильні замісники, незважаючи на стеричні перешкоди.

Розрахунки, виконані методом PM3, показують, що в хіноніміні **3.97а** зв'язок C^5=C^6 є менш поляризованим і отже більш активним (таблиця 3.2) і в той же час, як і в разі хінонімінів **3.11**, більш доступним з точки зору стеричних перешкод. Тобто і стеричний і електронний фактори діють в одному напрямку, завдяки чому отримані продукти приєднання галогенів до хінонімінів **3.97** тільки за вільним зв'язком C^5=C^6. У хінонімінах **3.104** різниця в поляризації зв'язків C^2=C^3 і C^5=C^6 виражена слабше (таблиця 3.2), до того ж біля зв′язку C^5=C^6 так само знаходиться замісник – атом Cl. У зв'язку з цим під час хлорування хінонімінів **3.104** отримані продукти приєднання хлору як за одним, так і за іншим зв'язком C=C хіноїдного ядра – сполуки **3.103, 3.107**.

Склад і будова синтезованих сполук доведені даними елементного аналізу та вивченням ІЧ спектрів і спектрів ЯМР ^{1}H і ЯМР ^{13}C. Спектри ЯМР ^{1}H отримували тільки для сполук хіноїдної і циклогексенової структур, так як вони є більш інформативними. Для сполук **3.98а, 3.103а** з метою підтвердження їх будови отримані спектри ЯМР ^{13}C.

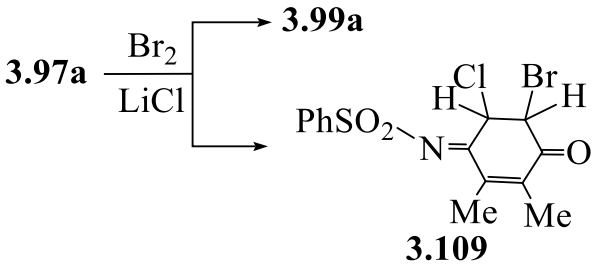
*Таблиця 3.2 - Заряди на атомах Карбону C^2,C^3,C^5 і C^6 хіноїдного ядра в хінонімінах **3.97a** і **3.104a,** які розраховані методом РМ3*



Сполука	R_1	R_2	R_3	Заряди						
				C^2	C^3	Δq_1 [а]	C^5	C^6	Δq_2 [б]	Δq [в]
3.97a	CH_3	CH_3	H	-0,142	-0,059	0,083	-0,127	-0,137	0,01	0,073
3.104a	CH_3	CH_3	Cl	-0,0149	-0,054	0,096	-0,133	-0,193	0,060	0,036

Примітка: а – $\Delta q_1=|qC^2-qC^3|$; б. $\Delta q_2= |qC^5-qC^6|$; в. $\Delta q=\Delta q_1-\Delta q_2$

З метою встановлення механізму галогенування N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів, виконано бромування хініноміну **3.97a** в присутності LiCl. В результаті отримана суміш ізомерів **3.99a** і **3.109** (схема 3.25) [355].

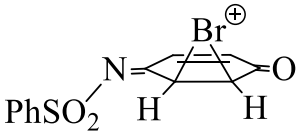


(3.25)

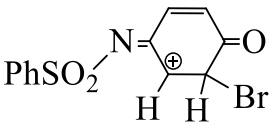
Будову отриманих сполук встановлено на підставі даних ЯМР ^1H спектроскопії за величиною хімічних зсувів атомів H^5 і H^6 в 6-бром-2,3-диметил-4-фенілсульфоніліміно-5-хлор-2-циклогексен-1-оні **3.109** в порівнянні з даними для 5,6-дибром-2,3-диметил-4-фенілсульфоніліміно-2-циклогексен-1-ону **3.99a** і 2,3-диметил-4-фенілсульфоніліміно-5,6-дихлор-2-циклогексен-1-ону **3.98a**. Співвідношення сполук **3.99a і 3.109** в отриманої суміші складає 45:55.

Таким чином, при бромуванні хініноміну **3.97a** в присутності іонів Cl^- основним продуктом реакції є циклогексенова структура, яка містить атом Хлору біля атому C^5 (*орто*-положення по відношенню до імінного атому Карбону), а атом Брому – біля атому C^6 (*орто*-положення по відношенню до карбонільного атому Карбону).

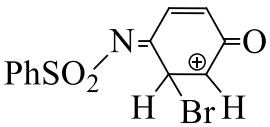
Відповідно до класичної теорії приєднання молекули брому за зв'язком C=C на першій стадії відбувається утворення π-комплексу з переходом в бромонієвий іон **Г**. Потім в залежності від умов перебігу реакції цей іон безпосередньо взаємодіє з бромид-аніоном, або спочатку перетворюється в карбокатіон **Д** або **Е**, який вже, в свою чергу, приєднує бромид-аніон [355].



Г



Д



Е

Методом РМ3 виконані оптимізації геометрій вищеперелічених іонів N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **3.1а**. Бромонієвий іон $\mathbf{Г_1}$ з приєднаним атомом брому за *сін*-зв'язком С=С хіноїдного ядра має меншу ентальпію утворення, ніж бромонієвий іон $\mathbf{Г_2}$ з приєднанням атому Брому за *анти*-зв'язком С=С по відношенню до замісника біля атому Нітрогену, тобто бромонієвий іон $\mathbf{Г_1}$ є енергетично більш вигідним (рисунок 3.2). Це добре узгоджується з експериментом – приєднання галогенів відбувається в основному за *сін*-зв'язком С=С хіноїдного ядра.

Оптимізація бромонієвого іону **Г** дає в кінцевому підсумку катіон **Д**. Порівняння ентальпій утворення катіонів **Г–Е** свідчить про те, що з енергетичної точки зору катіон **Д** є найбільш вигідним (див. рисунок 3.2), а його будова відповідає кінцевому продукту реакції.

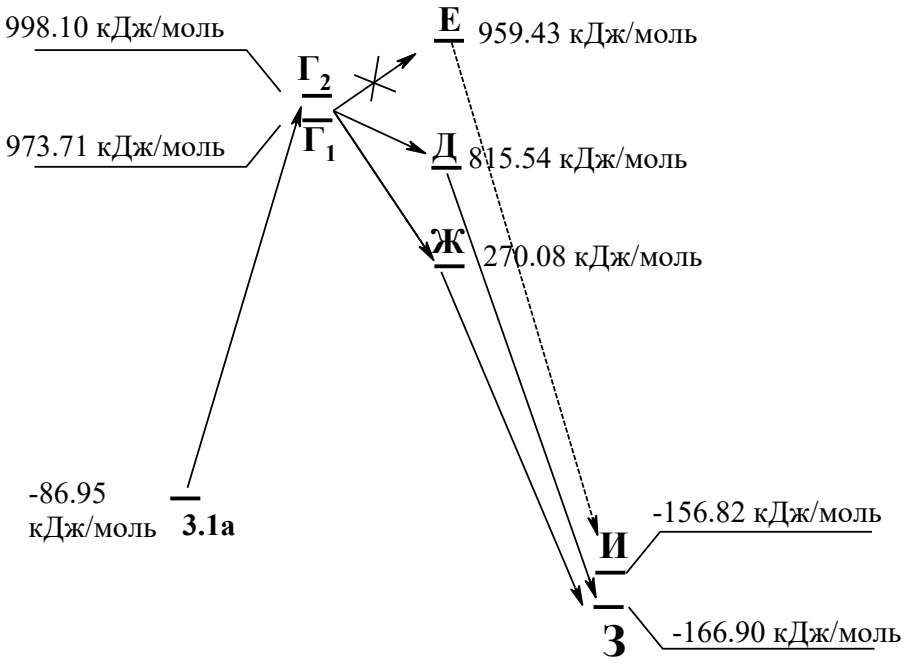
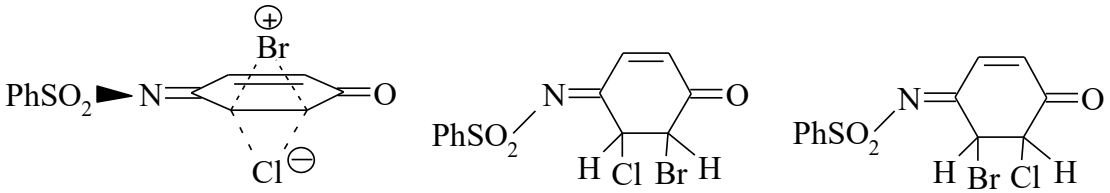


*Рисунок 3.2 - Енергетична діаграма процесу бромування N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **3.1а** в присутності іонів Cl^-*

Таким чином, виходячи з експериментальних даних і даних розрахунків, найбільш ймовірно, що бромування бензохінонмоноімінів відбувається через бромонієвий іон **Г** з подальшим перетворенням в катіон **Д**, який має найменшу ентальпію утворення серед розглянутих іонів, або

тільки через бромонієвий іон **Г** без участі катіонів, тобто за шляхом, який є енергетично найбільш вигідним (див. рисунок 3.2).

Проміжна структура **Ж** (іон Cl^- приєднаний до бромонієвого іону) має найменшу з розглянутих частинок ентальпію утворення. Оптимізація проміжної структури **Ж** (*цис*-конфігурація) приводить в остаточному підсумку до сполуки **З**.



Ж **З** **И**

Можливість перебігу бромування через проміжний катіон **Е** є найменш ймовірною, так як цей карбокатіон має найбільшу ентальпію утворення, а сполука **І**, яка повинна бути отримана при цьому, в результаті бромування не виділена.

Таким чином, можна сформулювати основні закономірності взаємодії галогенів з N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінами [357].

1. *пара*-Хінонмоноіміни, що існують у вигляді одного ізомеру внаслідок неможливості інверсії атому Нітрогену з просторових причин, приєднують молекулу галогену переважно за *сін*-зв'язком С=С хіноїдного ядра; введення об'ємного замісника (групи *і*-Pr) до цього зв'язку не блокує реакцію за ним.

2. Несиметричнозаміщені *пара*-хінонмоноіміни, в яких спостерігається інверсія атому Нітрогену, приєднують молекулу галогену регіоспецифічно, виключно за менш просторово утрудненим зв'язком С=С хіноїдного ядра.

3. Введення різних за своєю природою замісників (донор і акцептор) в хіноїдне ядро *пара*-хінонмоноімінів приводить до приєднання галогенів за зв′язком , що містить донорний замісник.

4. Стабільність циклогексенових структур – продуктів приєднання молекули галогену за зв'язком С=С хіноїдного ядра – критично залежить від конфигураційної стійкості атому Нітрогену: конфігураційно стійкі сполуки є стабільними, конфігураційно нестійкі – лабільними.

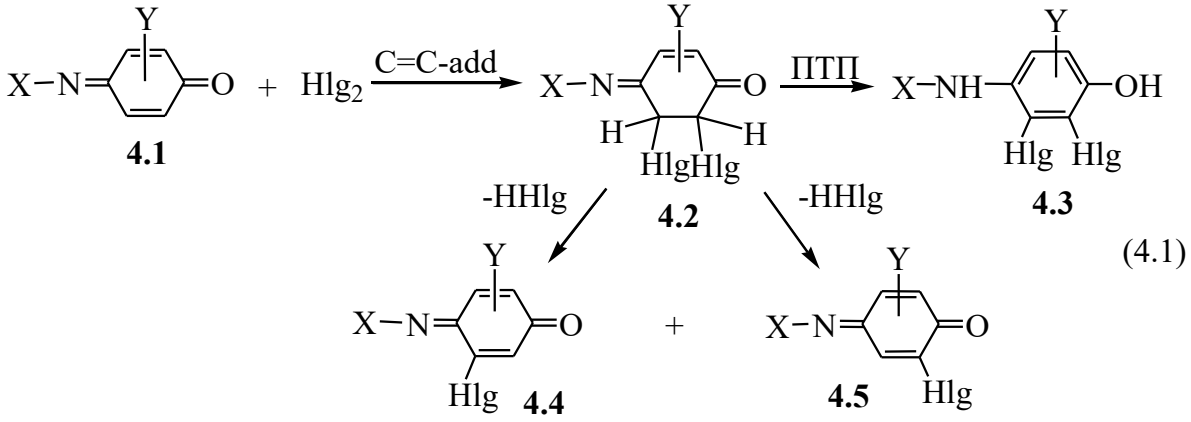
5. Встановлено стадійність взаємодії галогенів з *пара*-хінонмоноімінами. Вперше виділені циклогексенові структури – продукти приєднання однієї молекули галогену за зв'язком С=С хіноїдного ядра *пара*-хінонмоноімінів. Доведено, що дані структури можуть зазнавати в подальшому в залежності від природи розчинника прототропне перегрупування з утворенням амінофенолу або піддаватися регіоселективному дегідрогалогенуванню з утворенням хінонімінів. Потім

амінофеноли окиснюються молекулою галогену з подальшим приєднанням молекули галогену або HHlg, а хініноміни або приєднують молекулу галогену, піддаються дегідрогалогенуванню і т.д., або приєднують молекулу HHlg, окиснюються молекулою галогену і т.д.

6. Взаємодія N-арилсульфоніл-1,4-амінофенолів з галогенами може відбуватися шляхом електрофільного заміщення або окисненням вихідного амінофенолу до хініноміну. Наступні перетворення є аналогічними описаним вище.

РОЗДІЛ 4
РОЛЬ ПРОЦЕСІВ ДЕГІДРОГАЛОГЕНУВАННЯ ПРИ ГАЛОГЕНУВАННІ N-ЗАМІЩЕНИХ пара-ХІНОНМОНОІМІНІВ

Як показано в розділі 3, галогенування N-заміщених *пара*-хінонмоноімінів і їх відновлених форм є багатостадійним процесом, що дає широкий спектр продуктів галогенування: галогенвмісні амінофеноли, хіноніміни і циклогексенові структури. При галогенуванні N-арилсульфоніл- і N-ароїл-1,4-бензохінонмоноімінів **4.1**, як правило, спочатку відбувається приєднання молекули галогену за *сін*-зв'язком C=C хіноїдного ядра (регіоселективність процесу галогенування) з утворенням циклогексенових структур. Надалі циклогексенові структури **4.2** можуть піддаватися дегідрогалогенуванню з відходом атому галогену з *орто*-положення як до карбонільного, так і до імінного атому Карбону з утворенням відповідних хінонмоноімінів **4.4** і **4.5** або при наявності двох атомів Гідрогену біля sp^3-гібридизованих атомів Карбону піддаються прототропному перегрупуванню (ПТП) з утворенням відповідних амінофенолів **4.3** (схема 4.1).



(4.1)

де X = ArCO, $ArSO_2$; Y = H, Hlg, Alk.

ПТП можливе тільки при наявності двох атомів Гідрогену в положеннях 2 і 3 циклогексенових структур, тому грає роль тільки на першій стадії галогенування і, причому, тільки для хінонімінів без замісників біля одного зі зв'язків C=C хінонімінного фрагменту.

Процеси дегідрогалогенування можливі як на початкових, так і на проміжних стадіях галогенування, тому дуже впливають на глибину галогенування і на різноманіття продуктів галогенування.

Хінонмоноіміни **4.4, 4.5**, що утворилися в результаті дегідро-галогенування, надалі вступають в два типи реакцій – приєднують молекулу галогену, або піддаються гідрогалогенуванню молекулою галогеноводню, що

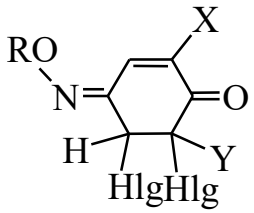
виділилася на попередній стадії. При галогенуванні амінофенолів **4.3** поряд з можливим електрофільним заміщенням атому Гідрогену на атом галогену, на першій стадії відбувається окиснення амінофенолу до хінонмоноіміну молекулою галогену. Далі можливе приєднання молекули галогену за одним з двох зв'язків C=C хіноїдного ядра або гідрогалогенування хіноніміну галогеноводнем, що виділився при окисненні. Цим пояснюється відмінність в процесах галогенування хінонімінів і їх відновлених форм.

Утворені в результаті приєднання до хінонмоноіміну молекули галогену циклогексенові структури можуть бути: 1) стійкими до дегідрогалогенування – тоді вони є кінцевими продуктами реакції і не піддаються примусовому дегідрогалогенуванню; 2) дуже нестійкими – тоді їх виділення неможливе через довільний процес дегідрогалогенування, однак, їх утворення може бути підтверджено будовою наступних продуктів реакції в результаті процесів їх подальших перетворень; 3) володіти проміжною стійкістю – в одних умовах вони не виділяються, тобто є нестійкими, а в інших – можливе їх виділення і примусове дегідрогалогенування.

У зв'язку з усім вищесказаним є необхідним виявлення чинників, що впливають на стабільність, а отже, і на хід дегідрогалогенування галогенвмісних циклогексенових структур.

Раніше в роботі [358] була показана регіоспецифічність примусового (під дією основ) процесу дегідрогалогенування циклогексенових структур, що утворюються при приєднанні галогенів до естерів *пара*-хіноноксимів з відходом атому Гідрогену з положення 6 циклогексенового ядра.

Згідно з даними роботи [358] таке дегідрогалогенування О-алкільних естерів хіноноксимів ініціюється відривом основою більш кислого екваторіального протону, що знаходиться в *орто*-положенні по відношенню до карбонільного атому Карбону. Утворений карбаніон в результаті інверсії стабілізується супряженням з карбонільною групою, при цьому неподілена електронна пара займає аксіальне положення до зв'язку C–Hlg, сприятливе для подальшого відщеплення аніону хлору в результаті взаємодії $n_{\pi}C$ - σ*C–Hlg (схема 4.2).

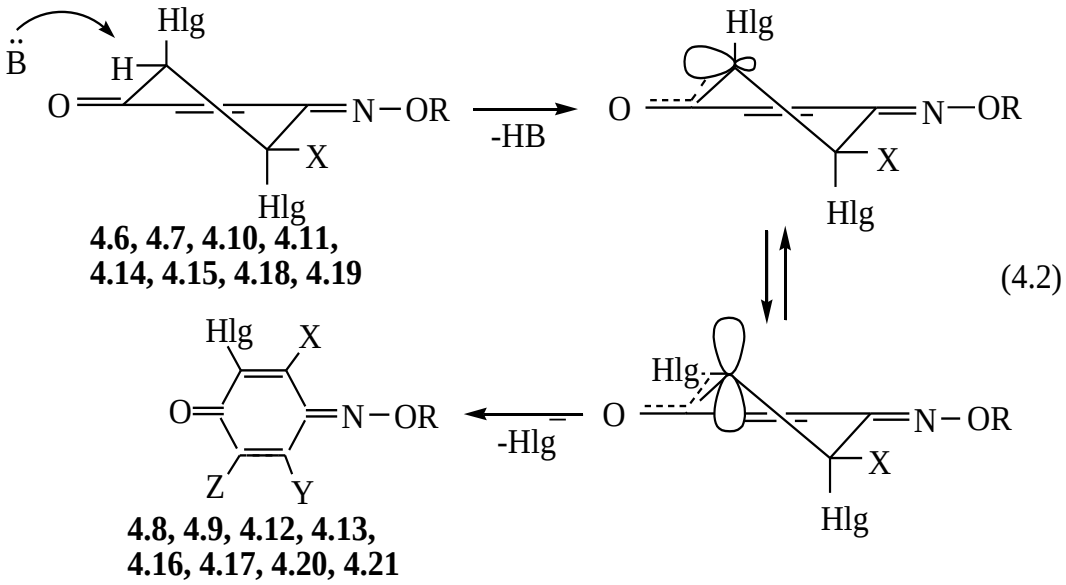


4.22 *Z*-ізомер

Неможливість дегідрогалогенування *Z*-ізомерів **4.22** циклогексенових структур – похідних О-алкільних естерів хінонмонооксимів, для яких через відсутність стеричних перешкод теоретично можливе наближення основи до єдиного протону, що знаходиться біля sp^3-гібридизованого атому Карбону C^5 циклогексенового циклу, можна пояснити відсутністю супряження карбаніону з сусіднім C=N зв'язком в результаті значних електрон-електронних відштовхувань, що виникають між неподіленими електронними парами Нітрогенного аніонного центру і сусіднього атому Оксигену.

Раніше вивчено примусове дегідрогалогенування циклогексенових структур, отриманих при взаємодії галогенів з N-арилсульфоніл-1,4-

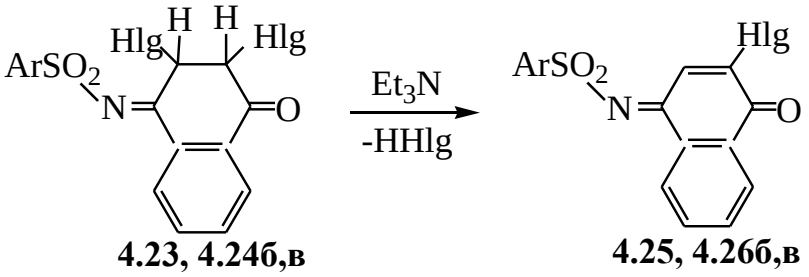
бензохінонмоноімінами. Дегідрогалогенування проводили в середовищі хлороформу в присутності триетиламіну при кімнатній температурі [359].



(4.2)

де R=ArCO, $ArSO_2$; X=H (**4.12–4.17**), CH_3 (**4.6, 4.7, 4.10, 4.11, 4.18–4.21**); Y=H (**4.20–4.21**), CH_3 (**4.8, 4.9, 4.16, 4.17**); Z=Hlg (**4.12, 4.13**), CH_3 (**4.16, 4.17**), *i*-Pr (**4.20, 4.21**).

На схемі 4.3 представлено примусове дегідрогалогенування циклогексенових структур – *E*-ізомерів продуктів галогенування N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів **4.23, 4.24б,в**, якщо один з атомів Гідрогену знаходиться в *орто*-положенні по відношенню до карбонільного атому Карбону. В цьому випадку відбувається процес елімінування молекули HHlg з відходом цього атому Гідрогену і утворенням відповідних хінонімінів (схема 4.3).



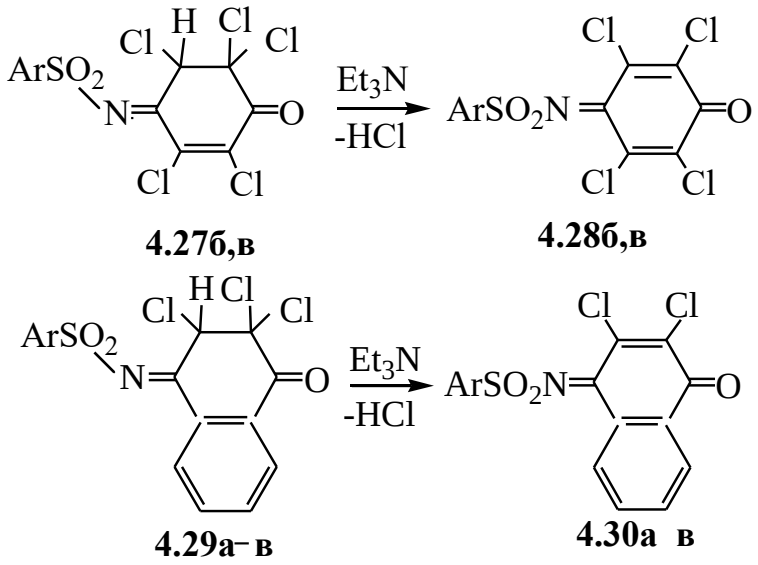
4.23, 4.24б,в **4.25, 4.26б,в**

(4.3)

де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 4-ClC_6H_4 (**в**); Hlg = Cl (**4.23, 4.25**), Br (**4.24, 4.26**).

Якщо ж атом Гідрогену знаходиться тільки біля sp^3-гібридизованого атому Карбону в *орто*-положенні по відношенню до імінного атому

Карбону, то дегідрогалогенування відбувається тільки для хлорпохідних **4.27** і **4.29** (схема 4.4).

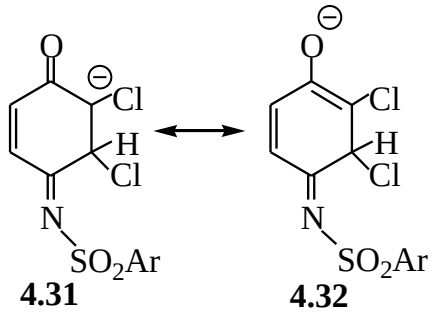


(4.4)

де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 4-ClC_6H_4 (**в**).

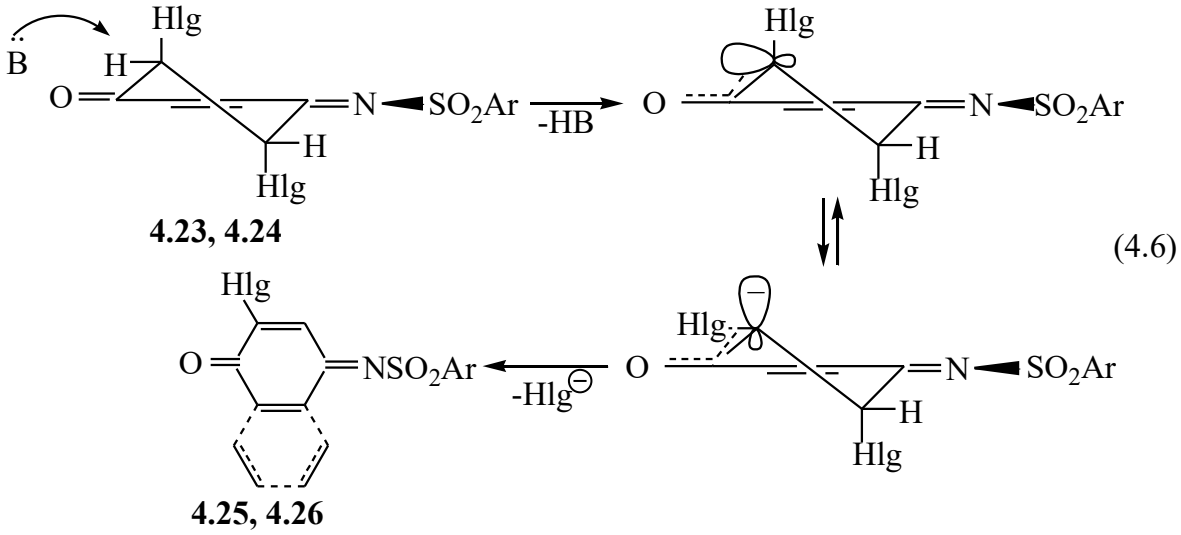
Це може бути пов'язано з сильними електроноакцепторними властивостями атомів Хлору, що робить протон, який відходить, більш "кислим".

Дегідрогалогенування циклогексенових сполук, ймовірно, здійснюється за механізмом E_{1cB}. Відрив протону відбувається з *орто*-положення до карбонільної групи. Утворений карбаніон володіє низьким бар'єром інверсії. Більш того, він стабілізується супряженням з сусідньою карбонільною групою, що, з одного боку, підвищує його стійкість (схема 4.5), а з іншого змушує неподілену пару електронів прийняти паралельне розташування до орбіталі π*C=O.



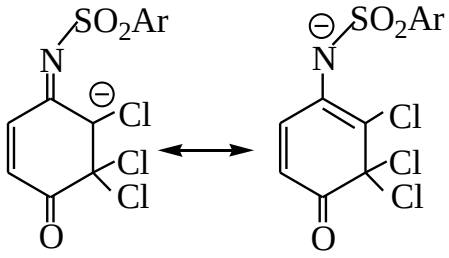
(4.5)

Відповідно, реалізується *транс*-діаксіальне розташування аніону хлору, що відходить, і неподіленої пари карбаніону, що і приводить до регіоспецифічного дегідрогалогенуванню циклогексенових сполук **4.23, 4.24б,в** (схема 4.6).



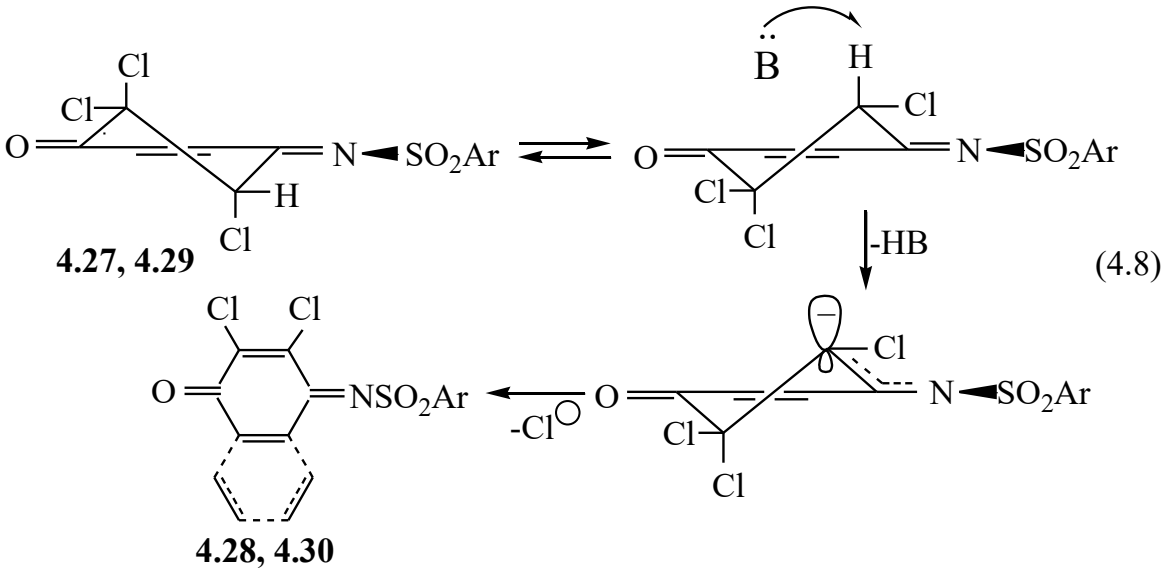
4.23, 4.24 **4.25, 4.26** (4.6)

Дещо по іншому здійснюється дегідрогалогенування циклогексенових структур **4.27б,в, 4.29а–в**. Безсумнівно, при екваторіальному розташуванні α-Гідрогену по відношенню до імінного атому Карбону, атака триетиламіном – основою, що має значний об'єм, – утруднюється *цис*-розташованою арилсульфонільною групою. Відповідно, навряд чи можливий відрив протону від атому Карбону C^5 в цій конформації. Ймовірно, в цьому випадку відриву протону сприяє конверсія циклу з утворенням термодинамічно менш вигідної конформації з *транс*-діекваторіальним розташуванням атомів галогену (виникає значне стеричне і електрон-електронне відштовхування між атомом галогену і арилсульфонільною групою). У створеній мінорній конформації (її частка є не суттєвою в конформаційній рівновазі) можливий підхід основи не в площині, як в попередньому випадку, а зверху (знизу) площини циклу. Карбаніон, що утворився після відриву протону, стабілізується супряженням з сусіднім C=N зв'язком (схема 4.7).



4.33 **4.34** (4.7)

Неподілена електронна пара біля атому Карбону знаходиться в аксіальному положенні по відношенню до одного з двох зв'язків C–Cl біля атому Карбону C^6, чим досягається максимальна взаємодія $n_\sigma C$ - σ*C–Cl, що приводить знову ж до відщеплення аніону хлору і утворення продукту дегідрогалогенування (схема 4.8).



4.27, 4.29 (4.8)

4.28, 4.30

Досліджено дегідрогалогенування ряду циклогексенових структур – похідних алкілзаміщених в хіноїдному ядрі N-ароїл(арилсульфоніл)-1,4-бензохінонмоноімінів.

Дегідрогалогенування здійснюється в дві стадії:

1) довільне або примусове відщеплення протону (лімітуюча стадія реакції);

2) подальший викид аніону галогену.

На можливість відщеплення протону впливають просторовий і електронний чинники. Просторовий фактор важливий тільки при примусовому відщепленні протону під дією основи. Якщо основа через стеричні перешкоди не може підійти до протону, його відрив стає неможливим, цьому сприяє наявність об'ємних алкільних замісників.

Довільний відрив протону контролюється тільки електронними факторами, які мають важливе значення і для примусового відщеплення протону:

1) наявність досить "кислого" протону за рахунок прояви негативного індуктивного ефекту атомів галогену в циклогексеновому фрагменті;

2) зменшується кислотність *орто*-протонів в залежності від замісників у положеннях 1 і 4 в наступному ряду:

$$ArCON > ArSO_2N > ArCOON > ArSO_2ON >> AlkON;$$

3) σ-електроноакцепторність замісників в положеннях 2,3 і 5,6 циклогексенового фрагменту знижується в ряду:

$$Cl > Br > ArCOO >> Me > i\text{-}Pr > t\text{-}Bu;$$

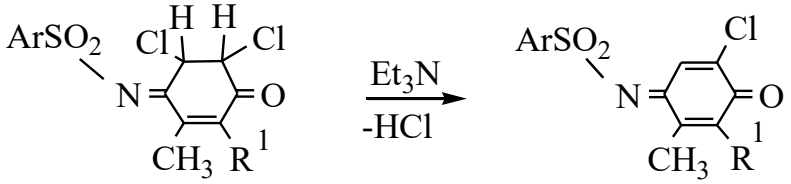
4) кількість замісників в циклогексеновому фрагменті.

Кислотність зв'язку С–Н зростає зі збільшенням електронної акцепторності замісників і їх кількості в циклогексеновому ядрі. Більш важливе значення має негативний ефект надсупряження (взаємодія неподіленої електронної пари атому Нітрогену або Оксигену з

розпушуючою орбіталью зв'язку С–Н: n_{σ}N(O)→σ*С–Н). Ця взаємодія збільшується зі зменшенням енергетичної щілини (при збільшенні енергії n_{σ}N(O) і зменьшенні енергії σ*С–Н), а також зі збільшенням перекриття між взаємодіючими орбіталями (максимальна взаємодія спостерігається при паралельності взаємодіючих орбіталей, яке відсутнє при їх ортогональному розташуванні). Оскільки енергію σ*С–Н умовно можна прийняти постійною, то ефективність взаємодії визначається енергією n_{σ}N(O). При цьому n_{σ}O має більшу енергію, ніж n_{σ}N.

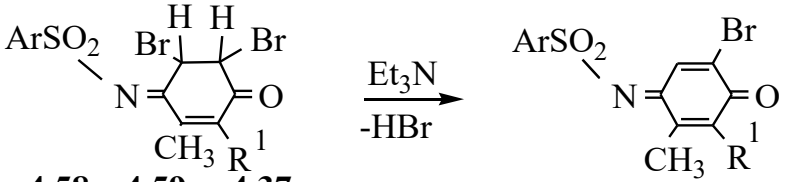
Примусове дегідрогалогенування проведено за присутності триетиламіну в сухому хлороформі або діетиловому етері.

Циклогексенові структури **4.56а,а, 4.58а, 4.62а, 4.60б, 4.63а, 4.61а, 4.64а, 4.57а, 4.59а, 4.37а**, у яких атом Гідрогену знаходиться в *орто*-положенні по відношенню до карбонільного атому Карбону, в результаті примусового дегідрогалогенування елімінує молекулу галогеноводня з утворенням відповідних хінонмоноімінів **4.35а, 4.36а, 4.38а–4.41а, 4.42б, 4.43а–4.45а** (схеми 4.9–4.12).



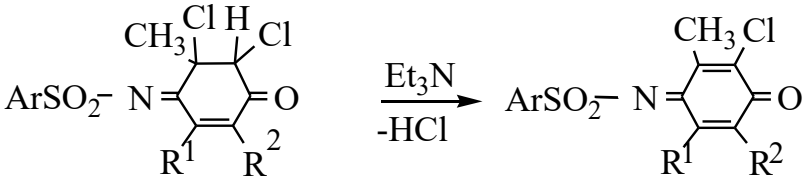
4.56а, 4.57а, 4.37а **4.35а, 4.36а, 4.38а** (4.9)

де Ar = C_6H_5 (**а**); R^1 = H (**4.56**, **4.35**); R^1 = CH_3 (**4.57**, **4.36**); R^1 = Cl (**4.37**, **4.38**).



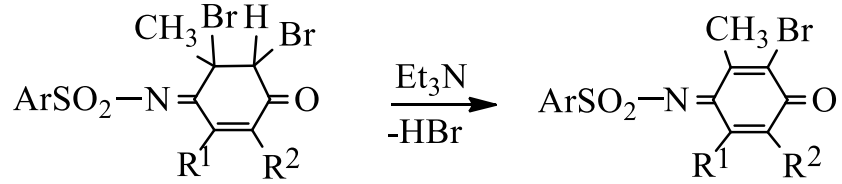
4.58а, 4.59а, 4.37а **4.39а, 4.40а** (4.10)

де Ar = C_6H_5 (**а**); R^1 = H (**4.58**, **4.39**); R^1 = CH_3 (**4.59**, **4.40**).



4.60б, 4.61а **4.41а, 4.42б** (4.11)

де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**); R^1 = CH_3, R^2 = H (**4.61**, **4.41**); R^1 = H, R^2 = *i*-Pr (**4.60**, **4.42**).

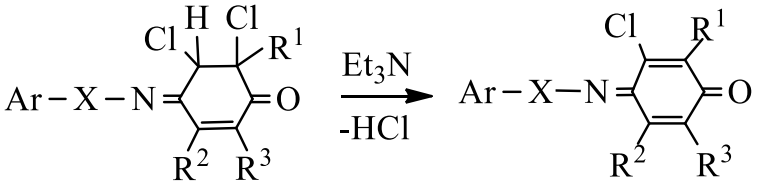


(4.12)

4.62а, 4.63а, 4.64а **4.43а, 4.44а, 4.45а**

де Ar = C_6H_5 (**а**); R^1 = H, R^2 = CH_3 (**4.62**, **4.43**); R^1 = CH_3, R^2 = H (**4.64**, **4.44**); R^1 = H, R^2 = *i*-Pr (**4.63**, **4.45**).

Циклогексенові структури **4.65а,б, 4.67а,б, 4.68а,б, 4.69а,б, 4.70а–г, 4.71а,г, 4.46а, 4.72а**, у яких атом Гідрогену знаходиться в *орто*-положенні по відношенню до імінного атому Карбону, елімінує молекулу хлороводню при примусовому дегідрохлоруванні. В результаті отримані відповідні хінонмоноіміни **4.66а,б, 4.47а, 4.48а–г, 4.49а,г, 4.50а,б–4.52а,б, 4.53а** (схема 4.13).



(4.13)

4.65а,б, 4.67а,б, 4.68а,б, 4.69а,б, 4.70а-г, 4.71а,г, 4.46а, 4.72а

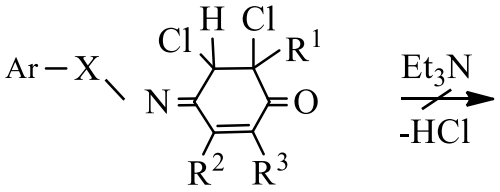
4.66а,б, 4.47а, 4.48а-г, 4,49а,г, 4.50а,б, 4.51 а,б, 4.52а,б, 4.53а

де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 4-ClC_6H_4 (**в**), 4-$NO_2C_6H_4$(**г**); X = CO (**4.48–4.52, 4.65–4.71**), SO_2 (**4.46, 4.47, 4.53, 4.72**); R^1 = CH_3, R^2 = H, R^3 = Cl (**4.46, 4.47**); R_1 = CH_3, R^2 = R^3 = Cl (**4.65, 4.66**); R^1 = R^3=CH_3, R^2 = Cl (**4.48, 4.70**); R^1 = R^3 = *i*-Pr, R^2 = Cl (**4.49, 4.71**); R^1 = R^2 = CH_3, R^3 = Cl (**4.50, 4.67**); R^1 = *i*-Pr, R^2 = CH_3, R^3 = Cl (**4.51, 4.68**); R^1= CH_3, R^2 = *i*-Pr, R^3 = Cl (**4.52, 4.69**); R^1 = R^3 = Cl, R^2 = CH_3, (**4.53, 4.72**).

Циклогексенові структури, похідні N-арилсульфоніл-1,4-бензохінон-імінів (**4.73а–4.75, 4.77–4.82а, 4.83б,**), що містять атом Гідрогену в *орто*-положенні до імінного атому C^5, для яких відсутній процес *Z,E*-ізомеризації, тобто існують тільки у вигляді *E*-ізомерів, дегідрохлоруванню не піддаються (схема 4.14). Дані циклогексенові структури є стійкими внаслідок неможливості реалізації взаємодії $n_\sigma N \rightarrow \sigma^* C–H_e$, яка приводить до викиду протону.

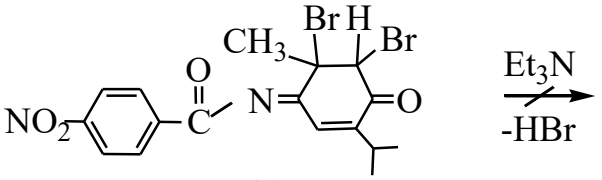
Бромовмісні циклогексенові структури, у яких атом Гідрогену знаходиться як в *орто*-положенні по відношенню до карбонільного атому Карбону (**4.85**) так і в *орто*-положенні по відношенню до імінного атому

Карбону (**4.81, 4.86а–4.90а, 4.91б–4.93б, 4.54а**), примусовому де гідробромуванню не піддаються (схеми 4.15, 4.16), ймовірно, внаслідок низької С–Н кислотності (атом Брому є менш електроноакцепторним, ніж атом Хлору), в той же час для аналогічних хлорпохідних здійснюється довільне дегідрохлорування з утворенням відповідних хінонімінів (**4.36, 4.40, 4.47**).

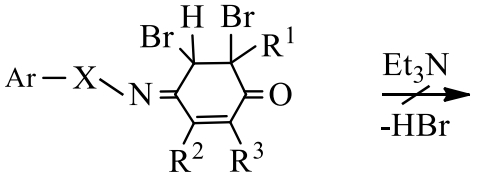


4.73а – 4.82а, 4.83б, 4.84а,б (4.14)

де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**); X = CO (**4.84**), SO_2(**4.73** – **4.83**); R^1 = CH_3, R^2 = R^3 = Cl (**4.73**); R^1 = CH_3, R^2 = Cl, R^3 = H (**4.74**); R^1 = R^2 = CH_3, R^3 = H (**4.75**); R^1 = *i*-Pr, R^2 = CH_3, R^3 = H (**4.76**); R^1 = CH_3, R^2 = *i*-Pr, R^3 = H (**4.77**); R^1 = R^2 = CH_3, R^3 = Cl (**4.78**); R^1 = *i*-Pr, R^2 = CH_3, R^3 = Cl (**4.79**); R^1 = CH_3, R^2 = *i*-Pr, R^3 = Cl (**4.80**); R^1 = R^3 = CH_3, R^2 = Cl (**4.81**); R^1 = R^3 = *i*-Pr, R^2 = Cl (**4.82**); R^1 = R^3 = *t*-Bu, R^2 = H (**4.83**); R^1 = *t*-Bu, R^2 = R^3 = Cl (**4.84**).



4.85 (4.15)



4.81а, 4.86а – 4.90а,
4.91б, 4.92а, 4.93б, 4.54а (4.16)

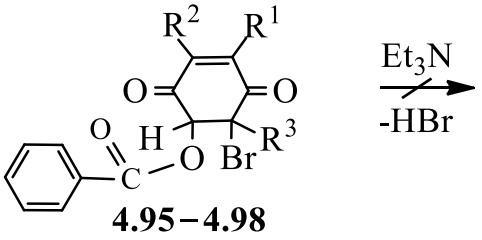
де Ar=C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**); X = CO (**4.90** – **4.93**); SO_2(**4.81**, **4.86** – **4.89**, **4.54**); R^1 = CH_3, R^2 = R^3 = Br (**4.86**); R^1 = CH_3, R^2 = *i*-Pr, R^3 = H (**4.91**, **4.54**); R^1 = R^2 = CH_3, R^3 = Br (**4.87**, **4.90**); R^1 = *i*-Pr, R^2 = CH_3, R^3 = Br (**4.81**); R^1 = CH_3, R^2 = *i*-Pr, R^3 = Br (**4.88**, **4.92**); R^1 = R^3 = CH_3, R^2 = Br (**4.89**, **4.93**).

Таким чином, аналіз експерименту показує, що циклогексенові структури – похідні N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів піддаються дегідрогалогенуванню в тому випадку, якщо атом Гідрогену перебуває біля sp^3-гібридизованого атому Карбону в *орто*-положенні до карбонільного атому Карбону. Якщо атом Гідрогену перебуває біля sp^3-

гібридизованого атому Карбону в *орто*-положенні до імінного атому Карбону, то дегідрогалогенуванню піддається тільки *Z*-ізомер. Саме в цьому випадку здійснюється взаємодія $n\sigma N \rightarrow \sigma^*CH_e$, що сприяє відриву протону. При існуванні циклогексенової структури тільки у вигляді *E*-ізомеру дегідрохлорування відбувається тільки для сполук з атомами Хлору біля sp^3-гібридизованих атомів Карбону, так як за рахунок негативного індуктивного ефекту атомів Хлору зв'язок СН стає більш поляризованим.

У разі похідних N-ароїл-1,4-бензохінонімінів, замісник біля атому Нітрогену є значно більш електроноакцепторним, ніж для сульфонілпохідних, що сприяє більшої поляризації зв'язку СН біля sp^3-гібридизованого атому Карбону. Внаслідок цього атом Гідрогену стає більш «кислим», а процес дегідрохлорування відбувається значно легше, що не дозволяє отримувати відповідні моно-, а тільки полігалогенвмісні продукти. Дегідробромування не відбувається внаслідок менших електроноакцепторних властивостей атомів Брому. 4-Ароїліміно-6-*трет*-бутил-2,3,5,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-они (**4.84**) внаслідок значного позитивного індуктивного ефекту *трет*-бутильної групи збільшують електронну густина на зв'язку СН, внаслідок чого атом Гідрогену стає менш «кислим», що робить ці сполуки стійкими до дегідрохлорування.

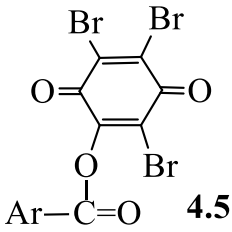
При бромуванні N-бензоїл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **4.94** отримано 2,6-диметил-3,6-дибром-5-ароїлокси-2-циклогексен-1,4-діон **4.95**, у якого відповідно даним РСА атом Н і група CH_3 біля sp^3-гібридизованих атомів C^5 і C^6 розташовані *транс*-діаксіально відносно площини циклогексенового ядра. При примусовому дегідробромуванні 2-циклогексен-1,4-діонів **4.95-4.98** елімінування бромоводню не спостерігається внаслідок неможливості реалізації взаємодії $n_\sigma O - \sigma^*C–H_e$ через ортогональність розглянутих орбіталей (схема 4.17).



4.95 – 4.98 (4.17)

де $R^1 = R^2 = Br$, $R^3 = CH_3$ (**4.96**); $R^1 = Br$, $R^2 = R^3 = CH_3$ (**4.97**); $R^1 = Br$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = i$-Pr (**4.98**); $R^1 = R^3 = CH_3$, $R^2 = Br$ (**4.95**).

При бромуванні N-ароїл-1,4-бензохінонімінів без алкільних замісників в хіноїдному ядрі були отримані 2,3,6-трибром-5-ароїлокси-1,4-бензохінони **4.55**. Їх утворення, найімовірніше, відбувається в результаті дегідрогалогенування циклогексенової структури, аналогічної структурі **4.95**, в якій атом Гідрогену розташований екваторіально [360]



4.55

Склад і будова синтезованих сполук доведені даними спектрів ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{13}C і даними елементного аналізу.

На підставі вищевикладеного можна зробити наступні висновки [361]:

1) довільне дегідрогалогенування циклогексенових структур не залежить від об'єму замісника біля атому, а обумовлено домінуючою взаємодією $n_{\sigma}O$ – $\sigma^{*}C–H_{e}$ і мінорним $n_{\sigma}N$ – $\sigma^{*}C–H_{e}$, тому при наявності двох атомів Гідрогену переважає завжди відщеплення атому Гідрогену з *орто*-положення до карбонільного атому Карбону;

2) низька стійкість галогеновмісних циклогексенових структур – похідних N-ароїл-1,4-бензохінонмоноімінів в порівнянні з $ArSO_2$ похідними обумовлена більшими електроноакцепторними властивостями ArCO групи і, відповідно, більшою С–Н кислотністю протонів в *орто*-положенні до імінного атому Карбону. Дегідрогалогенування відбувається практично для всіх виділених циклогексенових структур;

3) у зв'язку з тим, що дегідрогалогенування можливе тільки для *цис*-ізомерів (*цис*-розташування замісника біля атому Нітрогену по відношенню до С=С зв'язку циклогексенового ядра) на хід дегідрогалогенування галогенвмісних циклогексенових структур впливає можливість і наявність процесу *Z,E*-ізомеризації: в разі похідних N-ароїл-1,4-бензохінонімінів, для яких значення бар'єру *Z,E*-ізомеризації значно менше, ніж для сульфонілпохідних, процес дегідрогалогенування відбувається значно легше;

4) для циклогексенових структур – похідних N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів на відміну від ароїлпохідних дегідрогалогенування є можливим тільки для *Z*-ізомеру, тобто тільки в цьому випадку можлива взаємодія $n_{\sigma}N\rightarrow\sigma^{*}C–H$, яка послаблює зв'язок С–Н в *орто*-положенні до імінного атому Карбону. В разі *E*-ізомерів дегідрогалогенування відбувається тільки для хлорпохідних циклогексенових структур при відсутності алкільних замісників біля sp^{3}-гібридизованого атому Карбону – сполук зі значною поляризацією зв'язку С–Н біля sp^{3}-гібридизованого атому Карбону;

5) на процес дегідрогалогенування позначається і електронний характер і положення замісників в хіноїдному ядрі, в разі арилсульфонілпохідних дегідрогалогенування відбувається тільки при наявності в ядрі

циклогексенової структури донорних замісників в *орто*-положенні по відношенню до карбонільного атому Карбону;

6) впливає просторове розташування атому Гідрогену біля sp^3-гібридизованого атому Карбону (атом Гідрогену біля sp^3-гібридизованого атому Карбону, що відходить, повинен розташовуватися екваторіально, просторове розташування галогену, що відходить, принципового значення не має);

7) галогенвмісні циклогексенові структури стабільні тільки при відсутності сильних вищевказаних взаємодій.

В розділі «Гідрогалогенування N-заміщених 1,4-хінонімінів (розділ 2), «Галогенування алкіл заміщених в хіноїдному ядрі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів і їх відновлених форм» (розділ 3) та «Роль процесів дегідрогалогенування при галогенуванні N-заміщених *пара*-їінонімінів» (розділ 4) висвітлені процеси з огляду отримання N-заміщених *n*-хінонімінів з двома замісниками в *орто*-положеннях до імінного атому Карбону (Cr, Dr, Me, *i*-Pr).

Саме таки п-хіноніміни виявляють активований стерично напружений зв'язок C=N, дослідженню якого присвячений розділ 6 даної монографії: «Активований стерично напружений зв'язок (АСНЗ) C=N в N-заміщених 1,4-хінонімінах».

В наступному розділі 5 «Реакційна здатність циклогексенових полігалоїдних сполук на основі N-арилсульфоніл-1,4-хінонімінів» деякі розглянуті реакції приводять до утворення хінонімінів з двома замісниками в *орто*-положеннях до імінного атому Карбону і які мають інтерес як об'єкти для вивчення АСНЗ C=N.

РОЗДІЛ 5
РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ЦИКЛОГЕКСЕНОВИХ ПОЛІГАЛОЇДНИХ СПОЛУК НА ОСНОВІ N-АРИЛСУЛЬФОНІЛ-1,4-ХІНОНІМІНІВ

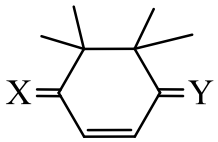
Виходячи з будови 4-арилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1-онів **5.1**, 1,4-діарилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексенів **5.2** і 4-арилсульфоніліміно-1,2,3,4-тетрахлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідронафталінів **5.3** можна припустити наступні типи їх реакції [362]:

1. Реакції приєднання за системою супряжених зв'язків, що характерні для нециклічних систем супряжених зв'язків.

2. Реакції, що пов'язані з елімінуванням двох атомів Хлору біля sp^3-гібридизованих атомів Карбону з відновленням хіноїдної системи, здатної в подальшому до перетворень, характерних для таких систем.

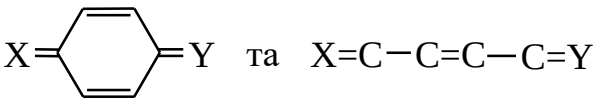
3. Реакції нуклеофільного заміщення атомів Хлору як біля sp^3-, так і біля sp^2-гібридизованих атомів Карбону.

Циклогексенові структури:



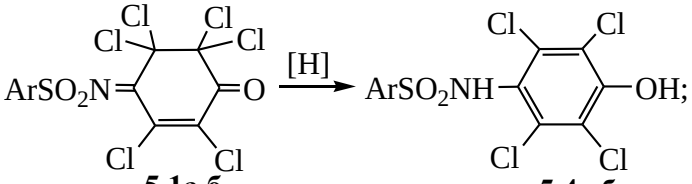
де X, Y = O, NH, NOH, NR, NOR, NAcyl, NOAcyl і ін.

повинні володіти характерними властивостями, що відрізняють їх як від хіноїдних структур, так і від ненасичених нециклічних супряжених систем:

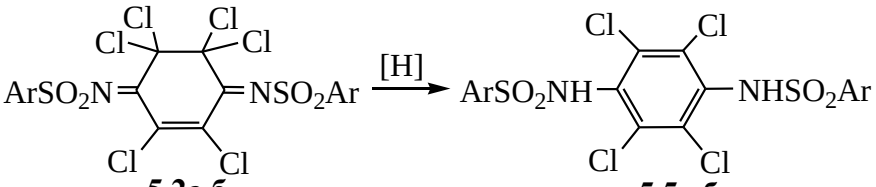


де X, Y = O, NH, NOH, NR, NOR, NAcyl, NOAcyl і ін.

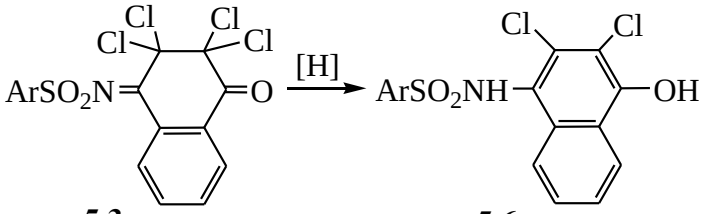
Раніше вивчено дію відновників (Zn в етановій кислоті і гідросульфіт натрію у воді) на поліхлорпохідні циклогексенові структури **5.1, 5.2, 5.3**, яке приводить до елімінування двох атомів Хлору і утворення відновленої форми хініміну [363–370].



5.1а,б **5.4а,б**



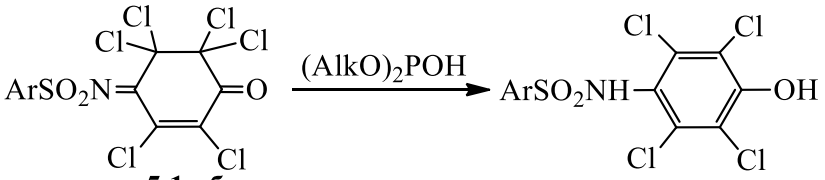
5.2а,б **5.5а,б**



5.3а–в **5.6а–в**

де Ar = 4-Tl (**а**), 4-ClC_6H_4 (**б**), C_6H_5 (**в**).

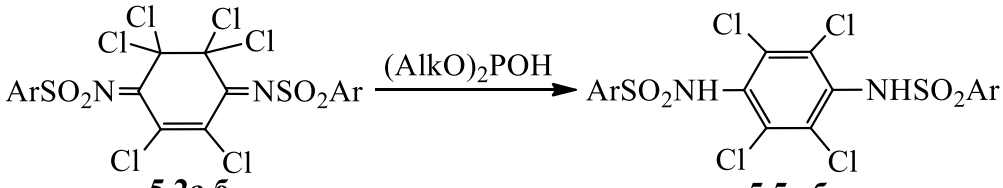
Діалкілфосфіти і триметилсилілдіалкілфосфіти в реакціях з 4-арилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1-онами поводяться подібно відновникам: відщеплюються 2 атоми Хлору і відновлюється бензоїдна структура з утворенням сполук **5.7а,б**, приєднання діалкілфосфітів і триметилсилілдіалкілфосфітів не спостерігається [363–365, 367, 368]:



5.1а,б **5.7а,б**

де Alk = CH_3, C_2H_5, *i*-C_3H_7; Ar = 4-Tl (**а**), 4-ClC_6H_4 (**б**).

Дія діалкілфосфітів на 1,4-діарилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлорциклогексени-2 приводить, як і у випадку з моноарилсульфонілімінами, до дехлоруванню і відновленню бензоїдної структури [359, 366, 370]:

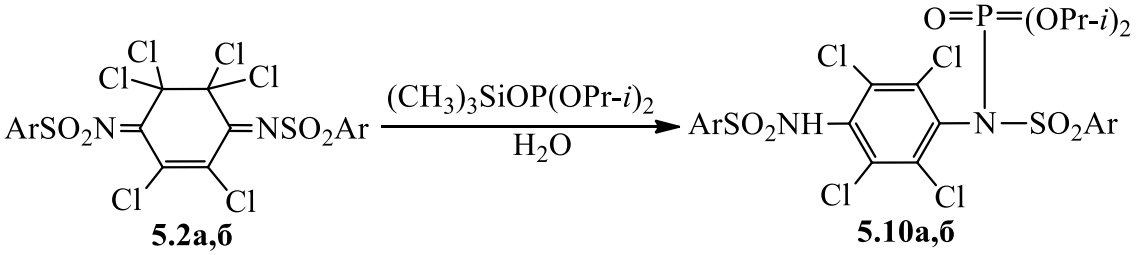


5.2а,б **5.5а,б**

де Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а**), 4-ClC_6H_4 (**б**); Alk = C_5H_{11}, C_2H_5, *i*-Pr.

В реакції 1,4-діарилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлорциклогексенів-2 з триметилсилілдіізопропілфосфітом утворюється єдиний продукт

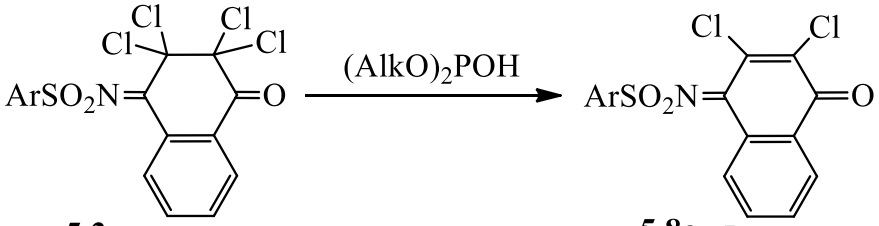
– діізопропіл-(N-арилсульфоніламідо-2,3,5,6-тетрахлорфеніл-N-арилсульфоніл)амідофосфат **5.7а,б**, що свідчить про однозначність шляху перебігу реакції: 1,6-приєднання з одночасним елімінуванням двох атомів Хлору і подальшим гідролізом продукту реакції.



5.2а,б **5.10а,б**

де Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а**), 4-ClC_6H_4 (**б**).

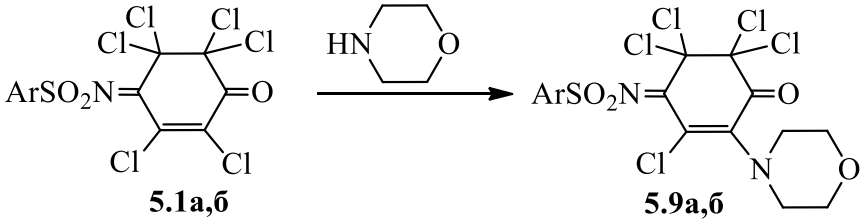
На відміну від хінонмоно- і діімінів бензоряду, з якими діалкілфосфіти поводяться як відновники, в реакціях з 4-арилсульфоніліміно-2,2,3,3-тетрахлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідронафталінами відбувається утворення N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонімінів. Утворення хіноїдної структури пояснюється більш низькими окисно-відновними потенціалами N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінон-4-імінів в порівнянні з відповідними N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінами [359, 366, 370]:



5.3а – в **5.8а – в**

В реакції полігалоїдних похідних циклогексенових структур з вторинними амінами реалізується тільки нуклеофільне заміщення атому Хлору біля sp^2-гібридизованого атому Карбону C^2 [365, 368].

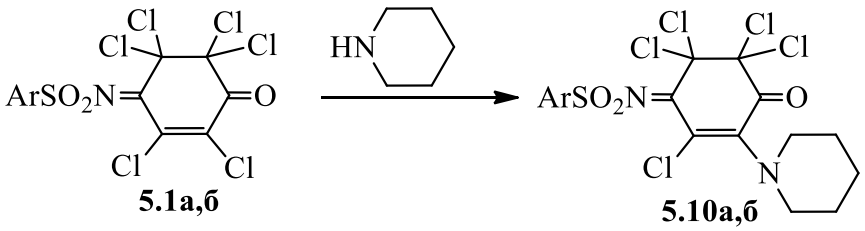
4-Арилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1-они з морфоліном утворюють 4-арилсульфоніліміно-2-морфоліно-3,5,5,6,6-пентахлор-2-циклогексен-1-они [365, 368–370]:



5.1а,б **5.9а,б**

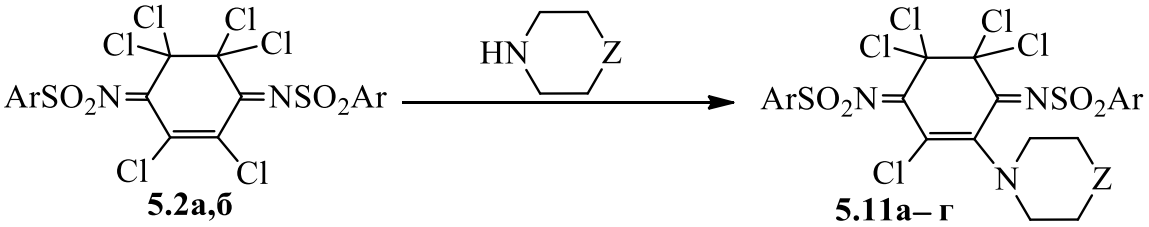
де Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а**), 4-ClC_6H_4 (**б**).

Піперидин в реакціях з гексахлорциклогексенами поводиться подібно морфоліну, тобто відбувається нуклеофільне заміщення атому Хлору [368, 369]:



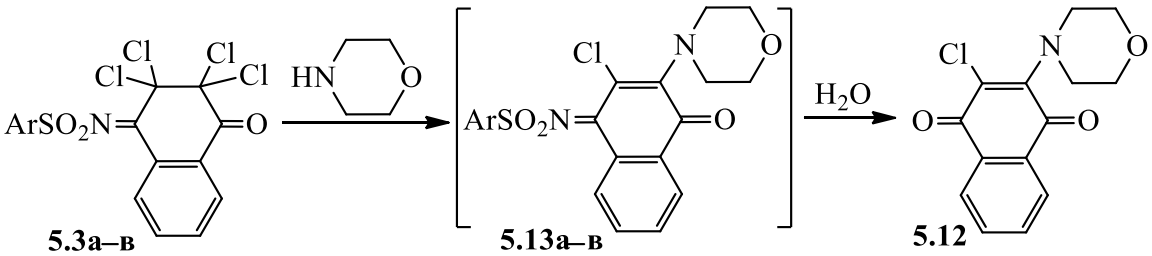
де Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а**), 4-ClC_6H_4 (**б**).

Взаємодія 1,4-діарилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлорциклогексенів-2 з морфоліном і піперидином відбувається також за схемою нуклеофільного заміщення атому Хлору біля sp^2-гібридизованого Карбону з утворенням сполук **5.11а–г** [364, 369]:



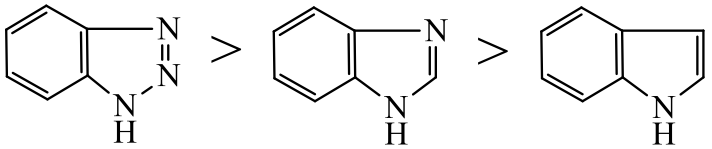
де в **5.11** Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а,б**), 4-ClC_6H_4 (**в,г**); Z = O (**а,в**), CH_2 (**б,г**).

При взаємодії сполук **5.3а–в** з морфоліном утворюється 2-хлор-3-морфоліно-1,4-нафтохінон **5.12**. Схема цієї реакції включає, ймовірно, відщеплення двох атомів Хлору з утворенням N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохініміну з подальшим нуклеофільним заміщенням атому Хлору в α-положенні до карбонільної групи. Утворені продукти **5.13а–в** дуже чутливі до дії вологи і легко гідролізуються з утворенням 2-хлор-3-морфоліно-1,4-нафтохінону **5.12** [366, 370]:



де Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а**), 4-ClC_6H_4 (**б**), C_6H_5 (**в**).

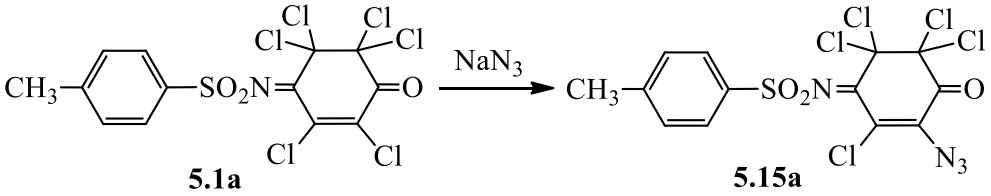
Активність нітрогенвмісних гетероциклів в реакціях з циклогексеновими сполуками зменшується зі зниженням їх кислотності в ряду:



бензтриазол бензімідазол індол

Індол, що володіє основними властивостями, в реакцію з циклогексеновими структурами не вступає. В реакції з амфотерним бензімідазолом утворюється важкороздільна суміш, що складається з вихідних речовин, що не прореагували, продуктів гідролізу і продуктів перетворень, ідентифікувати які не вдалося.

Реакція азидної кислоти з 4-ди-*пара*-толілсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1-оном **5.1a** відбувається тільки в одному напрямку з утворенням продукту нуклеофільного заміщення атому Хлору біля sp^2-гібридизованого атому Карбону C^2:

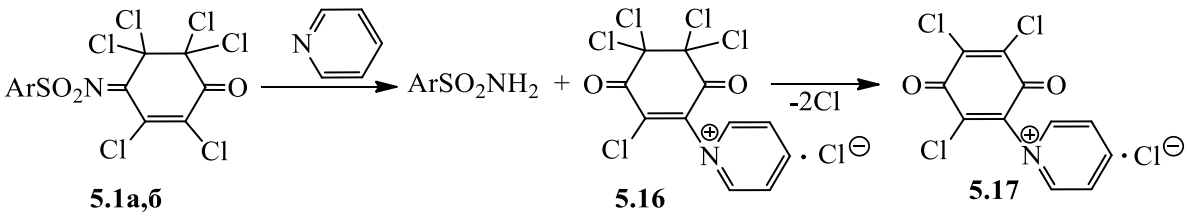


5.1a **5.15a**

Індивідуальні продукти взаємодії 1,4-діарилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлорциклогексенів-2 **5.2а,б** з азидною кислотою виділити не вдалося. В результаті реакції утворюється важкороздільна суміш, ідентифікація якої утруднена через утворення продуктів гідролізу

4-Арилсульфоніліміно-2,2,3,3-тетрахлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідронафталіни **5.3а–в** через відсутність фрагменту, що містить sp^2-гібридизований Карбон, в реакцію з азидом натрію не вступають.

В реакції 4-арилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1-онів з піридином виділені відповідний арилсульфамід і продукт нуклеофільного заміщення атому Хлору на піридиній-іон, що утворився в результаті гідролізу 2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1,4-діону [369, 371]:

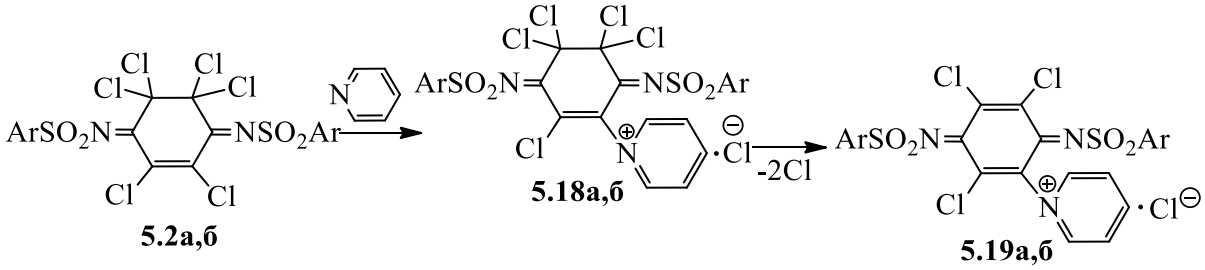


5.1а,б **5.16** **5.17**

де Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а**), 4-ClC_6H_4 (**б**).

N-(3,6-Діоксо-2,4,4,5,5-пентахлор-1-циклогексен)піридиній хлорид **5.16** світло-жовтого кольору при стоянні на світлі або при дії на його розчин в хлороформі ультрафіолету утворює N-(3,6-діоксо-2,4,4,5,5-пентахлор-1-циклогексен)піридиній хлорид **5.17** червоного кольору внаслідок елімінування двох атомів Хлору

Взаємодія 1,4-діарилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлорциклогексенів-2 з піридином відбувається аналогічно з утворенням світло-жовтих продуктів **5.18а,б** [371]:



де Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а**), 4-ClC_6H_4 (**б**).

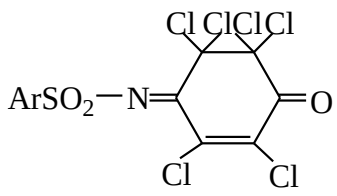
N-(3,6-Ди-*пара*-толуолсульфоніліміно-2,4,4,5,5-пентахлор-1-циклогексен)піридиній хлорид **5.18а,б**, так само під дією УФ-опромінення змінює колір на вишнево-червоний внаслідок елімінування двох атомів Хлору з утворенням N-(3,6-ди-*пара*-толілсульфоніліміно-2,4,5-трихлор-1,4-циклогексадієн)піридиній хлориду **5.19а,б**.

4-Арилсульфоніліміно-2,2,3,3-тетрахлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідронафталіни **5.3а–в** в реакцію з піридином не вступають через відсутність атомів Хлору біля sp^2-гібридизованих атомів Карбону, як і в поліхлорпохідних циклогексенових структурах бензоряду.

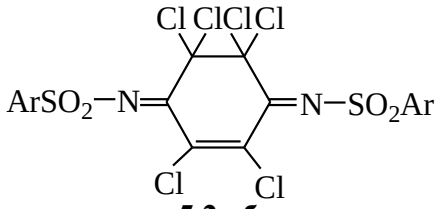
1,4-Діарилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен **5.2а,б** з арилсульфіновими кислотами реагують за схемою 1,6-приєднання з одночасним елімінування двох атомів Хлору від sp^3-гібридизованих атомів Карбону, нуклеофільного заміщення атомів Хлору не спостерігається [372, 157].

Для подальшого дослідження реакційної здатності напівхіноїдних сполук взяті, крім раніше досліджених 4-арилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1-онів **5.1а–в**, 1,4-діарилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексенів **5.2б,в**, 4-арилсульфоніліміно-2,2,3,3-тетрахлор-1,2,3,4-тетрагідронафталін-1-онів **5.3а–в**, ряд напівхіноїдних сполук, що містять атоми Гідрогену біля sp^3-гібридизованих атомів Карбону циклогексенового кільця: 4-арилсульфоніліміно-2,3,5,6,6-пентахлор-2-циклогексен-1-они **5.20а–в**, 5,6-дибром-4-фенілсульфоніліміно-2-циклогексен-1-он **5.21**, 1,4-діарилсульфоніліміно-2,3,5,6-тетрахлор-2-циклогексен **5.22б,в**, 1,4-діарилсульфоніліміно-5,6-дибром-2-циклогексен **5.23а–в**, 4-арилсуль-

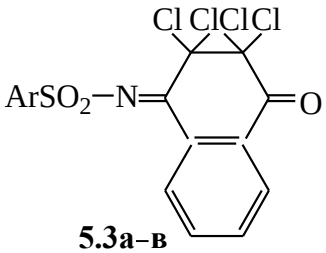
фоніліміно-2,2,3-трихлор-1,2,3,4-тетрагідронафталін-1-они **5.24а–в**, 4-арилсульфоніліміно-2,3-дигалоген-1,2,3,4-тетрагідронафталін-1-они **5.25, 5.26б**, і 2,3-дихлор-1,4-ди-*пара*-хлорфенілсульфоніліміно-1,2,3,4-тетрагідронафталін **5.22** [373].



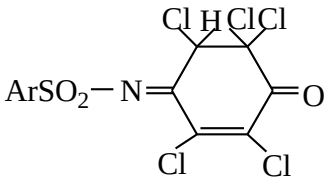
5.1а–в



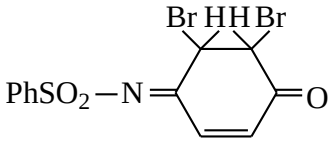
5.2а,б



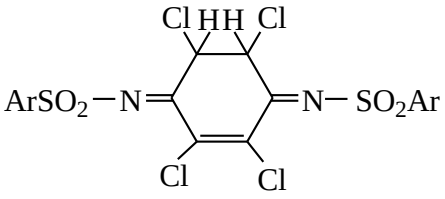
5.3а–в



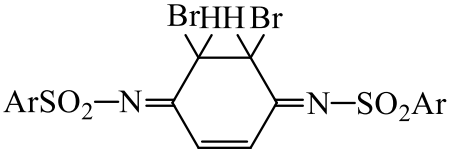
5.20а–в



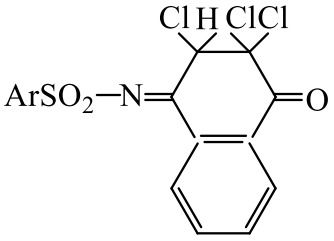
5.21



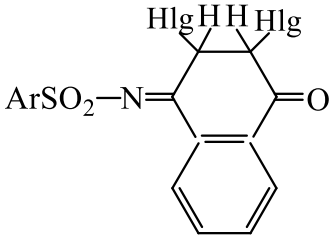
5.22б,в



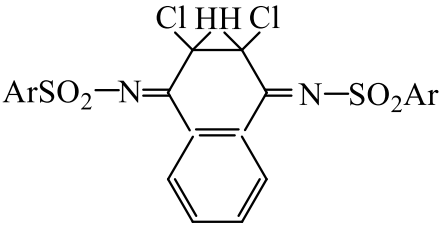
5.23а – в



5.24а – в



5.25, 5.26б,в



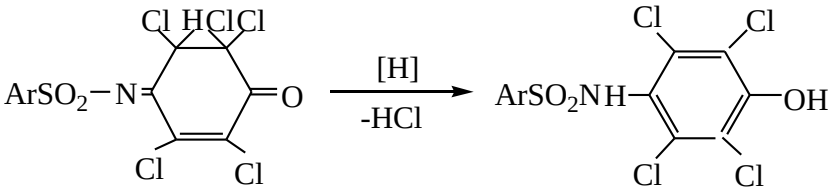
5.27

де Ar=C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**),4-ClC_6H_4 (**в**); Hlg=Cl (**5.25**), Br (**5.26**).

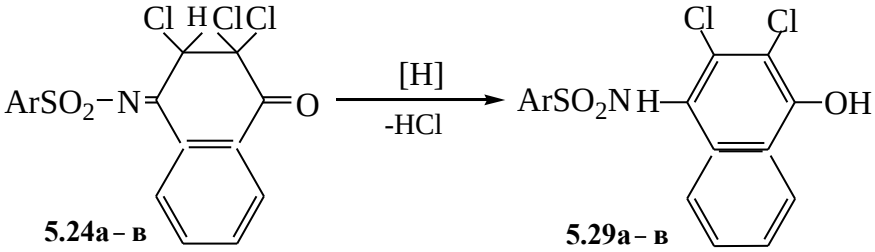
Сполуки **5.1–5.3, 5.20–5.27** описані в роботах [233, 324–327, 373].

5.1 Реакція відновлення

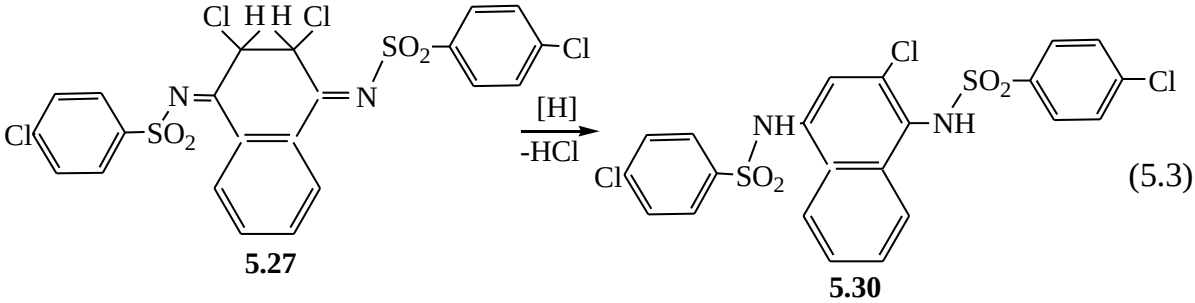
Дія відновників $Na_2S_2O_4$ в AcOH на напівхіноїдні сполуки **5.20а–в, 5.24а–в, 5.27** приводить до елімінування однієї молекули хлороводню і відновленню бензоїдної структури (схеми 5.1–5.3) [359]:



5.20а – в **5.28а – в** (5.1)



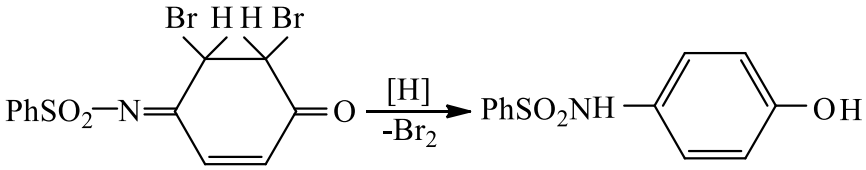
5.24а – в **5.29а – в** (5.2)



5.27 **5.30** (5.3)

де Ar=C_6H_5(**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 4-ClC_6H_4 (**в**).

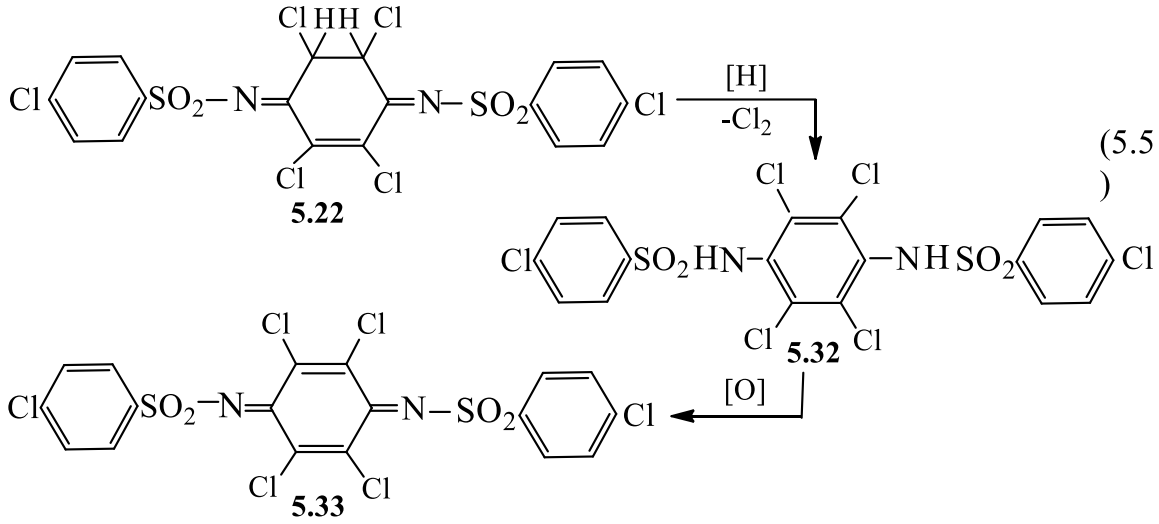
Взаємодія ж напівхіноїдних сполук **5.21, 5.22, 5.23а–в, 5.25, 5.26б,в** з цинком в етановій кислоті приводить до дегалогенуванню з утворенням хінонімінів з подальшим відновленням останніх до похідних *пара*-амінофенолів або *пара*-фенілендіамінів (схеми 5.4–5.7) [359]:



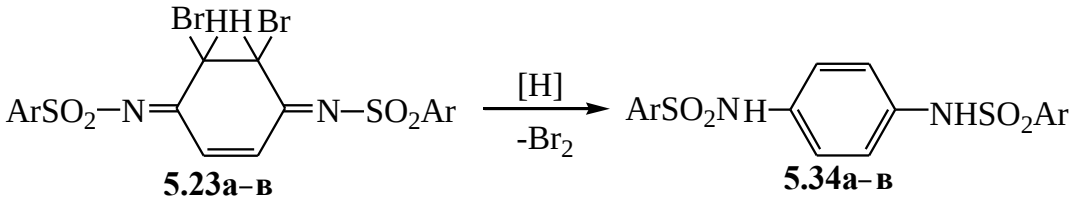
5.21 **5.31** (5.4)

Будову сполук **5.28а–в, 5.29а–в, 5.31, 5.34а–в, 5.35б,в** доведено зустрічним синтезом за методиками, наведеними в роботах [10, 36, 102, 221, 324, 327, 368, 370, 373].

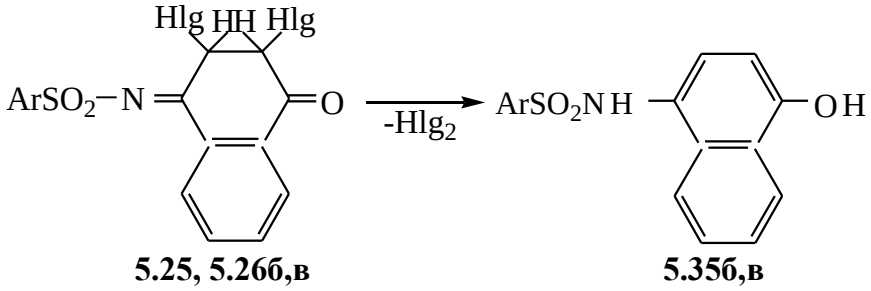
Будову сполук **5.30** доведено зустрічним синтезом (схема 5.8).



(5.5)

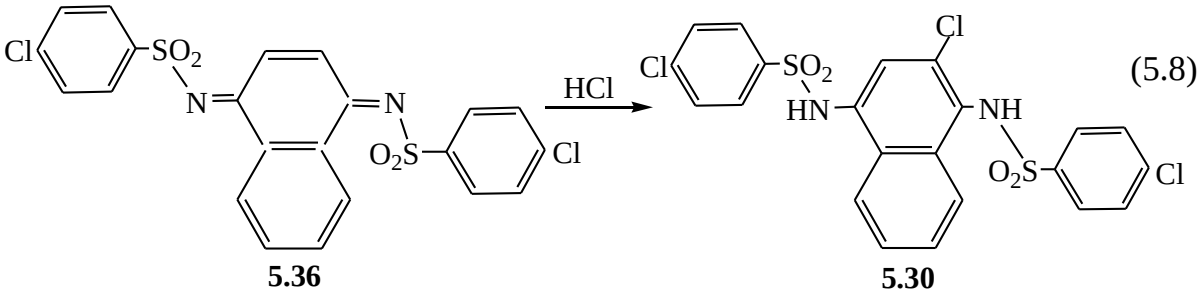


(5.6)



(5.7)

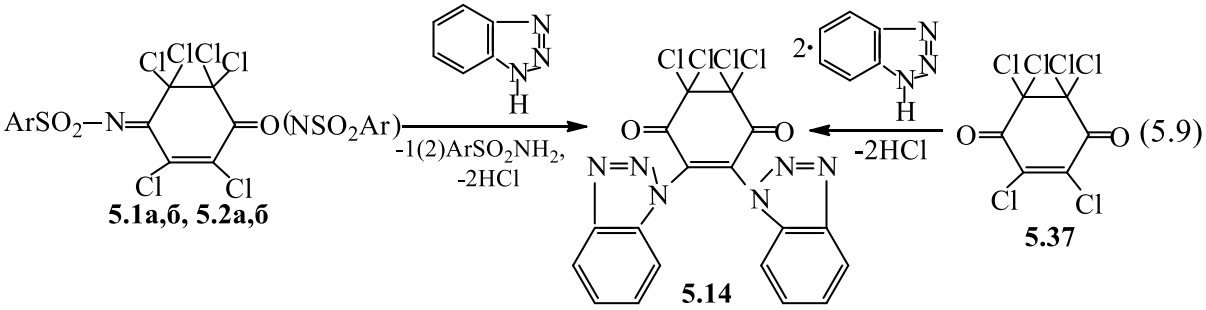
де Ar = C_6H_5(**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 4-ClC_6H_4 (**в**); Hlg = Cl (**5.25**), Br (**5.26**).



(5.8)

5.2 Реакція з N-вмісними гетероциклами

Взаємодія напівхіноїдних сполук **5.1, 5.2, 5.37** з бензтриазолом приводить до 2,3-дибензтриазоліл-5,5,6,6-тетрахлор-2-циклогексен-1,4-діону **5.14** (схема 5.9) [374].



де Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а**), 4-ClC_6H_4 (**б**).

Схема цієї реакції включає, ймовірно, на першій стадії гідроліз поліхлорпохідних циклогексенових структур до відповідного сульфаміду і 2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1,4-діону, який потім вступає в реакцію нуклеофільного заміщення атомів Хлору біля sp^2-гібридизованих атомів Карбону. Нуклеофільна атака відбувається одночасно за двома реакційними центрами, оскільки при зменшенні кількості введеного в реакцію бензтриазолу змінювався не якісний склад суміші, а лише кількість продукту реакції: при співвідношенні сполуки **5,1а**–бензтриазол – 1:2 вихід продукту реакції склав 87%, при співвідношенні 1:1,5 – 60,7%, а при еквімолярному співвідношенні – 38,4 % [366, 493].

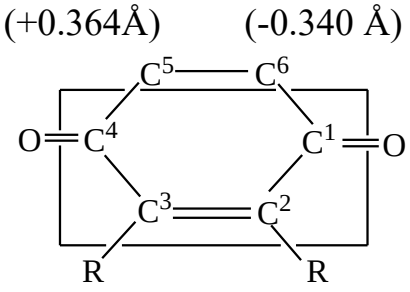
Речовина **5.14** була виділена в двох кристалічних формах – жовтої (**А**) і червоної (**Б**). Спочатку виділяється форма **А**, яка переходить в форму **Б** під дією тепла в кристалічному стані або в спиртовому розчині. При перекристалізації обох форм з етанолу утворюється форма **Б**. У розчині при звичайних умовах ці форми не помітні і не розділяються методом ТШХ. Спектри ЯМР ^1H і ^{13}C розчинів форм **А** і **Б** при кімнатній температурі ідентичні.

Передбачалося, що сполука **5.14** в кристалічному стані існує у вигляді двох конформерів, що відрізняються взаємним розташуванням бензотриазольних кілець [374, 375].

За результатами РСА більш стійкої форми **Б** сполуки **5.14**, фрагмент напівхіноїдних структур C^1, C^2, C^3, C^4 є плоским в межах 0,008Å. Виходи атомів C^5 і C^6 з середньо-квадратичної площини наведені на рисунку 5.1.

Розташування атомів Хлору біля sp^3-гібридизованих атомів Карбону C^5 і C^6 близьке до аксіального і екваторіального (рисунок 5.2), що раніше

було визначено для подібних сполук, що мають напівхіноїдні структури за результатами ЯКР ^{35}Cl спектральних досліджень [326].



R=бензотриазоліл-1

Рисунок 5.1 - Напівхіноїдний фрагмент 2,3-ди(бензотриазоліл-1)-5,5,6,6-тетрахлор-2-циклогексен-1,4-діону ***5.14*** *за даними РСА.*

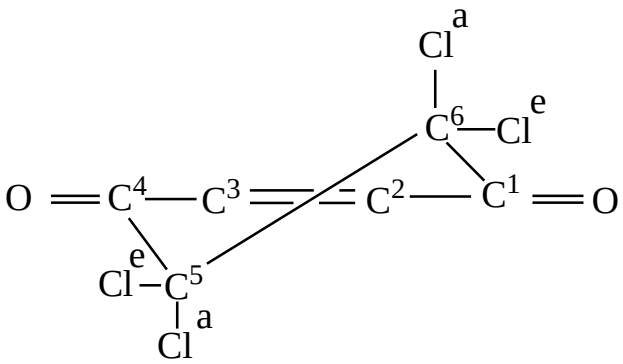


Рисунок 5.2 - Аксіальне і екваторіальне розташування атомів Хлору біля sp^3-гібридизованих атомів Карбону в сполуці ***5.14*** *за даними РСА*

Обидва бензтриазолільні фрагменти є плоскими (фрагмент 1 – C^7–C^{12}, N^1–N^3, фрагмент 2 – C^{13}–C^{18}, N^4–N^6), між собою утворюють кут 53,5 град. Кут між фрагментом 1 і напівхіноїдним фрагментом є 45,3 град, між фрагментом 2 и напівхіноїдним фрагментом – 49,5 град (рисунок 5.3).

Таким чином, показано, що стійкою формой **Б** сполуки **5.14** є *транс*-ізомер.

Поліхлорпохідні напівхіноїдні структури нафторяду **5.3а–в**, як і передбачалося, в реакції з усіма вищенаведеними гетероциклами в аналогічних умовах не вступають.

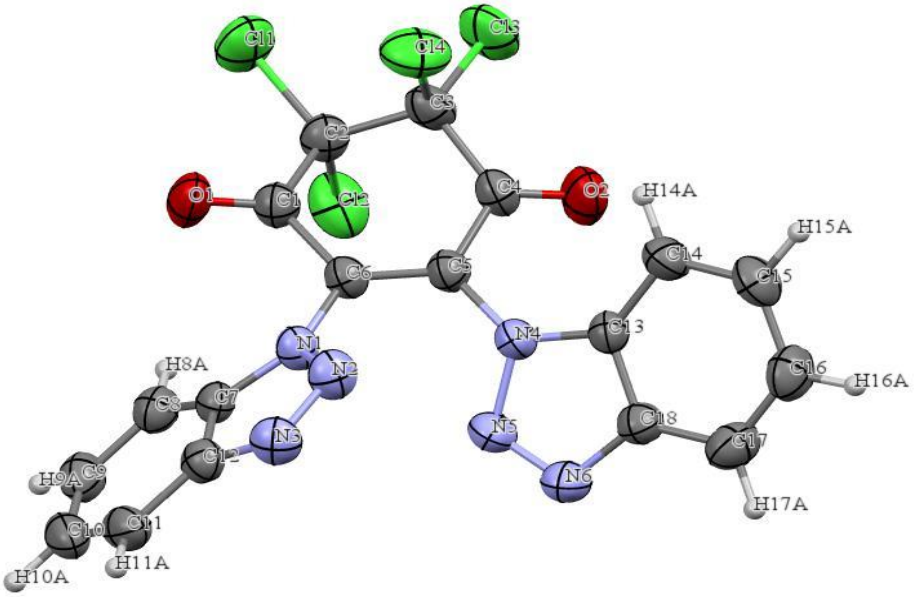
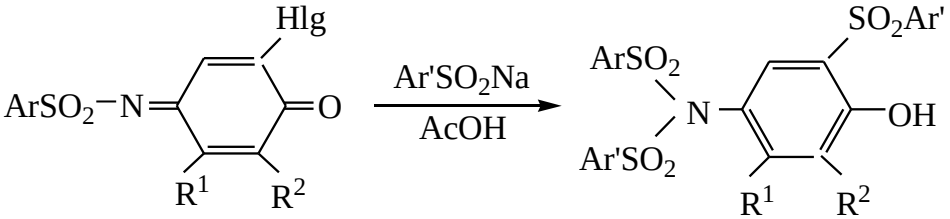


Рисунок 5.3 - Будова молекули 2,3-ди(бензотриазоліл-1)-5,5,6,6-тетрахлор-2-циклогексен-1,4-діону ***5.14*** *за даними РСА*

5.3 Реакція с арилсульфіновими кислотами

Відомо, що при взаємодії галогензаміщених N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів з арилсульфіновими кислотами реакція здійснюється в два етапи: спочатку відбувається нуклеофільне заміщення атому галогену у другому положенні хіноїдного ядра на арилсульфонільний залишок, надалі відбувається 6,1-приєднання другої молекули арилсульфінової кислоти [58, 147, 149, 150, 376] (схема 5.10).

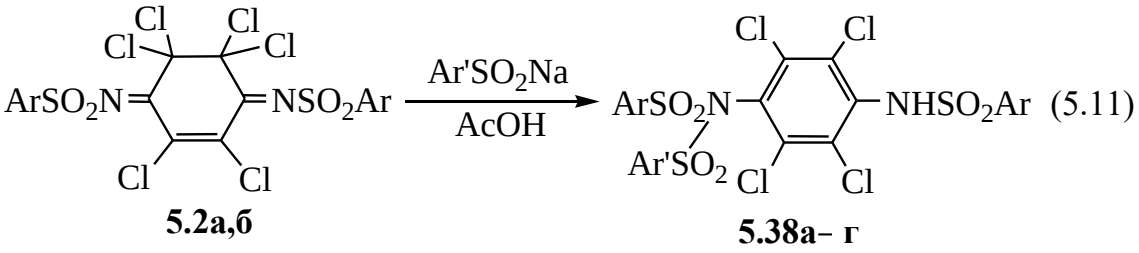


(5.10)

де R^1=H, R^2=Cl; $R^1 – R^2$ =

При проведенні реакції в киплячій етановій кислоті спостерігається тільки 6,1-приєднання арилсульфінової кислоти [143]. При взаємодії напівхіноїдних сполук **5.2б,в** з арилсульфіновими кислотами утворюються

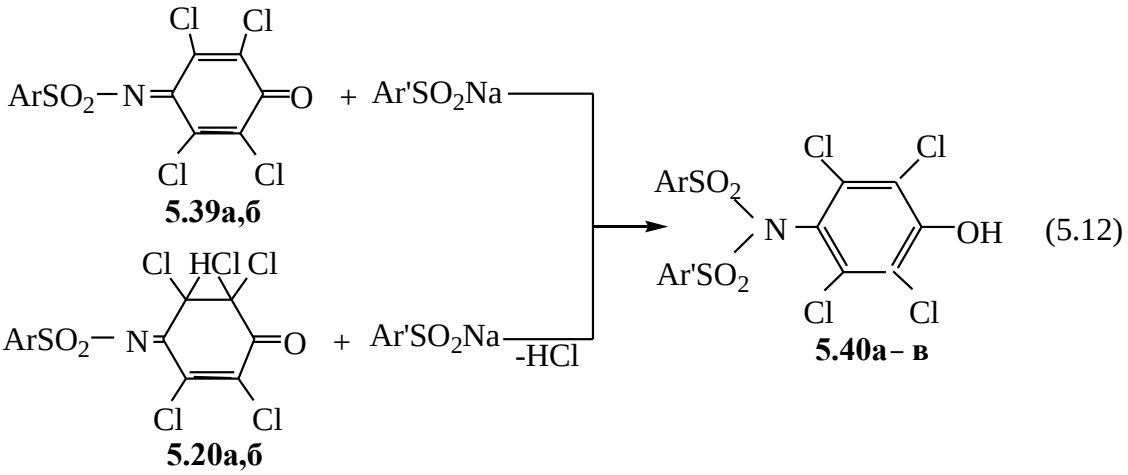
N,N,N'-триарилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-фенілендіаміни **5.38а–г**, тобто реакція відбувається з елімінуванням двох атомів Хлору і подальшим 1,6-приєднанням арилсульфінової кислоти (схема 5.11) [157]:



5.2а,б **5.38а– г** (5.11)

де **5.2**: Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а**), 4-ClC_6H_4 (**б**); **5.38**: Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а,б**), 4-ClC_6H_4 (**в,г**); Ar' = C_6H_5 (**а,в**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б,г**).

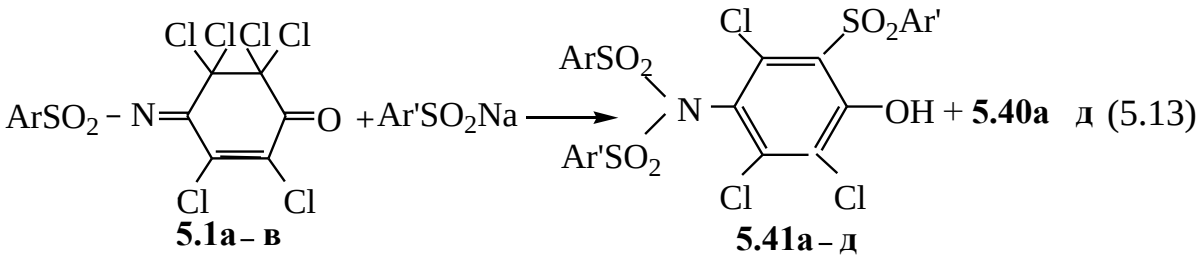
Відповідно, при взаємодії N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінів **5.39а,б** з арилсульфіновими кислотами можна очікувати два напрямки реакції: 6,1-приєднання або нуклеофільне заміщення атому Хлору в положенні 2 хіноїдного ядра з подальшим 6,1-приєднанням. Встановлено, що сполуки **5.39а,б**, незалежно від умов проведення реакції (при кімнатній температурі або в киплячій етановій кислоті), реагують з арилсульфіновими кислотами тільки за схемою 6,1-приєднання з утворенням продуктів **5.40а–в** (схема 5.12). Полігалоїдні напівхіноїдні структури – 4-арилсульфоніліміно-2,3,5,6,6-пентахлор-2-циклогексен-1-они **5.20а,б** в результаті реакції з арилсульфіновими кислотами утворюють ті ж самі продукти **5.40а–в**. Отже, в цьому випадку, процесу 6,1-приєднання передує дегідрохлорування з утворенням хінонімінів **5.39а,б** (схема 5.12) [157]:



5.39а,б **5.20а,б** **5.40а– в** (5.12)

де **5.30, 5.39**: Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**); **5.40**: Ar = C_6H_5 (**а, б**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**в**); Ar' = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б, в**).

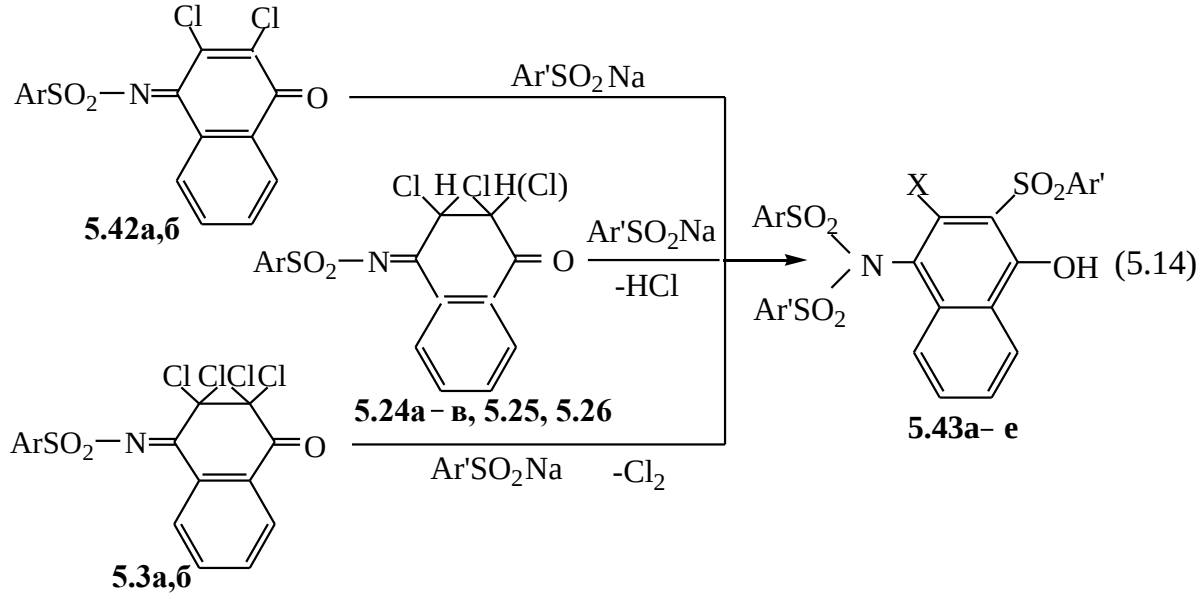
При взаємодії напівхіноїдних сполук **5.1а–в** з арилсульфіновими кислотами утворюється суміш продуктів 6,1-приєднання **5.40** і заміщення **5.41** (схема 5.13) [157]:



5.1а – в **5.41а – д** **5.40а** д (5.13)

де **5.1** : Ar = C_6H_5 (**а**), 4-CH_3 C_6H_4 (**б**), 4-ClC_6H_4 (**в**); **5.40, 5.41** : Ar = C_6H_5 (**а, б**), 4-CH_3 C_6H_4 (**в**), 4-ClC_6H_4 (**г, д**); Ar' = C_6H_5 (**а, в, г**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**д**).

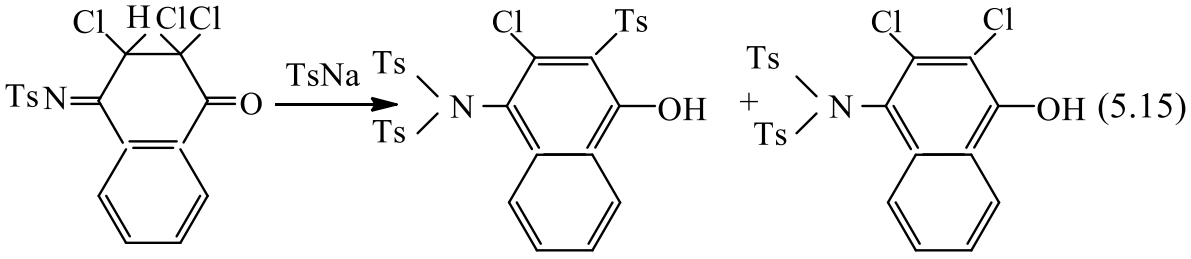
У реакціях як N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонімінів **5.42а,б**, так і напівхіноїдних сполук на їх основі **5.3а,б**, **5.21а–в**, **5.25** з арилсульфіновими кислотами в киплячій етановій кислоті, як правило, спостерігалося утворення продукту послідовного нуклеофільного заміщення і 6,1-приєднання **5.43а–е** (схема 5.14) [157]:



5.42а,б **5.24а – в, 5.25, 5.26** **5.43а– е** (5.14) **5.3а,б**

де **5.3, 5.24, 5.25, 5.26, 5.43** : Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$(**б**); **5.43** : Ar = C_6H_5(**а, б**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**в–е**); Ar' = C_6H_5 (**а, в, д**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б, г, е**); X = Cl (**а–г**), H (**д, е**).

І лише в разі напівхіноїдної сполуки **5.24б** спостерігалося, поряд з основним продуктом **5.43г**, утворення продукту 6,1-приєднання **5.44** (схема 5.15) [157]:



5.24б **5.43г** **5.44**

Ймовірно, відмінності в напрямку реакції N-арилсульфонілпохідних бензо- і нафторядів викликані відмінністю в їх ОВП. Як відомо, ОВП бензохінонімінів вище, ніж нафтохінонімінів [58]. Відповідно, в умовах проведення реакції N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни **5.39** і їх попередники **5.20** прагнуть перейти в більш стійку відновлену форму, що і є рушійною силою процесу 6,1-приєднання.

Також відомо, що пентахлорпохідні **5.20** легко піддаються дегідрогалогенуванню з утворенням відповідних тетрахлорзаміщених хінонімінів **5.39**, тоді як для гексахлорпохідних **5.1** в багатьох вивчених реакціях хіноніміни **5.39** не виділялися і не виявлялися в якості проміжного продукту [368].

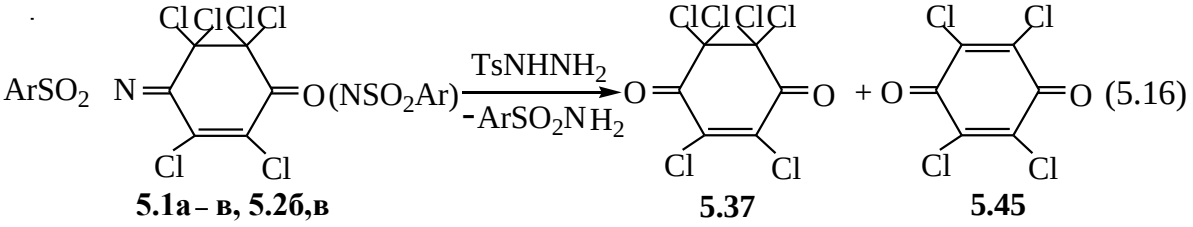
Нуклеофільне заміщення в бензоряду спостерігається лише для напівхіноїдних сполук **5.1**, які не здатні в умовах проведення реакції утворювати хіноїдну форму [368] і, відповідно, продукти 6,1-приєднання. Ймовірно, спочатку відбувається нуклеофільне заміщення атому Хлору біля sp^2-гібридизованого атому Карбону C^2, що спостерігалося раніше в реакції з морфоліном, піперидином [368] і піридином [371], а також спостерігалося в реакції з азидною кислотою [205]. Потім відбувається елімінування молекули Cl_2 з утворенням хіноїдної структури, яка приєднує молекулу арилсульфінової кислоти за схемою 6,1-приєднання, в результаті чого і утворюються кінцеві продукти **5.41**.

Для N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів **5.42** через менші значення ОВП і, відповідно, більшу їх стабільність, характерні не реакції 6,1-приєднання, а подібно попередньої реакції початкове нуклеофільне заміщення галогену біля sp^2-гібридизованого атому Карбону C^2. Напівхіноїдні сполуки **5.3а, б, 5.24а–в, 5.25** в умовах реакції, ймовірно, утворюють відповідні хіноніміни, так як відомо, що при взаємодії тетрахлорпохідних напівхіноїдних структур **5.3** з діалкілфосфітами хіноніміни **5.42** утворюються як проміжні продукти [366, 370]. Для сполук **5.24, 5.25**, як показано нижче, характерна реакція дегідрогалогенування з утворенням відповідних хінонімінів. Хіноніміни, що утворюються, вступають далі в реакцію нуклеофільного заміщення атому Хлору біля атому Карбону C^2 з утворенням 2-арилсульфонілзаміщених хінонімінів, що мають, ймовірно, більш високий ОВП, ніж вихідні хлорзамещені хіноніміни, для яких характерна, як і для сполук **5.39**, реакція 6,1-приєднання.

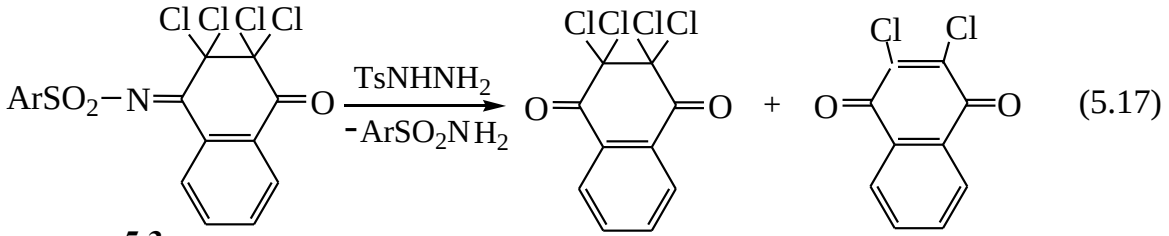
Таким чином, якщо для напівхіноїдних полігалоїдних сполук можливе елімінування молекули галогеноводню або хлору з утворенням відповідних хінонімінів, то їхня реакція з арилсульфіновими кислотами відбувається так, як і для відповідних *пара*-хінонімінів (див. схеми 5.12, 5.14) [157].

5.4 Реакція с тозилгідразином

Напівхіноїдні полігалоїдні сполуки **5.1а–в, 5.2б,в, 5.3а–в** з тозилгідразином в етанолі не взаємодіють – виділені лише продукти гідролізу і дегідрогалогенування (схемы 5.16, 5.17) [377]:



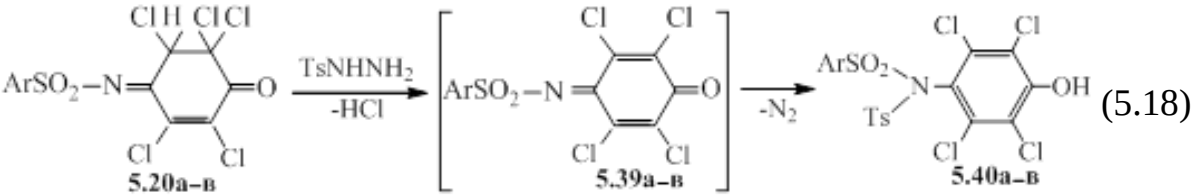
5.1а – в, 5.2б,в **5.37** **5.45** (5.16)



5.3а– в **5.46** **5.47** (5.17)

де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 4-ClC_6H_4 (**в**).

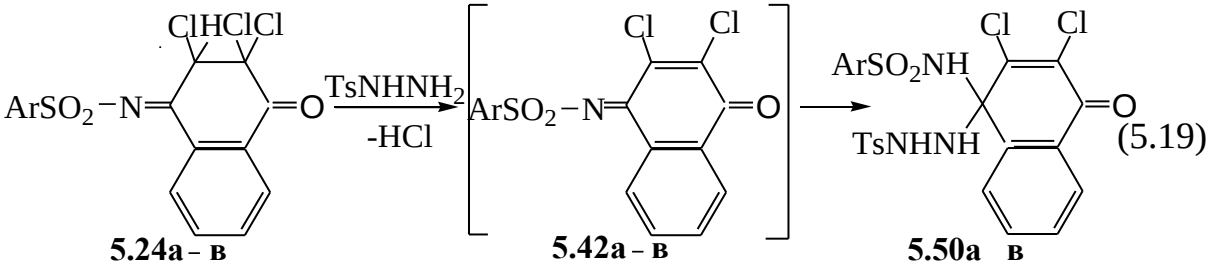
В аналогічних умовах напівхіноїдні сполуки **5.4а,б** легко дегідрогалогенують з утворенням проміжних хінонімінів **5.39**, які за схемою 6,1-приєднання приєднують тозильний залишок з виділенням азоту (схема 5.18) [377]:



5.20а–в **5.39а–в** **5.40а–в** (5.18)

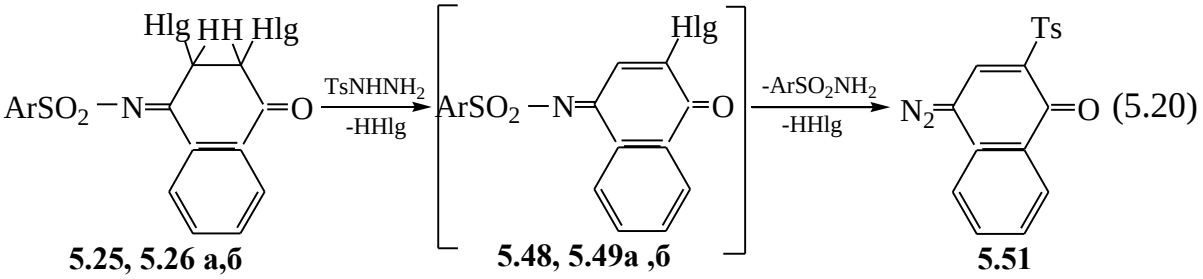
де Ar = C_6H_5(**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 4-ClC_6H_4 (**в**).

Реакція тозилгідразину з напівхіноїдними сполуками нафторяду **5.24а–в, 5.25, 5.26а,б** добре узгоджується з вищенаведеним припущенням про відщеплення HHlg на першій стадії. Утворені нафтохіноніміни **5.42а–в, 5.48, 5.49а,б** реагують з тозилгідразином з утворенням 4-арилсульфоніламідо-4-*пара*-толілсульфонілгідразидо-2,3-дихлор-1,4-дигідронафталін-1-онів **5.50а–в** і 4-діазид-2-*пара*-толілсульфоніл-1,4-нафтохінону **5.51** (схеми 5.19, 5.20), ідентичних продуктам реакції тозилгідразину зі сполуками **5.42а–в, 5.48, 5.49а,б** [200, 377, 378]:



5.24а – в **5.42а – в** **5.50а в**

де Ar = C_6H_5(**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 4-ClC_6H_4 (**в**).



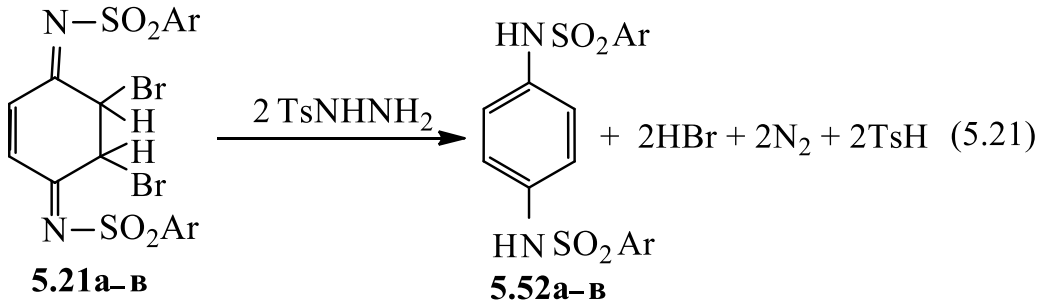
5.25, 5.26 а,б **5.48, 5.49а ,б** **5.51**

де Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а**), 4-ClC_6H_4 (**б**); Hlg = Cl (**5.25, 5.48**), Br (**5.26, 5.49**).

2,3-Дихлор-1,4-ди-*пара*-хлорфенілсульфоніліміно-1,2,3,4-тетрагідронафталін **5.27** не здатний до дегідрохлорування, тому з тозилгідразином не реагує.

Його аналоги в бензоряду – напівхіноїдні сполуки **5.21а–в** – в реакції з тозилгідразином лише піддаються дебромуванню з утворенням відповідних хінондіімінів, що мають високий ОВП і відновлюються в умовах реакції до відповідних фенілендіамінів **5.52а–в** (схема 5.21).

Таким чином, напівхіноїдні сполуки, що містять атоми Хлору і Гідрогену біля sp^3-гібридизованих атомів Карбону, які здатні елімінувати молекулу галогеноводню, реагують з тозилгідразином аналогічно відповідним *пара*-хінонімінам (див. схеми 5.18–5.20) [377].

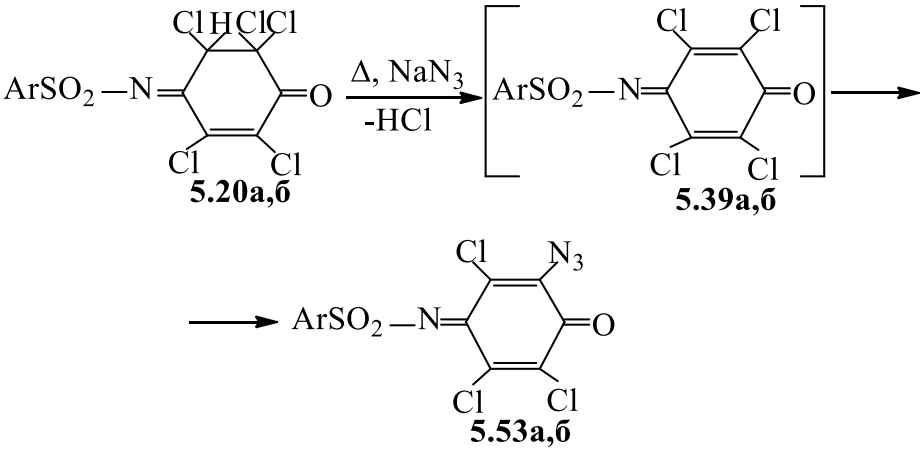


5.21а–в **5.52а–в**

де Ar = C_6H_5(**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**),4-ClC_6H_4 (**в**).

5.5 Реакція с азидною кислотою

На відміну від гексахлорвмісних напівхіноїдних сполук **5.1**, в якості кінцевих продуктів реакції пентахлорвмісних напівхіноїдних сполук **5.20а,б** з азидом натрію (в киплячій етановій кислоті) виділено 2-азидо-4-арилсульфоніл-3,5,6-трихлор-1,4-бензохінониміни **5.53а,б** (схема 5.22) [379]:

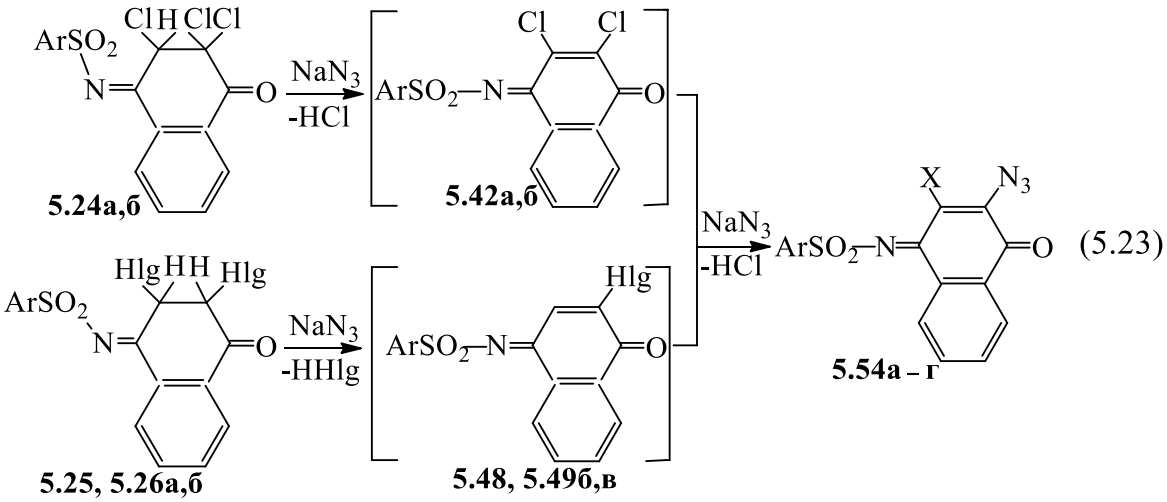


5.20а,б **5.39а,б** **5.53а,б** (5.22)

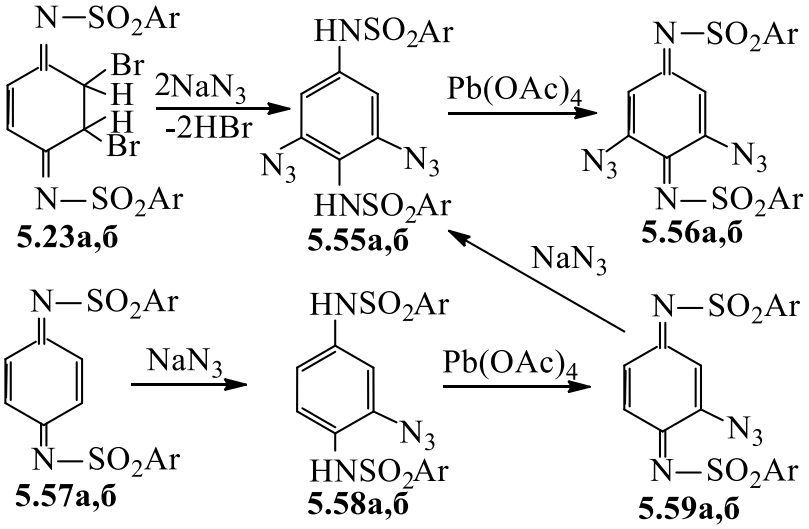
де Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а**), 4-ClC_6H_4 (**б**).

В результаті реакції сполук **5.24а,б, 5.25 5.26б,в** з азидом натрію виділено 2-азидо-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінониміни **5.54а–в**, які є ідентичними продуктам, отриманим раніше в результаті реакції N-арилсульфоніл-2-хлор(2,3-дихлор)-1,4-нафтохінонімінів **5.42а–в, 5.48, 5.49б,в** [205, 379] (схема 5.23).

1,4-Діарилсульфоніліміно-5,6-дибром-2-циклогексени **5.23а,б** при взаимодії з азидом натрію утворюють 2,6-діазидо-N,N'-діарилсульфоніл-1,4-фенілендіаміни **5.55а,б**, які при окисненні тетраацетатом свинцю утворюють 2,6-діазидо-N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондііміни **5.56а,б** (схема 5.24) [379].



де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 4-ClC_6H_4 (**в**); Hlg = Cl (**5.24, 5.25, 5.42, 5.48**), Br (**2.10, 2.30). 5.26, 5.49. 5.54:** Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б,в**), 4-ClC_6H_4 (**г**); X – Cl (**а,б**), H (**в,г**).



(5.24)

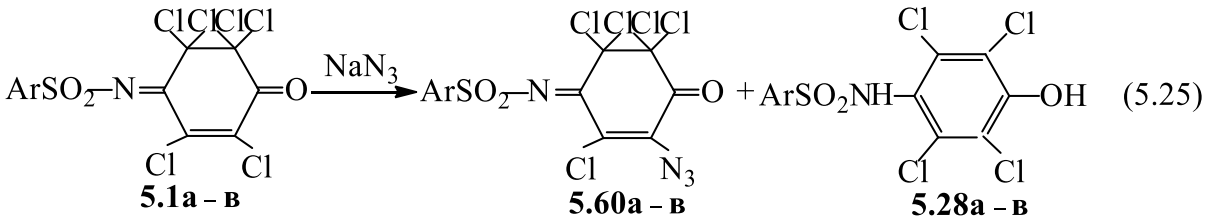
де Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а**), 4-ClC_6H_4 (**б**).

N,N′-Дифенилсульфоніл-1,4-бензохінондііміни **5.57а,б** реагують з азидом натрію за схемою 1,4-приєднання з утворенням 2-азидо-N,N′-дифенілсульфоніл-1,4-фенілендіамінів **5.58а,б**, які при окисненні тетраацетатом свинцю перетворюються в 2-азидо-N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-бензохінондііміни **5.59а,б**. Останні приєднують ще одну молекулу HN_3, місце розташування якої раніше не було встановлено Р. Адамсом [65, 202] (див. схему 5.24).

Приєднання другої молекули HN_3 до хіноніміну **5.59а,б** приводит до утворення 2,6-діазидо-N,N′-дифенілсульфоніл-1,4-фенілендіамінів **5.55а,б** (див. схему 5.24). Циклогексенові сполуки **5.23а,б** також утворюють сполуки **5.55а,б**. Отже для них спочатку відбувається процес

дегідробромування з утворенням хіноїдної структури, потім – нуклеофільне заміщення атому Брому на групу N_3 і, нарешті, 1,4-приєднання другої молекули HN_3.

Серед полігалоїдних сполук, що містять тільки атоми Хлору біля sp^3-гібридизованих атомів Карбону **5.1–5.3**, реакція нуклеофільного заміщення одного атому Хлору біля sp^2-гібридизованого атому Карбону в *орто*-положенні до карбонільного атому Карбону спостерігається тільки для 4-арил-сульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1-онів **5.1а–в** з утворенням 2-азидо-4-арилсульфоніліміно-3,5,5,6,6-пентахлор-2-циклогексен-1-онів **5.60а–в** (схема 5.25) [379]:

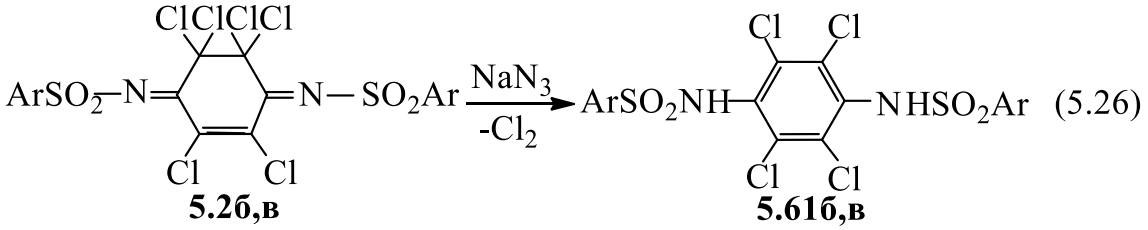


(5.25)

де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 4-ClC_6H_4 (**в**).

Конкуруючим процесом є елімінування молекули CI_2 з відновленням хіноїдної структури **5.39а–в** до амінофенолу **5.28а–в**.

4-Арилсульфоніліміно-2,2,3,3-тетрахлор-1,2,3,4-тетрагідронафталін-1-они **5.3а–в**, що не мають в своєму складі атомів Хлору біля sp^2-гібридизованих атомів Карбону, не реагують з NaN_3 навіть в жорстких умовах проведення реакції (кип'ятіння в AcOH). 1,4-Діарилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексени **5.2б,в** під дією азиду натрію елімінують молекулу CI_2 і відновлюються до 1,4-діарилсульфоніламідо-2,3,5,6-тетрахлорбензенів **5.61б,в** (схема 5.26) [379]:



(5.26)

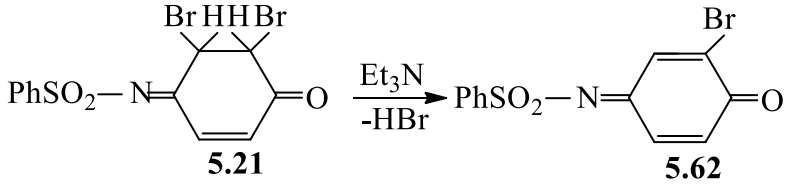
Таким чином, в разі напівхіноїдних сполук, здатних до дегідрогалогенування, спочатку відбувається елімінування молекули галогеноводню з утворенням хінонімінів з подальшим нуклеофільним заміщенням атому галогену в *орто*-положенні до карбонільного атому Карбону. Для найбільш електроноакцепторних N,N'-діарилсульфоніл-1,4-хінондіімінів, що утворюються за цією схемою, реакція закінчується наступним 1,4-приєднанням молекули HN_3.

5.6 Реакция дегідрогалогенування і її регіоспецифічність

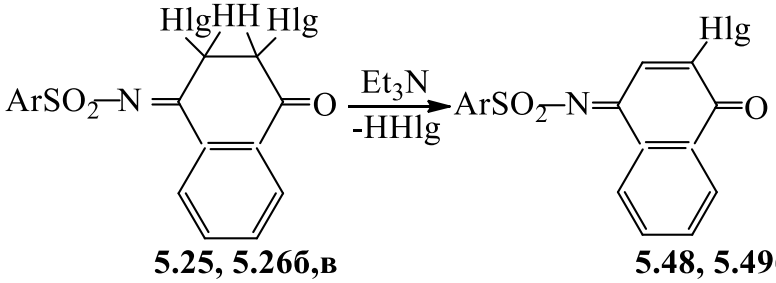
При взаємодії полігалоїдних напівхіноїдних структур на основі N-арилсульфоніл-*napa*-хінонімінів, що містять протони біля sp^3-гібридизованих атомів Карбону, з різними реагентами спочатку відбувається процес елімінування молекули галогеноводню. У зв'язку з цим нами вивчено дегідрогалогенування напівхіноїдних сполук **5.20б,в, 5.21, 5.27б,в, 5.23а–в, 5.24а–в, 5.25, 5.26б,в, 5.27** в середовищі хлороформу в присутності еквімолярної кількості триетиламіну при кімнатній температурі [359]. Раніше в розділі 4 вивчена роль процесів дегідрогалогенування при галогенуванні N-заміщених *napa*-хінонімінів.

Дегідрогалогенуванню піддаються сполуки **5.20б,в, 5.21, 5.24а–в, 5.25, 5.26б,в**. При цьому, не залежно від числа протонів в напівхіноїдній структурі біля sp^3-гібридизованих атомів Карбону, відбувається процес елімінування однієї молекули HHlg з утворенням сполук хіноїдної будови **5.39б,в, 5.42а–в, 5.48, 5.49б,в, 5.62** (схеми 5.27–5.30).

Реакція дегідрогалогенування сполук **5.21, 5.25, 5.26б,в**, які містять два атоми Гідрогену біля sp^3-гібридизованих атомів Карбону, є регіоспецифічною (атом Гідрогену відходить з α-положення до карбонільного атому Карбону, а атом галогену – з α-положення до імінного атому Карбону), що узгоджується з раніше отриманими даними про дегідрогалогенування полігалоїдних напівхіноїдних структур на основі 4-ароїл(арилсульфоніл)оксіміно-2,5-циклогексадієн-1-онів [343, 344, 350, 351] (див. схеми 5.27, 5.28).



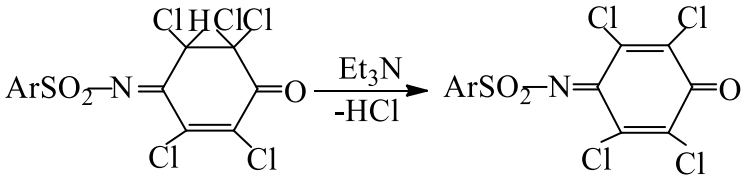
5.21 **5.62** (5.27)



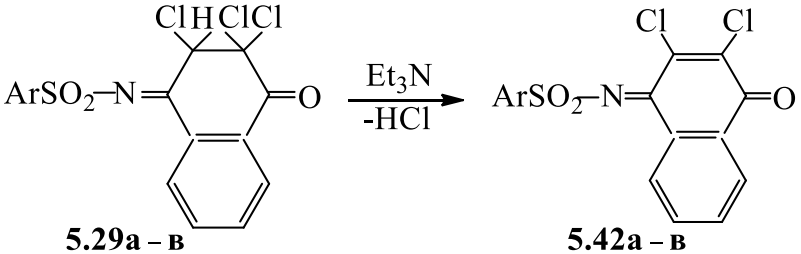
5.25, 5.26б,в **5.48, 5.49б,в** (5.28)

де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 4-ClC_6H_4 (**в**); Hlg = Cl (**5.25, 5.48**), Br (**5.26, 5.49**).

В разі сполук **5.20б,в, 5.24а–в**, що мають один атом Гідрогену в α-положенні до імінного атому Карбону, також спостерігається дегідрогалогенування з утворенням відповідних хінонімінів (див. схеми 5.29, 5.30).

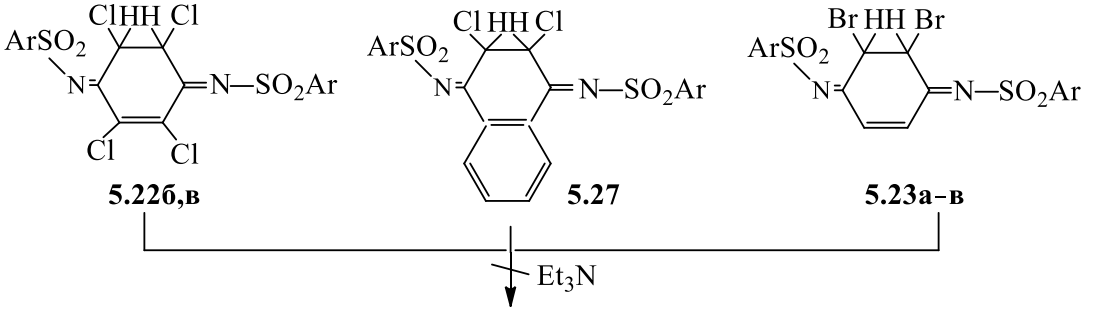


5.20б,в **5.39б,в** (5.29)



5.29а – в **5.42а – в** (5.30)

Однак напівхіноїдні похідні хінондіімінів **5.22б,в, 5.23а–в, 5.27**, що мають два атоми Гідрогену біля sp^3-гібридизованих атомів Карбону, не відщеплюють галогеноводень навіть в більш жорстких умовах – при нагріванні в середовищі хлороформу в присутності надлишку Et_3N протягом декількох годин (схема 5.31).

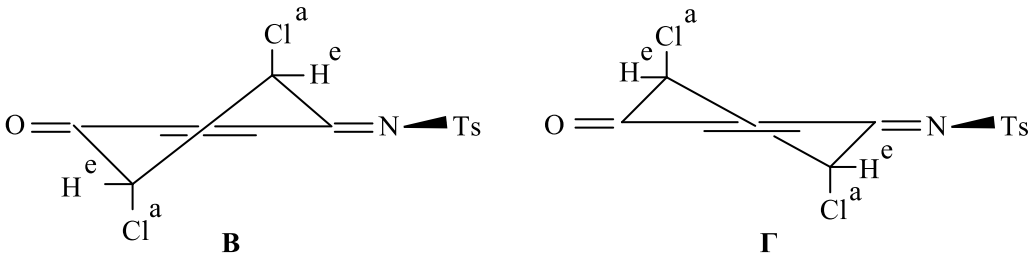


5.22б,в **5.27** **5.23а–в** (5.31)

де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 4-ClC_6H_4 (**в**).

З метою пояснення регіоспецифічності процесу дегідрогалогенування сполук **5.21, 5.25, 5.26б,в**, можливості дегідрогалогенування сполук **5,20б,в. 5.24а–в** і неможливості дегідрогалогенування сполук **5.22б,в, 5.23а–в, 5.27** нами виконано РСА сполук **5.20б** і **5.25**.

РСА 4-*пара*-толілсульфоніліміно-2,3-дихлор-1,2,3,4-тетрагідронафталін-1-ону **5.25** показав, що дані сполуки є *E*-ізомером відносно подвійного зв'язку C=C напівхіноїдного ядра (рисунок 5.4) і існує у вигляді енантіомерів **В** і **Г** у співвідношенні (75:25):



Атоми Карбону C^1, C^9, C^8, C^7, C^6, C^5, C^{10}, C^4 для енантіомеру **В** знаходяться в площині в межах 0.017Å (див. рис. 5.4), виходи атомів O^1, N^1, S^1, C^2, C^3 із середньо-квадратичної площини наведені на рисунку 5.5. Аналогічна картина спостерігається для енантіомеру **Г**.

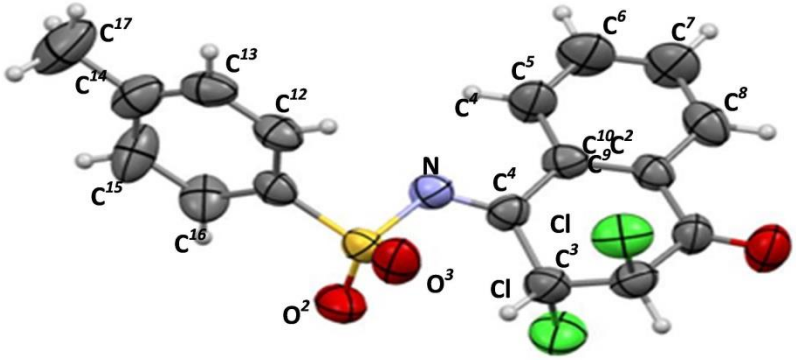


Рисунок 5.4 - Будова молекули 4-пара-толілсульфоніліміно-2,3-дихлор-1,2,3,4-тетрагідронафталін-1-ону ***5.25*** *за даними РСА*

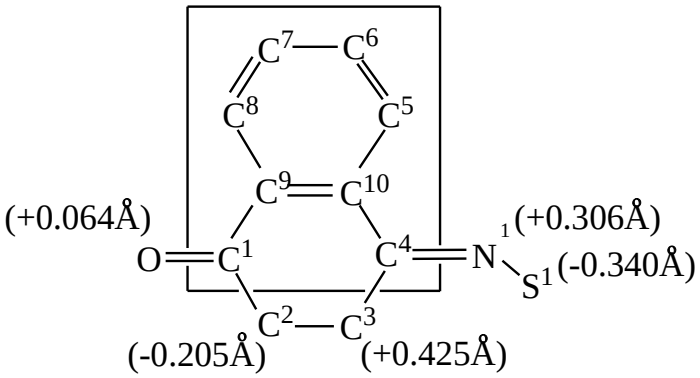
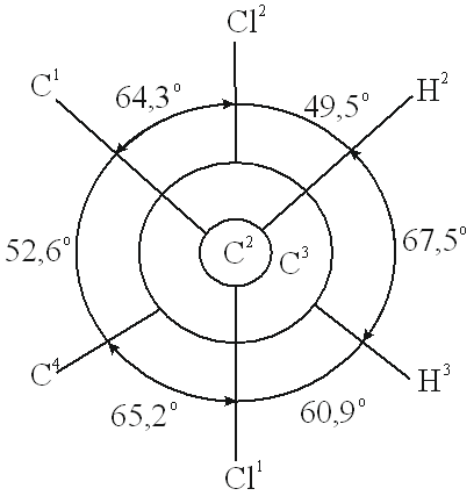
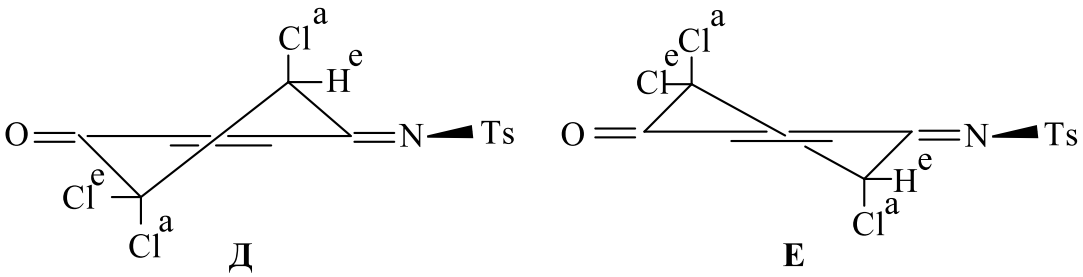


Рисунок 5.5 - Фрагмент 4-пара-толілсульфоніліміно-2,3-дихлор-1,2,3,4-тетрагідронафталін-1-ону ***5.25*** *за даними РСА*

Атоми хлору знаходяться в *транс*-діаксіальному положенні в обох енантіомерах:



За даними РСА 4-*п*-толілсульфоніліміно-2,3,5,6,6-пентахлор-2-циклогексен-1-он **5.20б** є також *Е*-ізомером відносно подвійного зв'язку С=С циклогексенового кільця і існує у вигляді енантіомерів **Д** і **Е** в співвідношенні (59:41).



Атоми Карбону C^1, C^2, C^3, C^4 для енантіомеру Д знаходяться в площині в межах 0.007Å (рисунок 5.6), виходи атомів O^1, N^1, S^1, CI^1, CI^2, C^5, C^6 із середньо-квадратичної площини наведені на рисунку 5.7. Аналогична картина спостерігається для енантіомеру *Е*.

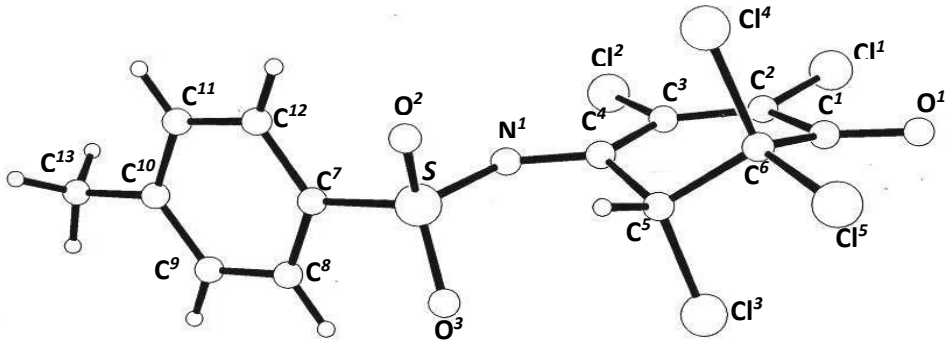


*Рисунок 5.6 - Будова молекули 4-пара-толілсульфоніліміно-2,3,5,6,6-пентахлор-2-циклогексен-1-ону **5.20б** за даними РСА*

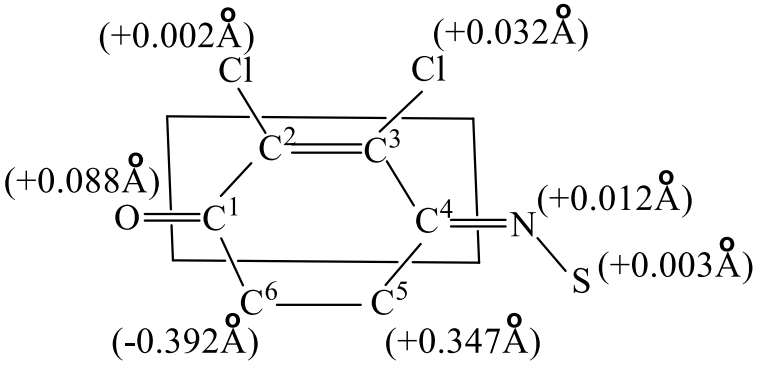
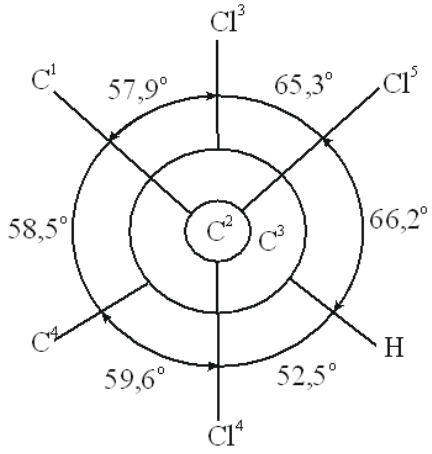
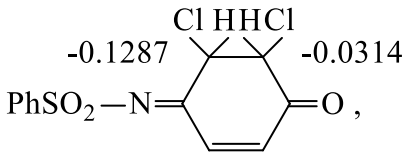


Рисунок 5.7 - Фрагмент 4-пара-толілсульфоніліміно-2,3,5,6,6-пентахлор-2-циклогексен-1-ону ***5.20б*** *за даними РСА.*

Атом Гідрогену біля sp^3-гібридизованого атому Карбону C^5 знаходится в екваторіальному положенні в обох енантіомерах:



Ймовірно, дегідрогалогенування напівхіноїдних сполук здійснюється за механізмом E_{1cB}. В разі сполук **5.21, 5.25, 5.26б,в** є можливим відрив найменш стерично утрудненого, найбільш «кислого» протону в *орто*-положенні до карбонільної групи. Згідно з розрахунками методом МО АМ-1 сполуки **5.63**:



5.63

найменша електронна густина спостерігається на *орто*-Карбоні по відношенню до карбонільної групи (рисунок 5.8, таблиця 5.1).

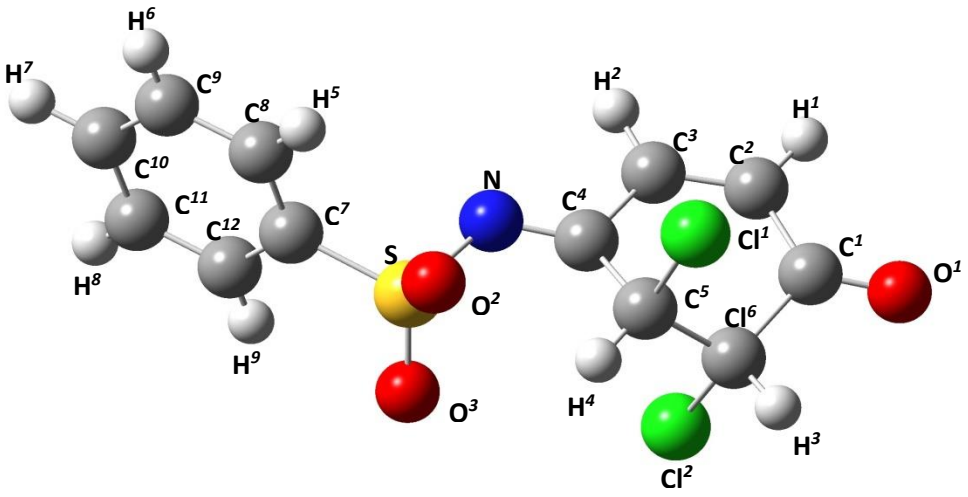
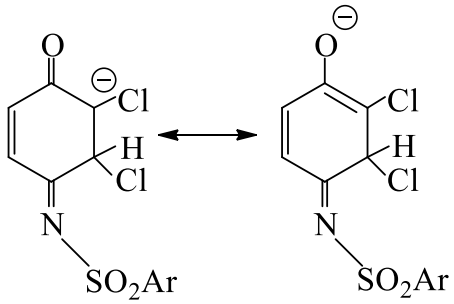


Рисунок 5.8 - Будова молекули 4-фенілсульфоніліміно-5,6-дихлор-2-циклогексен-1-ону ***5.63*** *за даними РСА*

Таблиця 5.1 - Заряди атомів сполуки ***5.63*** *за даними розрахунків*

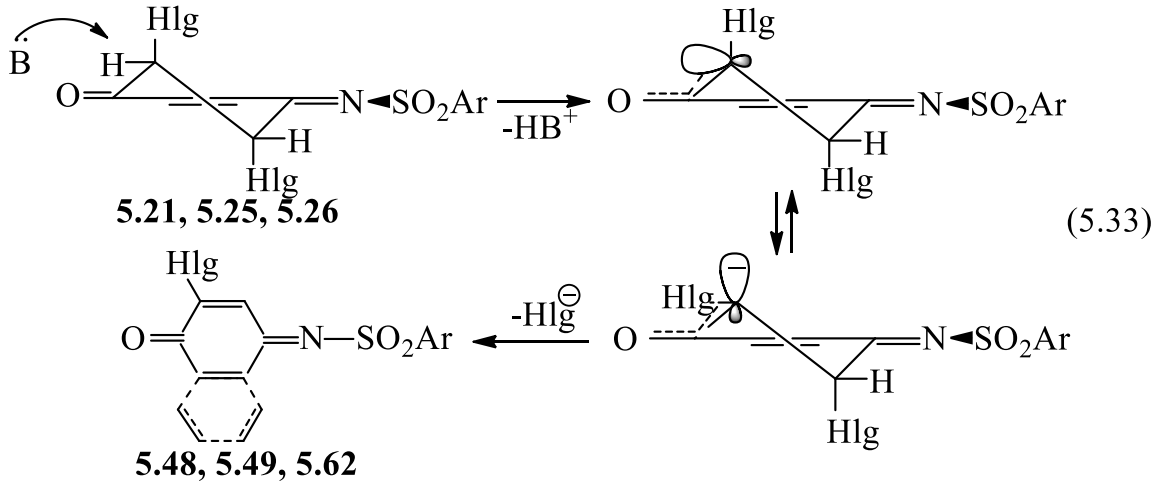
Атом	Заряд	Атом	Заряд	Атом	Заряд	Атом	Заряд
O^1	-0,2357	H^1	0,1676	O^3	-0,9226	H^5	0,1574
C^1	0,2494	H^2	0,1673	C^7	-0,8140	H^6	0,1429
C^2	-0,1651	H^3	0,1623	C^8	-0,0093	H^7	0,1379
C^3	-0,1130	H^4	0,1614	C^9	-0,1587	H^8	0,1427
C^4	0,3125	N	-0,8860	C^{10}	-0,0623	H^9	0,1537
C^5	-0,1287	S	2,8950	C^{11}	-0,1583	Cl^1	-0,0566
C^6	-0,0314	O^2	-0,9463	C^{12}	-0,0123	Cl^2	-0,497

Утворений карбаніон має низький бар'єр інверсії. Більш того, він стабілізується супряженням з сусідньою карбонільною групою, що, з одного боку, підвищує його стійкість (схема 5.32), з іншого – змушує неподілену пару електронів прийняти паралельне розташування до орбіталі π*C=O, тобто аксіальне по відношенню до зв'язку C–Hlg, забезпечуючи максимальну взаємодію $n_{\sigma}C$ - $\sigma^*_{C–Hlg}$.



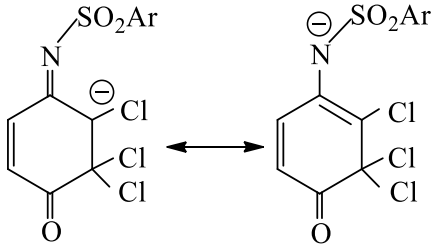
(5.32)

Відповідно, реалізується *транс*-діаксіальне розташування аніону хлору, що відходить, і неподіленої пари карбаніону, що і приводить до регіоспецифічного дегідрогалогенування напівхіноїдних сполук **5.21, 5.25, 5.26б,в** (схема 5.33).



(5.33)

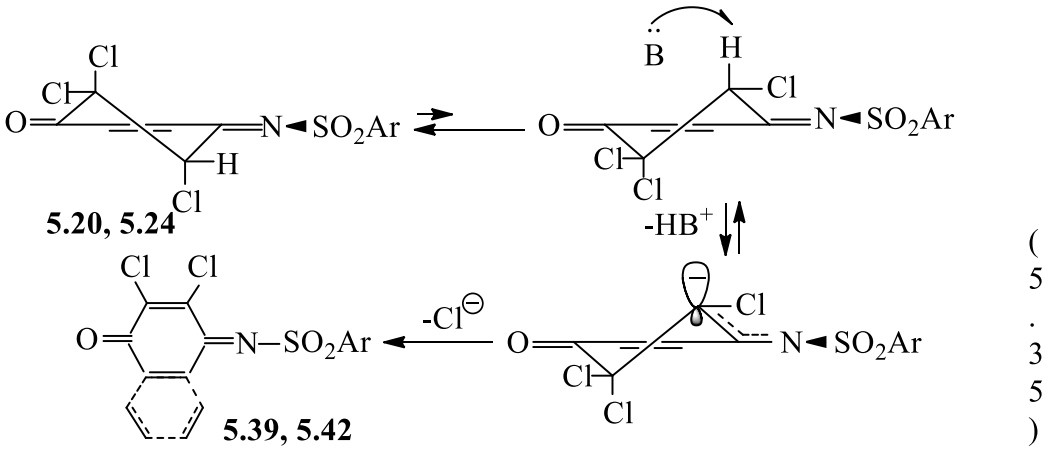
Дещо по іншому здійснюється дегідрогалогенування напівхіноїдних структур **5.20б,в, 5.24а–в**. Безсумнівно, при екваторіальному розташуванні α-Гідрогену по відношенню до імінного атому Карбону, атака триетиламіном – основою, що має значний об'єм, утруднюється *цис*-розташованою арилсульфонільною групою. Відповідно, навряд чи можливий відрив протону від атому Карбону C^5 в цій конформації. Ймовірно, в цьому випадку відриву протону сприяє конверсія циклу з утворенням термодинамічно менш вигідною конформації з *транс*-діекваторіальним розташуванням атомів галогену (виникає значне стеричне і електрон-електронне відштовхування між атомом галогену і арилсульфонільною групою). У створеної мінорної конформації (її частка не суттєва в конформаційній рівновазі) можливий підхід основи не в площині, як в попередньому випадку, а зверху (знизу) площини циклу. Карбаніон, що утворюється після відриву протону, є стабілізованим супряженням з сусіднім C=N зв'язком (схема 5.34).



(5.34)

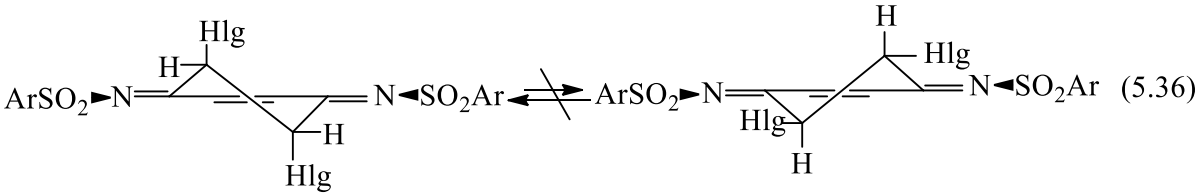
Неподілена електронна пара біля атому Карбону знаходиться в аксіальному положенні по відношенню до одного з двох зв'язків C–Cl

біля атому Карбону C^6, чим досягається максимальна взаємодія $n_\sigma C - \sigma^*_{C-Cl}$, яка приводить знову ж до відщепленню аніону хлору і утворенню продукту дегідрогалогенування (схема 5.35).



(5.35)

Виникає питання, чому ж в такому випадку не відбувається дегідрогалогенування напівхіноїдних сполук на основі хінондіімінів **5.22б,в, 5.23, 5.27**, що мають безсумнівно більш «кислі» протони (більш поляризований зв'язок С–Н через наявність двох арилсульфоніліміногруп, що є більш сильними акцепторами електронів, ніж атом Оксигену). Пояснення тільки одне: в переважній конформації з *транс*-екваторіально розташованими атомами Гідрогену атака жодного з них об'ємною основою – триетиламіном – неможлива через стеричні труднощі, що викликаються *цис*-розташованими об'ємними арилсульфонільними групами. У той же час мало ймовірна і інверсія циклу з *транс*-діекваторіальним розташуванням атомів Хлору через різке збільшення електрон-електронного та стеричного відштовхування між двома атомами Хлору і двома арилсульфонільними групами (схема 5.36).



(5.36)

В результаті конверсія циклу є неможливою. Відповідно, не можлива і атака триетиламіном жодного з атомів Гідрогену біля sp^3-гібридизованих атомів Карбону і, як наслідок, не можливе дегідрогалогенування цих сполук.

У раніше розглянутих випадках дегідрогалогенування напівхіноїдних сполук **5.22б,в, 5.23, 5.27** вельми ймовірне через відносно малий об'єм атакуючого нуклеофілу (див. наприклад схеми 5.21, 5.24).

Таким чином вивчення реакцій полігалоїдних циклогексенових структур в порівнянні з реакціями відповідних N-арилсульфоніл-*n*-хінонімінів показало, що вони мають якісно нові властивості, що відрізняють їх як від хіноїдних структур, так і від нециклічних ненасичених супряжених систем.

Характерними реакціями вищевказаних структур є:

– реакції, що приводять до відновлення бензоїдного ядра;

– реакції, що приводять до відновлення хіноїдного ядра;

– реакції нуклеофільного заміщення атому Хлору при sp^2-гібридизованому атомі Карбону;

– реакції дегідрогалогенування з утворенням хінонімінів;

– реакції елімінування атомів Хлору біля sp^3-гібридизованих атомів Карбону з проміжним утворенням хіноїдного ядра і подальшою взаємодією отриманих хінонімінів за різними типами реакцій приєднання: 1,6-приєднання, 1,2-приєднання, нуклеофільного заміщення;

– реакції термінального (1,6-приєднання) за системою супряжених зв'язків.

На підставі отриманих експериментальних даних запропоновано отримані полігалоїдні циклогексенові структури називати напівхіноїдними сполуками.

5.7 Оптична активність циклогексенових напівхіноїдних сполук

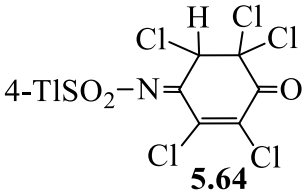
В результаті галогенування N-ацил-1,4-бензохінонімінів і О-ацильних естерів 1,4-бензохінонмонооксимів отримані стійкі циклогексенові структури **5.64–5.91**.

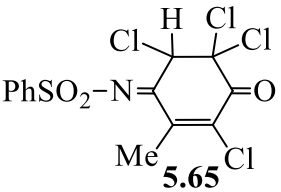
Завдяки наявності sp^3-гібридизованих атомів Карбону в циклогексеновому ядрі, дані сполуки містять в своїй структурі один або два хіральних центри, а отже, можуть проявляти оптичну активність. Дійсно, рентгеноструктурний аналіз деяких з них виявив наявність в кристалах або одного енантіомеру, або переважання одного з них [380, 381].

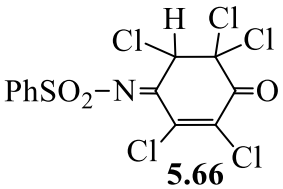
Для поділу рацемату на оптичні ізомери зазвичай слід дотримуватися однієї з умов – кристалізація з оптично активного розчинника або проведення синтезу в спеціальних умовах. Довільний поділ суміші на енантіомери спостерігається дуже рідко.

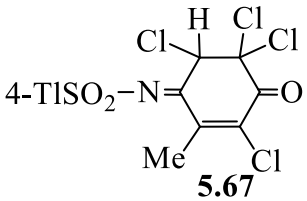
Циклогексенові структури – галогенпохідні *пара*-хінонмоноімінів і естерів *пара*-хінонмонооксимів представляють собою окремий клас сполук, здатних до спонтанного поділу на оптичні ізомери [381]. Поділ відбувається при вирощуванні кристалів в ахіральних розчинниках – $CHCl_3$, CCl_4, *н*-

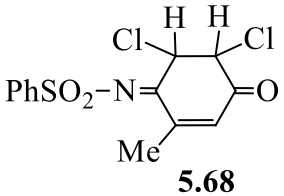
гептану. Оптичні активності деяких циклогексенових структур **5.64–5.67, 5.70, 5.74, 5.80–5.84** наведені в таблиці 5.2.

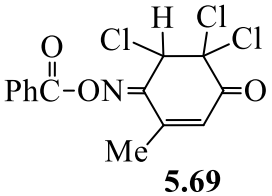

5.64

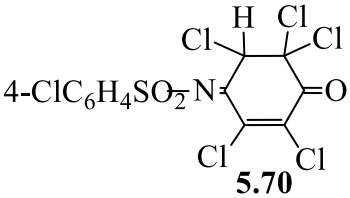

5.65

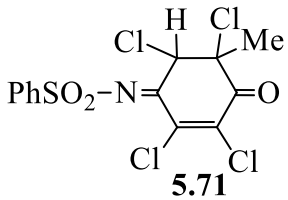

5.66

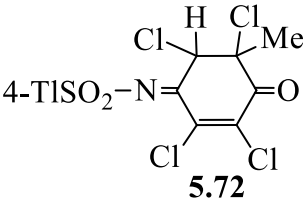

5.67

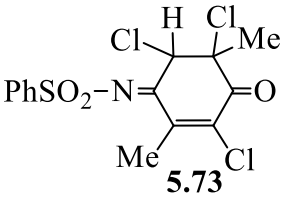

5.68

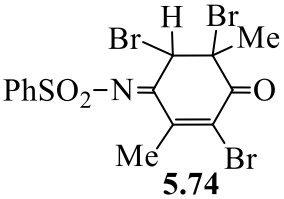

5.69

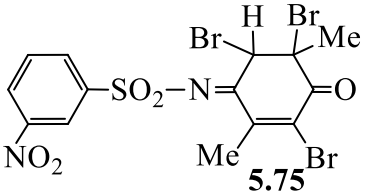

5.70

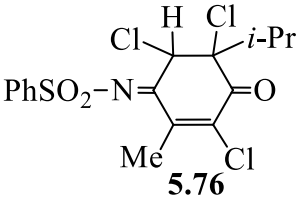

5.71

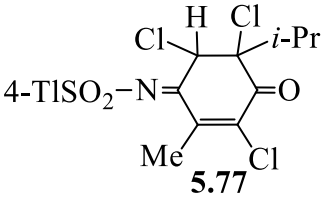

5.72

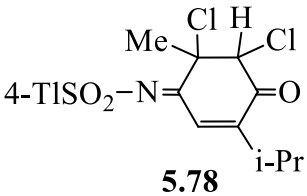

5.73

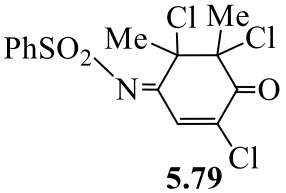

5.74

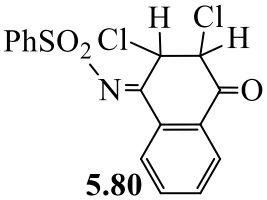

5.75

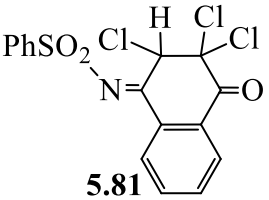

5.76

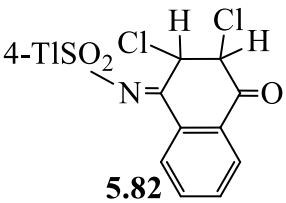

5.77

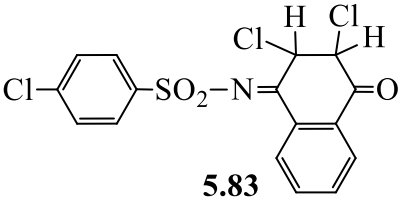

5.78

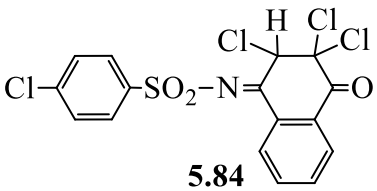

5.79

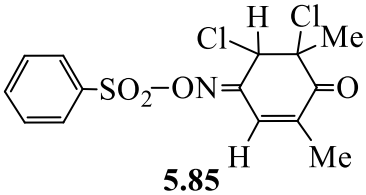

5.80

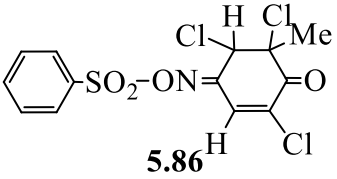

5.81

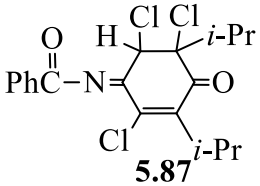

5.82

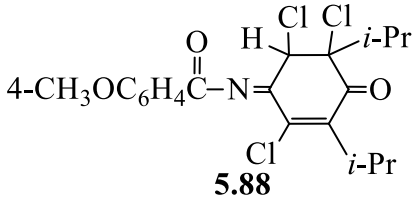

5.83

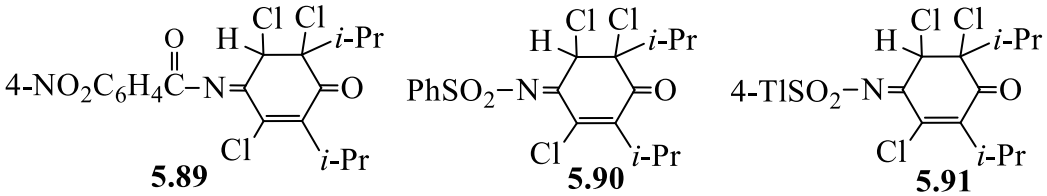

5.84


5.85


5.86


5.87


5.88



5.89 **5.90** **5.91**

Таблиця 5.2 - Умови кристалізації і оптична активність сполук ***5.64–5.67, 5.70, 5.74, 5.80–5.84***

Сполука	Розчинник для вирощування кристалів	Число кристалів	Маса кожного кристалу, мг	Оптична активність окремого кристалу[а] $[\alpha]_{546}^{20}$, град (С %, $CHCl_3$)
5.64	$CHCl_3$	3	2,7–12,2	+2,1 – +7,8 (0,2–0,9)
		1	12,2	+2,1 (0,9)[б]
		3	7,5–63,4	-2,8 – -6,4 (0,5–5,3)
5.65	$CHCl_3$ – *н*-гептан (1:1)	4	3,6–13,2	+2,7 – +9,3 (0,6–1,1)
		3	9,1–29,1	-4,0 – -7,0 (0,8–2,4)
5.65	$CHCl_3$	2	10,7–30,4	+2,4 – +5,6 (0,9–2,5)
		1	11,1	-3,2 (0,9)
5.67	$CHCl_3$ – *н*-гептан (1:1)	1	12,4	+4,8 (1,0
		2	11,5–29,0	-2,9 – -3,1 (1,0–2,4)
5.70	$CHCl_3$ – *н*-гептан (3:2)	1	28,2	+12,3 (2,4)
		1	15,2	+2,4 (1,3)[в]
		1	56,1	-7,2 (4,7)
5.74	$CHCl_3$ – *н*-гептан (3:2)	1	26,6	+0,8 (2,2)
		1	6,3	-3,8 (0,5)
5.80	$CHCl_3$ – *н*-гептан (1:2)	2	20,5–26,4	+2,3 – +2,7 (1,7–2,2)
		1	14,0	-2,6 (1,2)
5.81	$CHCl_3$ – CCl_4 (1:1)	1	15,9	+8,7 (1,3)
		3	11,1–14,2	-7,2 – -9,6 (0,9–1,2)[г]
5.82	CCl_4	2	11,5–12,6	+1,9 – +2,1 (1,0)
		2	1,3–2,5	+8,8 – +21,2 (0,1–0,2)[в]
		1	29,0	+0,8 (2,4)[д]
		1	53,5	-2,2 (4,4)
5.83	$CHCl_3$ – *н*-гептан (1:1)	1	12,6	+1,0 (1,1)
		1	11,5	-1,1 (1,0)
5.84	$CHCl_3$ – *н*-гептан (2:1)	2	3,3–13,1	+3,2 – +5,5 (0,3–1,1)
		1	7,5	-5,1 (1,0)
5.82[е]	Me_2CO – *н*-гептан (1:5)	весь осад	45,2	-1,3 (3,8)

Примітки: [а] – Оптичне обертання виміряне на поляриметрі Polamat A. [б] – В MeOH. [в] – В Me_2CO. [г] – Оптичне обертання не змінювалося

протягом одного тижня при 20°С. [д] – В EtOH. [е] 100 мг сполуки **5.82** розтерто в порошок, витримано в вакуумі (1 мм рт. ст., 2 год.) з метою видалення кристалізаційного CCl_4 і перекристалізовано з суміші розчинників.

Рацемічні суміші сполук **5.64–5.67, 5.70, 5.74, 5.80–5.84** кристалізуються як конгломерати при кімнатній температурі. При цьому спостерігається спонтанний поділ на енантіомери. Циклогексенові структури на основі хінонімінів **5.64, 5.74** за даними РСА [381] утворюють центросиметричні гомохіральні кристали (просторова група Р1), тоді як подібні циклогексенові структури на основі хіноноксимів **5.85, 5.86** утворюють гетерохіральні упаковки (просторові групи Р21/п і Р21/с, відповідно), що не приводить до спонтанного поділу на оптичні ізомери.

Результати вимірювання оптичної активності циклогексенових сполук **5.64, 5.65, 5.67–5.69, 5.71–5.79** наведені в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 - Оптичні активності сполук ***5.64, 5.65, 5.67–5.69, 5.71–5.79***

Сполука	Розчинник для роста кристалів	Маса монокристалу, мг	Концентрація, С, %	Розчинник	Оптична активність кожного кристалу	
					$[\alpha]_{578}^{20}$, град	$[\alpha]_{546}^{20}$, град
5.64 (1)	$CHCl_3$ - *н*-гептан (5:1)	103,0	8,6	$CHCl_3$	+2,9	+3,6
5.64 (2)		110,3	9,2	$CHCl_3$	-0,8	-1,2
5.64 (3)		18,5	1,5	$CHCl_3$	-2,1	-3,2
5.64 (4)		8,0	0,7	$CHCl_3$	-7,5	-10,5
5.64 (5)		18,8	1,6	$CHCl_3$	0	0
5.65	$CHCl_3$ - *н*-гептан (1:1)	12,4	1,0	$CHCl_3$	+3,9	+4,8
		29,0	2,4	$CHCl_3$	-2,1	-2,9
		11,5	1,0	$CHCl_3$	-2,1	-3,1
5.67	$CHCl_3$ - *н*-гептан (1:1)	3,6	0,3	$CHCl_3$	+6,7	+9,3
		13,2	1,1	$CHCl_3$	+3,5	+4,6
		7,1	0,6	$CHCl_3$	+3,9	+3,9
		13,2	1,1	$CHCl_3$	+2,3	+2,7
		9,1	0,8	$CHCl_3$		-4,0
		29,1	2,4	$CHCl_3$		-5,0
		23,9	2,0	$CHCl_3$	-5,5	-7,0
		53,7	4,5	$CHCl_3$	+0,8	+1,0
		16,9	1,4	$CHCl_3$	+4,3	+5,3
		14,0	1,2	$CHCl_3$	+3,0	+3,9
		22,3	1,9	$CHCl_3$	+1,6	+1,9
		20,3	1,7	$CHCl_3$	+5,3	+6,5
		22,1	1,8	$CHCl_3$	+1,6	+1,9[а]
5.68	$CHCl_3$ - *н*-гептан (5:1)			$CHCl_3$	0	0

Сполука	Розчинник для роста кристалів	Маса моно-кристалу, мг	Концентрація, С, %	Розчинник	Оптична активність кожного кристалу	
					$[\alpha]_{578}^{20}$, град	$[\alpha]_{546}^{20}$, град
5.69	$CHCl_3$ - *н*-гептан (5:1)	15,5 10,2 20,0	1,3 0,85 1,7	$CHCl_3$ $CHCl_3$ $CHCl_3$	+18,6 +3,5 -16,1	+21,7 +4,1 -18,9
5.71	$CHCl_3$ - *н*-гептан (3:2)	21,2 18,5	1,8 1,5	$CHCl_3$ $CHCl_3$	+0,6 +0,7	+0,6 +1,0
5.72	$CHCl_3$ - *н*-гептан (1:1)	12,8 9,0	1,1 0,75	$CHCl_3$ $CHCl_3$	-1,4 +1,3	-1,9 +2,0
5.73	$CHCl_3$ - *н*-гептан (5:1)	20,8 34,6 22,0 17,0	1,73 2,88 1,83 1,42	$(CH_3)_2CO$ $(CH_3)_2CO$ $(CH_3)_2CO$ $(CH_3)_2CO$	-0,6 -1,0 +1,1 0	-0,9 -1,7 +1,6 0
5.74	$CHCl_3$ - *н*-гептан (3:2)	26,6 6,3	2,2 0,5	$CHCl_3$ $CHCl_3$	+0,7 -3,2	+0,8 -3,8
5.75	$CHCl_3$ - *н*-гептан (5:1)	25,9 16,8	2,2 1,4	$CHCl_3$ $CHCl_3$	+1,2 -1,1	+1,6 -1,4
5.76	$CHCl_3$ - *н*-гептан (1:1)	12,1 6,0	1,0 0,5	$CHCl_3$ $CHCl_3$	-1,0 +4,0	-1,0 +5,0[б]
5.77	$CHCl_3$ - *н*-гептан (1:2)	20,3 18,6	1,7 1,5	$CHCl_3$ $CHCl_3$	+0,6 +0,6	+0,6 +0,7
5.78	*i*-PrOH			$CHCl_3$	0	0
5.79	$CHCl_3$	31,1	2,6	$CHCl_3$	0	0

Примітки: [а] $[\alpha]_{436}^{20} = +10{,}9$ град; [б] $[\alpha]_{436}^{20} = +12{,}0$ град

З метою виявлення причини оптичної активності описаних сполук кілька монокристалів циклогексенової структури **5.64** були розділені на дві частини. Для однієї частини кожного кристалу були виміряні оптичні активності, другі частини оптично активних кристалів були використані для рентгеноструктурного аналізу [**5.64** (1) і **5.64** (3)].

Згідно з даними РСА обидва зразки мають однакові параметри комірки, тому очікувалося, що їх геометрія не повинна відрізнятися. Дійсно, тетрагідроцикл в обох зразках розупорядкований за двома **Ж** і **И** конформаціями напівкрісла. Однак, заселеність цих конформацій в зразку **5.64** (1) становить 44:56% (**Ж:І**), а в зразку **5.64** (3) 57:43% (**Ж:И**). Будову зразків **5.64** (1) і **5.64** (3) представлено на рисунку 5.9.

Таким чином, рентгеноструктурний аналіз показав, що оптична активність сполуки **5.64** обумовлена присутністю в кристалі двох конформацій, які і є енантіомерами. Різне відсоткове співвідношення їх в

кристалі (44:56 і 57:43) і приводить, відповідно, до право- і лівообертальної оптичної активності зразків **5.64** (1) і **5.64** (3).

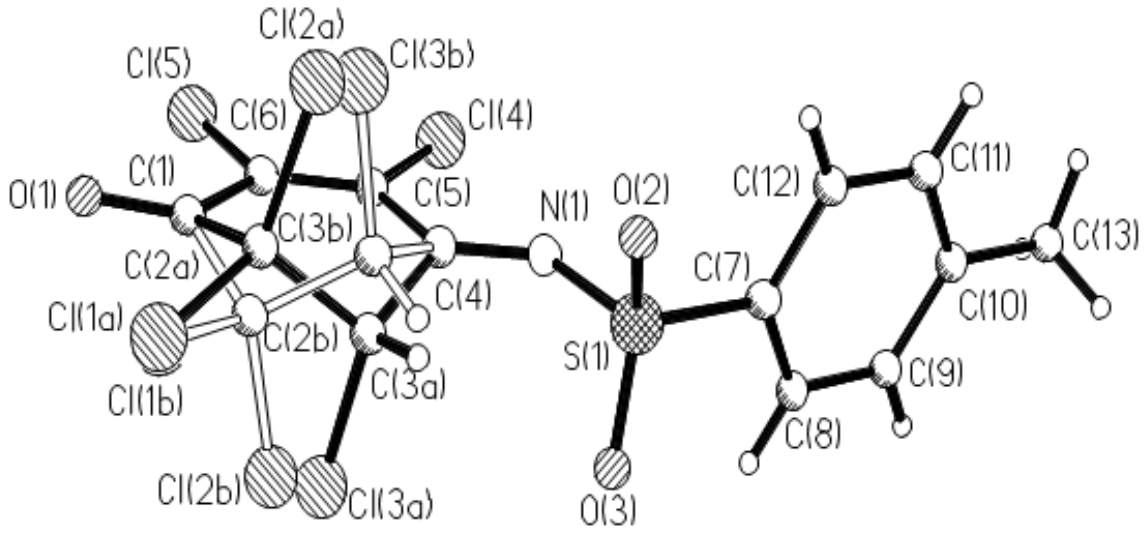
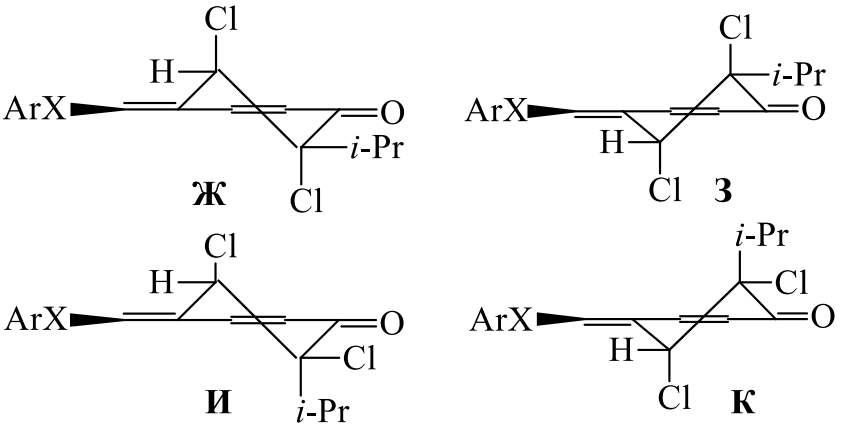


Рисунок 5.9 - Будова 4-пара-толілсульфоніліміно-2,3,5,6,6-пентахлор-2-циклогексен-1-ону ***5.64*** *за даними РСА*

Циклогексенові структури **5.87–5.91** через наявність двох sp^3-гібридизованих атомів Карбону, що є хіральними центрами, також можуть існувати у вигляді двох діастереомерів. Кожному діастереомеру відповідає енантіомерна пара **Ж**–**З** і **И**–**К**.



де Ar = Ph, 4-$CH_3C_6H_4$, 4-$CH_3OC_6H_4$, 4-$NO_2C_6H_4$; X = SO_2, CO.

Кожному з представлених стереомерів **Ж, З, И** і **К** відповідає конформер, в якому замісники біля sp^3-гібридизованих атомів Карбону міняються місцями. Таким чином, для циклогексенових структур **5.87–5.91** можливе існування восьми конформерів. При аналізі просторової будови розглянутих вище структур прийнято, що замісник біля атому Нітрогену є *транс*-розташованим по відношенню до атому галогену, який знаходиться

біля зв’язку C=C (атом Карбону C^3) і має більший конформаційний об'єм у порівнянні з атомом галогену біля sp^3-гібридизованого атому C^5, тобто дані структури є *E*-ізомерами. *E*-Ізомерами є всі попередні циклогексенові структури, за винятком сполук **5.71** і **5.77**, що не мають замісника в положенні C^3.

Рентгеноструктурний аналіз подібних циклогексенових сполук показав, що в ряді випадків в кристалі спостерігається розупорядкованість sp^3-гібридизованих атомів Карбону з різною заселеністю в структурах **Ж** і **З** або **И** і **К**, які є енантіомерами [380], що і викликає їх оптичну активність [381]. Однак, подібні відмінності в просторовій будові даного класу сполук не виявляються в спектрах ЯМР ^1H і ^{13}C.

В спектрах ЯМР ^1H сполук **5.87–5.91** за умови існування в шкалі часу ЯМР ^1H ефективної *E*-конфігурації циклогексенових структур **5.87–5.91** і повільної конверсії циклу має спостерігатися чотири набори сигналів від восьми можливих конформеров (енантіомери в спектрах ЯМР ^1H і ^{13}C в ахіральних розчинниках утворюють один набір сигналів).

Аналіз спектрів ЯМР ^1H і ^{13}C сполук **5.87–5.91** показує, що відмінність в ізомерах хімічних зсувів атомів Гідрогену біля sp^3-гібридизованого атому Карбону і атомів Гідрогену в ізопропільних групах може бути обумовлено тим, що група *i*-Pr і атом Cl мають різне просторове розташування по відношенню один до одного, тобто є діастереомерами **З** і **К**.

В спектрах ЯМР ^1H відмінності в будовах даних сполук чітко проявляються різними величинами хімічних зсувів сигналів Гідрогену H^5 і Гідрогену CH ізопропільної групи. Спектр ЯМР ^1H діастереомеру **З** характеризується синглетним сигналом атому Гідрогену H^5 з хімічним зсувом δ 5.00–5.03 м.ч. для ароїлпохідних **5.87–5.89** і δ 6,37–6,40 м.ч. – для сульфонілпохідних **5.90–5.91**, а також мультиплетним сигналом атому Гідрогену CH ізопропільної групи, яка знаходиться біля sp^3-гібридизованого атому Карбону – в області δ 2,61–2,76 м.ч. для ароїлпохідних **5.78–5.80** і δ 2,72–2,82 м.ч. для сульфонілпохідних **5.90–5.91**. Для другого діастереомеру **К** сигнали атому Гідрогену H^5 з′являються в області 5,14–5,17 м.ч. для сполук **5.87–5.89** і 6,34–6,36 м.ч. в разі сполук **5.90, 5.91**. Хімічні зсуви мультиплетних сигналів атому Гідрогену CH ізопропільної групи знаходяться відповідно в областях 2,31–2,44 м.ч. (**5.87–5.89**) і 2,25–2,36 м.ч. (**5.90–5.91**).

В спектрах ЯМР ^{13}C діастереомерів **З** і **К** найбільша відміна хімічних зсувів спостерігається для sp^3-гібридизованого атому Карбону C^6, біля якого знаходиться ізопропільна група. Для діастереомеру **З** сполуки **5.89** хімічні зсуви сигналів атомів Карбону C^5, C^6 дорівнюють δ 55,8 і 74,4 м.ч., відповідно. Для діастереомеру **К** сполуки **5.89** – δ 60,1, 59,7 і 83,9, 83,5 м.ч., відповідно. Порівняння спектрів ЯМР ^{13}C діастереомерів **З** і **К** сполуки **5.89** показали наступну відмінність хімічних зсувів атомів Карбону діастереомеру **З** по відношенню до хімічних зсувів атомів Карбону діастереомеру **К**: Δδ

(м.ч.) -8,98 (C^6), -3,89 (C^5), +0,29 (C^1), +0,61 (C^2), +0,52 (C^3), +0,95 (C^4), -6,40 (C^7), -0,48 і -1,85 ($C^{8,9}$), +0,01 (C^{10}), +0,13 і +0,21 ($C^{11,12}$), +0,13 (C^{13}), +0,33 (C^{14}), -0,15 ($C^{15,19}$), -0,04 ($C^{16,18}$), -0,03 (C^{17}), що повністю узгоджується з різницею в просторовому розташуванні атомів Карбону в діастереомерах **З** і **К**.

Спектри ЯМР ^{13}C діастереомерів сполуки **5.89**, що зняті з придушенням і без придушення спін-спінової взаємодії на протонах, показали, що в діастереомері **З** сигнал атому C^5 проявляється у вигляді дублету, атому C^6 – у вигляді мультиплету, в діастереомері **К** – сигнал атому C^5 – у вигляді дублету дублетів , атому C^6 – у вигляді мультиплету. Всі перераховані спектральні дані, які свідчать про те, що отримані діастереомери **З** і **К** мають тільки різне просторове розташування групи *i*-Pr та атому Хлору біля атому Карбону C^6 (в разі ізомеру **З** група *i*-Pr розташована екваторіально, а в разі ізомеру **К** – аксіально), в подальшому можуть бути використані для визначення просторової будови продуктів приєднання галогенів за зв'язком C=C хіноїдного ядра без проведення РСА.

З метою підтвердження будови сполук **5.87–5.91** виконано РСА для двох індивідуально виділених діастереомерів сполуки **5.89** (рисунки 5.10, 5.11).

Рентгеноструктурний аналіз кристалів сполуки **5.89** показав, що ізомер, який має більш низьку температуру плавлення, дійсно є діастереомером **З** з екваторіальним розташуванням ізопропільної групи. На рисунку 5.10 представлена структура сполуки **5.89** – (**З**) відповідно до РСА.

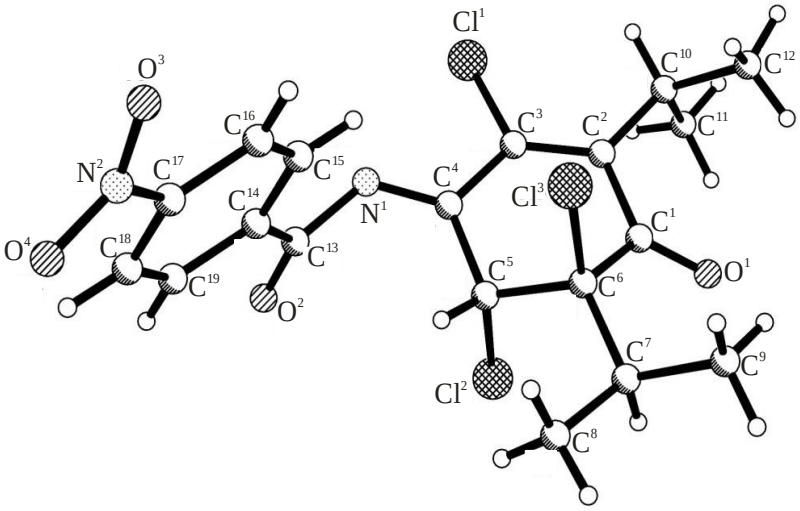


Рисунок 5.10 - Молекулярна структура 4-(4-нітробензоїл)іміно-2,6-діізопропіл-3,5,6-трихлор-2-циклогексен-1-ону ***5.89 (З)*** *з екваторіальним розташуванням ізопропільної групи за даними РСА*

Ізомер сполуки **5.89** з більш високою температурою плавлення є діастереомером **Д** з аксіальним розташуванням ізопропільної групи. На

рисунку 5.11 представлена структура сполуки **5.89** – (**Г**), яка отримана за даними РСА.

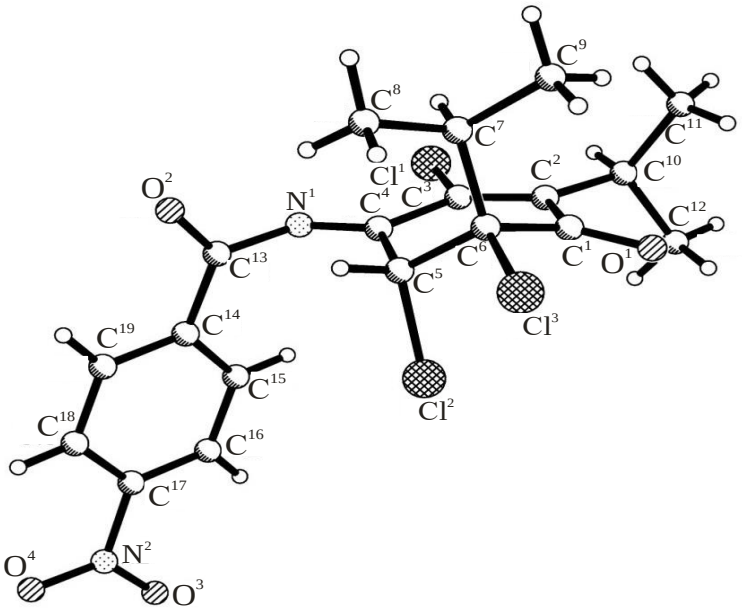


*Рисунок 5.11 - Молекулярна структура 4-(4-нітробензоїл)іміно-2,6-діізопропіл-3,5,6-трихлор-2-циклогексен-1-ону **5.89 (Г)** з аксіальним розташуванням ізопропільної групи*

Таким чином, в результаті галогенування N-ароїл(арилсульфоніл)-2,6-діізопропіл-1,4-бензохінонімінів отримані галогенвмісні циклогексанові структури **5.87–5.91** у вигляді двох діастереомерів [354]. Один з діастереомерів має аксіально розташовану групу *i*-Pr і екваторіально розташований атом Хлору біля sp^3-гібридизованого атому Карбону, що нехарактерно для сполук даного класу. Подібну просторову будову може мати тільки продукт *цис*-приєднання атомів Хлору до зв'язку C=C, так як при характерному для хіноїдних структур *транс*-приєднанні, атоми Хлору в продукті повинні бути розташованими *транс*-діаксіально, що відповідає отриманому діастереомеру **3**.

Циклогексенові сполуки, отримані при галогенуванні N-ацил-1,4-бензохінонмоноімінів і естерів *пара*-хінонмонооксимів, являють собою новий клас сполук, здатних до спонтанного поділу на оптичні ізомери. Так як енантіомери часто показують більшу біологічну активність, ніж відповідний рацемат, то виявлена властивість досліджуваних сполук робить їх більш привабливими при пошуку нових лікарських препаратів.

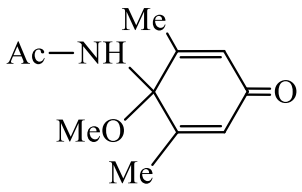
.

РОЗДІЛ 6
АКТИВОВАНИЙ СТЕРИЧНО НАПРУЖЕНИЙ ЗВ'ЯЗОК (АСНЗ) C=N В N-ЗАМІЩЕНИХ 1,4-ХІНОНІМІНАХ

6.1 Прогнозування активованого стерично напруженого зв'язку C=N в N-заміщених *пара*-хінонмоно- і діімінах

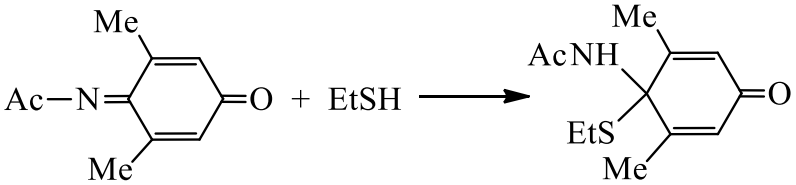
У літературі є відомості про незвичний напрямок перебігу реакцій нуклеофільного приєднання до N-заміщених *пара*-хінонімінів з двома замісниками в *орто*-положеннях до імінного атому Карбону (положення 3 і 5).

Так, N-ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімін приєднує молекулу метанолу за схемою 1,2-приєднання з утворенням хінолідної структури [94]:



Аналогічно реагує метанол з N-ацетил-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонмоноіміном [95]. У той же час реакція N-ацетил-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну з метанолом не відбувається.

Аналогічно метанолу реагує етилмеркаптан з N-ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміном [94]:



N-Ацетил-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноімін приєднує молекулу етилмеркаптану за схемою 6,3-приєднання [94].

N-Ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімін і N-ацетил-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонмоноімін приєднують також анілін за схемою 1,2-приєднання з утворенням хінолідних структур [94, 95].

Незвичність цих реакцій N-ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів, що мають замісники в обох *орто*-положеннях до імінного атому Карбону, з нуклеофілами (метанолом, етилмеркаптаном і аніліном) полягає в тому, що атом Карбону зв'язку C=N хініноміну є стерично утрудненим, що має зменшувати ймовірність реакцій 1,2-приєднання.

Крім цих двох публікацій в літературі відсутні відомості про подібний незвичний напрямок реакцій.

Зроблено припущення про те, що наявність об'ємних замісників в обох *орто*-положеннях по відношенню до імінного атому Карбону в N-заміщених *пара*-хінонімінах робить молекули *пара*-хінонмоно- і діімінів стерично перевантаженими, що мало б позначитися на їх хімічних властивостях. Особливо це стосується зв'язку C=N, електронна будова якого може значно відрізнятися від такої для сполук, що не містять замісники в обох α-положеннях по відношенню до іміногрупи. Передбачалося також, що наявність двох об'ємних замісників в α-положеннях по відношенню до іміногрупи приводить до значного збільшення валентного кута C=N–X [310].

У зв'язку з незвичним напрямком реакцій нуклеофільного приєднання до N-заміщених *пара*-хінонімінів з двома замісниками в α-положеннях по відношенню до іміногрупи – за зв’язком C=N, останній пропонується називати активованим стерично напруженим зв'язком C=N (АСНЗ).

В першу чергу поставлено завдання прогнозувати наявність або відсутність АСНЗ C=N в будь-яких N-заміщених *пара*-хінонмоно- і діімінах, існування якого ми пов'язуємо з великим значенням валентного кута C=N–X. Для цього необхідно було, в першу чергу, визначитися зі стеричним впливом атомів і груп в молекулі, тобто знайти досить достовірні характеристики їх стеричного впливу [310].

Складність у визначенні стеричного впливу атомів і груп в молекулах при прогнозуванні їх реакційної здатності полягає в існуванні безлічі шкал стеричних констант, в результаті чого важко отримати результати, які можна порівняти. Так, наприклад, використовуються різні стеричні константи [382], в тому числі: вандерваальсові радіуси, ефективні радіуси за Полингом, відносні вандерваальсові радіуси [383], стеричні постійні замісників E_s, E^c_s, E^o_s [384], стеричні константи за Тафтом [385] та інші. Крім того, і це найголовніше, сфери атомів мають різні розміри по осях *x, y* і *z*, а групи найчастіше мають різні розміри за всіма трьома координатами; при цьому треба враховувати просторове розташування однієї групи відносно іншої. Останні два чинники багатьма авторами, які оперують поняттями «стеричний вплив», не враховуються.

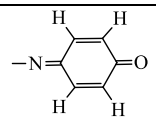
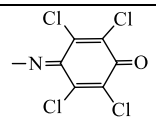
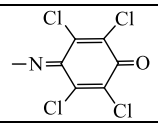
Найбільш придатними для поставлених нами цілей виявилися прецизійні об'ємні атомно-молекулярні моделі "Tartu Models" [386], що мають вдосконалені характеристики, знайдені при обробці сучасних кристалографічних даних (довжин зв'язків, валентних кутів і близьких міжатомних контактів в структурах фрагментів біополімерів), отриманих в рентгеноструктурних дослідженнях і за результатами розрахунків енергії невалентних взаємодій.

Вперше за допомогою моделей "Tartu Models" стало можливим проводити порівняно точні кількісні дослідження різних конформаційних

(просторових) станів молекулярних структур; при зазначеному моделюванні різних конформаційних станів молекулярної структури виключається спотворення величин вандерваальсових радіусів. У моделях радіуси сфер атомів відповідають вандерваальсовим радіусам, а відстань від центру сфер до поверхні перетину – нековалентним радіусам атомів. Елементи кріплення моделюють довжини міжатомних відстаней (довжини зв'язків) [382].

Спочатку були визначені розміри атомів і груп (в основу яких покладені вандерваальсові радіуси) в напрямку трьох координат *x, y, z* (таблиця 6.1).

Таблиця 6.1 - Розміри (l) атомів і груп згідно моделям "Tartu Models" в координатах x, y, z, Å

Атом, група	*x*	*y*	*z*
H	1,90	1,90	1,25
Cl	3,40	3,40	2,60
Br	3,80	3,80	3,00
CH_3	3,20	3,60	2,00
C_2H_5	4,15	3,60	3,20
изо-C_3H_7	6,00	4,60	3,20
трет-C_4H_9	6,00	5,40	3,20
C_6H_5	3,25[а]	6,05	5,50
C_6H_5S	4,30[б]	8,00	6,05
$C_6H_5SO_2$	4,30[в]	8,50	6,05
	8,60	6,80	3,15
	8,60	9,30	3,40
	8,60	10,10	3,80

Примітки: [а] Товщина кільця. [б] Товщина кільця з урахуванням нахилу атому S. [в] Товщина кільця з урахуванням нахилу групи SO_2.

Атоми Гідрогену, Хлору і Брому мають розміри по осях *x* та *y,* що дорівнюють двом вандерваальсовим радіусам цих атомів (l_x^H 1,90 Å, l_y^H 1,90 Å), але по осі *z* ці розміри значно менші (l_z^H 1,25 Å): природно, уздовж осі *z* стеричний вплив, який чиниться цими атомами на інші атоми, є значно меншим, ніж уздовж осей *x* і *y* (рисунок 6.1).

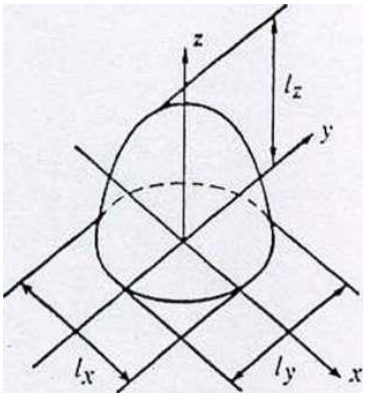


Рисунок 6.1. Розміри атомів Гідрогену , Хлору і Брому в системі координат x, y, z

Розміри групи CH_3, наприклад, знаходяться в межах від 2,00 по осі *z* до 3,60 Å по осі *y* (рисунок 6.2). Аналогічна картина спостерігається для інших алкільних і арильних радикалів (див. таблицу 6.1).

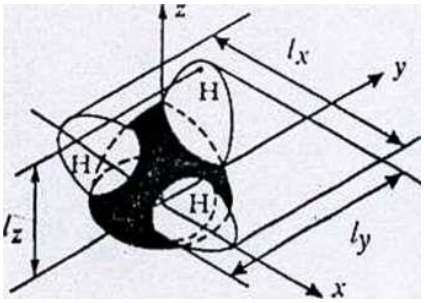


Рисунок 6.2 - Розміри групы CH_3 в системі координат x, y, z.

Для визначення стеричного впливу замісників біля атому Нітрогену і замісників в хіноїдному ядрі в N-заміщених *пара*-хінонімінах нами визначено також розміри деяких хінонімінних ядер (див. рисунок 6.3 і таблицю 6.1).

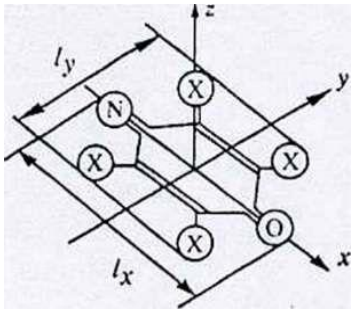


Рисунок 6.3 - Розміри хінонімінного ядра в системі координат x, y, z

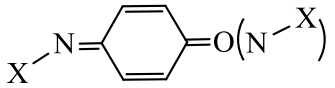
Товщина незаміщеного хінонімінного ядра (X=H) визначається розміром sp^2-гібридизованого атому Карбону (l_z 3,15 Å), а хлор- і

бромзаміщених хінонімінних ядер – розмірами відповідно атомів Хлору і Брому по осі *x* або *y* [1_z 3,40 Å (X = Cl), 1_z 3,80 Å (X = Br)].

Становить значний інтерес, використовуючи моделі "Tartu Models", прогнозувати наявність АСНЗ C=N в N-заміщених *пара*-хінонімінах, що мають різні замісники як біля атому Нітрогену, так і в *орто*-положеннях по відношенню до зв'язку C=N.

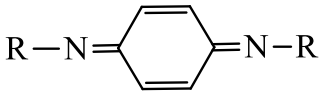
В якості замісників біля атому Нітрогену *пара*-хінонімінів окрім груп RSO_2 розглянуті групи RS, CH_3CO, ArCO, C_6H_5 і атоми Cl, Br, а в якості замісників в *орто*-положеннях по відношенню до зв'язку C=N – атоми H, Cl, Br і групи CH_3, C_2H_5, *ізо*-C_3H_7, *трет*-C_4H_9.

У незаміщених в хіноїдному ядрі хінонімінах **6.1**, згідно "Tartu Models", кут C=N–X становить 120 град; довжини зв'язків C=N і C=O дорівнюють 1,30 і 1,25 Å за даними РСА.



6.1

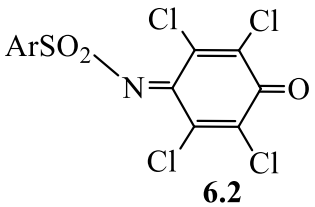
За даними РСА в 2,6-ди-*трет*-бутил-N-4-бромфеніл-1,4-бензохінон-іміні довжини зв′язків C=O – 1,24 Å і C=N – 1,29 Å [306], в N-*пара*-толілсульфоніл-2,6-дихлор-1,4-бензохінонімінi $l_{C=O}$ 1,203 Å, $l_{C=N}$ 1,286 А [309], в бензохінондіімінах типу:



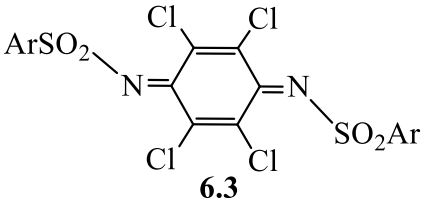
довжина зв′язку C=N дорівнює 1,296 Å (R = 1-$C_{10}H_7$) [387], 1,295 Å (R = CH_3SO_2) [299], 1,317 Å (R = C_6H_5S) [388].

Інші зв'язки хіноїдного ядра, згідно "Tartu Models", також добре узгоджуються з експериментальними даними, отриманими РСА, що підвищує об'єктивність розглянутих нижче стеричних взаємодій.

Для тетрахлорпохідних N-арилсульфоніл-*пара*-хінонмоно **6.2**- та **6.3** діімінів, згідно "Tartu Models", кут C=N–S становить 133 град (таблиця 6.2) (при дотику сфер) атому Хлору з двома атомами Оксигену групи SO_2). Це є значним збільшенням кута (по відношенню до нормального стану, коли



6.2

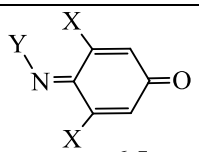
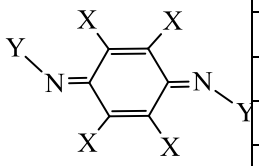


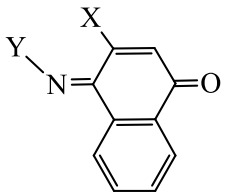
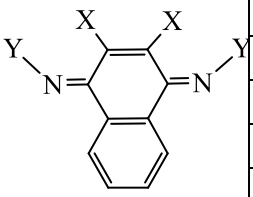
6.3

величина кута C=N–S повинна становити 120 град), і ми маємо справу з АСНЗ C=N, для якої більш характерним в напрямку реакцій є нуклеофільна атака за зв’язком C=N (див. розділи 6.4–6.8).

Природно, "Tartu Models" не враховують деформування електронних орбіталей, в даному випадку атомів Хлору і групи SO_2, що виявляється при утворенні напруженого кута C=N–S, який прагне до звуження до нормального стану. "Tartu Models", які складені з жорстких сфер атомів, повинні давати відхилення в більшу сторону значень кута C=N–X. Крім деформування електронних хмар атомів, що створюють стеричну напругу, може відбуватися також зміна кутів і довжин сусідніх зв'язків. Таким чином, в РСА слід очікувати менші значення кутів C=N–X, ніж ті, які наведені в таблиці 6.2. Однак це не повинно істотно позначатися на прогнозуванні наявності або відсутності активованого зв'язку C=N.

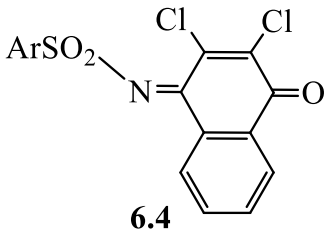
Таблиця 6.2 - Величини валентних кутів C=N–X в N-заміщених пара-бензо(нафто)хінонмоно- і діімінах з різними замісниками в орто-положеннях по відношенню до зв'язку C=N згідно "Tartu Models" і наявність АСНЗ C=N

Хінонімін	X	Y	∠C=N–X, град	АСНЗ C=N
 **6.5** та  **6.6**	H	RSO_2	120	Немає
	Cl	RSO_2	133	є
	Br	RSO_2	150	а
	CH_3	RSO_2	135	є
	C_2H_5	RSO_2	135	є
	ізо-C_3H_7	RSO_2	138	є
	трет-C_4H_9	RSO_2	148	а
	H	RS	120	немає
	Cl	RS	130	мало ймовірний
	Br	RS	148	а
	CH_3	RS	120	немає
	C_2H_5	RS	120	немає
	ізо-C_3H_7	RS	120	немає
	трет-C_4H_9	RS	122	немає
	H	Cl	120	немає
	Cl	Cl	143	є
	Br	Cl	151	а
	H	Br	120	немає
	Cl	Br	151	а
	Br	Br	160	а
	H	C_6H_5	120	немає
	Cl	C_6H_5	140	є
	Br	C_6H_5	147	а

Хінонімін	X	Y	∠C=N–X, град	АСНЗ C=N
	CH_3	C_6H_5	120	немає
	C_2H_5	C_6H_5	120	немає
	ізо-C_3H_7	C_6H_5	128	немає
	трет-C_4H_9	C_6H_5	137	є
	H	CH_3CO	120	немає
	H	ArCO	120	немає
	Cl	CH_3CO	134	є
	Cl	ArCO	134	є
	Br	CH_3CO	143	є
	Br	ArCO	143	є
	CH_3	CH_3CO	130	мало ймовірний
	CH_3	ArCO	130	мало ймовірний
	C_2H_5	CH_3CO	130	мало ймовірний
	C_2H_5	ArCO	130	мало ймовірний
	ізо-C_3H_7	CH_3CO	137	є
	ізо-C_3H_7	ArCO	137	є
	трет-C_4H_9	CH_3CO	146	а
	трет-C_4H_9	ArCO	146	а
 **6.7** та  **6.8**	H	RSO_2	120	немає
	Cl	RSO_2	133	є
	Br	RSO_2	133	є
	CH_3	RSO_2	133	є
	C_2H_5	RSO_2	133	є
	ізо-C_3H_7	RSO_2	133	є
	трет-C_4H_9	RSO_2	133	є
	H	RS	120	немає
	Cl	RS	130	мало ймовірний
	Br	RS	130	мало ймовірний
	CH_3	RS	120	немає
	C_2H_5	RS	120	немає
	ізо-C_3H_7	RS	120	немає
	трет-C_4H_9	RS	122	немає
	H	CH_3CO	120	немає
	H	ArCO	120	немає
	Cl	CH_3CO	120	немає
	Cl	ArCO	120	немає
	CH_3	CH_3CO	120	немає
	CH_3	ArCO	120	немає
	трет-C_4H_9	CH_3CO	120	немає
	трет-C_4H_9	ArCO	120	немає

Примітка: [a] Термодинамічно нестійка структура

Для N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонімінів **6.4** в площині нафтохінонімінного фрагменту стеричний вплив протону біля атому Карбону C^5 нафталінового кільця і атому Хлору біля атому Карбону C^3 на групу SO_2 є практично однаковим [кут C=N–S дорівнює 133 град (див. табл. 6.2)], і, отже, сполуки **6.4** повинні вести себе, як і будь-які інші хіноніміни з активованим зв'язком C=N, що нами і спостерігалося при вивченні їх реакцій (див. розділи 6.4–6.8).

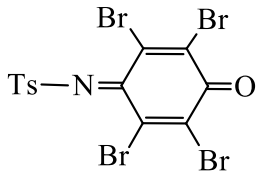


6.4

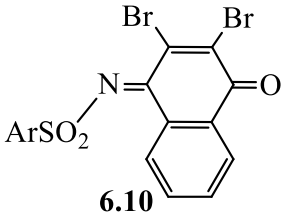
У таблиці 6.2 наведені величини кутів C=N–X в різних N-заміщених *пара*-бензо(нафто)хінонмоно- і діімінах, які знайдені з моделей "Tartu Models", а також наданий прогноз наявності або відсутності АСНЗ C=N за значенням кута C=N–X.

У розглянутих вище сполуках **6.2–6.4**, що мають АСНЗ C=N, цей кут складає 133 град [389]. Менша величина кута, що дорівнює 130 град і знайдена для N-сульфенілзаміщених *пара*-хінінімінів (**6.5, 6.6**, X=Cl; **6.7, 6.8**, X=Cl, Br) і N-ацилзаміщених *пара*-хінонімінів (**6.5, 6.6**, X=CH_3, C_2H_5) визначена як гранична нижня межа існування АСНЗ C=N. Як показали експерименти, N-заміщені *пара*-хіноніміни з кутом C=N–X, менше 130 град, вже не мають активованого зв'язку. Так, наприклад, N-арилсульфеніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонмоноіміни в реакцію зі спиртами не вступають (див. розділ 6.4).

Верхня гранична межа існування АСНЗ C=N в N-заміщених *пара*-хінонімінах визначається їх термодінамічною стійкістю: дуже велике значення кута C=N–X є мало ймовірним [389]. В цьому випадку синтез хінонімінів стає неможливим або майже неможливим. Для знаходження верхньої граничної межі АСНЗ C=N в N-заміщених *пара*-хінонімінах представлявляє інтерес синтез 2,3,5,6-тетрахлор-N-хлор-1,4-бензохінонмоноіміну з прогнозованою величиною кута C=N–Cl 143 град і N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохінонмоно- і діімінів з прогнозованою величиною кута C=N–S 150 град. Вичерпне хлорування 1,4-амінофенолу або N-хлор-1,4-бензохінонімінy приводить до утворення хлоранілу. При дослідженні бромування N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоно- і діімінів тільки в єдиному випадку з малим виходом був виділений 2,3,5,6-тетрабром-N-*пара*-толілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімін **6.9** [71]. Таким чином, величина кута C=N–X порядка 145–150 град зумовлює термодинамічну нестійкість N-заміщених *пара*-хінонімінів.



6.9

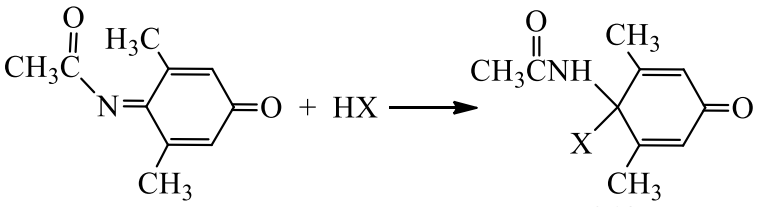


6.10

Для N-заміщених 1,4-нафтохінонімінів АСНЗ C=N при введенні навіть дуже об'ємних замісників в *орто*-положення по відношенню до зв'язку C=N в другому *орто*-положенні завжди залишається фрагмент CH нафталінового ядра. За рахунок цього у всіх N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінах (X=Cl, Br, Alk) кут C=N–X залишається рівним 133 град і повинна проявлятися АСНЗ C=N.

Порівнюючи бромзаміщені хіноніміни, стає зрозумілою більш легка доступність 2,3-дибром-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів **6.10** (група $ArSO_2$ повернута в бік нафталінового кільця), ніж 2,3,5,6-тетрабром-N-*пара*-толілсульфоніл-1,4-бензохіноніміну **6.9** [71].

Таким чином N-ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонімін **6.11**, має за нашим прогнозом кут C=N–C, що дорівнює 130 град (тобто ймовірна наявність АСНЗ C=N), реагує з метанолом, етилмеркаптаном і аніліном за схемою 1,2-приєднання з утворенням продуктів хінолідної будови **6.12** [94]

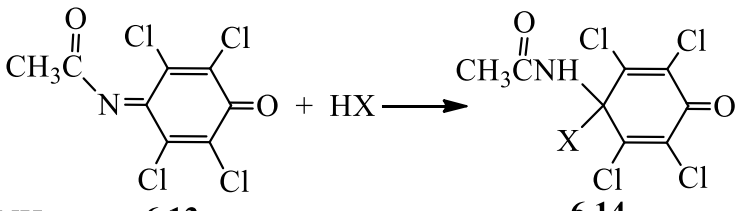


6.11 **6.12**

де X = CH_3O, C_2H_5S, C_6H_5NH,

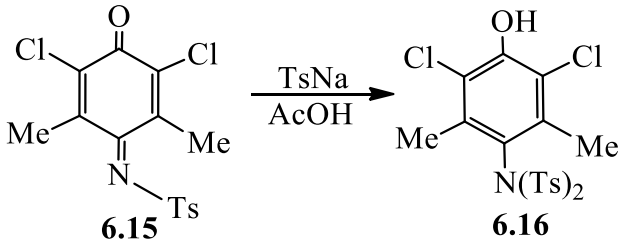
що підтверджує наявність в хіноніміні **6.11** АСНЗ C=N. Причина відмінностей в напрямку реакцій N-ацетил-3,5-диметил- і 2,6-диметил-1,4-бензохінонімінів в роботі [94] не розглядалася.

Для N-ацетил-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохіноніміну **6.13**, що має за нашим прогнозом кут C=N–C, що дорівнює 134 град (наявність АСНЗ C=N), з метанолом і аніліном також спостерігалася реакція 1,2-приєднання, яка є характерною для хінонімінів з таким зв'язком [95].



X = CH_3O, C_6H_5NH **6.13** **6.14**

Використовуючи прогнозування наявності або відсутності АСНЗ C=N, можна більш коректно пояснити той чи інший напрямок реакції. Так, наприклад, одним з напрямків реакції арилсульфінових кислот з N-арилсульфоніл-2,6-дихлор-1,4-бензохіноніміном є нуклеофільне заміщення одного з атомів Хлору арилсульфонільною групою. Показано також, що є можливим перебіг реакцій за схемами 6,1-, 1,6- і 6,3-приєднання [150]. Однак в разі 3,5-диметил-2,6-дихлор-N-*пара*-толілсульфоніл-1,4-бензохіноніміну **6.15** реакція з *пара*-толуолсульфіновою кислотою відбувається тільки за схемою 6,1-приєднання з утворенням сполуки **6.16**.



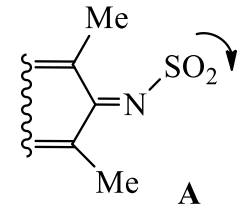
6.15 **6.16**

У цьому випадку відсутність стадії нуклеофільного заміщення пояснювалася стеричними перешкодами [150]. Хоча насправді атом Cl і група CH_3 мають близькі стеричні характеристики (див. розміри вздовж осей x і y, табл. 6.1), і група CH_3 не може чинити стеричні труднощі реакції нуклеофільного заміщення Хлору в положенні 2, точно так же, як вона стерично не перешкоджала приєднанню тозильного радикалу в положення 3 при проведенні реакції *пара*-толуолсульфінової кислоти з 2,6-диметил-N-*пара*-толілсульфоніл-1,4-бензохіноніміном за схемою 6,3-приєднання [150]. Продукт 1,6-приєднання в разі реакції хіноніміну **6.15** взагалі відсутній, хоча для його утворення існують ті ж самі стеричні перешкоди. Причина перебігу реакції хіноніміну **6.15** за схемою 6,1-приєднання, як ми тепер розуміємо, провівши аналіз стеричного впливу замісників у положеннях 3 і 5 N-заміщених *пара*-хінонімінів, полягає в наявності в хіноніміні АСНЗ C=N, яка і визначає єдиний напрямок реакції – атаку атому Нітрогену зв'язку C=N, з утворенням продукту 6,1-приєднання; при цьому інші процеси: нуклеофільне заміщення Хлору, 1,6 і 6,3-приєднання придушуються. Реакція стає регіоспецифічною.

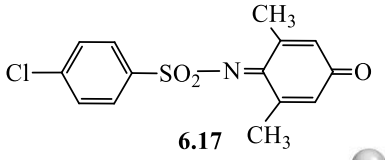
З метою підтвердження достовірності прогнозування наявності або відсутності АСНЗ C=N в хінонімінах проведено рентгеноструктурне дослідження 3,5-диметил-N-*пара*-хлорфенілсульфоніл-1,4-бензохіноніміну **6.17** (рисунок 6.4).

За результатами рентгеноструктурного дослідження атом Сульфуру практично знаходиться в площині хіноїдного ядра, про що свідчать величини торсіонних кутів: SNC^4C^3 – 176.7 град, SNC^4C^5 – 3.7 град. Валентний кут C^4NS становить 132,7 град. Таким чином, зміна геометрії

фрагменту **A** пов'язана переважно зі значним збільшенням валентного кута C=N–S



A



6.17

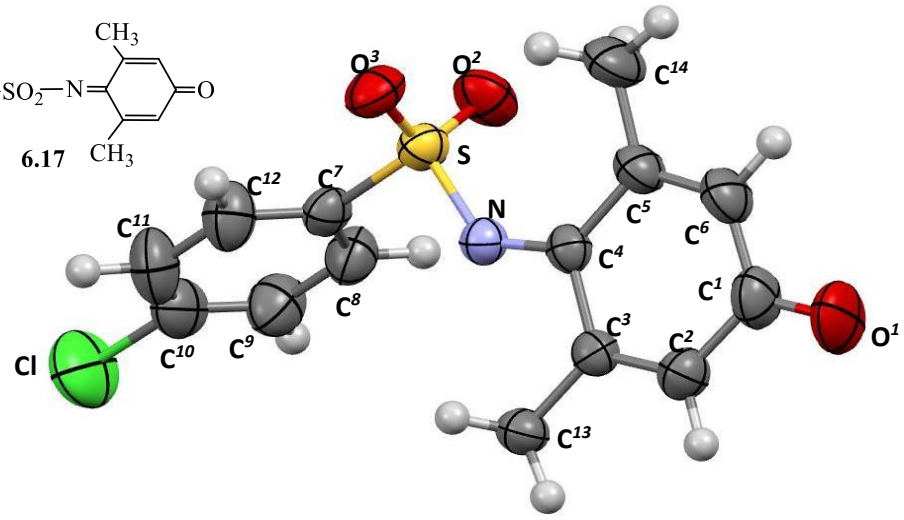


Рисунок 6.4 - Будова молекули N-4-хлорфенілсульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміну ***6.17*** *за даними РСА*

Прогнозована величина валентного кута C=N–S для N-арилсульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінів становить 135 град (див. табл. 6.2), що підтверджує достовірність прогнозу.

Для N-заміщених *пара*-хінонімінів з АСНЗ C=N, як було встановлено (див. підрозділи 6.4–6.8), характерними, в першу чергу, є реакції 1,2-приєднання (тобто приєднання за зв’язком C=N) з утворенням хінолідної структури, в результаті чого зникає стерично напружений зв'язок C=N. При цьому повинен утворитися стерично розвантажений тетрагональний атом Карбону (sp^3-гібридизований атом C^4), що є визначальним фактором стабільності продуктів реакції.

За допомогою "Tartu Models" вивчено просторову будову хінолідних структур, що утворюються в результаті реакцій N-заміщених *пара*-хінонімінів з АСНЗ C=N з різними реагентами, з метою виявлення стабільних стерично розвантажених хінолідних структур (таблиця 6.3), в іншому випадку реакції можуть бути не здійсненні або перебігати в інших напрямках. Таким чином, нами прогнозуються характерні реакції для N-заміщених *пара*-хінонімінів з АСНЗ C=N, що відбуваються за схемою 1,2-

приєднання, так як рушійним фактором таких реакцій є стабілізація кінцевої хінолідної структури.

Слід зазначити, що в хінолідній структурі **6.18** угрупування YNH і Z знаходяться по різні боки площини хінолідного ядра, тому угруповання YNH не чинить стеричного впливу на угруповання Z. Причому при будь-якому замісникові Y у групі NH не виникає стеричної напруги біля тетрагонального атому Карбону хінолідної структури [390].

Аналіз стеричної ситуації для угруповання *Z* біля sp^3-гібридизованого атому Карбону хінолідної структури **6.18**, наведений в таблиці 6.3, дозволяє визначити коло можливих реагентів HZ для N-заміщених *пара*-хінонімінів з АСНЗ C=N в залежності від об'єму замісників X в *орто*-положенні по відношенню до зв'язку C=N.

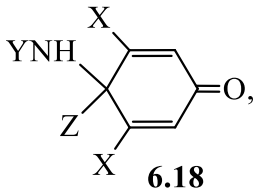
Так, 3,5-диметил(етил,пропіл)похідні N-заміщених *пара*-хінонімінів повинні реагувати з утворенням хінолідної структури з метанолом, етанолом, 1-пропанолом, 1-бутанолом; з 2-пропанолом реакція є менш ймовірною (див. табл. 6.3), а з *трет*-бутанолом є мало ймовірною, тому що хінолідна структура, яка утворюється, в значній мірі є стерично напруженою в результаті збільшення валентного кута $C_{Ar}–O–C_{Alk}$.

Аналогічно для 3,5-діізопропіл- і 3,5-дихлорпохідних, проте з *трет*-бутанолом, реакція є ще менш ймовірною в зв'язку з великою стерічною напругою в хінолідній структурі.

Для 3,5-ди-*трет*-бутилпохідних хінонімінів реакція може перебігати в разі нерозгалужених спиртів, в разі 2-пропанолу вона є малоймовірною, а в разі *трет*-бутанолу – неможливою (див. табл. 6.3).

Для багатьох інших реагентів – арилсульфінових кислот, арилсульфонілгідразинів, ацилгідразинів, ароматичних амінів, діалкілфосфітів, реакція можлива для будь-яких N-заміщених *пара*-хінонімінів з АСНЗ C=N навіть з такими об'ємними замісниками в *орто*-положенні до зв'язку C=N хіноїдного ядра, як *трет*-бутил (в даному випадку враховується розмір *трет*-бутилу уздовж осей *x* і *y*), хоча в цьому випадку самі хіноніміни будуть термодинамічно нестійкими і недоступними, як це було зазначено вище.

Таблиця 6.3 – Стерична ситуація біля тетрагонального атому Карбону хінолідних структур ***6.18***



Y = RSO_2, RS, Ar, CH_3CO, ArCO і ін.

6.18

X	Z	Стерична ситуація біля sp^3-гібридизованого атому Карбону хінолідної структури
CH_3, C_2H_5, C_3H_7, *ізо*-C_3H_7, Cl, *трет*-C_4H_9	CH_3O	Відсутність стеричної напруги, вільне обертання групи CH_3O (X=CH_3, C_2H_5, *н*-C_3H_7), загальмоване обертання (X=*ізо*-C_3H_7, Cl, *трет*-C_4H_9)
	C_2H_5O	Аналогічно
	ізо-C_3H_7O	Відсутність стеричної напруги, загальмоване обертання групи *ізо*-C_3H_7 (X=CH_3, C_2H_5, *н*-C_3H_7, *ізо*-C_3H_7, Cl). Стерична напруга, збільшення кута C_{Ar}–O–C_{Alk} на 6 град (X=*трет*-C_4H_9)
	трет-C_4H_9O	Стерична напруга, збільшення кута C_{Ar}–O–C_{Alk} на 6 град (X=CH_3, C_2H_5, *н*-C_3H_7), 12 град (X=*ізо*-C_3H_7, Cl), 18 град (X=*трет*-C_4H_9)
трет-C_4H_9O	$ArSO_2$	Відсутність стеричної напруги, загальмоване обертання навколо зв'язку C–S
	$ArSO_2NHNH$	Відсутність стеричної напруги, загальмоване обертання навколо зв'язку C–N
	$ArSO_2NHNH$	Аналогічно
	C_6H_5NH	Аналогічно
	$(CH_3O)_2P(O)$	Відсутність стеричної напруги, загальмоване обертання навколо зв'язку C–P
	$(C_2H_5O)_2P(O)$	Аналогічно
	(*ізо*-$C_3H_7O)_2P(O)$	Аналогічно
	(трет-$C_4H_9O)_2P(O)$	Відсутність стеричної напруги, загальмоване обертання навколо зв'язків C–P, P–O, O–C_{Alk}

6.2 Особливості бромування N-заміщених-1,4-бензохінонімінів і N-заміщених-4-амінофенолів

У зв'язку з тим, що розмір атому Брому значно більше розміру атому Хлору, за прогнозом в N-заміщених-1,4-бензохінонімінах, що містять атоми Брому в обох *орто*-положеннях до імінного атому Карбону, АСНЗ C=N буде проявлятися для більшого кола замісників біля атому Нітрогену хініноміну (див. розділ 6.1). В разі N-ароїл(ацетил)-3,5-дибром-1,4-бензохінонімінів кут C=N–C повинен скласти 143 град, при цьому можлива термодинамічна нестійкість структури, тобто ймовірне утруднення в їх отриманні, а в разі N-арилсульфоніл-3,5-дибром-1,4-бензохінонімінів кут C=N–S повинен скласти близько 150 град, при цьому такі хініноміни повинні мати високу термодинамічну нестійкість, а отже синтез їх є малоймовірним.

У зв'язку з цим представляло інтерес дослідження процесів бромування N-заміщених 1,4-бензохінонімінів і їх відновлених форм. Очікувалося утворення незвичних продуктів при глибокому бромуванні в зв'язку з тим, що утворення 2,3,5,6-тетрабромпохідних хінонімінів має бути ускладненим.

6.2.1 Бромування N-ацил-1,4-бензохінонімінів і N-ацил-4-амінофенолів

При хлоруванні N-ацетил-4-амінофенолу в залежності від умов проведення реакції отримані N-ацетил-2,3,5,6-тетрахлор-4-амінофенол і N-ацетил-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімін [95]. Показано, що при хлоруванні N-ацил-4-амінофенолів можливе утворення N-ацил-2,3,6-трихлор-4-амінофенолів, N-ацетил-2,3,5,6-тетрахлор-4-амінофенолу і N-ацетил-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінів [329].

Утворення N-ацил-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінів представляло інтерес в зв'язку з наявністю в них активованого стерично напруженого зв'язку C=N с прогнозованим валентним кутом C=N–C 134 град [310]. Відомостей про бромування N-ацил-4-амінофенолів не виявлено, хоча N-ацил-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохіноніміни повинні мати АСНЗ C=N з ще більшим кутом C=N–C 143 град зважаючи на значний об'єм атомів Брому [310].

Передбачалося, що при валентному куті C=N–X близько 145 град хініноміни стають нестійкими, а їх синтез – неможливим [310]. Так, наприклад, вже не вдалося синтезувати N-хлор-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімін з прогнозованою величиною валентного кута C=N–Cl 143 град [310].

При бромуванні N-ацил-4-амінофенолів **6.19** основними продуктами є N-ацил-2-бром(2,6-дибром-, 2,3,6-трибром)-4-амінофеноли **6.20–6.22** [328] (схема 6.1). Подальші дослідження показали, що при більш глибокому бромуванні можуть бути виділені стійкі сполуки жовтого кольору, які спочатку були ідентифіковані як N-ацил-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохіноніміни [93]. Спектри ЯМР ^{1}H не суперечили запропонованій структурі, однак зміст брому був заниженим.

Сумнів викликала висока стабільність синтезованих сполук і відсутність реакцій 1,2-приєднання, характерних для хінонімінів з АСНЗ C=N, і, в першу чергу, найбільш характерна реакція зі спиртами [93].

Згідно з отриманими для цих сполук спектрами ЯМР ^{13}C кількість сигналів в слабкому полі (δ_C 120–180 м.ч.) становить одинадцять, тоді як для N-бензоїл-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохіноніміну мало бути дев'ять сигналів.

Для встановлення структури отриманих сполук виконано рентгеноструктурний аналіз (РСА) продукту бромування N-бензоїл-4-амінофенолу. Було показано, що сполука має будову 2-бензоїлокси-3,5,6-трибром-1,4-бензохінону **6.23б** (рисунок 6.5) [360, 391].

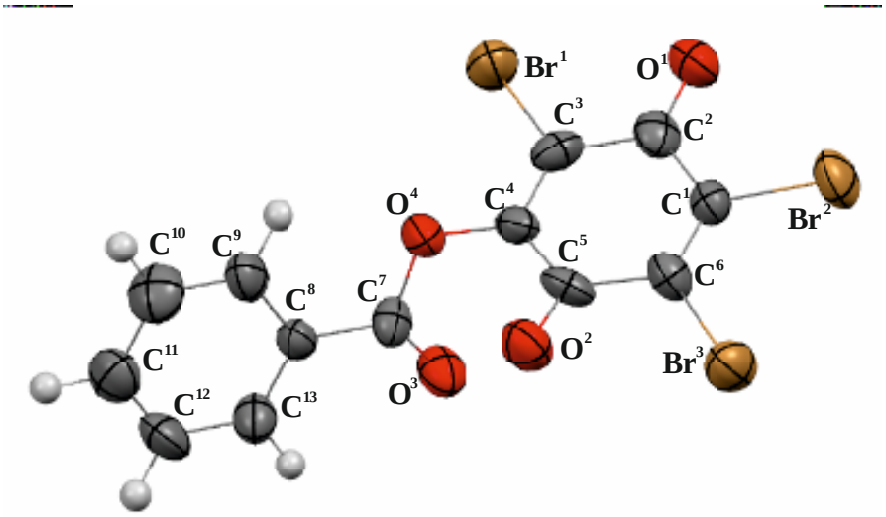
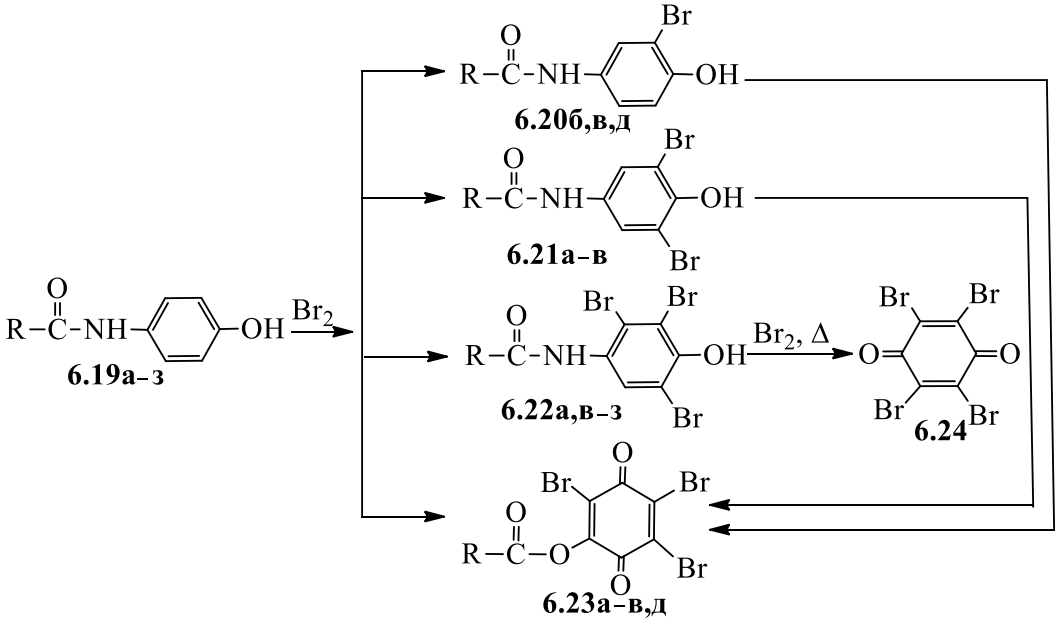


*Рисунок 6.5 - Будова молекули 2-бензоїлокси-3,5,6-трибром-1,4-бензохінону **6.23б** за даними РСА*

Таким чином показано, що кінцевими продуктами бромування N-ацил-4-амінофенолів **6.19** в ДМФА при 80°С при співвідношенні амінофенол–Br_2 (1:8) є відповідні 1,4-бензохінони **6.23** (схема 6.1).

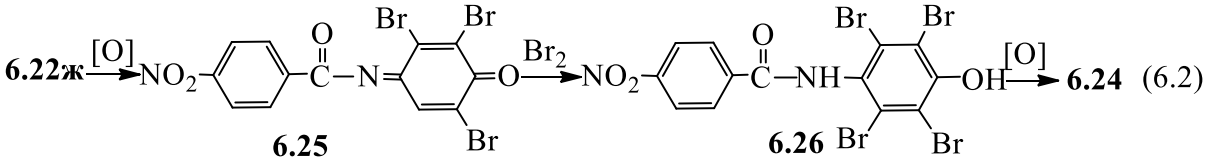
Слід зазначити, що при прямому бромуванні N-ацил-4-амінофенолів в ДМФА не вдалося отримати тетрабром-4-амінофеноли (див. схему 6.1). Бромуванню не піддавалися також трибром-4-амінофеноли **6.22**. У жорстких умовах (підвищені температури і великий надлишок Br_2) утворюється броманіл **6.24**.



(6.1)

де R = Me (**а**), Ph (**б**), 4-MeC_6H_4 (**в**), 3-MeC_6H_4 (**г**), 4-ClC_6H_4 (**д**), 2-ClC_6H_4 (**е**), 4-$NO_2C_6H_4$ (**ж**), 4-FC_6H_4 (**з**).

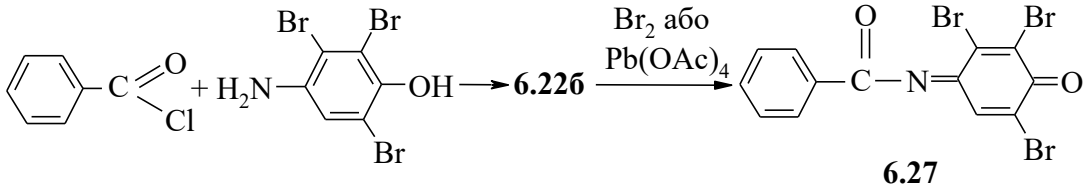
Тетрабром-4-амінофеноли вдається отримати з N-ароїл-2,3,6-трибром-1,4-бензохінонімінів в суміші ДМФА–AcOH (1:5) згідно зі схемою 6.2 тільки на прикладі 4-нітробензоїлпохідного **6.25** (схема 6.2).



(6.2)

Спроба окиснити N-4-нітробензоїл-2,3,5,6-тетрабром-4-амінофенол **6.26** до N-4-нітробензоїл-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохінонімінy не увінчалася успіхом - утворюється броманіл **6.24**, що підтверджує нестабільність N-ароїл-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохінонімінів через високе значення кута C=N–C, а отже, неможливість їх отримання.

При дії брому в суміші ДМФА–AcOH (1:5) на отриманий ацилюванням N-бензоїл-2,3,6-трибром-4-амінофенол **6.22б** був виділений відповідний хінонімін **6.27**, він же утворюється з амінофенолу **6.22б** окисненням його тетраацетатом свинцю (схема 6.3).

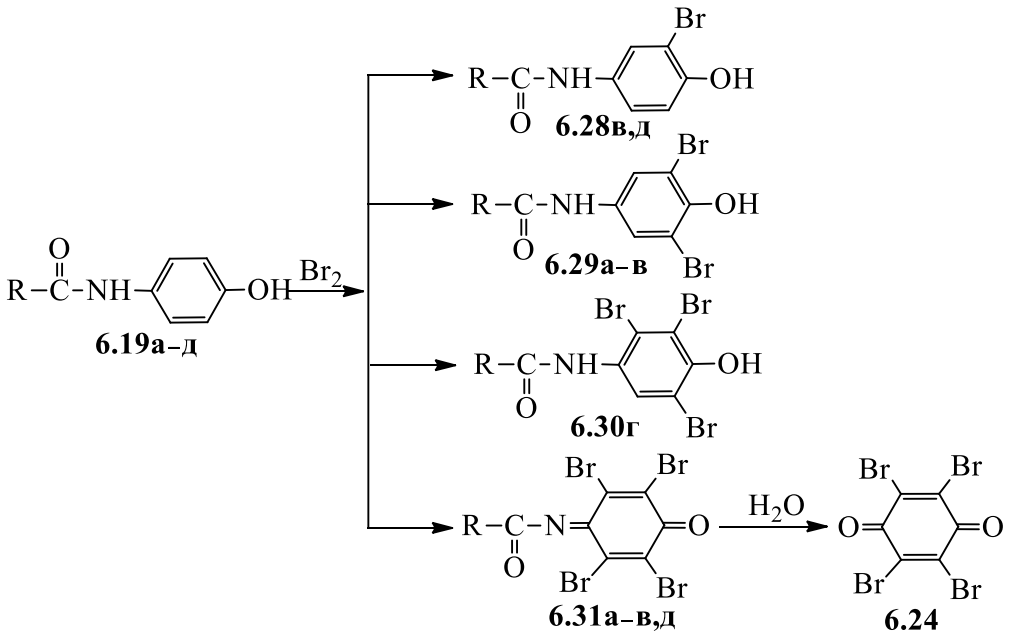


(6.3)

Таким чином, N-ароїл-2,3,6-трибром-4-амінофеноли **6.22** не є проміжними сполуками в ланцюжку перетворень, що приводять до утворення хінонів **6.23**.

При подальшому дослідженні процесів бромування N-ароїл(ацетил)-1,4-бензохінонмоноімінів вдалося встановити проміжні сполуки в процесі утворення хінонів **6.23**, а також отримати тетрабромзаміщені хініноміни.

При бромуванні N-ацил-1,4-амінофенолів **6.19а–д**, в залежності від умов (варіювалися розчинник, концентрація, температура, молярне співвідношення речовина:бром) з реакційного розчину вдається виділити N-ароїл-2-бром-1,4-амінофеноли **6.22б,в,д**, N-ацил-2,6-дибром-1,4-амінофеноли **6.29а–в**, N-3-толуоїл-2,3,6-трибром-1,4-амінофенол **6.30г** і N-ацил-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохініноміни **6.31а–в,д** (схема 6.4).



(6.4)

де R = CH_3 (**а**), C_6H_5 (**б**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**в**), 3-$CH_3C_6H_4$ (**г**), 4-ClC_6H_4 (**д**).

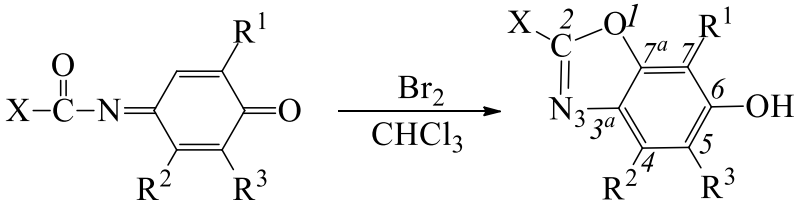
Причому N-ацил-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохініноміни **6.31** утворюються в ДМФА або суміші ДМФА–AcOH при високих температурах (60–80°C) і при великому надлишку брому (співвідношення вихідний амінофенол–бром сягає 1:10).

Слід зазначити, що, в основному, спектр продуктів бромування N-ацил-1,4-амінофенолів збігається з таким для N-арилсульфоніл-1,4-амінофенолів. Однак кінцевими продуктами бромування N-арилсульфоніл-1,4-амінофенолів є N-арилсульфоніл-2,3,6-трибром-1,4-бензохініноміни, а кінцевими продуктами бромування N-ацил-1,4-амінофенолів – N-ацил-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохініноміни. Таким чином, в разі N-ацил-1,4-амінофенолів вдається ввести в хіноїдне ядро максимальну кількість атомів брому.

Для N-ацил-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохінонімінів **6.31** згідно моделям "Tartu Models" кут C=N–C становить 143 град – величина, близька за значенням до передбачуваної верхньої межі термодинамічної стійкості N-заміщених *пара*-хінонімінів, тому сполуки **6.31** вдається отримати при бромуванні N-ацил-1,4-амінофенолів, але в жорстких умовах. Крім того вони є дуже нестійкими – при доступі вологи повітря піддаються гідролізу до броманілу **6.24** протягом декількох годин.

Склад і будова сполук **6.28б,в,д, 6.29а–в, 6.30г, 6.31а–в,д** встановлені на підставі елементного аналізу, даних ІЧ, ЯМР ^{1}H і ЯМР ^{13}C спектрів.

Взаємодія брому з N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінами **6.32–6.38**, що містять від одного до трьох атомів галогену в хіноїдному ядрі з вільним *орто*-положенням по відношенню до імінного атому Карбону, в хлороформі при співвідношенні хінонімін–бром 1:5, приводить до утворення бензоксазолів **6.39–6.44** (схема 6.5). Бромування в інших розчинниках (ДМФА, AcOH, суміш ДМФА–AcOH), з іншим співвідношенням реагентів приводить до утворення 5-ароїл-1,4-бензохінонів [392].

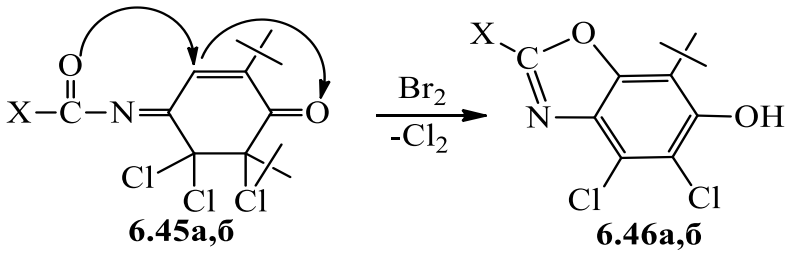


(6.5)

6.32а,б, 6.33а,б,е, 6.34а,б, 6.35б,в,е, 6.36а,б,г,ж, 6.37а–д,ж, 6.38а–д,ж **6.39а,б, 6.40а,б, е, 6.41а,б, 6.42б,в,е, 6.43а–д,ж, 6.44а–д,ж**

де **6.32, 6.39**: R^1 = Me, R^2 = R^3 = Cl; **6.33, 6.40:** R^1 = Me, R^2 = R^3 = Br; **6.34, 6.41**: R^2 = Me, R^1 = R^3 = Cl; **6.34, 6.42**:R^2 = Me, R^1 = R^3 = Br; **6.36**: R^2 = Me, R^1 = *i*-Pr, R^3 = H; **6.37, 6.43**:R^2 = Me, R^1 = *i*-Pr, R^3 = Cl; **6.38, 6.44**: R^2 = Me, R^1 = *i*-Pr, R^3 = Br; X = C_6H_5 (**а**), 4-MeC_6H_4 (**б**), 4-ClC_6H_4 (**в**), 4-$NO_2C_6H_4$ (**г**), 3-$NO_2C_6H_4$ (**д**), 4-Br-3-$MeOC_6H_3$ (**е**), Me (**ж**).

Бензоксазоли **6.46а,б** були отримані при бромуванні в аналогічних умовах 4-ароїліміно-2,6-ди-*трет*-бутил-5,5,6-трихлор-2-циклогексен-1-онів **6.45а,б** [336] (схема 6.6). Причому в кінцевому продукті **6.46** присутня тільки одна *трет*-бутильна група. Подібне заміщення *трет*-бутильної групи спостерігалося і під час хлорування 4-аміно-N-ароїл-2,6-ди-*трет*-бутилфенолів [336] і в реакції 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохінон-4-оксиму з S_2Cl_2 в присутності N-етилдіізопропіламіну і N-хлорсукциніміду в тетрагідрофурані [393].



6.45а,б **6.46а,б** (6.6)

де X = C_6H_5 (**а**), 4-MeC_6H_4 (**б**).

Будову отриманих сполук підтверджено РСА 5-бром-6-гідрокси-7-ізопропіл-4-метил-2-(4-метилфеніл)-1,3-бензоксазолу **6.44б** (рисунок 6.6).

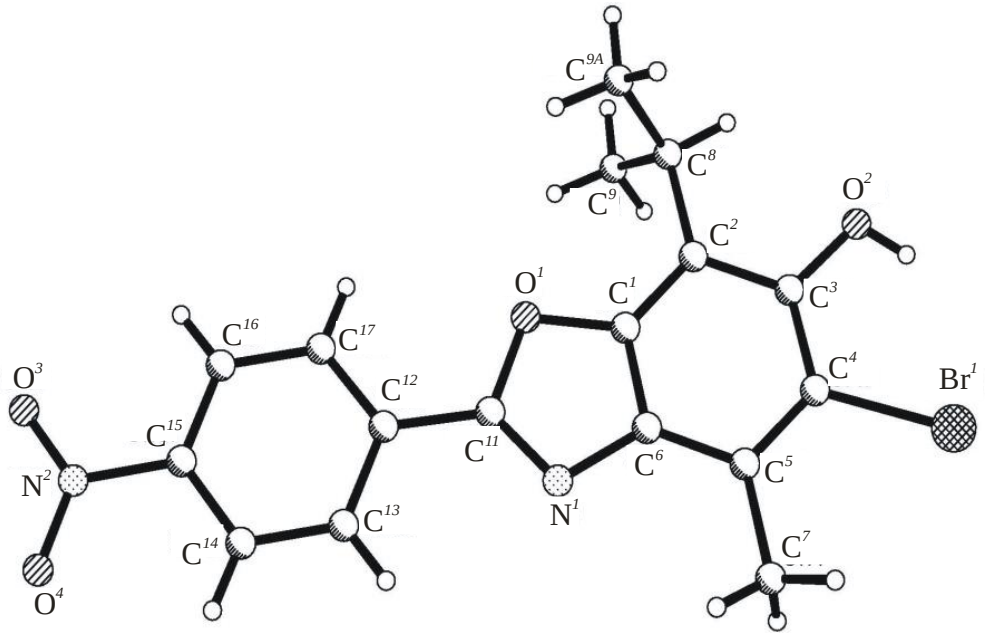
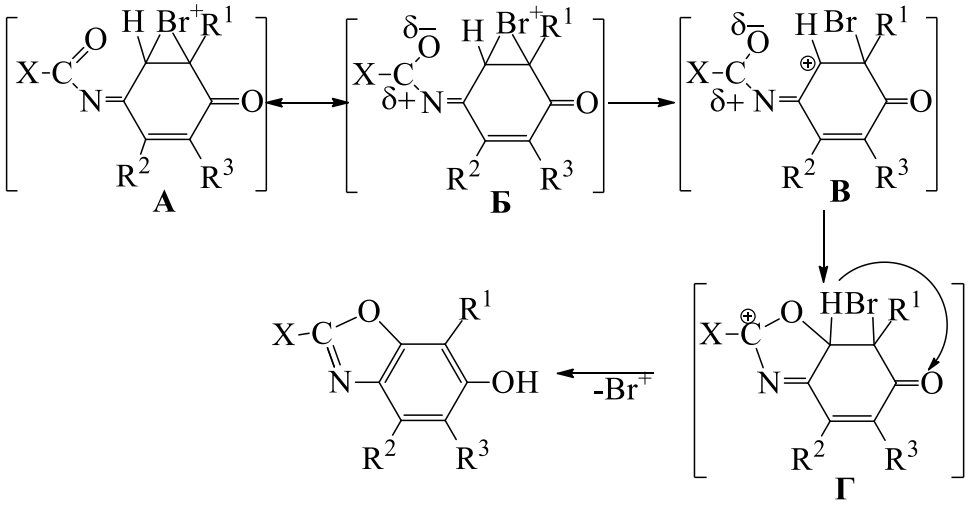


*Рисунок 6.6 - Молекулярна структура 5-бром-6-гідрокси-7-ізопропіл-4-метил-2-(4-метилфенил)-1,3-бензоксазолу **6.44б** за даними РСА*

Раніше в роботі [394] передбачалося, що при гідрохлоруванні деяких хінонімінів бензоксазоли утворюються в результаті протонування атому Нітрогену і подальшого замикання циклу через атом Карбону, що знаходиться в *орто*-положенні по відношенню до другого імінного атому Карбону, який має частковий позитивний заряд. Але при бромуванні хінонмоноімінів **6.32–6.38** в реакційній суміші відсутні протони. Також встановлено [335, 355], що галогенування N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів відбувається через утворення проміжного галогенонієвого іону або карбокатіону.

В результаті бромування хінонмоноімінів в присутності LiCl встановлено, що атом брому входить в *орто*-положення по відношенню до карбонільного атому Карбону [355]. На підставі вищесказаного можна

припустити, що при бромуванні хінонмоноімінів **6.32–6.38** спочатку відбувається утворення бромонієвого іону **А**, який може переходити в таутомерну форму **Б** і карбокатіон **В**, для якого в хлороформі більш вигідним стає замикання циклу з утворенням проміжної структури **Г**, ніж приєднання аніону брому (схема 6.7). Структура **Г** в результаті прототропного перегрупування і відщеплення іону брому перетворюється в кінцевий бензоксазол. У полярних протоновмісних розчинниках, що сприяють поляризації молекули брому і протонуванню хінонмоноіміну, більш вигідним є приєднання аніону брому, тому утворюються похідні хінонмоноімінів і амінофенолів з більш високим ступенем бромування. Таким чином, механізм утворення бензоксазолів **6.39–6.34, 6.46** відрізняється від механізмів, запропонованих в роботах [92, 394, 395–397].

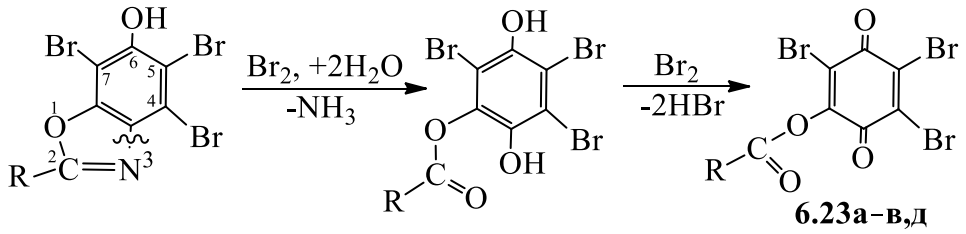


(6.7)

Бензоксазоли отримані, в основному, при бромуванні хінонмоноімінів, у яких вільним є тільки одне положення 3 або 5 хіноїдного ядра. Раніше встановлено, що галогенування N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів відбувається за різними схемами перетворень, що включають: приєднання галогену за подвійним зв'язком хіноїдного ядра, дегідрогалогенування, гідрогалогенування, прототропне перегрупування, електрофільне заміщення, при цьому реакційна маса в багатьох випадках являє собою складну багатокомпонентну суміш [320, 323, 335, 336, 338, 347, 355, 390, 397]. При збільшенні кількості галогенів в хіноїдному ядрі приєднання галогенів і галогеноводнів стає більш складним і вимагає більш жорстких умов проведення процесу [314, 320, 323, 338, 347, 390]. На підставі цього можна припустити, що при бромуванні N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінів, що мають 2 або більше вільних положень в хіноїдному ядрі, після першого етапу приєднання молекули брому і дегідробромування в розчині неминуче присутні молекули бромоводню. В результаті більш вигідним стає подальше бромування або гідробромування хіноїдного ядра, ніж замикання циклу через атом Оксигену.

Очевидно, що в жорстких умовах бромування можливо розкриття бензоксазольного циклу в 2-арил-6-гідроксибензоксазолах, в результаті чого утворюються ароїлокси-1,4-бензохінони. У різних умовах бромування утворюються або бензоксазоли, або продукти розкриття бензоксазольного циклу з одночасним гідролізом і подальшим окисненням з утворенням в кінцевому рахунку ароїл(ацетил)окси-1,4-бензохінонів. Ймовірно, цей процес є пов'язаним зі стійкістю бензоксазольного циклу в 2-арил(метил)-6-гідроксибензоксазолах.

Найбільш нестійкими, очевидно, є 2-арил(метил)-4,5,7-трибром-6-гідроксибензоксазоли, які в умовах бромування піддаються перетворенню в 5-ароїл(ацетил)окси-3,5,6-трибром-1,4-бензохінони **6.23** за схемою 6.8:

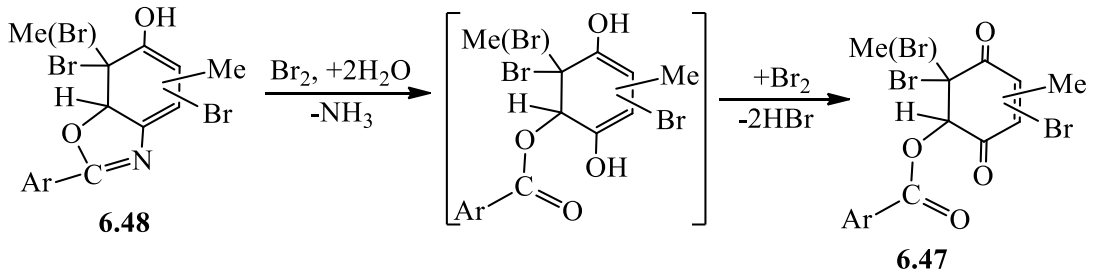


(6.8)

де R = Me (**а**), Ph (**б**), 4-MeC_6H_4 (**в**), 4-ClC_6H_4 (**д**).

Причому одночасного утворення бензоксазолів і ароїл(ацетил)окси-1,4-бензохінонів не спостерігалося. 2-Арил(метил)-4,5,7-трибром-6-гідроксибензоксазоли не були виділені з реакційних сумішів.

В разі бромування в жорстких умовах з великим надлишком брому метилзамещених в хіноїдному ядрі N-ароїл-1,4-бензохінонмоноімінів: N-бензоїл-2-метил-5,6-дибром-1,4-бензохіноніміну [338], N-бензоїл-2,5-диметил-6-бром-1,4-бензохіноніміну, N-бензоїл-3-метил-5-ізопропіл-2-бром-1,4-бензохіноніміну [323], N-ароїл-2,6-диметил-5-бром-1,4-бензохінонімінy [333, 390] отримані 5-ароїл-2-циклогексен-1,4-діони **6.47**, які є стійкими сполуками і не піддаються дегідробромуванню. Ймовірно, їх утворення, як і утворення 5-ароїлокси-3,5,5-трибром-1,4-бензохінонів **6.23**, відбувається через стадію утворення відповідних дигідробензоксазолів **6.48** (схема 6.9):



(6.9)

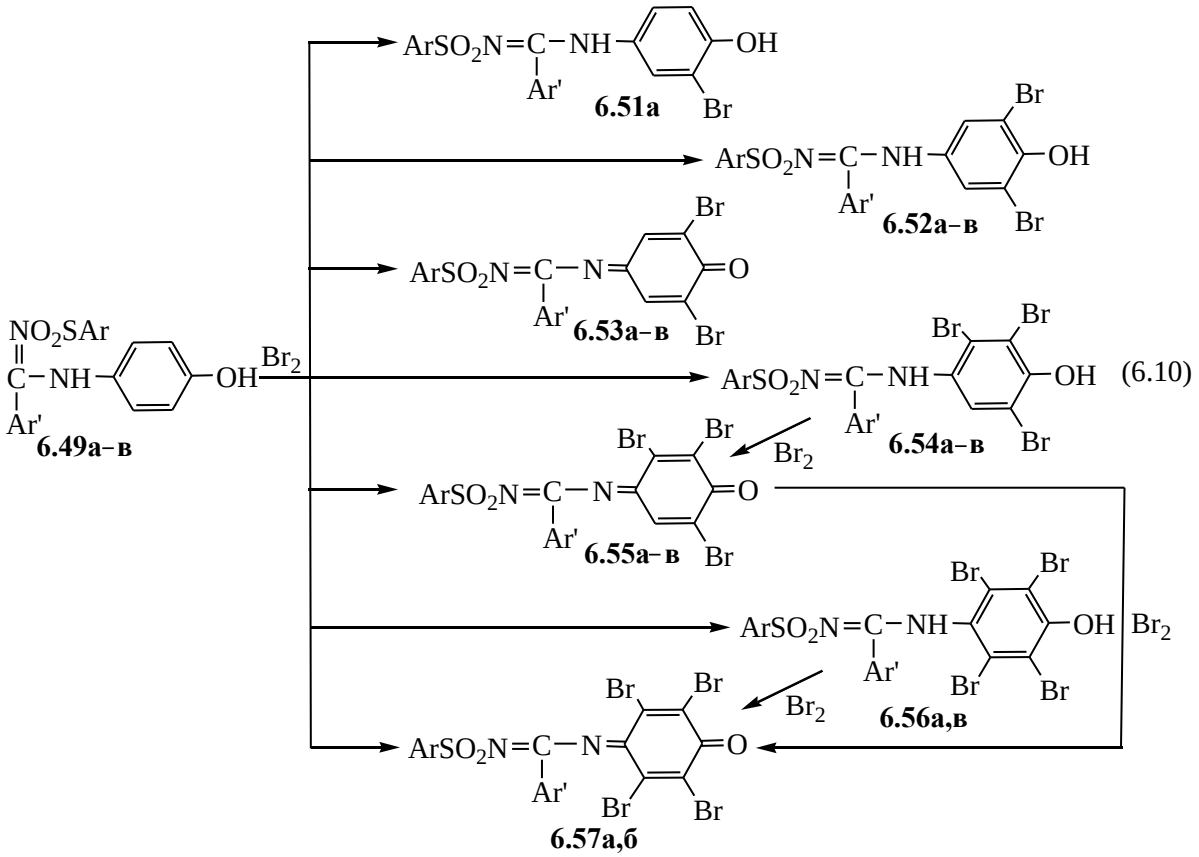
6.2.2 Бромування N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів і їх відновлених форм

N-(N-Арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохіноніміни є похідними N-ароїл-1,4-бензохінонімінів, тому для них можна було очікувати аналогічні результати бромування, в тому числі утворення тетрабромпохідних хінонімінів, тому що стерична ситуація для групи атомів C=N–C є однаковою зі стеричною ситуацією аналогічної групи атомів N-ароїл-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохінонімінів. Згідно з моделями "Tartu Models" кут C=N–C для N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохінонімінів становить 143 град, як і для N-ароїл-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохінонімінів.

Здійснено бромування N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-1,4-бензохінонімінів **6.50** і їх відновлених форм – N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-амінофенолів **6.49**. Бромування здійснювали молекулярним бромом в середовищі диметилформаміду, етанової кислоти, суміші ДМФА–CH_3CO_2H (1:5), ДМФА, хлороформу і чотирихлористого карбону [339, 398, 399].

На глибину бромування N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-амінофенолів **6.49а–в** впливає природа розчинника, мольне співвідношення вихідна речовина – Br_2 і температура. Як зазначалося в роботі [325], диметилформамід сприяє більш глибокому бромуванню. При бромуванні N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-амінофенолів **6.49а–в**, в залежності від умов, з реакційного розчину вдається виділити N-(N-фенілсульфонілбензімідоїл)-2-бром-1,4-амінофенол **6.51а**, N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-2,6-дибром-1,4-амінофеноли **6.52а–в**, N-(N-арилсульфоніларилімідоїл-2,6-дибром-1,4-бензохіноніміни **6.53а–в**, N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-2,3,6-трибром-1,4-амінофеноли **6.54а,в**, N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-2,3,6-трибром-1,4-бензохіноніміни **6.55а–в**, N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-2,3,5,6-тетрабром-1,4-амінофеноли **6.56а,в** і N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохіноніміни **6.57а,б** (схема 6.10).

В основному спектр продуктів бромування N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-амінофенолів збігається з таким для N-арилсульфоніл-1,4-амінофенолів [325]. Однак утворюються також тетрабромпохідні хінонімінів **6.57а,б** і тетрабромпохідні амінофенолів **6.56а,в** [339]. Утворення тетрабромпохідних хінонімінів добре узгоджується з вищенаведеними теоретичними обгрунтуваннями – прогнозом АСНЗ C=N. N-(N-Арилсульфонілбензімідоїл)-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохіноніміни **6.57а,б** є порівняно стійкими сполуками, однак при тривалому зберіганні, а також при дії вологи розкладаються з утворенням броманілу.

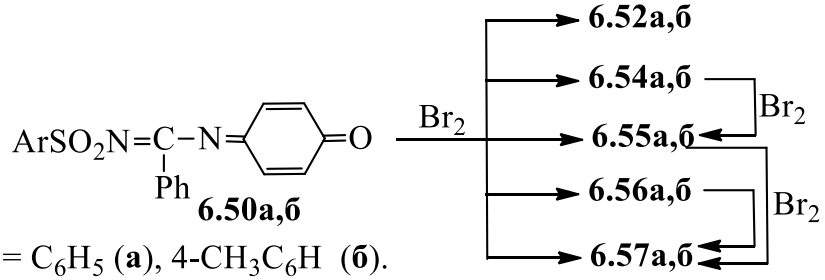


(6.10)

де Ar = Ph (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 4-ClC_6H_4 (**в**); Ar' = Ph..

Згідно з даними РСА для N-(N-4-толілсульфонілбензімідоїл)-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохіноніміну **6.57б** кут C=N–C становить 136,6 град (див. розділ 6.12).

При бромуванні N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-1,4-бензохінонімінів **6.50а,б** спектр продуктів є декілька вужчим – не утворюються N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-2-бром-1,4-амінофеноли **6.51** і N-(N-арилсульфонілбензімідоїл-2,6-дибром-1,4-бензохіноніміни **6.53** (схема 6.11).



(6.11)

Ar = C_6H_5 (**а**), 4-CH_3C_6H (**б**).

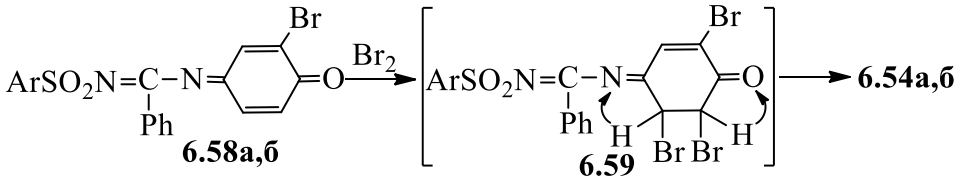
При бромуванні N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів і їх відновлених форм при незначному співвідношенні вихідна речовина–Br_2 в більшості випадків виділялися N-арилсульфоніл-2,3,6-трибром-1,4-

амінофеноли [71, 325]. Пояснень переважного утворення трибромпохідних в той час не було дано.

Передбачалося, що для N-арилсульфоніл-1,4-амінофенолів відбувається ароматичне бромування з послідовним введенням атомів Брому в положення 2, 6 і 3, при цьому утворюються відповідні відновлені форми, в тому числі і N-арилсульфоніл-2,3,6-трибром-1,4-амінофеноли [71].

При бромуванні N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів на першій стадії утворюються продукти приєднання однієї молекули Br_2 за зв'язком C=C хіноїдного ядра з утворенням напівхіноїдних структур, які в подальшому в результаті декількох проміжних стадій перетворюються в N-арилсульфоніл-2,3,6-трибром-1,4-амінофеноли [71].

З метою виявлення окремих проміжних стадій при бромуванні N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів **6.50** і N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-амінофенолів здійснено бромування N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-2-бром-1,4-бензохінонімінів **6.58** при співвідношенні вихідна речовина–Br_2 (1:1) в етановій кислоті. З високим виходом отримано N-(N-бензолсульфонілбензімідоїл)-2,3,6-трибром-1,4-амінофенол **6.54а**, що свідчить про приєднання молекули Br_2 за зв′язком C=C хіноїдного ядра з утворенням напівхіноїдної структури **6.59** жовтого кольору, яка зникає в момент виділення, тому що вона піддається прототропному перегрупуванню з утворенням сполук **6.54а,б** (схема 6.12). Виділити в індивідуальному вигляді проміжні циклогексенові структури **6.59** не вдається.



(6.12)

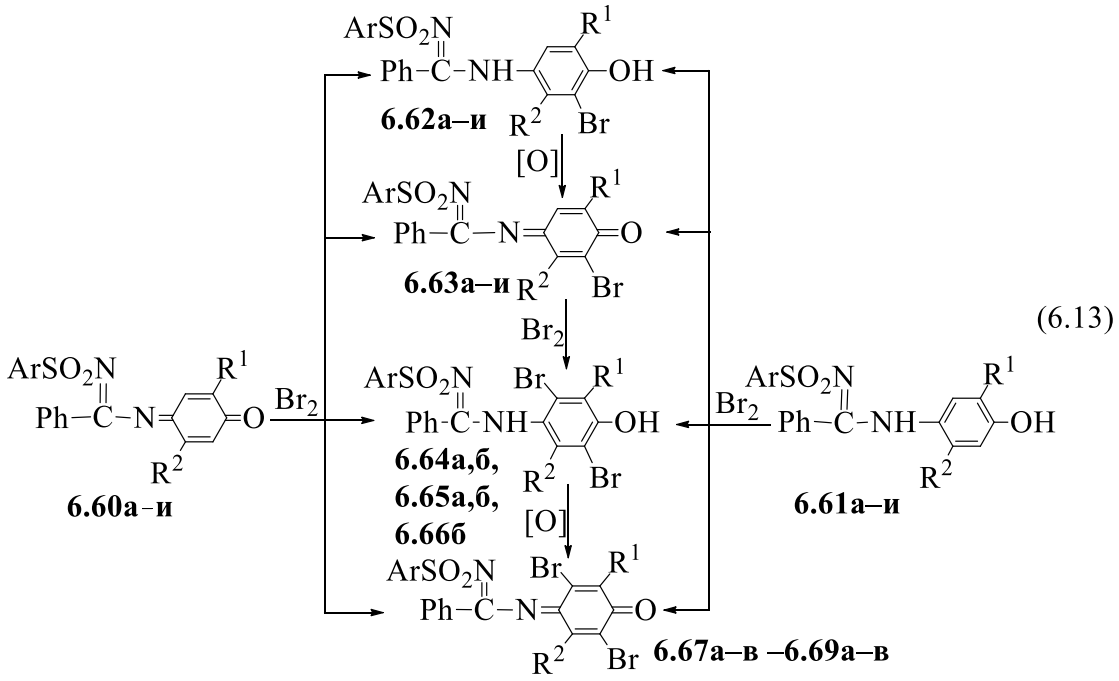
де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**).

При бромуванні N-(N-арилсульфонілбензімідоїл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.60а–и** з двома алкільними замісниками в положеннях 2 і 5 в якості кінцевих продуктів бромування були отримані N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-2,5-діалкіл-3,6-дибром-1,4-бензохінонмоноімі-ни **6.67а–в – 6.69а–в** (схема 6.13):

Будову хінонмоноімінів **6.67а–в – 6.69а–в** підтверджено рентгеноструктурним дослідженням 2,5-дибром-6-ізопропіл-3-метил-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноіміну **6.68в** (рисунок 6.7).

Характерною особливістю хінонмоноіміну **6.68в** є значне збільшення кута C=N–C (135,4(6) град), що обумовлено впливом замісників в

положеннях *3* і *5* хіноїдного ядра. На основі цього можна стверджувати, що хінонмоноіміни **6.67а–в – 6.69а–в** мають АСНЗ C=N.



(6.13)

де **6.60–6.63:** Ar = C_6H_5 (**а,г,ж**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б,д,з**), 4-ClC_6H_4 (**в,е,и**), R^1=R^2=Me (**а–в**), R^1=*i*-Pr, R^2=Me (**г–е**), R^1=Me, R^2=*i*-Pr (**ж–и**); **6.64–6.69:** Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 4-ClC_6H_4 (**в**); **6.64, 6.67:** R^1=R^2=Me; **6.65, 6.68:** R^1=*i*-Pr, R^2=Me; **6.66,6.69:** R^1=Me, R^2=*i*-Pr.

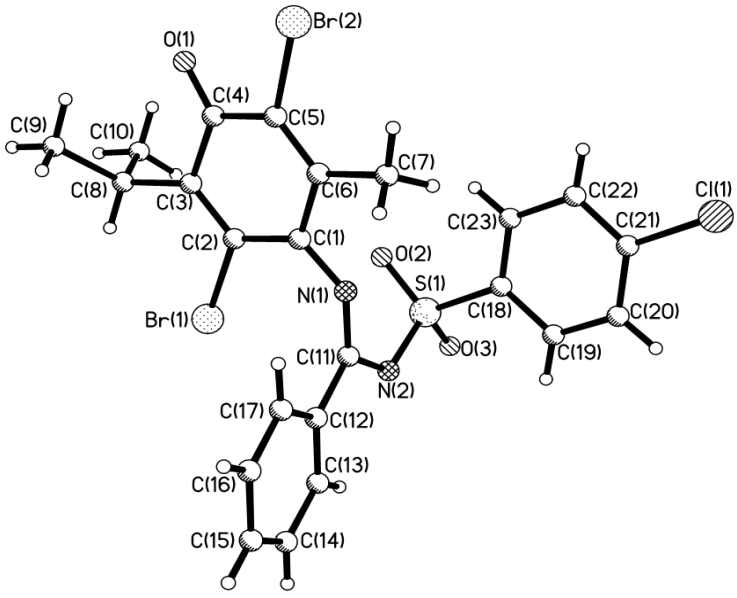


Рисунок 6.7 - Структура 2,5-дибром-6-ізопропіл-3-метил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноіміну ***6.68в*** *за даними РСА*

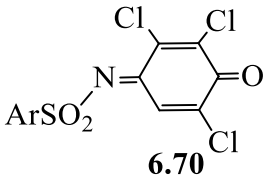
6.3 Структурні особливості і особливості спектрів ПМР і ЯМР ^{13}C N-заміщених *пара*-хінонімінів з АСНЗ C=N. Z,E-Ізомеризація

В літературі є дані про структурні параметри N-заміщених *пара*-бензохінонмоно- і діімінів різної будови і, зокрема, величини валентних кутів C=N–X. За даними рентгеноструктурного аналізу, величина кута C=N–X становить для заміщених в ядрі метилових естерів *пара*-бензохінонмонооксимів 113–114 град (C=N–O) [400], для 2,6-ди-*трет*-бутил-N-*пара*-бромфеніл-1,4-бензохінонмоноіміну 120 град ($C=N-C_{Ar}$) [306], для N,N'-ди(1-нафтил)-1,4-бензохінондііміну 122,6 град ($C=N-C_{Ar}$) [387], для 2,6-діізопропіл-N-*пара*-хлорфенілтіо-1,4-бензохінонмоноіміну 120,5 град (C=N–S) [307], для N,N'-ди(фенілтіо)-1,4-бензохінондііміну 119,5 град (C=N–S) [401], для 2,6-дихлор-N-*пара*-толілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну 126,3 град (C=N–S) [309] і для N,N'-диметилсульфоніл-1,4-бензохінондііміну 128 град (C=N–S) [299] .

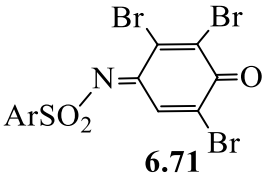
Найдені в літературі значення енергії активації процесу інверсії при атомі Нітрогену N-заміщених *пара*-бензохінонмоно- і діімінів ($\Delta G^{\neq}$) складають для О-арилових естерів 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохінонмонооксимів >101 кДж/моль [345], для 2,6-ди-*трет*-бутил-N-арил-1,4-бензохінонмоноімінів – 75–90 кДж/моль [402], для 2,6-діізопропіл-N-(2-метил-5-нітрофеніл)-1,4-бензохінонмоноіміну в залежності від розчинника – 81,5–85,2 кДж/моль [345], для N,N'-ди(2,4-діетилфеніл)-1,4-бензохінондііміну – 83,7 кДж/моль [403], для N-арилтіо-1,4-бензохінонмоноімінів з різними замісниками в ядрі – 70–84 кДж/моль [345], для N-метилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну – 76 кДж/моль, для 2,6-ди-*трет*-бутил-N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів – 71–80 кДж/моль [322], для N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з різними замісниками в ядрі – 65–76 кДж/моль [345], для N,N'-диметилсульфоніл-1,4-бензохінондііміну – 72,4–72,8 кДж/моль, для N,N'-ди-*пара*-толілсульфоніл-1,4-бензохінондііміну – 69,9–70,3 кДж/моль [220].

Порівняння величин енергії активації із структурними параметрами бензохінонімінів вказує на антибатность зміни величин $\Delta G^{\neq}$ та валентного кута C=N–X (таблиця 6.4).

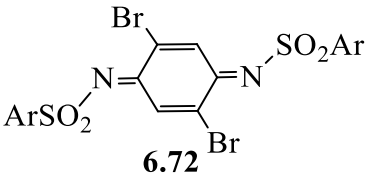
Відзначимо, що наведені літературні дані з енергії активації процесу інверсії при атомі Нітрогену *пара*-бензохінонмоноімінів визначені методом ЯМР спектроскопії і відносяться в основному до 2,6-дизаміщених в хіноїдному ядрі сполук. При наявності одного замісника в α-положенні до іміногрупи молекули *пара*-бензохінонмоно- і діімінів існують в розчині, згідно спектрам ЯМР, тільки у вигляді одного *транс*-ізомеру [345]. Це відноситься до 2,3,6-тригалогензаміщених *п*-бензохінонмоноімінів **6.70, 6.71** і 2,5-дибромзаміщених *пара*-бензохінондііміні **6.72** [71].



6.70

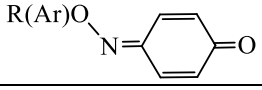
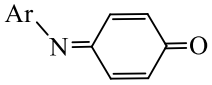
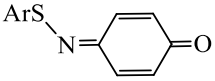
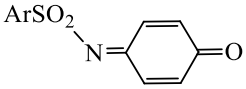


6.71

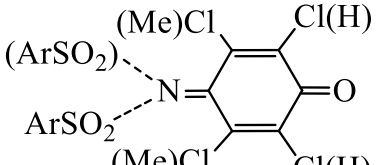


6.72

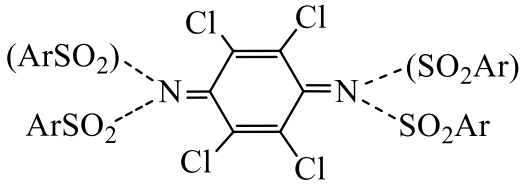
Таблиця 6.4 - Значення валентного кута C=N–X і енергії активації процесу інверсії при атомі Нітрогену N-заміщених пара-бензохінонмоноімінів

N-Заміщений *пара*-бензохінонмоноімін	Кут C=N–X, град	$\Delta G^{\neq}$, кДж/моль
	113–114	>101
	120–123	75–90
	~120	70–84
	126–128	65–80

Проведені дослідження методом ЯМР спектроскопії 3,5-дизаміщених *пара*-бензохінонмоноімінів **6.73** [345] і 2,3,5,6-тетрахлорзаміщених *пара*-бензохінонмоно- і діімінів **6.73, 6.74** (Ar=C_6H_5, 4-$CH_3C_6H_4$, 4-$C1C_6H_4$) [71] показали, що введення замісників (C1, CH_3) в обидва α-положення до іміногрупи приводить до зниження величини енергії активації процесу інверсії при атомі Нітрогену. Причому це зниження настільки значне, що процес залишається швидким в шкалі часу ЯМР аж до температури 210 К (200 МГц) [71, 345].

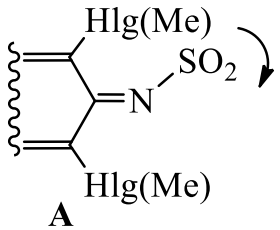


6.73



6.74

На підставі вищенаведеного зв'язку між величиною енергії активації процесу інверсії при атомі Нітрогену і валентним кутом C=N–X (див. табл. 6.4) можна припустити, що в *п*-бензохінонмоно- і діімінах **6.73 6.74** відбувається зміна геометрії фрагменту **А**, яка, очевидно, пов'язана зі значним збільшенням валентного кута C=N–X, тобто об'ємні групи в 3,5-положеннях хіноїдного ядра повинні збільшувати кут C=N–X і при цьому величина бар'єру інверсії відповідно повинна зменшуватися.



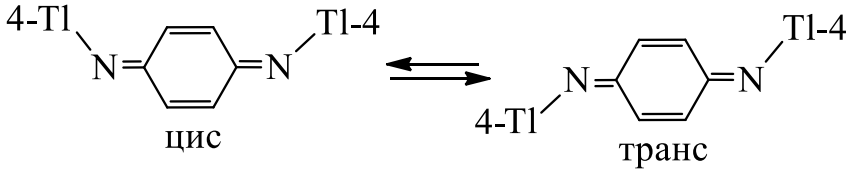
A

Наявність таких об'ємних замісників, як атоми Хлору в обох α-положеннях по сусідству з сульфогрупою, робить молекули *пара*-хінонмоно- і діімінів стерично перевантаженими, що повинно позначитися на хімічних властивостях цих сполук. Особливо це стосується зв'язку C=N, електронна будова якого може значно відрізнятися від такого для сполук без замісників в обох α-положеннях до іміногрупи.

6.3.1 Вивчення процесів Z,E-ізомеризації в N-арилтіо-1,4-бензохінонімінах

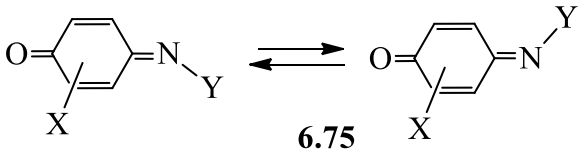
Методом динамічної спектроскопії ПМР вивчена ізомеризація N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів відносно C=N зв'язку [220].

Величина бар'єру *Z,E*-ізомеризації для ди-*п*-толілпохідного дорівнює 69.9 кДж/моль для *цис*-ізомеру та 70,3 кДж/моль для *транс*-ізомеру, тобто при кімнатній температурі в розчині міститься рівноважна суміш з незначним переважанням *транс*-ізомеру.



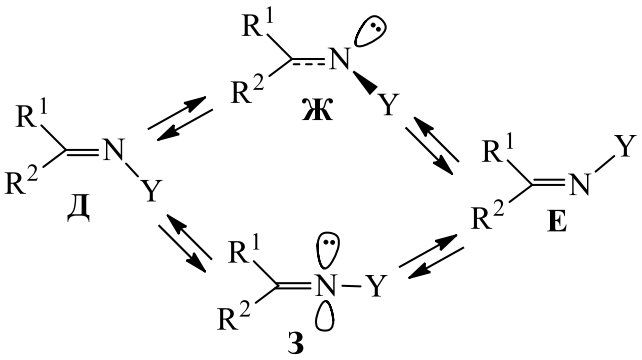
Визначений Кесслером [404] бар'єр *Z,E*-ізомеризації N-фенілсульфоніл-2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохінонмоноіміну дорівнює 71,6 кДж/моль. Було запропоновано інверсійний механізм процесу *Z,E*-ізомеризації.

Для N-заміщених 1,4-бензохінонімінів **6.75**, як представників класу іміно сполук [405–407], є характерним процес *Z,E*-ізомеризації:



6.75

Для внутрішньомолекулярної ізомеризації в імінах загальної формули $R^1R^2C{=}N{-}Y$ зазвичай розглядається два механізми: обертальний механізм – обертання N-замісника навколо зв'язку C=N з гомолітичним або гетеролітичним розривом π-зв'язку з непланарним перехідним станом **Ж** (схема 6.14) і інверсійний механізм – інверсія біля атому Нітрогену через планарний перехідний стан з лінійним фрагментом C=N–Y, в якому атом Нітрогену є *sp*-гібридним (перехідний стан **З**) або комбінація обох механізмів:



(6.14)

Якщо в станах **Д** і **Е** $R^1 = R^2$ – має місце вироджена *Z,E*-ізомеризація або топомеризація.

Вибір між двома вищезгаданими механізмами ізомерізації базується на впливі властивостей замісників при C=N зв'язку на термодинамічні активаційні параметри, а також на ефекті розчинників [346, 404, 408].

Для бензохінонімінів, як представників класу імінних систем, характерне явище виродженої і невиродженої *Z,E*-ізомерії. Величина енергетичного бар'єру, що визначає можливість таких конформаційних перетворень (*Z,E*-ізомеризація), істотно залежить від природи замісників біля атому Нітрогену і лежить в межах 40–100 кДж/моль [346, 404, 408], а значить дані процеси можуть бути досліджені методами спектроскопії ЯМР. Як показує аналіз літературних даних, більшість робіт, присвячених вивченню процесів *Z,E*-ізомеризації в бензохінонімінах, стосується дослідження лише сполук, що містять в положеннях 2 і 6 хінонімінного фрагменту *трет*-бутильні групи [321, 322, 402]. В основному це пов'язано з тим, що останні виявляються в спектрах ЯМР синглетними сигналами, для яких легко може бути знайдена температура їх коалесценції і потім, на підставі відомих наближених формул [345, 409], визначена величина вільної енергії активації при даній температурі. Наслідком такого обмеження на природу замісників є той факт, що практично всі дослідження стосуються вивчення впливу замісників біля атому Нітрогену (або в бензольному кільці, приєднаному до цього замісника) на величини ізомеризаційних бар'єрів. В результаті таких досліджень було встановлено, що в 2,6-ди-*трет*-бутилзаміщених N-арил- [405], N-ароїл- [321] і N-

арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінах [322, 346, 408] введення електроноакцепторних груп в *пара*-положення бензольного кільця приводить до зниження енергії активації процесів *Z,E*-ізомеризації. У той же час в сполуках з двовалентним атомом Сульфуру біля атому Нітрогену (N-арилтіо-1,4-бензохінонімін) наявність таких замісників збільшує активаційний бар'єр [410]. Причому подібна тенденція спостерігається і для інших імінних систем, що містять біля атому Нітрогену тіоарильний фрагмент і, зокрема, для 4-Tl_2C=N–S–Ar [411]. Природа такої відмінності цих сполук від інших типів бензохінонімінів не встановлена, хоча деякі спроби пояснити цей факт робилися [412]. Не виключено, що таке перетворення залежності пов'язано зі зміною механізму ізомеризації в цих системах – з інверсійного на обертальний, або з більш складним механізмом їх ізомеризації. Нагадаємо, що процес ізомеризації в імінах може здійснюватися як шляхом обертання навколо зв'язку C=N, так і шляхом інверсії атому Нітрогену через лінійний перехідний стан, в якому останній є *sp*-гібридизованим.

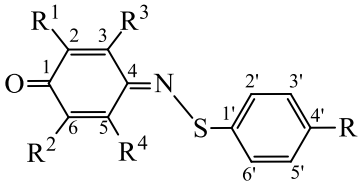
Як вже було зазначено, більшість наявних в літературі даних за величинами бар'єрів *Z,E*-ізомеризації бензохінонімінів отримано за наближеними формулами [409], що дозволяє визначати величини вільної енергії активації лише при температурі коалесценції синглетних сигналів, різної для різних сполук. Природно, порівняння отриманих таким чином величин не завжди коректно, також як і виправдовування припущення про рівність ентропій активації в різних, але близьких за будовою, сполуках. Зазначимо також, що більша частина наявних в літературі даних, що стосуються дослідженню процесів ізомеризації бензохінонімінів методом ЯМР, отримана на спектрометрах з напруженістю магнітного поля менше 100 МГц, коли різниця хімічних зсувів груп, які беруть участь в обмінному процесі, незначна і що істотно позначається на точності визначення кінетичних і термодинамічних характеристик даних процесів [413]. Внаслідок цього багато отриманих результатів потребують, на наш погляд, в переоцінці. Тому було виконано дослідження процесів *Z,E*-ізомеризації ряду N-арилтіо-1,4-бензохінонімінів **6.76–6.85**, що містять різні замісники як в бензольному кільці, так і в хіноїдному фрагменті, методом аналізу повної форми лінії в спектрах ЯМР [414–416]. Відзначимо, що в літературі відсутні будь-які дані відносно впливу замісників в різних положеннях хінонімінного фрагменту на процеси *Z,E*-ізомеризації в бензохінонімінах.

Отримані в результаті проведених досліджень дані представлені в таблиці 6.5.

Як видно з представлених в таблиці 6.5 даних, для незаміщених і 2,6-дизаміщених N-арилтіо-1,4-бензохінонімінів спостерігається збільшення величин вільної енергії активації $\Delta G^{\#}_{298K}$ з ростом електроноакцепторних властивостей замісників в бензольному кільці. Хоча слід зазначити, що в

разі незаміщених сполук таке збільшення ізомеризаційного бар'єру проявляється лише при наявності в *пара*-положенні бензольного кільця нітрогрупи. Підвищення активаційного бар'єру при збільшенні електроноакцепторних властивостей замісників в бензольному кільці характерно для всіх типів досліджених 2,6-дизаміщених N-арилтіо-1,4-бензохінонімінів незалежно від природи замісників в хіноїдному ядрі.

Таблиця 6.5 - Термодинамічні активаційні параметри процесів Z,E-ізомеризації в N-арилтіо-1,4-бензохінонімінах виду:



Сполука	R^1	R^2	R^3	R^4	R	Розчинник	$\Delta G^{\#}_{298K}$, кДж/моль	$\Delta H^{\#}$, кДж/моль	$\Delta S^{\#}$, Дж/моль·К
6.76a	H	H	H	H	OMe	DMSO-d_6	74,7	75,5	2,7
6.76b	H	H	H	H	H	DMSO-d_6	74,1	73,3	-2,3
6.76c	H	H	H	H	Cl	DMSO-d_6	73,7	70,7	-9,9
6.76d	H	H	H	H	NO_2	DMSO-d_6	76,3	78,5	7,5
6.77c	Me	H	H	H	Cl	DMSO-d_6	75,1	68,1	-23,4
6.78a	Me	Me	H	H	OMe	DMSO-d_6	75,7	72,1	-11,9
6.78c	Me	Me	H	H	Cl	DMSO-d_6	76,0	69,8	-20,8
6.78d	Me	Me	H	H	NO_2	DMSO-d_6	77,2	74,9	-7,7
6.79c	*i*-Pr	*i*-Pr	H	H	Cl	DMSO-d_6	78,2	81,3	10,4
6.80a	*t*-Bu	*t*-Bu	H	H	OMe	DMSO-d_6	78,6	86,0	24,9
6.80c	*t*-Bu	*t*-Bu	H	H	Cl	DMSO-d_6	79,2	83,0	13,0
6.80d	*t*-Bu	*t*-Bu	H	H	NO_2	DMSO-d_6	79,9	82,8	10,1
6.80d	*t*-Bu	*t*-Bu	H	H	NO_2	$CDBr_3$	80,7	84,1	11,8
6.80d	*t*-Bu	*t*-Bu	H	H	NO_2	$C_6D_5CD_3$	79,7	83,8	13,5
6.81c	Cl	H	H	H	Cl	DMSO-d_6	73,3	75,4	7,0
6.82a	Cl	Cl	H	H	OMe	DMSO-d_6	70,0	66,7	-11,1
6.82c	Cl	Cl	H	H	Cl	DMSO-d_6	71,2	68,0	-10,9
6.82d	Cl	Cl	H	H	NO_2	DMSO-d_6	72,3	69,7	-8,8
6.83c	Br	Br	H	H	Cl	DMSO-d_6	70,9	67,3	-12,2
6.84a	H	H	Cl	Cl	OMe	$CDCl_3$	71,1	70,4	-2,3
6.84c	H	H	Cl	Cl	Cl	$CDCl_3$	70,2	69,5	-2,4
6.85d	H	H	Cl	Cl	NO_2	$CDCl_3$	68,4	66,0	-8,1
6.86a	H	H	Me	Me	OMe	$CDCl_3$	60,4	55,6	-16,1
6.86c	H	H	Me	Me	Cl	$CDCl_3$	62,4	60,9	-5,1
6.86d	H	H	Me	Me	NO_2	$CDCl_3$	66,6	64,4	-7,4

Отримані результати показали істотну залежність величини бар'єру ізомеризації від властивостей замісників в хіноїдному фрагменті. Так, введення в положення 2 і 6 алкільних груп приводить до збільшення енергії активації. Причому це збільшення симбатно як збільшенню їх донорної здатності, так і кількості алкільних груп в хіноїдному фрагменті. Навпаки, заміна атомів Гідрогену в положеннях 2 і 6 хінонімінного фрагменту на атоми Хлору знижує величину бар'єру ізомеризації і це зниження збільшується зі зростанням кількості приєднаних атомів.

Слід зазначити підвищення величини бар'єру в бромоформі, що підтверджує інверсійний механізм ізомеризації.

Як показали проведені дослідження для 3,5-дизаміщених N-арилтіо-1,4-бензохінонімінів (таблиця 6.5, сполуки **6.84** і **6.85**) спостерігається значне зниження величин вільної енергії активації в порівнянні з незаміщеними і 2,6-дизаміщеними сполуками (таблиця 6.5, сполуки **6.76, 6.78–6.80, 6.82, 6.83**). Даний факт підтверджує інверсійний механізм ізомеризації N-арилтіо-1,4-бензохінонімінів, оскільки в разі реалізації обертального механізму ізомеризації наявність замісників у положеннях 3 і 5 хінонімінного фрагменту за рахунок свого стеричного впливу мало б приводити до збільшення бар'єру ізомеризації. Отримані для 3,5-дизаміщених сполук результати свідчать про істотну роль природи замісників в зменшенні величин ізомеризаційних бар'єрів: введення метильних груп в положення 3 і 5 хіноїдного ядра сполуки **6.85** приводить до значно більшого зниження бар'єру в порівнянні з 3,5-дихлорзамещенними сполуками **6.84**. Більш того, аналіз представлених в таблиці 6.5 даних показує, що збільшення активаційного бар'єру ізомеризації при введенні в *пара*-положення бензольного кільця електроноакцепторних замісників, яке відзначали і раніше для N-арилтіоімінних систем і яка відрізняє цей клас імінів від інших типів імінних систем, не є їх відмінною характеристикою. Дійсно, з даних таблиці 6.5 видно, що для 3,5-дихлорзаміщених хінонімінів спостерігається зміна характеру впливу замісників в бензольному кільці на величини енергій активації процесу *Z,E*-ізомеризації: електроноакцепторні замісники знижують величину активаційного бар'єру. Причина такої зміни залежності енергії активації при варіюванні замісників в бензольному кільці від природи груп в хінонімінному фрагменті зараз невідома і, можливо, пов'язана з більш складним механізмом ізомеризації N-арилтіо-1,4-бензохінонімінів – зокрема, з включенням поряд з інверсійним і обертального механізму ізомеризації. Щоб детальніше розібратися в цьому питанні було проведено квантово-хімічне вивчення процесів ізомеризації в N-арилтіо-1,4-бензохінонімінах. З цією метою були проведені квантово-хімічні розрахунки основних і перехідних станів ряду N-арилтіо-1,4-бензохінонімінів методом DFT (B3LYP/6-31+G*) [414]. Розрахунки проводилися для сполук, що містять в хіноїдному ядрі ті ж замісники, що і

експериментально вивчені тіобензохіноніміни. Для визначення тенденцій зміни величин бар'єрів від властивостей замісників в арильному фрагменті в кожному випадку були розглянуті сполуки, що містять в *пара*-положенні бензольного кільця групи OMe, H, NO_2.

Порівняння теоретично отриманих молекулярних структур основного стану з експериментальними даними для раніше дослідженого методом рентгено-структурного аналізу N-4-нітрофенілтіо-2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.80d** [415] показало гарну відповідність експериментальним даним (таблиця 6.6), що, на наш погляд, підтверджує правильність обраного для проведення квантово-хімічних розрахунків методу.

Таблиця 6.6 - Експериментальні та теоретичні величини основних довжин зв'язків і валентних кутів в сполуці ***6.80d***

	C=O	C=N	N–S	S–C	C^1=N–S	N–S–$C^{1'}$
Експе-римент	1,227(4) Å	1,302(5) Å	1,663(3) Å	1,761(4) Å	119,6(3) град	100,10(17) град
Теорія	1,233 Å	1,309 Å	1,684 Å	1,779 Å	121,3 град	100,7 град

Розрахунки перехідних станів всіх вивчених нами арилтіопохідних 1,4-бензохінонімінів показали, що ізомеризація цих сполук здійснюється виключно за інверсійним механізмам з лінійним, або близьким до лінійного, розташуванням триади C=N–S. Спроби оптимізації перехідного стану, що відповідає процесу ізомеризації за механізмом обертання, (тобто структури, в якій зв'язок N–S був би перпендикулярним площині хінонімінного фрагменту), приводили до вже відомої структури – перехідного стану ізомеризації за механізмом інверсії. Очевидно, згадана структура не є істинним перехідним станом. Це, в свою чергу, свідчить про те, що в умовах експерименту ізомеризація за механізмом обертання взагалі не реалізується.

Слід зазначити, що проведені розрахунки пророкують для N-арилтіо-1,4-бензохінонімінів існування другого локального мінімуму – продукту ізомеризації за механізмом інверсії. Перехід з одного основного стану в інший, ідентичний йому, являє собою комбінацію двох процесів – власне інверсії і повороту навколо зв'язку N–S. Як приклад, на рисунку 6.8 показані всі теоретично розраховані структури для молекули N-фенілтіо-1,4-бензохіноніміну, що описують зазначені процеси. У таблиці 6.7 представлені енергії як основних (ОС), так і перехідних станів (ПС) для всіх теоретично вивчених N-арилтіо-1,4-бензохінонімінів, а також різниці цих енергій, що характеризують величини бар'єрів обох процесів – процесу інверсії ($\Delta E_{ИК}$) і процесу обертання навколо зв'язку N–S ($\Delta E_{ИМ}$).

Таблиця 6.7 - Енергії основних і перехідних станів (загальна E і відносна ΔE) в N-арилтіо-1,4-бензохінонімінах ***6.76–6.85***

	Еи, а.о.	Ек, а.о.	Ел, а.о.	Ем, а.о.	ΔЕик, кДж/моль	ΔЕим, кДж/моль
6.76a (syn)[a]	-1105,152461	-1105,125906	-1105,146050[c]	-1105,135480	69,7	44,5
(anti)	-1105,152560	-1105,125813		-1105,135523	70,2	44,8
6.76b	-990,658619	-990,631540	-990,650407	-990,640778	71,0	46,8
6.76d	-1195,166138	-1195,137803	-1195,154069	-1195,149509	74,4	43,7
6.78a (syn)[a]	-1183,740201	-1183,712801	-1183,733157[b]	-1183,723882	71,9	42,8
(anti)	-1183,740214	-1183,712426		-1183,723903	73,0	42,8
6.78b	-1069,246581	-1069,218723	-1069,237667	-1069,229750	73,1	44,2
6.78d	-1273,755056	-1273,725779	-1273,742123	-1273,739480	76,9	40,9
6.80a (syn)[a]	-1419,443164	-1419,415591	-1419,435405[b]	-1419,426618	72,4	43,4
(anti)	-1419,443084	-1419,415646		-1419,426650	72,0	43,1
6.80b	-1304,949604	-1304,921479	-1304,939990	-1304,932665	73,8	44,5
6.80d	-1509,457971	-1509,428626	-1509,444672	-1509,442606	77,0	40,3
6.82a (syn)[a]	-2024,356067	-2024,330347	-2024,350241	-2024,338514	67,6	46,1
(anti)	-2024,356108	-2024,330352		-2024,338606	67,6	46,0
6.82b	-1909,861816	-1909,835613	-1909,854242	-1909,843472	68,8	48,2
6.82d	-2114,368505	-2114,340867	-2114,357091	-2114,351123	72,6	45,6
6.84a (syn)[a]	-2024,350393	-2024,332029[b]	-2024,334448[b]	-2024,322699	47,9	72,7
(anti)	-2024,350266			-2024,322726		72,3
6.84b	-1909,856111	-1909,836483	-1909,838763	-1909,827346	51,5	75,5
6.84d	-2114,362812	-2114,340855	-2114,343004	-2114,335432	57,6	71,9
6.85a (syn)[a]	-1183,730212	-1183,710021[b]	-1183,714495[b]	-1183,708028	53,0	58,2
(anti)	-1183,730323			-1183,707931		58,8
6.85b	-1069,236104	-1069, 214731	-1069,218951	-1069,214564	56,1	56,6
6.85d	-1273,743892	-1273,719441	-1273,723344	-1273,723888	64,2	52,5

Примітка: [a] Дві різні конформації з *сін*- і *анти*-орієнтацією групи MeO відносно S–N зв'язку

Як видно з даних таблиці 6.7, теоретичні результати, що отримані, добре узгоджуються з експериментальними даними за величинами активаційних бар'єрів ізомеризації (див.табл. 6.5). Так, для всіх розглянутих груп 2,6-дизаміщених бензохінонімінів, що містять однакові замісники в хіноїдному ядрі, спостерігається зростання величини бар'єру інверсії атому Нітрогену зі збільшенням електроноакцепторних властивостей замісників в бензольному кільці. Крім того, проведені розрахунки передають також тенденцію впливу замісників в хінонімінному кільці на величину бар'єру ізомеризації. З представлених

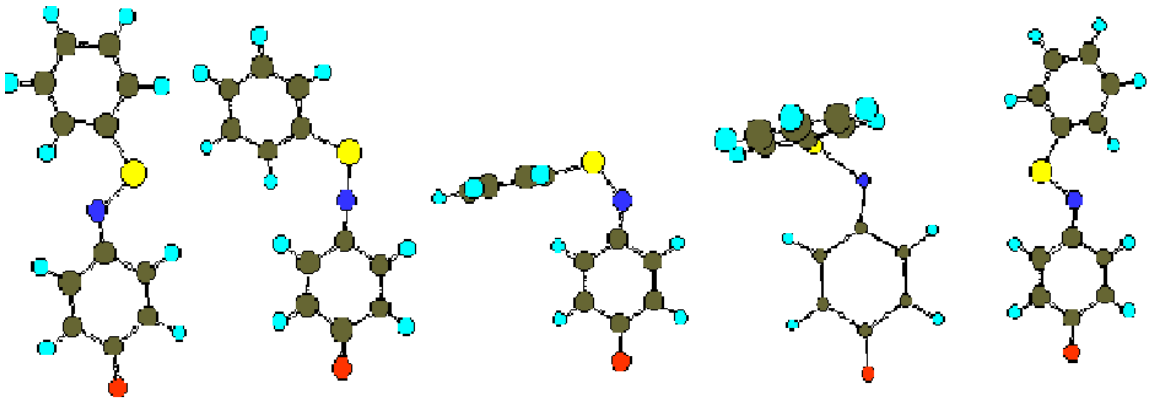
даних в таблиці 6.7 видно, що різниця енергій $\Delta E_{ИК}$ збільшується при заміні атомів Гідрогену в 2,6-положеннях хіноїдного фрагменту на алкільні замісники і зменшується при введенні в ці положення атомів Хлору.

Окремо зупинимося на результатах, отриманих для розглянутих 3,5-дизаміщених N-арилтіобензохінонімінів. Як видно з даних таблиці 6.7, теоретичне дослідження передбачає для цих сполук зменшення величини бар'єру ізомеризації, що узгоджується з експериментом. У той же час, наявність замісників в цих положеннях, як показують проведені розрахунки, приводить до зростання величини бар'єру обертання навколо зв'язку N–S (збільшення значення $\Delta E_{ИМ}$). Так, якщо в разі 2,6-дизаміщених сполук, бар'єр обертання був істотно нижче бар'єру інверсії, то в 3,5-диметилзаміщених бензохінонімінах ці величини ($\Delta E_{ИМ}$ і $\Delta E_{ИК}$) стають порівняними, а в разі 3,5-дихлорзаміщених сполук величина ΔE_{AD} значно перевищує значення $\Delta E_{ИМ}$. Тобто для 3,5-дихлорзаміщених тіобензохінонімінів величиною, що визначає швидкість процесу топомеризації N-арилтіобензохінонімінів, є значення бар'єру обертання навколо зв'язку N–S. Як показують проведені розрахунки, величина цього бар'єру залежить від природи замісників в бензольному кільці і зменшується з ростом їх електроноакцепторних властивостей. Саме така поведінка величини бар'єру ізомеризації і спостерігається в експерименті (див.табл. 6.5). У зв'язку з цим можна сказати, що зазначена вище зміна характеру залежності величини бар'єру ізомеризації від властивостей замісників в бензольному кільці в 3,5-дихлорзаміщених N-арилтіобензохінонімінах відображає домінуючий внесок процесу обертання навколо зв'язку N–S в механізм ізомеризації цих сполук.

Таким чином, можна стверджувати, що процес топомеризації N-арилтіо-1,4-бензохінонімінів слід розглядати як поєднання двох динамічних процесів – обертання навколо зв'язку N–S і ізомеризації через перехідний стан **B** з лінійним розташуванням триади C=N–S (рисунок 6.8). При цьому величина вільної енергії активації процесу ізомеризації, що вимірюється, в залежності від природи замісників в 3,5-положеннях хіноїдного кільця може характеризувати як процес інверсії атому Нітрогену, так і процес обертання навколо зв'язку N–S.

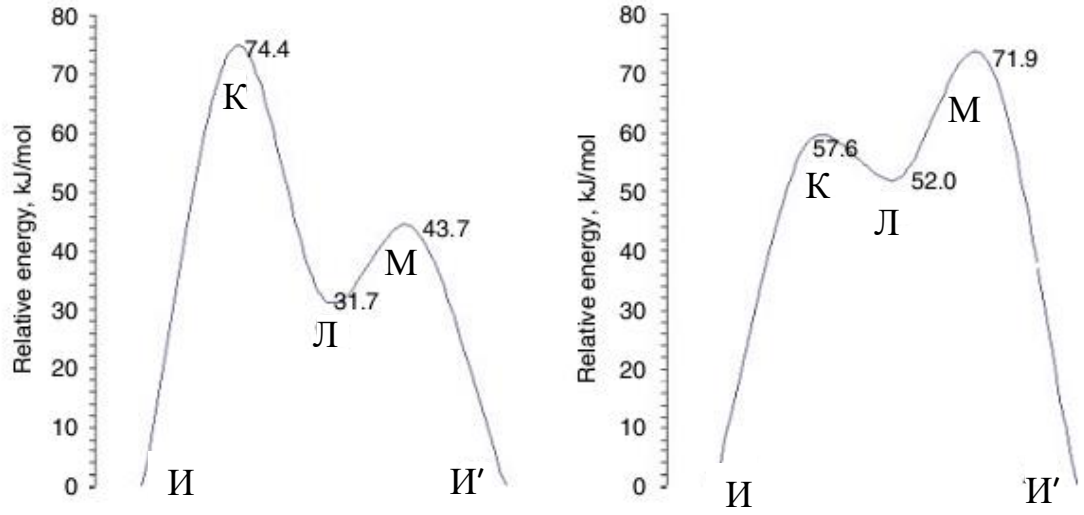
Теоретичні обчислення пророкують нижчу енергію активації $\Delta E_{ИК}$ інверсії для 3,5-дизаміщених тіобензохінонімінів **6.84, 6.85** (див. рисунок 6.9).

Порівняння величин енергії активації процесу інверсії при атомі Нітрогену N-заміщених *пара*-бензохінонмоно- і діімінів ($\Delta G^{\neq}$) зі структурними параметрами бензохінонімінів вказує на антибатность зміни величин $\Delta G^{\neq}$ та валентного кута C=N–X. У розчинах N-арилсульфоніл-*пара*-бензохінонмоно- і дііміни (кут C=N–S 122,6–126,3 град) існують у вигляді рівноважної суміші *Z*- і *E*-ізомерів ($\Delta G^{\neq}$ 65–80 кДж/моль).



И (ОС) **К** (ПС) **Л** (ОС) **М** (ПС) **И**[1] (ОС)

Рисунок 6.8 - Оптимізована структура основних і перехідних станів і відповідні їм енергії (а.о.) в молекулі N-фенілтіо-1,4-бензохіноніміну



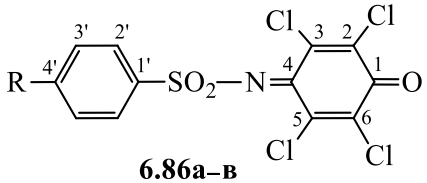
а) *б)*

Рисунок 6.9 - Графічне представлення динамічних процесів для різних станів N-арилтіо-1,4-бензохінонімінів ***6.76d*** *(а) і* ***6.84d*** *(б)*

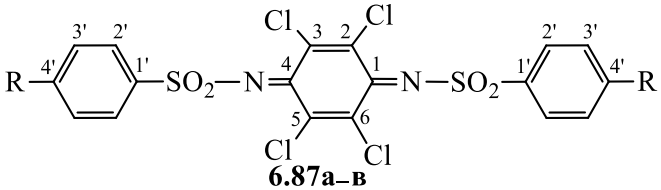
6.3.2 Спектри ПМР і ЯМР ^{13}C N-арилсульфоніл-пара-бензохінонмоно- і діімінів з активованим стерично напруженим зв'язком C=N

При наявності одного замісника в *орто*-положенні до іміногрупи, молекули N-арилсульфоніл-*пара*-бензохінонмоно- і діімінів існують в розчинах, згідно з даними ЯМР ^{1}H спектроскопії, у вигляді *E*-ізомеру [345].

Отримано спектри ЯМР ^{13}C 2,3,5,6-тетрахлорпохідних N-арилсульфоніл-*пара*-хінонмоно(**6.86а–в**)- і ді(**6.87а–в**)імінів [417, 418].



6.86а–в



6.87а–в

де R = H (**а**), Me (**б**), Cl (**в**).

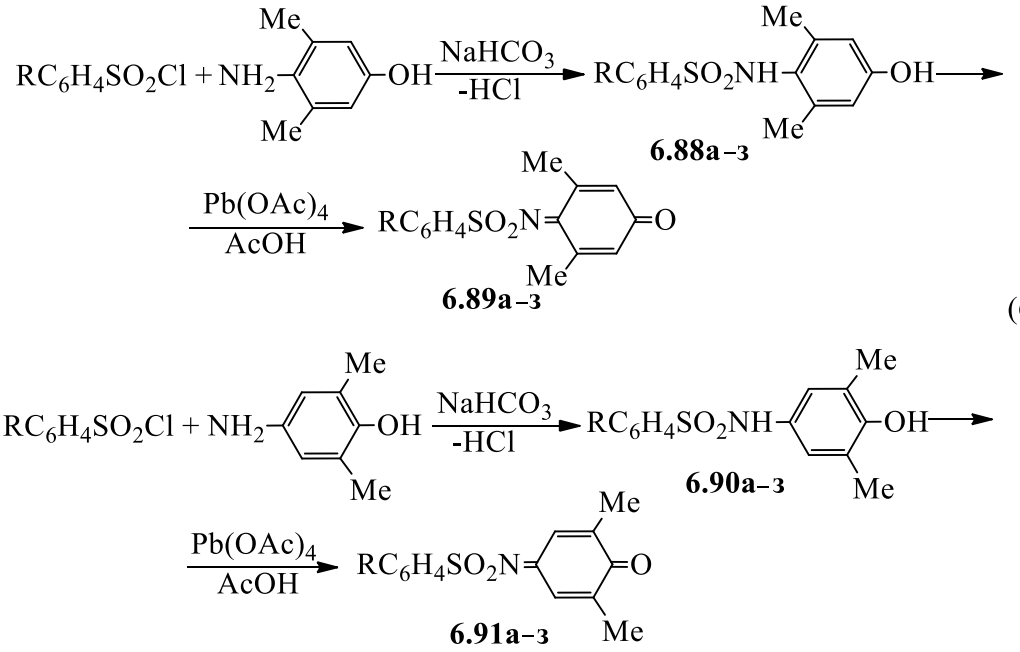
Аналіз спектрів показав, що введення однакових об'ємних замісників в обидва *орто*-положення до іміногрупи приводить до зниження величини енергії активації процесу інверсії атому Нітрогену [ядра атомів Карбону в *орто*-положенні до іміногрупи і в *орто*-положенні до карбонільної групи стають магнітно-еквівалентними (таблиця 6.8)]. Це зниження настільки значне, що процес залишається швидким в шкалі часу ЯМР ^{13}C аж до температури 210 К. У зв'язку з виявленою антибатністю зміни величин $\Delta G^{\neq}$ та валентного кута C=N–X вищевказане явище пояснюється збільшенням валентного кута C=N–X. Зв'язок C=N стає стерично напруженим, що істотно позначається на реакційній здатності N-арилсульфоніл-*пара*-бензохінонімінів (див. розділи 6.4–6.8), він стає активованим стерично напруженим зв'язком (АСНЗ).

*Таблиця 6.8 - Спектри ЯМР ^{13}C N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонмоноімінів **6.86а–в** ($CDCl_3$) і N,N′-діарилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондіімінів **6.87а–в** (ДМСО-d_6), δ_C, м.ч.*

Сполука	C^1	$C^{2,6}$	$C^{3,5}$	C^4	$C^{1'}$	$C^{2'}$	$C^{3'}$	$C^{4'}$	R(Me)
6.86а	169,16	139,88	139,84	150,11	141,78	126,87	129,10	133,38	–
6.86б	169,21	139,91	139,69	149,83	138,88	126,93	129,69	144,37	21,68
6.86в	169,06	140,05	139,69	150,42	140,27	128,34	129,42	139,93	–
6.87а	151,13	138,49	138,49	151,13	141,96	127,18	129,23	133,31	–
6.87б	150,91	138,80	138,80	150,91	143,77	131,05 д	135,00 д	144,85	26,57
6.87в	151,05	138,79	138,79	151,05	143,24	133,00 д	134,91 д	146,48	–

З метою вивчення спектрів ЯМР ^{13}C та спектрів ЯМР ^{1}H N-арилсульфоніл-*пара*-бензохінонімінів з АСНЗ C=N нами отримані N-арилсульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміни **6.89а–з**; для порівняння синтезовані також N-арилсульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохіноніміни **6.91а–з.** Хіноніміни **6.89а–з, 6.91а–з** отримані з відповідних 4-(арилсульфоніламіно)фенолів **6.88а–з, 6.90а–з** окисненням тетраацетатом свинцю в етановій кислоті. Останні синтезовані ацилюванням відповідними

арилсульфохлоридами 4-аміно-3,5(2,6)-диметилфенолів у водному середовищі в присутності еквімолярної кількості гідрокарбонату натрію (схема 6.15).



(6.15)

де R = H (**а**), Me (**б**), Cl (**в**), Br (**г**), NO_2 (**д**), OMe (**е**), *i*-Pr (**ж**), $NHCO_2Me$ (**з**).

Для хінонімінів **6.89а–з** в спектрах ЯМР ^1H обидва протони хіноїдного ядра H^2 і H^6 проявляються у вигляді одного синглету, протони обох груп CH_3 в положеннях 3 і 5 хіноїдного ядра також проявляються у вигляді одного синглетного сигналу, що свідчить про їх магнітну еквівалентність і пояснюється великою швидкістю інверсії навколо зв'язку C=N в шкалі часу ЯМР ^1H, викликаною наявністю АСНЗ C=N. При зниженні температури до 173 К відбувається лише розширення сигналів протонів хіноїдного ядра і протонів груп CH_3, але розщеплення сигналів не спостерігається, що свідчить про дуже низькі значення бар'єрів ізомеризації. У модельних сполуках – N-арилсульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонімінах **6.91а–з** – відсутня АСНЗ C=N, тому вони поводяться як і незаміщені в ядрі бензохіноніміни – для них характерна вироджена *Z,E*-ізомеризація, а, отже, в спектрах ЯМР ^1H спостерігається нееквівалентність хіноїдних протонів H^3 і H^5 і протонів груп CH_3. Протони груп CH_3 в спектрі ЯМР ^1H проявляються у вигляді двох дублетів з константою спін-спінової взаємодії $J_{CH,Me}$ 1.2–1,5 Гц; два протони хіноїдного ядра також проявляються в спектрах у вигляді двох дублетів ($J_{CH,Me}$ 1,2–1,5 Гц) в більш сильному (δ 6,72–6,90 м.ч.) і в більш слабкому (δ 7,80–7,97 м.ч.) полях, що відповідає *Z*- і *E*-ізомерам.

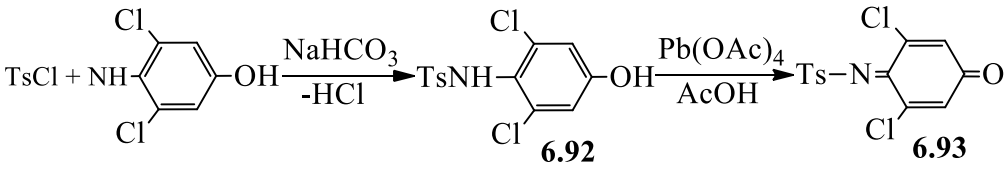
В спектрах ЯМР ^{13}C N-арилсульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохінон-імінів **6.89а–в,д,е** атоми Карбону C^2, C^6 і C^3 і C^5 проявляються у вигляді одного сигналу в областях δ_C 132,7–134,2 і 146,6–147,9 м.ч. відповідно, що

свідчить про їх магнітну еквівалентність (висока швидкість ізомеризації і низькі значення бар'єрів цього процесу). Атоми Карбону метильних груп в положеннях 3 і 5 хіноїдного ядра також є магнітно еквівалентними і проявляються у вигляді одного сигналу в області δ_C 20,3–20,7 м.ч. Атоми Карбону груп C=O і C=N проявляються при δ_C 185,9–186,4 і 164,4–166,4 м.ч., відповідно.

Більш складними є спектри ЯМР ^{13}C N-арилсульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонімінів **6.91а–в,д,е**. Спостерігається значна нееквівалентність атомів Карбону C^3 і C^5, які дають два сигнали в областях δ_C 126,7–127,0 і 135,9–136,6 м.ч. [$\Delta\delta_C$ (C^3,C^5) 8,84–9,83 м.ч.], а також незначна нееквивалентність атомів Карбону C^2 і C^6 [два сигнали в області δ_C 144,8–145,9 м.ч., $\Delta\delta_C$ (C^2,C^6) 0,04–0,33 м.ч.] і атомів Карбону метильних груп [$\Delta\delta_C$ (MeC^3,MeC^5) 0,79–0,84 м.ч.], що добре узгоджується з будовою хінонімінів **6.91а–в,д,е**, які в розчинах існують у вигляді рівноважної суміші *Z*- і *E*-ізомерів. Атоми Карбону груп C=O і C=N проявляються при δ_C 186,3–186,6 і 164,2–165,0 м.ч., відповідно.

Представляють інтерес 3,5-дихлорзаміщені в ядрі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни, які, як і 2,3,5,6-тетрахлорзаміщені хіноніміни **6.86**, повинні володіти АСНЗ C=N. До того ж для модельних 2,6-дихлорзаміщених в ядрі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів вивчені спектри ЯМР ^{1}H і ЯМР ^{13}C [345]. Наприклад, спектри ЯМР ^{13}C останніх схожі на спектри N-арилсульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів **6.91** – в спектрі ЯМР ^{13}C N-тозил-2,6-дихлор-1,4-бензохінонімінy проявляються два сигнали атомів Карбону C^5 і C^3 (δ_C 127,55 і 137,68 м.ч.), два сигнали атомів Карбону C^2 і C^6 (δ_C 141,08 і 142,53 м.ч.) [345]. Таким чином, спостерігається значна нееквівалентність атомів Карбону C^3 і C^5 [$\Delta\delta_C$ (C^3,C^5) 10,13 м.ч.] і незначна нееквівалентність атомів Карбону C^2 і C^6 [$\Delta\delta_C$ (C^2,C^6) 1,41 м.ч.] (порівн. зі спектрами сполук **6.91**).

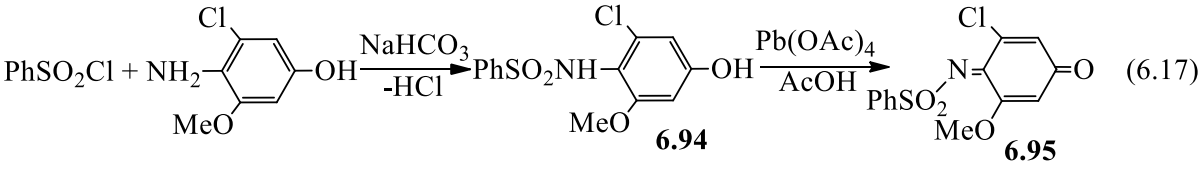
Синтезовано N-тозил-3,5-дихлор-1,4-бензохінонімін **6.93** за схемою 6.16, аналогічною для синтезу сполук **6.89** і **6.91**, однак він є настільки нестійким, що при розчиненні в будь-якому розчиннику відновлюється протягом декількох хвилин до вихідного 4-тозиламідо-3,5-дихлорфенолу **6.92**, очевидно, через високе значення його окисно-відновного потенціалу



6.92 **6.93** (6.16)

У кристалічному стані час існування хіноніміну **6.93** становить кілька годин, тому вдалося зняти його ІЧ спектр. Отримати спектри ЯМР ^{1}H і ЯМР ^{13}C не вдається.

Прогнозування стерично напруженого зв'язку C=N за допомогою прецизійних об'ємних атомно-молекулярних моделей «Tartu Models» [386] показало відсутність такого для N-арилсульфоніл-5-метокси-3-хлор-1,4-бензохінонімінів в зв'язку з вільним обертанням груп OMe навколо зв'язку O–C^5. При цьому передбачається, що вищевказані хіноніміни в розчині існують у вигляді одного *E*-ізомеру відносно атому Хлору. Спектр ЯМР ^{1}H синтезованого 5-метокси-N-фенілсульфоніл-3-хлор-1,4-бензохіноніміну **6.95** за схемою 6.17 повністю підтверджує передбачувану структуру: протон H^2 проявляється в сильному полі (δ 5,92 м.ч.), протон H^5 – в більш слабкому полі (δ 6,86 м.ч.), причому обидва у вигляді дублетів ($J_м$ 1,8 Гц).



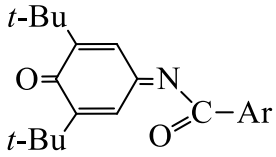
(6.17)

Таким чином, для N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонмоно- і діімінів і N-арилсульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів характерна велика швидкість інверсії навколо зв'язку C=N, що викликано збільшенням валентного кута C=N–S, тобто наявністю АСНЗ C=N. Для N-арилсульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів, що не мають АСНЗ C=N, властива вироджена *Z,E*-ізомеризація [410]. 5-Метокси-N-фенілсульфоніл-3-хлор-1,4-бензохінонімін без стерично напруженого зв'язку C=N, через вільне обертання метоксигрупи, в розчинах існує у вигляді *E*-ізомеру відносно атому Хлору.

6.3.3 Дослідження процесів топомеризації N-ароїл-пара-бензохінонмоноімінів методом динамічного ЯМР

Хімічні і фізико-хімічні властивості *пара*-бензохінонмоноімінів істотно залежать від властивостей замісників біля атому Нітрогену. Зокрема, це відноситься і до процесів *Z,E*-ізомеризації. Аналіз літературних даних [307, 322, 346, 402] показує визначальну роль природи замісників біля атому Нітрогену на величини бар'єрів ізомеризації N-заміщених *пара*-бензохінонімінів. Згідно з літературними даними [307, 322, 346, 402], основним механізмом ізомеризації бензохінонмоноімінів, що містять біля атому Нітрогену арильний, арилсульфонільний або арилсульфенільний фрагменти, є інверсійний. Інверсійний механізм ізомеризації є характерним і для бензохінонмонооксимів, бар'єр ізомеризації яких перевищує 100 кДж/моль, внаслідок чого вони мало придатні для вивчення методом динамічного ЯМР. Дослідження процесів ізомеризації інших типів бензохінонмоноімінів невідомі. Наявні в літературі дані з бар'єрів ізомеризації N,N'-дизаміщених *пара*-

бензохінондіімінів [220, 403] свідчать про можливість реалізації, при цьому, обертального механізму; так само, як і в разі моноімінів, величина бар'єру ізомеризації істотно залежить від властивостей замісників при атомах Нітрогену. Так, згідно з [220], заміна біля атому Нітрогену арилсульфонільного фрагменту ароїльним знижує величину бар'єру з 70 до 46 кДж/моль. Автори даної роботи встановили механізм ізомеризації досліджених сполук, обмежившись константацією можливості як обертання навколо зв'язку C=N, так і інверсії атому Нітрогену. Можна припустити, що таке зниження величини бар'єру відображає зміну механізму ізомеризації з інверсійного на обертальний і викликано супряженням π-електронних систем ароїльного і хіноїдного фрагментів. Уявлялося цікавим провести більш повні дослідження процесів *Z,E*-ізомеризації *пара*-бензохінонмоноімінів, що містять біля атому Нітрогену замісники, що здатні до супряження з π-системою хіноїдного фрагменту, а саме – ароїльний фрагмент. З цією метою методом ЯМР ^{1}H і ^{13}C були вивчені N-ароїл-*пара*-бензохінонмоноіміни **6.96а–е** [321].



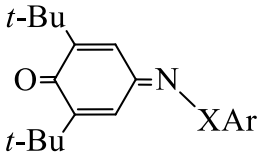
6.96а–е

де Ar = 4-$NO_2C_6H_4$ (**а**), 4-ClC_6H_4 (**б**), Ph (**в**), 4-MeC_6H_4 (**г**), 4-$MeOC_6H_4$ (**д**), 3,4,5-$(MeO)_3C_6H_2$ (**е**).

В спектрах ПМР даних сполук при кімнатній температурі сигнали хіноїдних протонів, також як і *трет*-бутильних груп, проявляються у вигляді досить вузьких (ω 1–2 Гц) синглетів з хімічними зсувами відповідно 6,76–6,80 і 1,26–1,28 м.ч. Зниження температури реєстрації спектрів приводить спочатку до розширення цих ліній, а потім до їх подвоєння, що свідчить про перебіг в розчинах досліджуваних сполук динамічного процесу, що відноситься до процесу топомерізації відносно зв'язку C=N. Визначені за температурою коалесценції ($T_к$) сигналів хіноїдних протонів і протонів *трет*-бутильних груп величини вільної енергії активації $\Delta G_к^{\#}$ даного процесу для сполук **6.96а–е** представлені в таблиці 6.9. Там же для порівняння наведені величини активаційних бар'єрів цієї ізомеризації і для деяких інших N-заміщених *пара*-бензохінонмоноімінів **6.97–6.99**.

Значення $\Delta G_к^{\#}$, що отримані, виявилися істотно нижчими ніж величини бар'єрів ізомеризації, знайдених раніше для інших N-заміщених *пара*-бензохінонмоноімінів **6.97–6.89** (таблиця 6.9), що є аналогічно ефектам, які спостерігаються в діімінах [220].

Таблиця 6.9 – Величини вільних енергій активації процесу Z,E-ізомеризації N-заміщених пара-бензохінонмоноімінів ***6.96–6.99***



Спо-лука	X	Ar	Розчинник	$T_к$ (H_x) $T_к$ (*t*-Bu), K	$\Delta G_к^{\#}$ (H_x), $\Delta G_к^{\#}$ (*t*-Bu), кДж/моль
6.96а	C(O)	$C_6H_4NO_2$-*n*	CD_2Cl_2	206	40,7
				196	40,2
6.96б	C(O)	C_6H_4Cl-*n*	CD_2Cl_2	218	43,2
				206,5	43,0
6.96б	C(O)	C_6H_4Cl-*n*	$(CD_3)_2CO$	217	44,8
				223	44,6
6.96в	C(O)	Ph	CD_2Cl_2	218,5	43,3
				206	42,7
6.96в	C(O)	Ph	CD_3OD	216	42,5
				207,5	42,2
6.96г	C(O)	C_6H_4Me-*n*	CD_3OD	217	42,9
				206,5	42,6
6.96г	C(O)	C_6H_4Me-*n*	CD_2Cl_2	225	44,7
				213	44,2
6.96д	C(O)	C_6H_4OMe-*n*	CD_2Cl_2	234	46,4
				222	46,1
6.96д	C(O)	C_6H_4OMe-*n*	$(CD_3)_2CO$	242	48,0
				231,5	48,4
6.96д	C(O)	C_6H_4OMe-*n*	CD_3OD	226	44,7
				215	44,5
6.96е	C(O)	3,4,5-$(MeO)_3C_6H_4$	CD_2Cl_2	227,5	45,4
				215	45,0
6.97а	–	C_6H_4OMe-*n*	Трихлорбензен	425	95,4[а]
6.97б	–	$C_6H_4NO_2$-*n*	Трихлорбензен	341	75,5[а]
6.98	SO_2	C_6H_4OMe-*n*	C_2Cl_4	350	79,4[б]
6.98б	SO_2	$C_6H_4NO_2$-*n*	C_2Cl_4	329	74,7[б]
6.89а	S	2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$	Толуол-D_8	–	80,1[в]
6.89а	S	2-NO_2-4-$EtOC_6H_3$	Толуол-D_8	–	74,9[в]

Примітки: [а] Дані роботы [402]. [б] Дані роботи [322]. [в] Величина $\Delta G^{\#}_{298K}$ (дані роботи [346]).

Відзначимо, що малі значення величин $\Delta G_к^{\#}$, пов'язаних з ентальпією активації ($\Delta H^{\#}$) і ентропією активації ($\Delta S^{\#}$) відомим співвідношенням $\Delta G_к^{\#}=\Delta H^{\#}-T\Delta S^{\#}$, не можуть бути пояснені високим значенням $\Delta S^{\#}$, так як величини бар'єрів, що отримані за температурою коалесценції сигналів хіноїдних протонів і протонів *трет*-бутильних груп, різняться незначною мірою.

Можна припустити, що таке значне зниження величини бар'єру ізомеризації сполук **6.96а–е** пов'язане з можливою зміною механізму ізомеризації з інверсійного на обертальний. На користь такого припущення говорить і зменшення величин бар'єрів ізомеризації для сполук **6.96в–д** при переході до розчинника CD_3OD, оскільки бар'єр інверсії атому Нітрогену зазвичай зростає при утворенні молекулами розчинника водневих зв'язків з неподіленою електронною парою атому Нітрогену [419]. У той же час, як випливає з даних таблиці 6.9, збільшення електроноакцепторних властивостей замісників в бензольному кільці приводить до зменшення величини бар'єру ізомеризації, що аналогічно ефектам, отриманим для N-арил(**6.97а,б**)- і N-арилсульфоніл(**6.98а,б**)-бензохінонімінів, топомеризуючих за механізмом інверсії [402, 322, 346]. Як ми вже відзначали, обертальний механізм ізомеризації сполук **6.96а–е** може реалізовуватися лише в разі значного зменшення кратності зв'язку C=N, викликаного супряженням хінонімінного циклу з ароїльним фрагментом. Така взаємодія мала б привести до змін в розподілі електронної густини, в першу чергу, в хіноїдній частині молекули, і проявитися в спектральних властивостях цих сполук. З метою виявлення подібних змін досліджені сполуки **6.96а–е, 6.97в,г, 6.98а–е** методом спектроскопії ЯМР ^{13}C.

Порівняння величин хімічних зсувів атомів Карбону хінонімінного фрагменту в сполуках **2.96а–е** з аналогічними величинами для інших типів *пара*-бензохінонмоноімінів свідчить про відсутність значних змін у розподілі π-електронної густини на хіноїдній частині молекули під впливом ароїльного фрагменту. Дійсно, з цих даних видно, що величини хімічних зсувів атому Карбону імінного зв'язку і атомів Карбону в положеннях 3,5 в N-ароїл-бензохіноніміні **6.97в** і в сполукі **6.96в** відрізняються менше ніж на 1 м.ч. Природа алкільних замісників в положеннях 2,6 хінонімінного фрагменту мало впливає на величини хімічних зсувів атомів Карбону C^3–C^5.

Відзначимо також, що характер і діапазон змін величин хімічних зсувів атомів Карбону в хіноїдній частині N-ароїлпохідних при варіюванні замісників R в бензольному кільці є ідентичним спостережуваному в інших типах бензохінонмоноімінів [420]. Так, зміна величини хімічного зсуву атому Карбону C^4 в сполуках **6.96а–е** при варіюванні властивостей замісників в бензольному кільці може бути описано наступним рівнянням:

$$\delta(C^4) = 158{,}24\ (0{,}05) + 1{,}49\ (0{,}12)\ \sigma_n(R);\ \ n = 5,\ r = 0{,}990,$$

в той час як для незаміщених [420] і 2,6-ди-*трет*-бутилзаміщених N-арилсульфонілбензохінонмоноімінів **6.98** відповідні рівняння мають вигляд:

$$\delta(C^4) = 163{,}76\ (0{,}08) + 1{,}64\ (0{,}19)\ \sigma_n(R);\ \ n = 6,\ \ r = 0{,}981;$$
$$\delta(C^4) = 165{,}91\ (0{,}11) + 1{,}60\ (0{,}03)\ \sigma_n(R);\ \ n = 11,\ r = 0{,}982.$$

Подібність встановлених залежностей свідчить про однаковий характер електронних впливів замісників R на хінонімінний цикл в цих двох класах бензохінонмоноімінів, що можливо лише в разі відсутності супряження між π-електронними системами ароїльного і хіноїдного фрагментів.

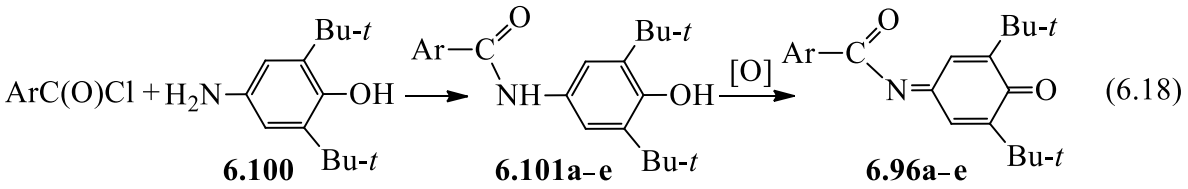
Відсутність значної взаємодії π-електронних систем ароїльного і хінонімінного фрагментів в сполуках **6.96a–e** підтверджується і даними електронної спектроскопії. Згідно з літературними даними [130], в електронних спектрах N-ароїльних похідних *пара*-бензохінонмоноімінів не спостерігаються довгохвильові інтенсивні переходи, що характерно для сполук, в яких замісники біля атому Нітрогену можуть супряжуватися з хінонімінним фрагментом [245, 421].

Таким чином, спектральні дані, вказуючи на близькість електронної будови хінонімінного фрагменту в N-ароїл-, N-арил- і N-арилсульфонілпохідних *пара*-бензохінонмоноімінів, свідчать на користь єдиного для розглянутих бензохінонімінів механізму ізомеризації, а саме, інверсійного. Відзначимо, що цей висновок підтверджується і результатами досліджень процесів ізомеризації в азиридинах, для яких виключений обертальний механізм. Так, згідно з даними роботи [422], заміна біля атому Нітрогену арилсульфонільного фрагменту ацильним приводить до зменшення величини бар'єру ізомеризації. Значне зменшення величини бар'єру топомерізації в сполуках **6.96a–e**, як показали проведені спектроскопічні дослідження, не може бути пов'язано з ефектами супряження двох π-електронних систем: хінонімінної і ароїльної. Цей висновок підтверджується і проведеними методом MNDO (PM3) квантово-хімічними розрахунками електронної структури і ізомеризаційних бар'єрів N-заміщених *пара*-бензохінонмоноімінів [замісники при атомі Нітрогену – Ph, SO_2Ph, C(O)Ph]. Наскільки відомо, в літературі на момент дослідження були відсутні відомості про просторову будову N-ароїлпохідних *пара*-бензохінонмоноімінів, тому при проведенні розрахунків проводилася оптимізація геометрії всіх розглянутих молекул. Отримані в результаті розрахунків N-ароїлпохідних *пара*-бензохінонмоноімінів дані показали, що енергетично більш вигідною є неплоска конформація, в якій ароїльний фрагмент є перпендикулярним площині хінонімінного кільця. Така вигідність зберігається і в перехідному (для механізму інверсії) стані. Порівняння величин бар'єрів ізомеризації, які оцінювалися як різниця

енергій основного і перехідного станів, що розраховуються як для процесу інверсії, так і для процесу обертання, показало, що для всіх N-заміщених *пара*-бензохінонмоноімінів переважним механізмом є інверсійний. У той же час слід зазначити, що проведені розрахунки не відтворили спостережувану в експерименті тенденцію зміни величин бар'єрів ізомеризації. Так, згідно з отриманими теоретичним даними, величина бар'єру інверсії в розрахованих бензохінонімінах в залежності від природи замісників при атомі Нітрогену зменшується в ряду: Ph > C(O)Ph > SO_2Ph, в той час, як в експерименті спостерігається дещо інша тенденція: Ph > SO_2Ph > C(O)Ph.

Для якісного пояснення даного ефекту можна залучити підхід, згідно з яким в першому наближенні величина бар'єру інверсії визначається різницею енергій неподіленої електронної пари атому Нітрогену в основному і перехідному станах. Проведені нами розрахунки модельних сполук показали, що при ортогональному розташуванні π-зв'язків C=N і C=O взаємодія між π*C=O-орбіталлю і nN-орбіталлю неподіленої електронної пари атому Нітрогену приводить до зниження енергії останньої. Причому зазначене зниження є більш значним в перехідному стані (валентний кут C=N–C 180 град). Саме цим фактом і визначається спостережуване в експерименті зниження величин бар'єрів ізомеризації сполук **6.96а–е** в порівнянні з іншими N-заміщеними *пара*-бензохінонмоноімінами.

N-Ароїлбензохінониміни **6.96а–е** синтезовані вперше за схемою 6.18 [321]:



(6.18)

де Ar = 4-$NO_2C_6H_4$ (**а**), 4-ClC_6H_4 (**б**), Ph (**в**), 4-MeC_6H_4 (**г**), 4-$MeOC_6H_4$ (**д**), 3,4,5-$(MeO)_3C_6H_2$ (**е**).

Вихідний 2,6-ди-*трет*-бутил-4-амінофенол **6.100** отримано відновленням 2,6-ди-*трет*-бутил-4-нітрозофенолу.

Оцінку величин бар'єрів $\Delta G_к^{\#}$ при температурі коалесценції $T_к$ здійснювали за формулою [423]:

$$\Delta G_к^{\#} = 19{,}14T_к[9{,}97 + \lg(T_к/\omega)],\ кДж/моль.$$

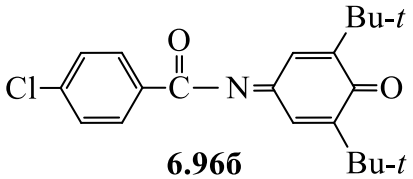
Таким чином, методом ЯМР ^1H і ^{13}C спектроскопії досліджені N-ароїл-*пара*-бензохінонмоноіміни. Визначено бар'єри виродженої *Z,E*-ізомеризації цих сполук. Значне зниження величин бар'єрів в порівнянні з

іншими N-заміщеними бензохінонімінами пов'язане з наявністю взаємодії між орбітально неподіленою парою атому Нітрогену і π*-орбіталлю зв'язку C=O. На підставі аналізу величин хімічних зсувів в спектрах ЯМР ^{13}C та проведених квантово-хімічних розрахунків зроблено висновок про відсутність супряження між π-електронними системами *пара*-бензохінонмоноімінного і ароїльного фрагментів і про некопланарну будову досліджених сполук.

6.3.4 Рентгеноструктурний аналіз і спектри ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{13}C N-[N-арилсульфоніларил(метил)імідоїл]-1,4-бензохінонімінів – похідних N-ароїл(ацетил)-1,4-бензохінонімінів

Дослідження спектрів ЯМР ^{1}H і ^{13}C N-ароїл-1,4-бензохінонімінів, що наведене в підрозділі 6.3.3, показало значне зниження величин бар'єрів *Z,E*-ізомеризації цих сполук ($\Delta G_к^{\neq}$ 44–46 кДж/моль) в порівнянні з іншими N-заміщеними *пара*-бензохінонімінами (наприклад: для N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів – $\Delta G_к^{\neq}$ 65–80 кДж/моль [322], N-арилтіо-1,4-бензохінонімінів – $\Delta G_к^{\neq}$ 75–80 кДж/моль [346], N-арил-1,4-бензохінонімінів – $\Delta G_к^{\neq}$ 75–95 кДж/моль [402]) і відсутність супряження між π-електронними системами хіноїдного і ароїльного фрагментів. Для пояснення отриманих даних було висловлено припущення про некопланарність будови цих сполук, при якому π-електронні системи хіноїдного і ароїльного фрагментів є перпендикулярними. Саме в цьому випадку, згідно з проведеними квантово-хімічними розрахунками, взаємодія між орбіталлю неподіленої електронної пари атому Нітрогену і π*-орбіталлю зв'язку C=O може привести до значного зниження величини бар'єрів.

Для підтвердження даного припущення виконано рентгеноструктурний аналіз 2,6-ди-*трет*-бутил-N-4-хлорбензоїл-1,4-бензохінониміну **6.96б** [308].



6.96б

Таке дослідження представляло і самостійний інтерес, тому що порівняння величин бар'єрів *Z,E*-ізомеризації із структурними параметрами різних N-заміщених *пара*-бензохінонімінів виявило антибатность зміни величин $\Delta G_к^{\neq}$ та валентного кута C=N–X. Таким чином, збільшення валентного кута C=N–X в кристалічному стані корелює зі зміною швидкості *Z,E*-ізомеризації в розчинах. Можна було припустити, що для N-

ароїл-1,4-бензохінонімінів валентний кут C=N–C в кристалічному стані є значно більшим за 120 град і тоді ці сполуки, підкорюючись зазначеній тенденції, можуть мати низьку енергію активації процесу *Z,E*-ізомеризації.

Проведене дослідження показало, що валентний кут C=N–C(O) становить в хіноніміні **6.96б** 124.6 град, що є величиною, близькою до величини кутів C=N–C N-арилпохідних *пара*-хінонімінів [306, 387]. Таким чином, значне зниження величини бар'єрів топомеризації N-ароїл-2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохінонімінів не корелює з величинами кута C=N–C. Довжина зв'язку C=N (1.29 Å) є близькою до величин, визначених для інших N-заміщених бензохінонімінів [299, 306, 387], що дозволяє відкинути можливість зміни механізму ізомеризації з інверсійного на обертальний при переході до N-ароїлпохідних бензохінонімінів.

Конфігурація молекули хіноніміну **6.96б** (рисунок 6.10) повністю підтверджує запропоноване в розділі 6.3.3 пояснення зниження бар'єрів *Z,E*-ізомеризації. Дійсно, площини *пара*-хлорбензольного ядра і хіноїдного ядра є практично ортогональними – кут між площинами зазначених фрагментів становить 86.1 град, а отже, є відсутнім супряження між π-електронними системами ароїльного і хіноїдного фрагментів. Група C=O ароїльного залишку розташована перпендикулярно площині хіноїдного ядра, при цьому π*-орбіталь зв'язку C=O є паралельною орбіталі неподіленої пари Нітрогену (nN), що сприяє їх взаємодії ($n_N - \pi^*_{C=O}$) і зниженню енергії останньої, а значить і енергії перехідного лінійного стану.

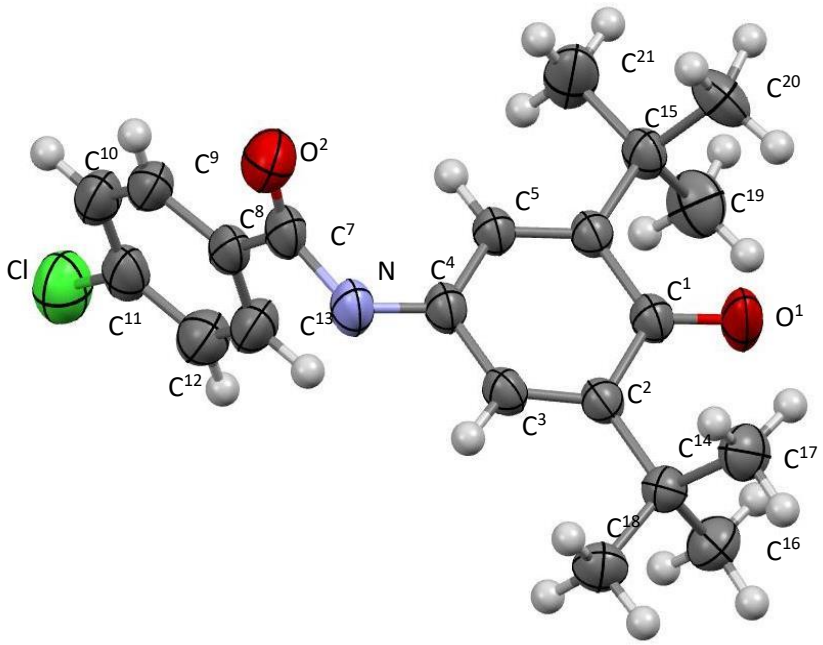
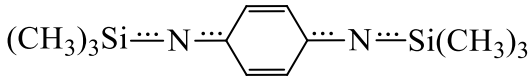


*Рисунок 6.10 - Конфігурація молекули N-4-хлорбензоїл-2,6-ди-трет-бутил-1,4-бензохіноніміну **6.96б** за даними РСА*

Таким чином, проведене рентгеноструктурне дослідження сполуки **6.96б** повністю підтверджує раніше висловлені припущення про причини зниження величин бар'єрів *Z,E*-ізомеризації в N-ароїльних похідних бензохінонімінах.

Автором роботи [424] була приписана лінійна структура з *sp*-гібридизованим атомом Нітрогену N,N'-біс(триметилсиліл)-1,4-бензохінондііміну **6.102**,

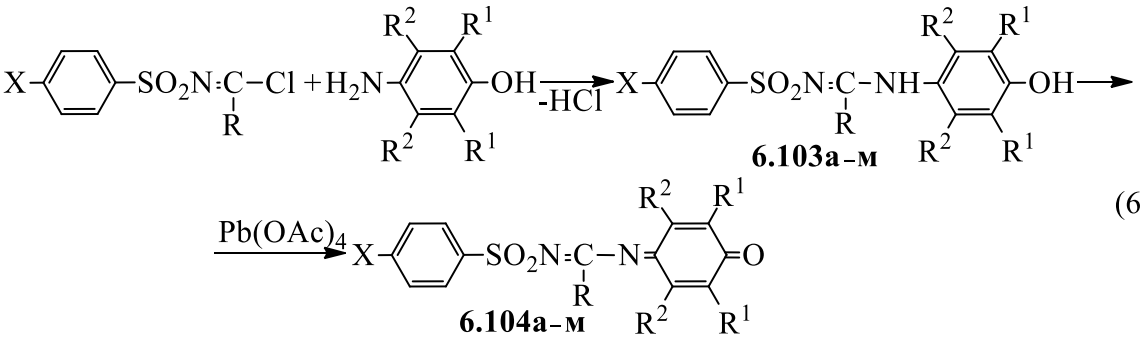


6.102

яка реалізується за рахунок взаємодії $n_N \rightarrow d_{Si}$, тобто за рахунок взаємодії електронів вільної пари Нітрогену з *d*-орбіталлю кремнію, на підставі спектральних даних, в тому числі на підставі даних ЯМР ^{1}H (магнітна еквівалентність всіх чотирьох протонів хіноїдного ядра).

В даному випадку має місце дуже швидка в шкалі часу ЯМР *Z,E*-ізомеризація відносно зв'язку C=N, можна говорити також про значний внесок лінійної структури, в якій атом Нітрогену є *sp*-гібридизованим.

N-[N-Арилсульфоніларил(метил)імідоїл]-1,4-бензохіноніміни **6.104** є похідними N-ароїл(ацетил)-1,4-бензохінонімінів, в яких Оксиген групи ArCO (CH_3CO) заміщено на N-арилсульфоніліміногрупу ($ArSO_2N$=). Хіноніміни **6.104** синтезовані за схемою 6.19. Можна було припустити, що їх будова, а отже, і спектри ЯМР ^{1}H і ЯМР ^{13}C повинні бути подібними.



(6.19)

де X = H (**а,в–д**), CH_3 (**б,е,к,м**), Cl (**л**), Br (**ж–и**); R= C_6H_5 (**а–д, ж–и**), 4-ClC_6H_4 (**е**), CH_3 (**к–м**); R^1 = H (**а,б,г,е,ж,и,л**), CH_3 (**в,з,к**), Cl (**д,м**), R^2 = H (**а–в,д–з,к,м**), CH_3 (**г,и,л**).

Дійсно, в спектрах ЯМР ^{1}H хінонімінів **6.104** сигнали протонів H^2, H^6 і H^3, H^5 проявляються у вигляді двох дублетів, таким чином протони H^2, H^6 і H^3, H^5 є магнітно еквивалентними. В спектрах ЯМР ^{13}C хінонімінів **6.104а,б,е–и** атоми Карбону C^2, C^6 і C^3, C^5 проявляються у вигляді двох синглетних сигналів, тобто атоми Карбону C^2, C^6 і C^3, C^5 є магнітно еквівалентними. Отже, в N-[N-арилсульфоніларил(алкіл)імідоїл]-1,4-

бензохінонімінах **6.104** в розчинах *Z,E*-ізомеризація відносно зв'язку C=N хінонімінного фрагменту відбувається дуже швидко в шкалі часу ЯМР - маємо значний внесок структури, в якій атом Нітрогену хінонімінного ядра є *sp*-гібридизованим.

Рентгеноструктурний аналіз 2,6-диметил-N-(N-фенілсульфонілбензімідоїл)-1,4-бензохінонімінy **6.104в** показав, що валентний кут C=N–C хінонімінного фрагменту становить 124.1 град (порівняти з даними РСА сполуки **6.96б**).

Конфігурація молекули хінонімінy **6.104в** (рисунок 6.11) також, як і в разі хінонімінy **6.96б**, свідчить про відсутність супряження π-електронних систем арильного і хіноїдного фрагментів, тому що вони розташовані ортогонально (кут між площинами зазначених фрагментів становить 86.4 град). Хіноїдний фрагмент і арильний фрагмент групи $ArSO_2$ є копланарними, тобто знаходяться в двох паралельних площинах (кут між площинами складає 3.6 град).

Група $C^7=N^2$ N-фенілсульфонілбензімідоїльного фрагменту розташована перпендикулярно площині хіноїдного ядра, при цьому π*-орбіталь зв'язку $C^7=N^2$ є паралельною орбіталі неподіленої пари Нітрогену (nN) хінонімінного фрагменту, що сприяє їх взаємодії і зниженню енергії останньої. Найбільше зниження енергії, аналогічно сполуці **6.96б**, можна очікувати в перехідному стані, а отже, і значне зниження величин бар'єрів відносно зв'язку C=N хінонімінного фрагменту.

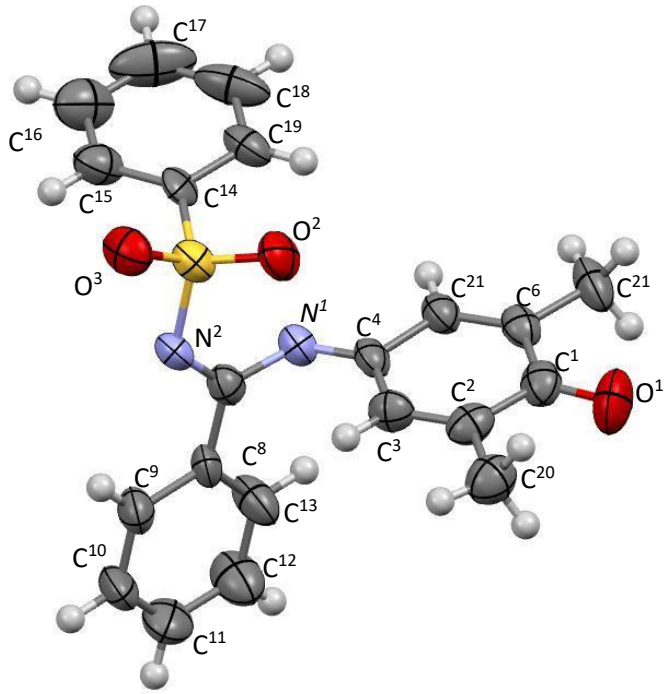
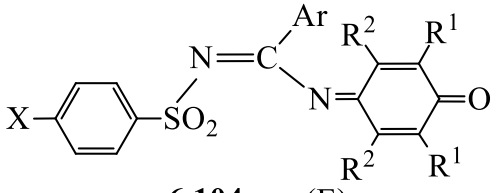


Рисунок 6.11 - Абсолютна конфігурація молекули 2,6-диметил-N-(N-фенілсульфонілбензімідоїл)-1,4-бензохінонімінy ***6.104в*** *за даними РСА*

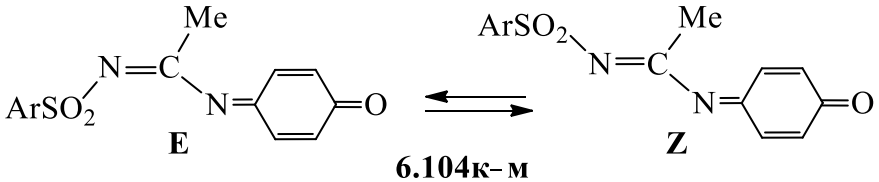
Для N-[N-арилсульфоніларил(метил)імідоїл]-1,4-бензохінонімінів **6.104**, які мають другу групу C=N N-арилсульфоніларил(метил)-імідоїльного залишку, можна було очікувати також процес *Z,E*-ізомеризації відносно атому Нітрогену цієї групи C=N. Проведені температурні дослідження показали, що в спектрах ЯМР ^{1}H N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів **6.104а–и** динамічного процесу *Z,E*-ізомеризації не спостерігається. Ці сполуки в розчинах існують у вигляді одного більш вигідного *E*-ізомеру (*транс*-розташування групи $ArSO_2$ відносно арильної групи).



6.104а–и (E)

У кристалічному стані за даними РСА хінонімін **6.104в** також існує у вигляді одного *E*-ізомеру.

Для N-(N-арилсульфонілметилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів **6.104к–м** в розчинах спостерігається динамічний процес *Z,E*-ізомеризації.



E **Z**

6.104к–м

В спектрах ЯМР ^{1}H сполук **6.104к–м** виявляється по два розширених синглетних сигнали протонів хіноїдного ядра і групи CH_3 (CH_3–C=N), що відповідає двом ізомерам і наявності динамічного процесу *Z,E*-ізомеризації. У всіх випадках мажорним ізомером є *E*-ізомер. Для сполуки **6.104к** в розчині $CDCl_3$ або ДМСО-d_6 при підвищенні температури до 45°C відбувається злиття сигналів протонів групи CH_3 і протонів H^3, H^5 хіноїдного ядра [температура коалесценції ($T_к$) 318 К]. При подальшому підвищенні температури до 80°C (розчин в ДМСО-d_6) розширені сигнали звужуються, що підтверджує спостережуваний динамічний процес, який віднесено до *Z,E*-ізомеризації.

В спектрах ЯМР ^{13}C сполук **6.104к,л** спостерігаються роздільні сигнали атомів Карбону C^3 і C^5 хіноїдного ядра ($\Delta\delta_C$ 0,1–0,3 м.ч.), що свідчить про їх незначну магнітну нееквівалентность. Атом Карбону групи CH_3 (R–C=N) проявляється в спектрі у вигляді двох сигналів.

Для сполуки **6.104л** також спостерігається незначна магнітна нееквівалентність атомів Карбону C^2 і C^6 хіноїдного ядра ($\Delta\delta_C$ 0,16 м.ч.).

Для сполуки **6.104к** атом Карбону C^4 хіноїдного ядра проявляється в спектрі ЯМР ^{13}C у вигляді двох сигналів.

Таким чином, методом рентгеноструктурного аналізу встановлено будову N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)- і N-ароїл-1,4-бензохінонімінів. Вивчено їх спектри ЯМР ^1H і ЯМР ^{13}C. Показано, що для N-[N-арилсульфоніларил(метил)імідоїл]-1,4-бензохінонімінів *Z,E*-ізомеризація відносно зв′язку C=N хінонімінного фрагменту відбувається дуже швидко в шкалі часу ЯМР, а для N-(N-арилсульфонілметил(метилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів в розчинах спостерігається динамічний процес *Z,E*-ізомеризації відносно зв'язку C=N N-арилсульфонілметилімідоїльного фрагменту.

6.4 Взаємодія зі спиртами

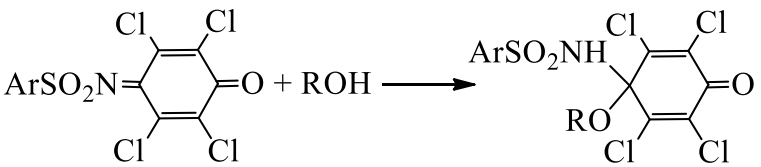
Реакція зі спиртами є найбільш показовою, демонструючи відмінність в поведінці N-заміщених *пара*-хінонімінів без і з АСНЗ C=N.

Відомо, що N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-бензохінондіімін приєднує метанол і етанол за схемою 1,4-приєднання в присутності каталітичних кількостей етерату трифтористого бору [65].

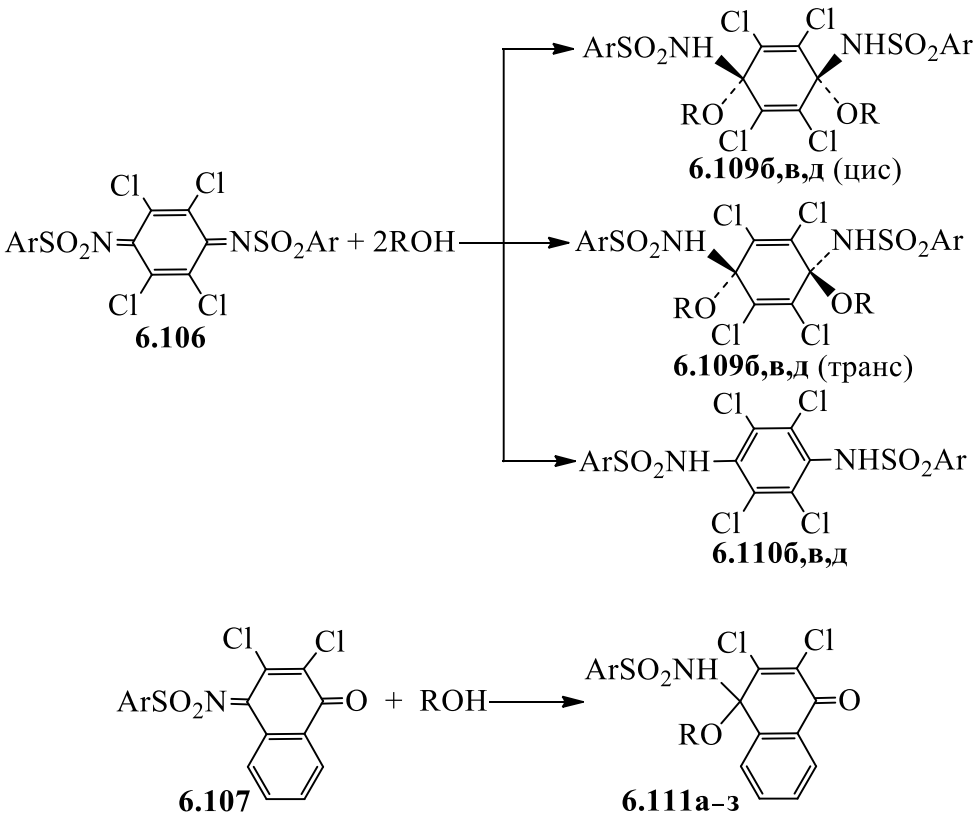
Реакції 1,2-приєднання за зв’язком C=N в N-заміщених *пара*-бензо-(нафто)хінонмоно- і діімінах спостерігаються вкрай рідко. Одним з таких випадків є взаємодія N-ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміну [94] і N-ацетил-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохіноніміну [95] з метанолом, що приводить до продуктів хінолідної будови.

6.4.1 Реакція N-арилсульфоніл-пара-хінонімінів з АСНЗ C=N зі спиртами

Реакція 2,3,5,6-тетрахлор-N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.105**, 2,3,5,6-тетрахлор-N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів **6.106** і 2,3-дихлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів **6.107** зі спиртами відбувається легко за схемою 1,2-приєднання з формуванням хінолідної структури [93, 310, 425].



6.105 **6.108а,г– з**

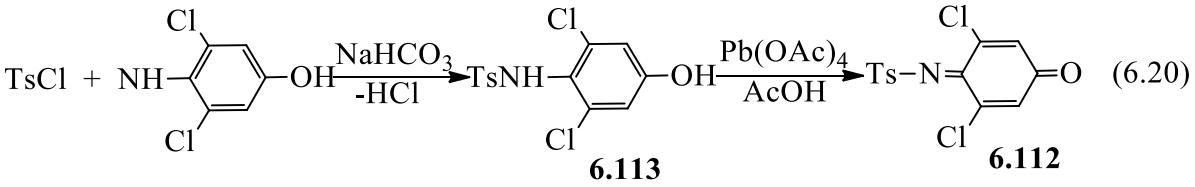


де **6.105–6.111**, Ar = C_6H_5 (**а–г**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**д–з**); R = CH_3 (**а,д**), C_2H_5 (**б,е**) C_3H_7 (**в,ж**), C_4H_9 (**г,з**).

В разі 2,3,5,6-тетрахлор-N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів **6.106** реакція відбувається одночасно за обома АСНЗ C=N з утворенням суміші двох ізомерів – *цис*- і *транс*-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-діарилсульфоніламідо-1,4-діалкокси-2,5-циклогексадієнів **6.109**; крім того, з огляду на високі значення окисно-відновних потенціалів *пара*-бензохінондіімінів **6.106** в порівнянні з такими для *пара*-бензо(нафто)хінонмоноімінів **6.105, 6.107**, спостерігається паралельний процес – відновлення *пара*-бензохінондіімінів **6.106** до відповідних 2,3,5,6-тетрахлор-1,4-діарилсульфоніламідобензолів **6.110**. З реакційної маси *пара*-бензохінондіімінів **6.106** зі спиртами виділені сполуки **6.110** і суміш ізомерів сполуки **6.109**.

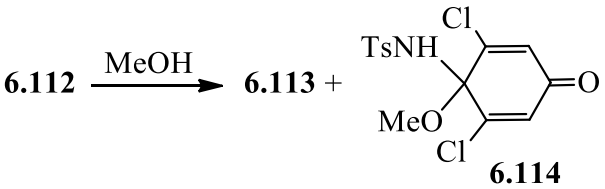
Склад і будова сполук **6.108а,г–з** і **6.111а–з** доведені результатами елементного аналізу, ІЧ спектрів, спектрів ПМР і ЯМР ^{13}C. В спектрах ЯМР ^{13}C сполук **6.108, 6.111** є присутнім характерний пік sp^3-гібридизованого атому Карбону C^4 хінолідної структури з хімічним зсувом в області 85 м.ч.

Синтезовано N-тозил-3,5-дихлор-1,4-бензохінонімін **6.112** за схемою 6.20, однак він є настільки нестійким, що при розчиненні в будь-якому розчиннику відновлюється протягом декількох хвилин до вихідного 4-тозиламіно-3,5-дихлорфенолу **6.112**.



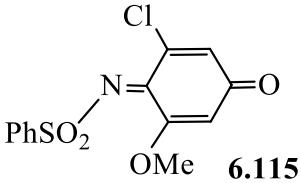
6.113 **6.112** (6.20)

При розчиненні хіноніміну **6.112** в метанолі негайно відбувається його знебарвлення (схема 6.21). Безбарвний кристалічний осад являє собою суміш продукту відновлення **6.113** і продукту 1,2-приєднання **6.114**, що підтверджується вивченням ІЧ спектру суміші. Сполука **6.114** в індивідуальному вигляді не виділялася.



6.114 (6.21)

Прогнозування стерично напруженого зв'язку C=N за допомогою моделей «Tartu Models» показало відсутність такого для N-арилсульфоніл-5-метокси-3-хлор-1,4-бензохінонімінів. За даними спектрів ЯМР ^{1}H вищевказані хіноніміни в розчині існують у вигляді *E*-ізомеру відносно атому Хлору.

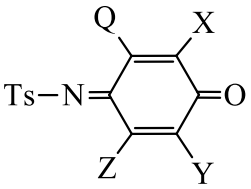


6.115

Дійсно, хінонімін **6.115** не взаємодіє зі спиртами.

Підвищена активність зв'язку C=N в N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінах, яка обумовлена збільшенням валентного кута C=N–S, могла бути також обумовлена збільшенням заряду на атомі Карбону C^4 при введенні в хіноїдне ядро чотирьох електроноакцепторних атомів Хлору. Можна було припустити, що при введенні в ядро чотирьох електронодонорних груп CH_3 в N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохінонімінах зміниться активність зв'язку C=N.

Про зміну електронної густини на атомі Карбону можна судити за даними спектроскопії ЯМР ^{13}C: зсув сигналу (δ_C) в сильне поле свідчить про зменшення електронної густини на атомі Карбону, а в слабке поле – про збільшення електронної густини на атомі Карбону [345]. Вивчені спектри ЯМР ^{13}C N-тозил-1,4-бензохінонімінів **6.116б–и** з різними замісниками в хіноїдному ядрі і зіставлені зі спектром ЯМР ^{13}C незаміщеного в хіноїдному ядрі N-тозил-1,4-бензохіноніміну **6.116а** (таблиця 6.10) [426, 427].



6.116а–и

де X = H (**а,в,д**), CH_3 (**б,г**), Cl (**е–и**); Y = H (**а,в**), CH_3 (**б,г**), Cl (**д–и**); Z = H (**а,б,ж**), CH_3 (**в–е**),Cl (**з,и**); Q = H (**а,б,ж,з**), CH_3 (**в–е**), Cl (**и**).

*Таблиця 6.10 - Хімічні зсуви (δ_C, м.ч.) атомів Карбону C^4 в спектрах ЯМР ^{13}C N-тозил-1,4-бензохінонімінів **6.116а–и***

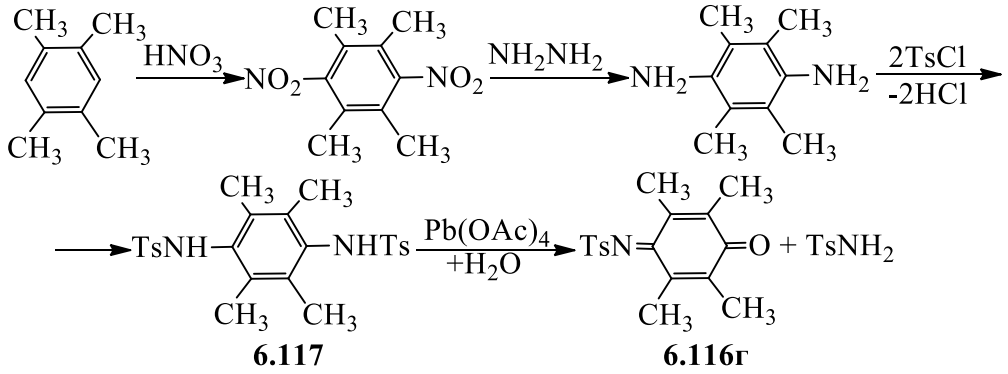
Сполука	X	У	Z	Q	δ (C^4)	Δδ (C^4)
6.116г	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	167,85	+4,21
6.116в	H	H	CH_3	CH_3	164,72	+1,08
6.116б	CH_3	CH_3	H	H	164,56	+0,92
6.116а	H	H	H	H	163,64	0,0
6.116е	Cl	Cl	CH_3	CH_3	162,60	-1,04
6.116д	H	Cl	CH_3	CH_3	162,20	-1,44
6.116ж	Cl	Cl	H	H	160,01	-3,63
6.116з	Cl	Cl	Cl	H	156,03	-7,61
6.116и	Cl	Cl	Cl	Cl	149,83	-13,81

У розглянутому ряду хінонімінів найбільше зміщення сигналу δ (C^4) в слабке поле спостерігається для N-тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохінониміну **6.116г** і найбільше зміщення сигналу δ (C^4) в сильне поле – для N-тозил-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінониміну **6.116и**. Отже, на атомі Карбону C^4 хінониміну електронна густина в даному ряду є найменшою в хінониміні **6.116и** і найбільшою в хінониміні **6.116г**.

Хіноніміни **6.116в,д,е,и** мають АСНЗ C=N і реагують зі спиртами. З метою доведення відсутності впливу природи замісників в обох α-положеннях хіноїдного ядра до імінного атому Карбону на наявність АСНЗ C=N вивчена реакційна здатність N-тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохінониміну **6.116г** з найбільш низькою електронною густиною на атомі Карбону C^4 [426].

Синтез N-тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохінониміну **6.116г** проведено за схемою 6.22.

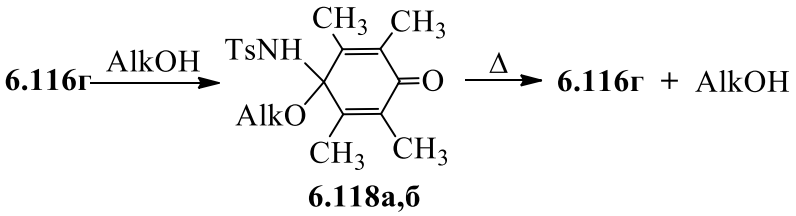
При окисненні N,N'-дитозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-фенілендіаміну **6.117** був отриманий не N,N'-дитозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохінондіімін, а продукт його часткового гідролізу – N-тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохінонмоноімінів **6.116г** (див. схему 6.22).



(6.22)

6.117 **6.116г**

Взаємодія N-тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохіноніміну **6.116г** зі спиртами відбувається за схемою 1,2-приєднання з утворенням продуктів хінолідної структури – 4-алкокси-4-(тозиламідо)-2,3,5,6-тетраметил-2,5-циклогексадієн-1-онів **6.118а,б** (схема 6.23) [426].



(6.23)

6.118а,б

де Alk = CH_3 (**а**), C_2H_5 (**б**).

При нагріванні сполук **6.118а,б** до температури плавлення відбувається процес дезалкоксилювання з утворенням вихідного хініміну **6.116г**.

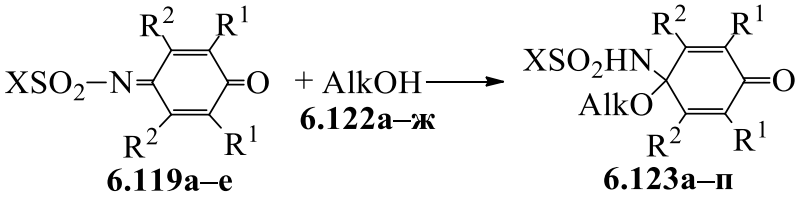
6.4.2 Реакція N-сульфоніл(сульфеніл,сульфініл)-пара-хінонімінів зі спиртами

В якості об'єктів дослідження обрано 3,5-диметил(2,3,5,6-тетрахлор)заміщені N-алкілсульфоніл(**6.119а–в**)-, N-арилсульфоніл(**6.119г–е**)-, N-трифторметилсульфоніл(**6.119ж**)-1,4-бензохінонмоноіміни, N-арилсульфініл (**6.120а,б**)- і N-арилсульфеніл(**6.121а,б**)-1,4-бензохінонмоноіміни [428, 429].

Реакції зі спиртами проводили при кімнатній температурі. Якщо протягом 2 місяців взаємодія не відбувалася, що визначалося методом ТШХ, то реакційну суміш піддавали кип'ятінню протягом 12 годин [428, 429].

В результаті реакцій хінонімінів **6.119а–в** з метанолом **6.122а** і хінонімінів **6.119г–е** зі спиртами **6.122а–ж** отримані продукти 1,2-приєднання – хінолідні структури **6.123а–п** (схема 6.24). Не вдалося

отримати продукти реакції хінонімінів **6.119а–**в зі спиртами **6.122б–ж** і хінонімінів **6.119а–е** з 2-метилпропан-2-олом **6.122з**. Реакція з 2-метилпропан-2-олом **6.122з**, найімовірніше, неможлива через труднощі утворення стерично напружених продуктів приєднання за зв′язком C=N (див. розділ 6.1).



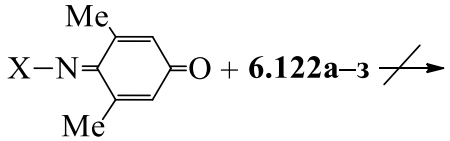
6.119а–е **6.123а–п** (6.24)

де **6.119, 6.123**, X = Me (**а**), Et (**б**), *н*-Pr (**в**), Ph (**г**), 4-MeC_6H_4 (**д, е**); R^1 = H, R^2 = Me (**а–г, е**), R^1 = R^2 = Cl (**д**); **6.122**, Alk = Me (**а**), Et (**б**), *н*-Pr (**в**), *і*-Pr (**г**), *і*-Bu (**д**), *н*-C_5H_{11} (**е**), C_6H_{11} (**ж**); **6.123**, X = Me (**а**), Et (**б**), *н*-Pr (**в**), Ph (**г–ж**), 4-MeC_6H_4 (**з–п**); Alk = Me (**а–в, л, о**), Et (**м, п**), *н*-Pr (**н**), *і*-Pr (**г**), *і*-Bu (**д, з**), *н*-C_5H_{11} (**е, и**), C_6H_{11} (**ж, к**); R^1 = H, R^2 = Me (**а–ж, о, п**), R^1 = R^2 = Cl (**з–н**).

Швидкість реакцій хінонімінів **6.119а–е** зі спиртами **6.122а–ж** залежить від об'єму замісника біля сульфогрупи хінонімінів **6.119а–е** і об'єму алкільної групи спиртів **6.122а–ж**. Так, для N-алкілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.119а–в** реакція з метанолом **6.122а** перебігала протягом 5–60 хв, для N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.119г–е** зі спиртом **6.122г** – протягом 1 доби, а зі спиртами **6.122д–ж** – до 1 міс. Подібні відмінності в швидкості перебігу реакцій зі спиртами виявлені і для N-{арилсульфоніліміно[феніл(метил)]метил}-1,4-бензохінонмоноімінів, для яких заміна фенільного фрагменту замісника біля атому Нітрогену на метильну групу сприяла прискоренню даної взаємодії (див. розділ 6.4.3).

N-Арил(алкіл)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни, що мають вільне положення 3 і/або 5 хіноїдного ядра, в реакцію зі спиртами не вступали.

3,5-Диметил-N-арилсульфініл **6.120а,б**- і N-арилсульфеніл **6.121а,б**-1,4-бензохінонмоноіміни зі спиртами **6.122а–з** не реагували даже при кип'ятінні протягом 12 год – з реакційної суміші виділені вихідні хінонмоноіміни (схема 6.25) або продукти гідролізу.



6.120а,б, 6.121а,б (6.25)

де **6.120**, X = PhSO (**а**), 4-MeOC_6H_4SO (**б**); **6.121**, X = PhS (**а**), 4-MeC_6H_4S (**б**).

Реакційна здатність хінонімінів по відношенню до спиртів залежить від величини кута C=N–X. З метою виявлення структурних особливостей N-метил(трифторметил)сульфоніл-, N-арилсульфініл- і N-арилсульфеніл-1,4-бензохінонімінів і порівняння їх з дослідженим раніше 3,5-диметил-N-(4-хлорфеніл)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміном **6.119з** були виконані РСА сполук **6.119а, 6.120б, 6.121б** (рисунки 6.12–6.14).

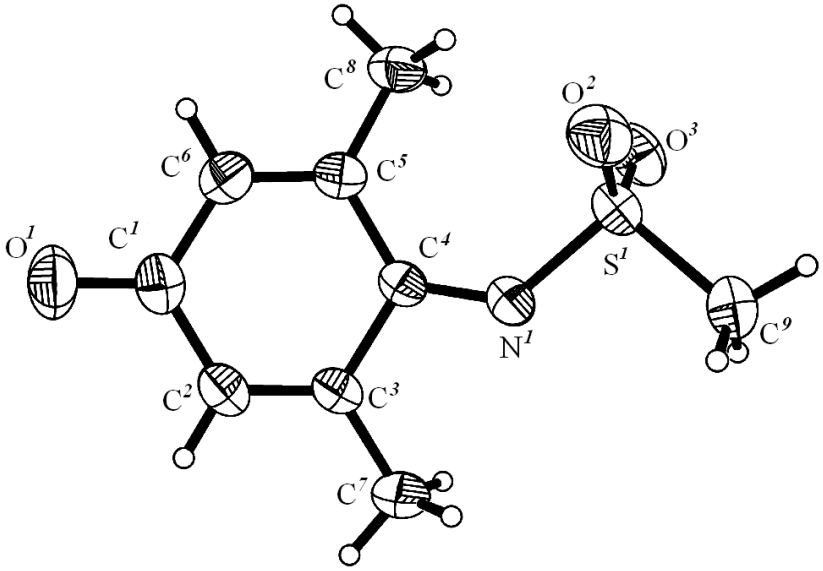


*Рисунок 6.12. Структура 3,5-диметил-N-метилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.119а** за даними РСА*

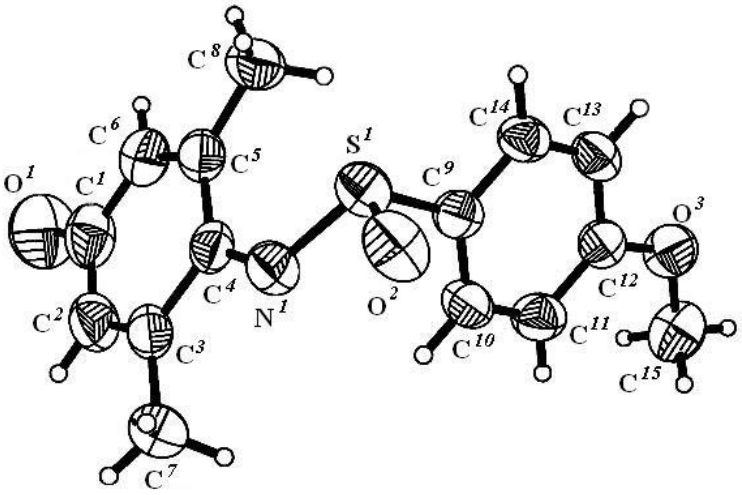


*Рисунок 6.13 - Структура 3,5-диметил-N-(4-метоксифеніл)сульфініл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.120б** за даними РСА*

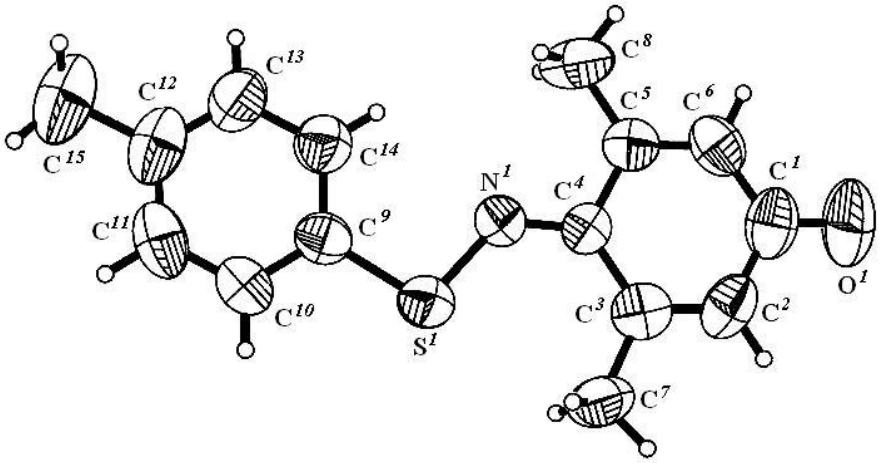


Рисунок 6.14 - Структура 3,5-диметил-N-(4-метилфенил)сульфеніл-1,4-бензохінонмоноіміну ***6.121б*** *за даними РСА*

З метою порівняння геометричних параметрів 3,5-диметилзаміщених хінонімінів з різною валентністю атому Сульфуру з аналогічними хінонімінами, що не мають замісників в *орто*-положеннях до атому Нітрогену, виконано також рентгеноструктурне дослідження 2,6-ди-*трет*-бутил-N-(4-нітрофеніл)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.119и** (рисунок 6.15). Рентгеноструктурні дослідження 2,6-ди-*трет*-бутил-N-(4-нітрофеніл)сульфініл- і 2,6-ди-*трет*-бутил-N-(4-нітрофеніл)сульфеніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.120в, 6.121в** наведені в попередніх роботах.

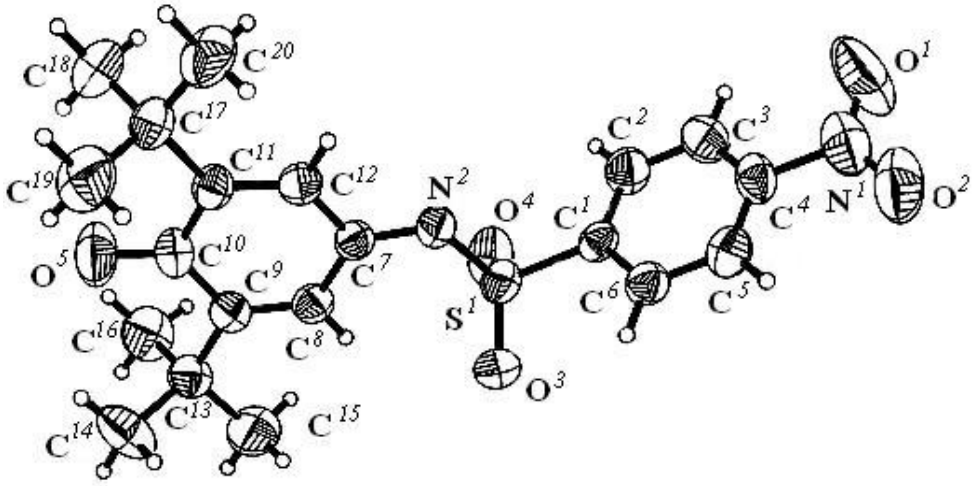
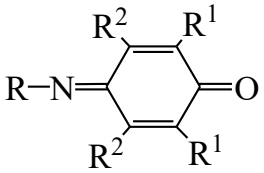


Рисунок 6.15 - Структура 2,6-ди-трет-бутил-N-(4-нітрофеніл)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну ***6.119и*** *за даними РСА.*

Аналіз даних РСА показує, що в ряду ArS (**6.121б**) → ArSO (**6.120б**) → $MeSO_2$ (**6.119а**) → $ArSO_2$ (**6.119и**) значення валентного кута C=N–S збільшується від 127,9 (2) для хіноніміну **6.121б** до 132,7(3) град для N-арилсульфонілпохідного **6.119з** (таблиця 6.11).

*Таблиця 6.11 - Деякі геометричні параметри N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів **6.119а,з,и, 6.120б,в, 6.121б,в** за даними РСА*



Сполука	R	R^1	R^2	Кут C=N–S, град.	Довжина зв'язку C=N, Å	Довжина зв'язку N–S, Å
6.119а	$MeSO_2$	H	Me	130,1	1,294	1,650
6.119з	4-$ClC_6H_4SO_2$	H	Me	132,7	1,290	1,638
6.119и	4-$NO_2C_6H_4SO_2$	*t*-Bu	H	121,6	1,301	1,652
6.120б	4-$MeOC_6H_4SO$	H	Me	129,0	1,288	1,709
6.120в	4-$NO_2C_6H_4SO$	*t*-Bu	H	126,0	1,303	1,661
6.121б	4-MeC_6H_4S	H	Me	127,9	1,303	1,653
6.121в	4-$NO_2C_6H_4S$	*t*-Bu	H	119,6	1,302	1,663

Молекула N-арилсульфеніл-1,4-хінонмоноіміну **6.121б** є практично плоскою. Кут C^4=N^1–S^1 в даному хінонмоноіміні є більшим, ніж в 2,6-ди-*трет*-бутилпохідному **6.121в** [324] на 8,3 град, але він не перевищує значення 130 град, яке висунуто як критерій наявності активованого стерично напруженого зв'язку C=N. Збільшення кута обумовлено появою стеричної напруги між атомом Сульфуру і метильною групою в положенні *3* або *5* хіноїдного ядра – укорочені внутрішньо-молекулярні контакти спостерігаються між атомами S^1...C^7–2,955 (сума вандерваальсових радіусів 3,55 [430]), S^1… H^{7A} – 2,66 (3,00), S^1… H^{7B} – 2,67 Å (3,00).

N-Арилсульфінілпохідні **6.120б,в** містять чотиривалентний атом Сульфуру, що має неподілену пару електронів. Завдяки цьому атом Сульфуру є хіральним, а група SO може мати різне просторове розташування по відношенню до хіноїдного ядра, що і проявляється в хінонмоноімінах **6.120б,в**. Зв'язок SO в обох хінонмоноімінах **6.120б,в** виходить з площини хіноїдного ядра (торсіонний кут C^4=N^1–S^1=O^2 дорівнює 164.3 (3) град). Однак він має різну орієнтацію відносно зв'язку S–N. У хінонмоноіміні **6.120в** вона є близькою до цисоїдної (торсіонний кут C^4=N^1–S^1=O^2 становить -24,8 (3) град, а в **6.120б** – до трансоїдної. Тобто в молекулі 3,5-диметил-1,4-хінонмоноіміну **6.120б** реалізується більш вигідна з точки зору мінімізації просторових утруднень структура, в

якій група SO просторово віддалена від хіноїдного ядра, а внутрішньомолекулярні укорочені контакти спостерігаються тільки між атомами $S^1...C^8$–3,074 (3,55), $S^1...H^{8C}$–2,77 (3,00) і $S^1...H^{8B}$–2,80 Å (3,00). З іншого боку в 2,6-ди-*трет*-бутилхінонмоноіміні **6.120в**, на відміну від N-арилсульфеніл **6.121в**- і N-арилсульфоніл **6.119и**- похідних хінонімінів, стеричне напруження між групою SO і атомами зв′язку C^5–H^{51} хіноїдного ядра приводить до збільшення кута C^4=N^1–S^1 до 126,0 град – спостерігаються внутрішньо-молекулярні укорочені контакти між атомами O^1…H^{51} – 2,25 (2,45), O^1…C^5 – 2,985 (3,00), S^1…H^{51} – 2,83 (3,00), S^1…C^5 – 3,154 Å (3,55). В результаті збільшення кута C^4=N^1–S^1 в 3,5-диметилпохідному **6.120б** порівняно з 2,6-ди-*трет*-бутилхінонмоноіміном **6.121в** складає всього 3 град.

Особливістю хінонмоноімінів **6.119а,з,и** є те, що група SO_2 розташована симетрично по відношенню до площини хіноїдного ядра. При цьому в разі 3,5-диметилзаміщених хінонмоноімінів **6.119а,з** з'являється стерична напруга між групою SO_2 і метильною групою в положенні *3* або *5* хіноїдного ядра, що приводить до внутрішньо-молекулярних укорочених контактів між атомами S^1…C^8 – 3,198 (3,55) для хінонмоноіміну **6.119а** і S^1…C^8 – 3,160 (3,55), O^3…H^{14A} – 2,37 (2,45), S^1…H^{14A} – 2,73 Å (3,00) для хінонмоноіміну **6.119з** і є причиною збільшення кута C^4=N^1–S^1 в 3,5-диметил-1,4-хінонмоноімінах **6.119а,з**. В результаті для даних хінонмоноімінів, що мають біля атому Нітрогену шестивалентний атом Сульфуру, спостерігається найбільше збільшення кута C^4=N^1–S^1 в 3,5-диметилпохідному **6.119з** в порівнянні з 2,6-ди-*трет*-бутилхінонмоноіміном **6.119и** на 11,1 град.

Довжина зв'язку C=N в ряду хінонмоноімінів ArS → ArSO → $ArSO_2$ як для 2,6- так і для 3,5-дизаміщених похідних істотно не змінюється. Але слід зазначити, що довжина зв'язку C=N хінонмоноіміну **6.121б** і хінонмоноімінів **6.119и, 6.120в, 6.121в**, що не мають стерично напруженого зв'язку C=N біля атому Нітрогену, є близькими між собою, на відміну від хінонімінів **6.119а,з, 6.120б**, для яких довжина зв'язку C=N є декілька меньшою (див. табл. 6.11).

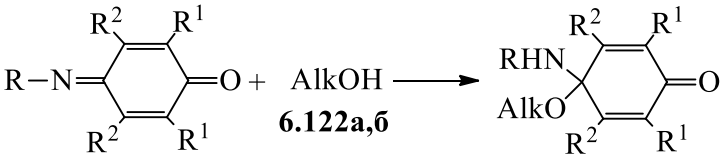
Слід зазначити, що введення замісників в *орто*-положення до імінного атому Карбону приводить до незначного зменшення довжини зв'язку N–S в разі N-арилсульфеніл **6.121б,в** і N-арилсульфоніл **6.119з,и** похідних. Зворотна картина спостерігається для N-арилсульфініл-хінонмоноімінів **6.120б,в –** зв'язок N–S в 3,5-диметил-похідному **6.120б** збільшується до 1,709 Å. Слід також зазначити, що зі збільшенням стеричної напруги в молекулі в ряду хінонімінів **6.121б–6.120б–6.119а** спостерігається систематичне подовження зв'язків C^3–C^4 і C^4–C^5 з 1,474(4) до 1,492(1) Å.

Таким чином, на підставі аналізу даних РСА можна зробити висновок, що збільшення кута C=N–S в 3,5-диметилзаміщених

хінонмоноімінах **6.121б, 6.120б, 6.119а,з**, що містять біля атому Нітрогену дво-, чотири- або шестивалентний атом Сульфуру, як і передбачалося раніше, обумовлено стерічною напругою, що виникає між атомами замісника біля атому Нітрогену: S, SO або SO_2 і метильною групою в положенні 3 або 5 хіноїдного ядра.

З метою пояснення різної реакційної здатності розглянутих хінонмоноімінів по відношенню до спиртів були проведені неемпіричні квантово-хімічні розрахунки методом B3LYP/6-31+G(d). Енергії основних станів сполук **6.119а,г,ж,к,л, 6.120а, 6.121а, 6.123а,р–ч, 6.124**, які отримані в результаті квантово-хімічних розрахунків, а також різниця $\Delta E_{теор.}$ між енергією кінцевого продукту (хінолідної структури) і сумою енергій вихідних речовин: відповідного хінонмоноіміну і метанолу наведені в таблиці 6.12.

Таблиця 6.12 - Енергії сполук ***6.119а,г,ж,к,л, 6.120а, 6.121а, 6.124*** *і* $\Delta E_{теор.} = E_{кін.} - E_{поч.}$



6.119а,г,ж,к,л
6.120а, 6.121а, 6.124

6.123а, р–ч

де **6.119**, R=$MeSO_2$ (**а**), $PhSO_2$ (**г,к,л**), CF_3SO_2 (**ж**); R^1=H (**а,г,ж,к**), Me (**л**); R^2=H (**к,л**), Me (**а,г,ж**); **6.120**, R=$PhSO_2$, R^1=H, R^2=Me; **6.121а**, R=PhS, R^1=H, R^2=Me; **6.124**, R=PhO, R^1=H, R^2=Me; **6.122**, Alk=Me (**а**), Et (**б**); **6.123**, R=$MeSO_2$ (**а,ц**), CF_3SO_2 (**х**), $PhSO_2$ (**р–т**), PhSO (**ч**), PhS (**у**), PhO (**ф**), R^1=H (**а,р,т–ч**), Me (**с**); R^2=H (**р,с**), Me (**а,т–ч**); Alk=Me (**а,р–х**), Et (**ч**).

Сполука	R	R^1	R^2	$E_{поч.}$*, ат.од.	Alk	$E_{кін.}$, ат.од.		$\Delta E_{теор.}$, кДж/моль
6.119а	$MeSO_2$	H	Me	-1028,121010	Me	**6.123а**	-1143,847282	-2,83
6.119а	$MeSO_2$	H	Me	-1028,121010	Et	**6.123ц**	-1183,167259	-1,94
6.119ж	CF_3SO_2	H	Me	-1325,836011	Me	**6.123х**	-1441,56186	-1,72
6.119г	$PhSO_2$	H	Me	-1219,858931	Me	**6.123т**	-1335,586936	-7,39
6.119к	$PhSO_2$	H	H	-1219,871946	Me	**6.123р**	-1335,593504	9,54
6.119л	$PhSO_2$	Me	H	-1141,226485	Me	**6.123с**	-1256,950338	3,52
6.120а	PhSO	H	Me	-1144,644101	Me	**6.123ч**	-1260,377596	-21,80
6.121а	PhS	H	Me	-1069,471307	Me	**6.123у**	-1185,186553	26,12
6.124	PhO	H	Me	-746,4719483	Me	**6.123ф**	-862,1786274	48,61

Примітка: *Енергії спиртів: E (**6.122а**) = -115,725193 ат.од, E (**6.122б**) = -155,045511 ат.од.

Згідно з даними розрахунків енергії продуктів – хінолідних структур **6.123р,з**, отриманих в результаті реакції незаміщеного і 2,6-диметил-N-

фенілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.119к,л** з метанолом **6.122а**, є вищими від суми енергій вихідних речовин ($\Delta E_{теор.}$= 9,54 і 3,52 кДж/моль, відповідно). В разі 3,5-диметил-N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.119г** енергія продукту реакції – хінолідної структури **6.123т** є нижчою від суми енергій вихідних сполук **6.119г**, **6.122а** ($\Delta E_{теор.}$= -7,39 кДж/моль) (див. табл. 6.12). Даний факт свідчить про те, що реакція 3,5-диметил-1,4-хінонмоноіміну **6.119г** з метанолом **6.122а** можлива, а реакція незаміщених і 2,6-диметил-1,4-хінонмоноімінів **6.119к,л** – ні, що повністю узгоджується з результатами експерименту.

Більш високі теоретичні енергії продуктів реакції **6.123у,ф** в порівнянні з вихідними сполуками спостерігаються також для хіноніміну **6.121а** і його окси-аналогу – 3,5-диметил-4-фенілоксііміноциклогекса-2,5-дієн-1-ону **6.124**, що також узгоджується з результатами експерименту – дані сполуки в реакцію зі спиртами не вступають.

Хінонімін **6.119ж** в реакції зі спиртами **6.122а–з** піддавався гідролізу вже при кімнатній температурі, а хінонімін **6.119а** зі спиртами **6.122б–з** – при кип'ятінні. Згідно з даними розрахунків різниця енергій кінцевого продукту реакції **6.123х** і вихідних сполук **6.119ж, 6.122а** склала -1.72 кДж/моль, а сполук **6.123ц** і **6.119а, 6.122б** [E (**6.122б**) = -155,045511 ат.од.] – -1.94 кДж/моль. Припускається, що в даних випадках крім процесу 1,2-приєднання молекули спирту відбувається конкуруючий процес гідролізу (реакція 1,2-приєднання-елімінування), який стає більш вигідним.

Виходячи з квантово-хімічних розрахунків взаємодія N-арилсульфініл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.120а** з метанолом **6.122а** має перебігати з утворенням хінолідної структури **6.123ч**, так як енергія хінолідної структури на 21.80 кДж/моль нижче суми енергій вихідних сполук. Але сполуки, в яких групи SO і NH є сусідами, є нестійкими. Тому припускається, що в даній реакції спочатку відбувається утворення хінолідної структури **6.123ч**, яка потім піддається гідролізу до хінонів і сульфініламідів. Дане припущення підтверджується також дослідженням перебігу реакції за допомогою методу ТШХ – при цьому спостерігається утворення продукту з R_f, близьким за значенням до R_f хінолідних структур.

Аналіз розрахункових даних показує, що з термодинамічної точки зору реакція зі спиртами можлива тільки для тих хінонмоноімінів, у яких кут C=N–S більше 130 град за даними "Tartu Models". Наявність замісників в положеннях 3 і 5 хіноїдного ядра приводить до виникнення стеричної напруги в вузлі C=N–S і, як наслідок, до активації зв'язку C=N. В результаті реакції 1,2-приєднання стають термодинамічно можливими, так як при цьому знімається стерична напруга – атом C^4 в продукті реакції стає sp^3-гібридизованим.

6.4.3 Реакція N-[N-арилсульфонілфеніл(метил)імідоїл]-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінів зі спиртами

Для того, щоб показати, що природа замісників біля атому Нітрогену N-заміщеного *пара*-хініноміну, як і природа замісників в ядрі, не позначаються на наявності АСНЗ C=N, в якості об'єктів дослідження використовували N-[N-арилсульфонілфеніл(метил)імідоїл]-3,5-диметил-1,4-бензохінониміни **6.125а–г**, які є похідними N-ароїл(ацетил)-1,4-бензохінонімінів і в яких атом Оксигену групи ArCO (CH_3CO) заміщено N-арилсульфонілміногрупою ($ArSO_2N$) [312].

Щоб визначити, чи присутній АСНЗ C=N в бензохінонімінах **6.125а–г**, було виконано рентгеноструктурний аналіз хініноміну **6.125б** (рисунок 6.16). В його молекулі валентний кут C=N–C становить 140,8 град, отже, сполуки **6.125а–г** мають такий зв'язок.

Конфігурація молекули хініноміну **6.125б** представлена на рисунку 6.16. Хіноїдний фрагмент і арильний фрагмент групи $ArSO_2$ практично копланарні (кут між площинами складає 170.7 град). При цьому розташування групи $ArSO_2N$ є таким, що зв'язок C=N хінонімінного ядра з боку даної групи є екранованим. Група CH_3 знаходиться в *транс*-положенні до групи $ArSO_2N$=C по відношенню до площини хіноїдного ядра, але остання не виявляє стеричного впливу на зв'язок C=N хінонімінного ядра. У розчинах бензохінонімінів **6.125а,б** спостерігається динамічний процес *Z,E*-ізомеризації (див. розділ 6.3) відносно зв'язку C=N N-арилсульфонілметилімідоїльного залишку, тобто хініноміни **6.125а,б** в розчинах існують у вигляді двох ізомерів, причому в одному з ізомерів група $ArSO_2N$ не екранує зв'язок C=N хінонімінного фрагменту [312].

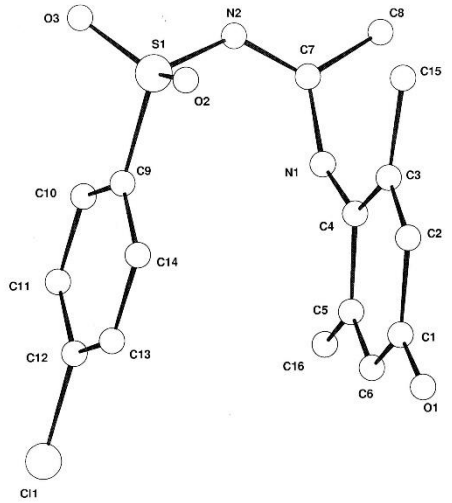
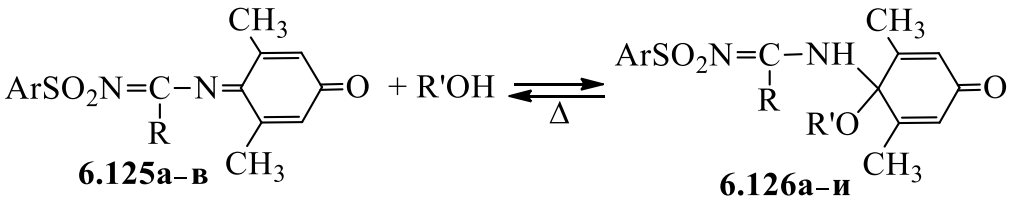


*Рисунок 6.16 - Конфігурація молекули 3,5-диметил-N-(N-4-хлорфеніл-сульфонілметилімідоїл)-1,4-бензохініноміну **6.125б** за даними РСА*

Виходячи з викладеного вище, атака нуклеофілом зв'язку C=N бензохінонімінів **6.125а,б** не повинна бути стерично утрудненою.

Таким чином, характерна для хінонімінів з АСНЗ C=N реакція зі спиртами повинна перебігати для сполук **6.125а,б** настільки ж легко, як і для N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів з АСНЗ C=N.

Дійсно хіноніміни **6.125а,б** в м'яких умовах реагують зі спиртами CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH і $(CH_3)_2CHOH$ за схемою 1,2-приєднання з утворенням продуктів хінолідної структури – 4-алкокси-4-(N-арилсульфонілметиламідино)-3,5-диметил-2,5-циклогексадієн-1-онів **6.120а–з** (схема 6.26) [312].



6.125а–в **6.126а–и** (6.26)

де **6.125**, Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а**), 4-ClC_6H_4 (**б, в**), 4-BrC_6H_4 (**г**); R = CH_3 (**а, б**), C_6H_5 (**в,г**); **6.126**, Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а–г**), 4-ClC_6H_4 (**д–л**), 4-BrC_6H_4 (**м,н**); R = CH_3 (**а–з**), C_6H_5 (**и–н**); R' = CH_3 (**а,д,и,м**), C_2H_5 (**б,е,к,н**), C_3H_7 (**в,ж,л**), $CH(CH_3)_2$ (**г,з**).

Як і у випадку N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів, реакція хінонімінів **6.125а,б** з *трет*-бутиловим спиртом не реалізується через значний об'єм атакуючої молекули і термодинамічної невигідності хінолідної структури, яка повинна утворитися в результаті цієї реакції.

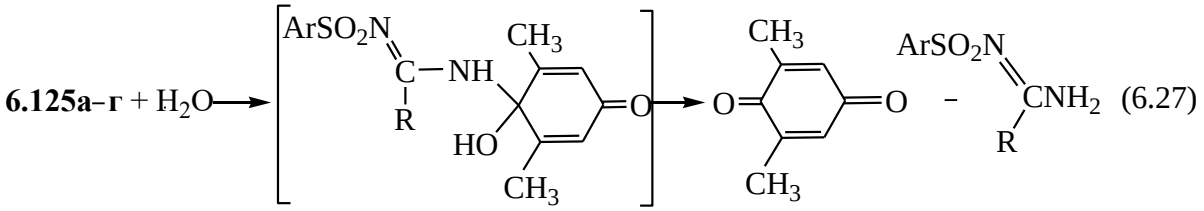
Для бензохінонімінів **6.125в,г** процес відбувається тільки з нерозгалуженими спиртами CH_3OH, C_2H_5OH і C_3H_7OH з утворенням сполук **6.126и–н** (схема 6.26). З ізопропіловим і *трет*-бутиловим спиртами реакція не відбувається. Слід зазначити, що на відміну від хінонімінів **6.125а,б**, для яких реакція зі спиртами повинна бути завершеною протягом 5–10 хв при температурі кипіння спирту, для хінонімінів **6.125в,г** в тих же умовах вона відбувається протягом 40–50 год, причому в реакційній суміші методом ТШХ виявляються сліди вихідного хіноніміну.

Зниження реакційної здатності хінонімінів **6.125в,г** в порівнянні з хінонімінами **6.125а,б** пояснюється стеричними факторами і відсутністю *Z,E*-ізомеризації відносно зв'язку C=N в N-арилсульфонілфеніл-імідоїльному фрагменті.

За даними рентгеноструктурного аналізу 2,6-диметил-N-(N-феніл-сульфонілфенілімідоїл)-1,4-бензохіноніміну (див. підрозділ 6.3), що є структурним аналогом хінонімінів **6.125в,г**, група $PhSO_2N$ знаходиться під площиною хіноїдного ядра, а фенільна група фенілімідоїльного фрагменту над цією площиною (порівн. з даними рентгеноструктурного аналізу

сполуки **6.125б**). Так як фенільна група є значно більш об'ємною, ніж метильна, відбувається екранування зв'язку C=N з обох сторін. Враховуючи також, що хіноніміни **6.125в,г** в розчинах і в кристалічному стані існують у вигляді *E*-ізомеру (див. розділ 6.3), реакція хінонімінів **6.125в,г** зі спиртами є утрудненою, проте вона здійснена через наявність АСНЗ C=N.

Додатковим підтвердженням правильності запропонованого пояснення відмінності в реакційної здатності хінонімінів **6.125а,б** і **6.125в,г** в реакції зі спиртами є вивчення їх гідролізу. При гідролізі здійснюється 1,2-приєднання-елімінування, що відбувається через проміжну хінолідну структуру, з утворенням 2,6-диметил-1,4-бензохінону і відповідного N-арилсульфонілфеніл(метил)амідину (схема 6.27).

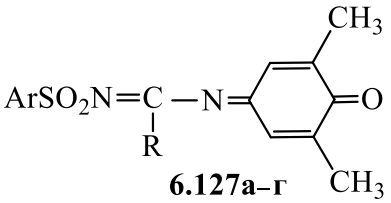


(6.27)

У зв'язку з тим, що об'єм атакуючої молекули H_2O значно менше, ніж об'єм молекули будь-якого спирту, стеричні труднощі в разі хінонімінів **6.125в,г** повинні позначатися на швидкості гідролізу в меншій мірі; при цьому швидкості гідролізу хінонімінів **6.125а,б** і **6.125в,г** повинні бути близькими. Як показав експеримент, повний гідроліз хінонімінів **6.125а,б** відбувається за 10 хв, а повний гідроліз хінонімінів **6.125в,г** – за 40–50 хв.

При нагріванні до температури плавлення сполук **6.126а–н** відбувається їх дезалкоксилювання з утворенням вихідних хінонімінів **6.125а–г**.

Реакція N-[N-арилсульфонілфеніл(метил)імідоїл]-2,6-диметил-1,4-бензохінонімінів **6.127а–г** зі спиртами (CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH) в аналогічних умовах (100 год.) не відбувається, що характерно для будь-яких N-заміщених-1,4-бензохінонімінів, які не мають АСНЗ C=N.



6.127а–г

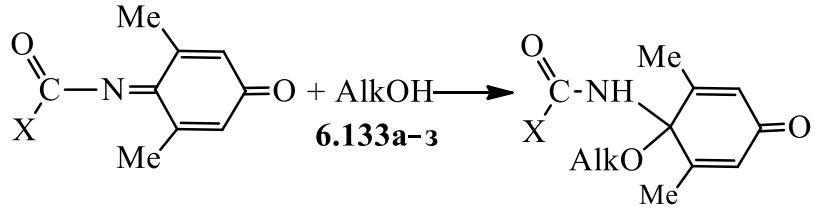
де Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а, б**), 4-ClC_6H_4 (**в,г**); R = CH_3 (**а,б**), C_6H_5 (**в,г**).

Склад і будова сполук **6.126а–н** доведені елементним аналізом та ІЧ, ЯМР ^{1}H і ЯМР ^{13}C спектрами.

6.4.4 Реакція 3,5-дизаміщених N-ацил-1,4-бензохінонімінів, що володіють АСНЗ C=N, зі спиртами

Згідно “Tartu Models” 3,5-дизаміщені *пара*-хіноніміни із замісниками RCO біля атому Нітрогену повинні мати кут C=N–C, що дорівнює 130 град в разі 3,5-диметилпохідних і 134 град – 3,5-дихлорпохідних (див. підрозділ 6.1), тобто повинні мати АСНЗ C=N, отже, реагувати зі спиртами за схемою 1,2-приєднання з утворенням сполук хінолідної будови.

Встановлено, що N-заміщені 1,4-бензохіноніміни з різними замісниками RCO біля атому Нітрогену: N-ацетил(**6.128**)-, N-арилацетил(**6.130д, 6.131д**)-, N-феноксіацетил(**6.132д**)-, N-бензиліденацетил(**6.129д**)-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміни реагують зі спиртами **6.133а–з** з утворенням продуктів 1,2-приєднання **6.134–6.138** (схема 6.28) [431].



6.128д, 6.124д, 6.130д, 6.131д, 6.132д

6.134а–д, ж, 6.135а г, 6.136а з, 6.137а з, 6.138а з

(6.28)

де **6.128д**, X = CH_3; **6.129д,** X = Ph-CH=CH; **6.130д,** X = Ph-CH_2; **6.131д,** X = 4-Tl-CH_2; **6.132д,** X = Ph-O-CH_2; **6.133**, Alk = Me (**а**), Et (**б**), Pr (**в**), *i*-Pr (**г**), Bu (**д**), *i*-Bu (**е**), C_5H_{11} (**ж**), *cyclo*-C_6H_{11} (**з**); **6.134**, X = CH_3; **6.135**, X = Ph-CH_2; **6.136**, X = 4-Tl-CH_2; **6.137**, X = Ph-OCH_2; **6.138**, X = Ph-CH=CH.

Всі хінонмоноіміни утворюють в реакції з метанолом і етанолом хінолідні сполуки **6.134а–д,ж, 6.135а–г, 6.136а–з, 6.137а,б,г,д, 6.138а–з**. Продукти 1,2-приєднання пропанолу, ізопропанолу, бутанолу, пентанолу були виділені в разі хінонмоноімінів **6.128д**, **6.129д**, **6.131д,** ізобутанолу і циклопентанолу – в разі хінонмоноімінів **6.129д**, **6.131д**. Продукти 1,2-приєднання с *трет*-бутиловим спиртом для жодного хінонмоноіміну отримати не вдалося.

Слід зазначити, що, як і у випадку реакції спиртів з N-сульфоніл-1,4-бензохінонімінами (див. розділ 6.4.2), з ростом об'єму замісника Alk в спиртах **6.133а–з** час реакції збільшується. Згідно з довідковими даними [384] в залежності від величини стерической постійної E_S^0 (Alk), обчисленої

з урахуванням гіперкон′югації як С–Н, так і С–С зв′язків, спирти **6.133а–з** можна розташувати в наступному порядку: MeOH (0,00), EtOH (-0,27), PrOH (-0,56), BuOH (-0,59), $C_5H_{11}OH$ (-0,60), *i*-PrOH (-0,85), *i*-BuOH (-1,13), *cyclo*-$C_6H_{11}OH$, *t*-BuOH (-2,14). У цьому ж ряду збільшується і час реакції, що обумовлено просторовим утрудненням атаки молекулою спирту зв'язку C=N хінонмоноіміну. *Трет*-бутиловий спирт, який має найбільш негативне значення стеричної постійної алкільного замісника, в реакцію з хінонмоноімінами не вступає, з іншого боку, в цьому випадку утворення сполуки з хінолідною будовою термодинамічно є неможливим.

Встановлено, що N-феніламінокарбоніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімін, що володіє кутом C=N–C в 130 град за "Tartu Models", за даними РСА має кут C=N–C 126.26 град [432], але також вступає в реакції зі спиртами [433, 434]. У зв'язку з цим, проведено рентгеноструктурне дослідження 3,5-дизаміщених 1,4-бензохінонмоноімінів **6.128д, 6.139д, 6.130д, 6.132д, 6.129д** (рисунки 6.17–6.21).

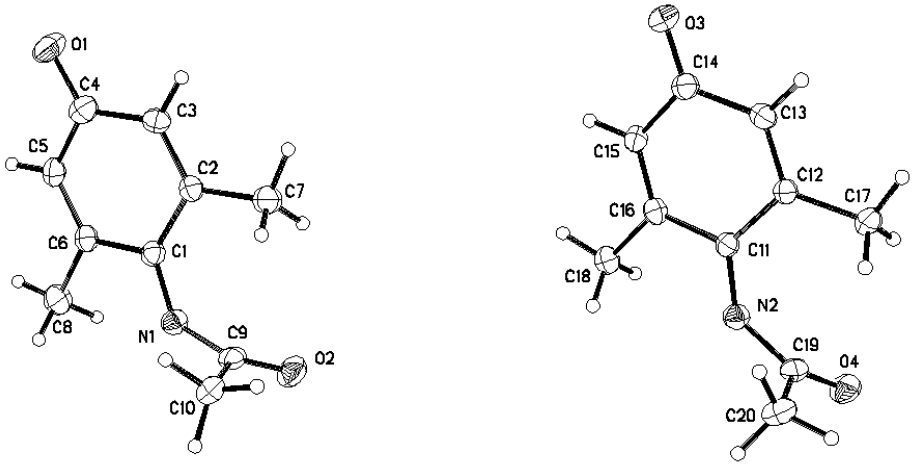


Рисунок 6.17 - Структура N-ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну ***6.128д*** *за даними РСА*

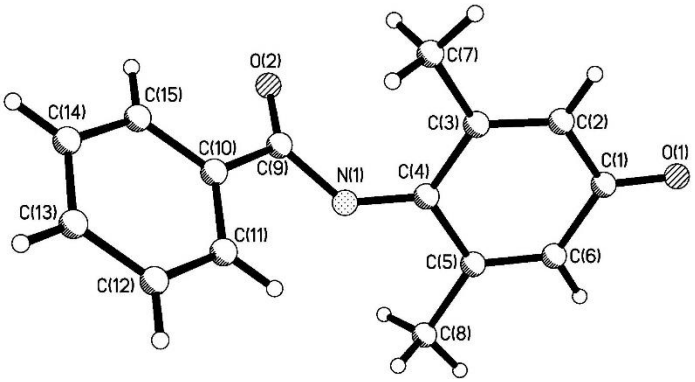


Рисунок 6.18 - Структура N-бензоїл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну ***6.139д*** *за даними РСА*

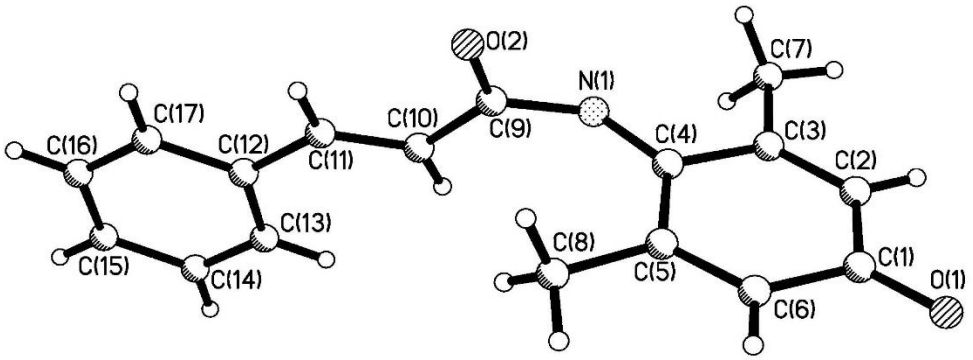


*Рисунок 6.19 – Структура N-бензиліденацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.129д** за даними РСА*

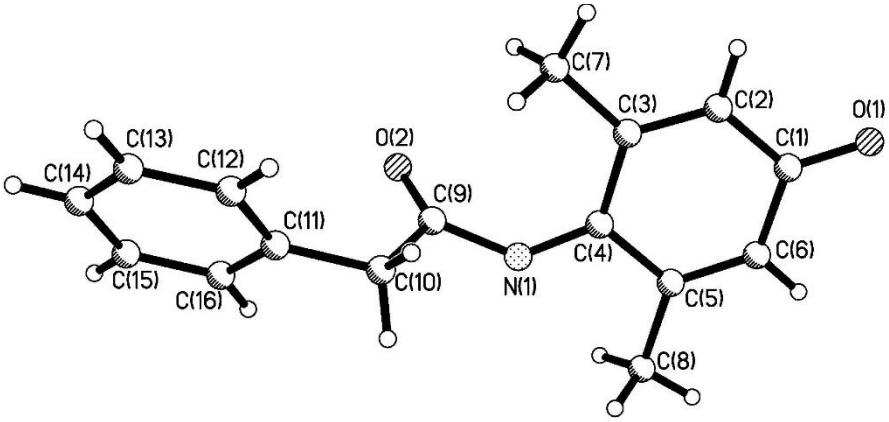


*Рисунок 6.20 - Структура N-фенілацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.130д** за даними РСА.*

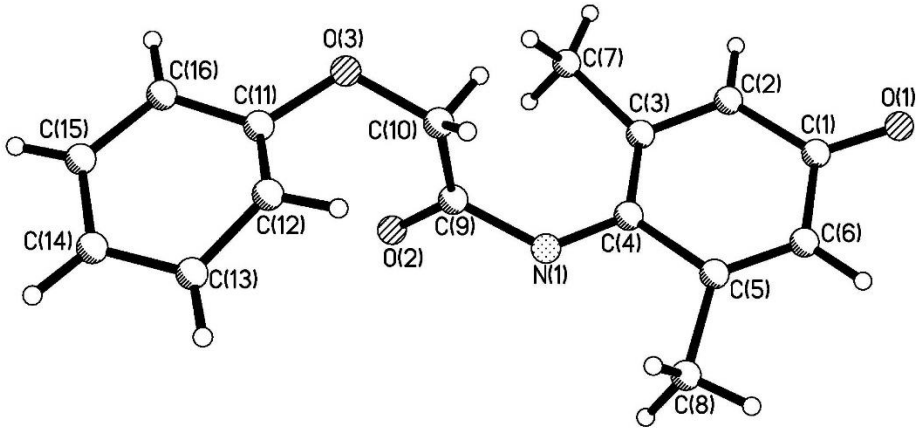


*Рисунок 6.21 - Структура N-феноксіацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.132д** за даними РСА*

Згідно з даними РСА у всіх розглянутих хінонмоноімінах **6.128д, 6.139д, 6.129д, 6.130д, 6.132д**, в порівнянні з аналогічними 2,6-

диметилпохідними, проявляється значна стерична напруга у вузлі C^4=N–C^9=O за рахунок наявності метильних груп в положеннях 3 і 5 хіноїдного ядра (таблиця 6.13) – спостерігається збільшення валентного кута C^4=N–C^9, торсіонного кута C^3–C^4=N–C^9, кута між зв′язком N–C^9 і площиною C^1…C^6, вихід атому C^9 зі середньо-квадратичної площини хіноїдного ядра C^1…C^6, а хіноїдний фрагмент C^1…C^6 стає менш плоским, тобто порушується його планарність.

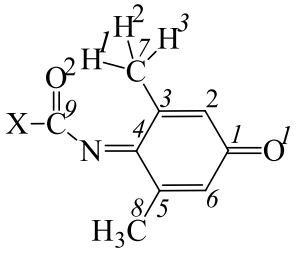
Для всіх досліджуваних 3,5-диметилзаміщених хінонімінів, крім хіноніміну **6.132д**, валентний кут C^4=N–C^9 знаходиться в межах 130,4–132,8 град і тільки для сполуки **6.132д** – 124,1 град (таблиця 6.13). Проте, і для нього спостерігаються реакції 1,2-приєднання спиртів. Детальний аналіз геометричних параметрів молекули показав, що в ній реалізується інший шлях релаксації молекулярної структури при збереженні значної стеричної напруги. Замість збільшення валентного кута C^9–N=C^4 відбувається значне скручування подвійного зв'язку C=N [торсіонний кут C^3–C^4=N–C^9 -22,8(5) град] і деяке розуплощення хіноїдного циклу (див. табл. 6.13). При цьому спостерігається значне подовження зв'язків C^9–N^1 [1,477(2) в порівнянні зі значеннями 1,384(2)–1,399(2) Å в разі інших сполук розглянутого ряду] і C^4=N [1,314(3) порівняно з 1,272(2)–1,283(2) Å].

Таким чином, на основі виконаного аналізу можна зробити висновок, що введення замісників в положення 3 і 5 хіноїдного ядра хінонмоноімінів, що містять біля атому Нітрогену групу C=O, приводить до виникнення значної стеричної напруги в вузлі C=N–C, яка веде або до збільшення валентного кута C=N–C більше 130 град або до скручування подвійного зв'язку C=N і до розуплощення хіноїдного циклу.

Таким чином, на основі виконаного аналізу можна зробити висновок, що введення замісників в положення 3 і 5 хіноїдного ядра хінонмоноімінів, що містять біля атому Нітрогену групу C=O, приводить до виникнення значної стеричної напруги в вузлі C=N–C, яке веде або до збільшення валентного кута C=N–C більше 130 град або до скручування подвійного зв'язку C=N і розуплощенню хіноїдного циклу.

Відповідно, структурними факторами АСНЗ C=N в 3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімінах можуть бути як величина валентного кута C=N–X, так і скрученість зв'язку C^4=N. Однак, обидва ці чинники викликані наявністю метильних груп в *орто*-положенні до зв'язку C^4=N і обидва ці чинники враховуються "Tartu Models": якщо кут C=N–C більше 130 град, то виявляється АСНЗ C=N. Отже, реальним фактором підвищеної реакційної здатності зв'язку C=N є наявність об'ємних замісників в положеннях 3,5-хіноїдного ядра (в даному випадку метильних груп). В основі підвищеної реакційної здатності до взаємодії з нуклеофілами знаходиться зниження енергії МО π^*C^4=N.

Таблиця 6.13 - Дані РСА 3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів ***6.128, 6.139, 6.129, 6.130, 6.132***



	6.128д (X = CH_3)		**6.130д** (X=$PhCH_2$)	**6.132д** (X = $PhOCH_2$)	**6.129д** (X = PhCH=CH)	**6.139д** (X = Ph)
	Конформер **А**	Конформер **Б**				
Кут C^9–N=C^4, град	131,3(2) (+9,0)*	132,0(2) (+8,2)*	132,8(1) (+9,4)*	124,1(2) (+4,8)*	130,4(2) (+12,4)*	132,0(1) (+8,9)*
Довжина зв′язку C^4=N, Å	1,277(2)	1,282(2)	1,276(2)	1,314(3)	1,272(2)	1,283(2)
Довжина зв'язку C^9–N, Å	1,389(2)	1,385(3)	1,384(2)	1,477(2)	1,399(2)	1,385(2)
Торсіонний кут C^3–C^4=N–C^9, град	-4,2(4) (+3,7)*	-5,6(3) (+6,0)*	+6,4(4) (+3,6)*	-22,8(5) (+8,6)*	+7,2(4) (+3,1)*	+10,8(3) (+5,9)*
Планарність хіноїдного фрагменту C^1...C^6 (плоский в межах), Å	0,039 (+0,029)*	0,032 (+0,026)*	0,006 (-0,008)*	0,049 (+0,038)*	0,016 (+0,015)*	0,037 (+0,018)*
Кут між зв'язком N–C і площиною C^1...C^6, град	9,6 (+9,0)*	10,0 (+8,1)*	4,8 (+3,5)*	14,7 (+7,5)*	9,1 (+3,5)*	13,8 (+11,7)*
Вихід атому C^9 з площини хіноїдного ядра C^1…C^6, Å	+0,474 (+0,400)*	+0,464 (+0,395)*	-0,137 (+0,097)*	+0,594 (+0,347)*	+0,349 (+0,063)*	+0,561 (+0,514)*

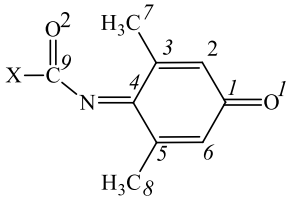
Примітка: * В дужках вказано збільшення (+) або зменшення (–) даного параметру в порівнянні з параметром відповідних 2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів [435, 436].

Так, згідно з квантово-хімічними розрахунками стерична напруга, що виникає в вузлі C^4=N–C^9=O 3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів **6.128д, 6.139д, 6.130д, 2.11д, 2.13д**, приводить до зниження енергії орбіталей π(C^4=N), π*(C^4=N), енергії донорно-акцепторної взаємодії між орбиталями π(C^4=N^1)→π*(C^9=O^2), підвищення енергії неподіленої пари атому Нітрогену n(N) і збільшення енергії донорно-акцепторної взаємодії n_N→π*(C^9=O^2) в порівнянні з аналогічними параметрами для 2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів (таблиця 6.14) [435, 436].

Також в 3,5-диметилзаміщених хінонмоноімінах **6.128д, 6.139д, 6.129д, 6.130д, 6.132д** в порівнянні з 2,6-диметилзаміщеними аналогами значно знижуються донорно-акцепторні взаємодії між орбіталями π(C^4=N)→π*(C^2=C^3), π(C^2=C^3)→π*(C^4=N), π(C^4=N)→π*(C^5=C^6) і

$\pi(C^5=C^6)\rightarrow\pi^*(C^4=N)$, що свідчить про зниження супряження за системою зв'язків N=C–C=C хінонмоноіміну (таблиця 6.14).

Таблиця 6.14 - Дані квантово-хімічних розрахунків 3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів ***6.128д, 6.139д, 6.129д, 6.130д, 6.132д***



	6.128д	**6.130д**	**6.132д**	**6.129д**	**6.139д**
Енергія $\pi(C^4=N)$, кДж/моль	-951,8 (-32,2)[1]	-954,7 (-31,6)[1]	-968,4 (-34,0)[1]	-938,5 (-33,4)[1]	-947,4 (-33,0)[1]
Енергія $\pi^*(C^4=N)$, кДж/моль	-17,0 (-12,4)[1]	-17,3 (-10,0)[1]	-37,1 (-12,3)[1]	-17,2 (-27,1)[1]	-11,9 (-13,0)[1]
Енергія n(N), кДж/моль	-919,2 (+51,8)[1]	-908,4 (+62,3)[1]	-938,3 (+47,8)[1]	-910,2 (+49,8)[1]	-916,0 (+50,0)[1]
Енергія взаємодії МО $\pi(C^4=N)$ → МО $\pi^*(C^9=O^2)$, кДж/моль	24,5 (-17,1)[1]	29,1 (-12,7)[1]	28,8 (-27,0)[1]	13,3 (-30,0)[1]	21,7 (-22,4)[1]
Енергія взаємодії МО $\pi^*(C^4=N)\rightarrow$МО $\pi^*(C^9=O^2)$, кДж/моль	17,4 (-23,5)[1]	17,5 (-14,9)[1]	21,5 (-41,2)[1]	30,4 (-70,1)[1]	36,03 (-56,8)[1]
Енергія взаємодії $n_N\rightarrow\pi^*(C^9=O^2)$, кДж/моль	60,1 (+18,3)[1]	48,8 (+12,4)[1]	62,8 (+29,7)[1]	86,9 (+40,4)[1]	91,2 (+42,3)[1]
Гібридизація n(N)	$sp^{3,50}$ $(sp^{2,60})^2$	$sp^{3,71}$ $(sp^{2,66})^2$	$sp^{3,61}$ $(sp^{2,66})^2$	$sp^{3,38}$ $(sp^{2,54})^2$	$sp^{3,45}$ $(sp^{2,60})^2$
Енергія взаємодії МО $\pi(C^4=N)\rightarrow$ МО $\pi^*(C^2=C^3)$, кДж/моль	34,7 (-0,8)[1]	34,3 (-1,1)[1]	33,6 (-0,4)[1]	34,1 (-1,3)[1]	34,1 (-0,8)[1]
Енергія взаємодії МО $\pi(C^2=C^3)\rightarrow$МО $\pi^*(C^4=N)$, кДж/моль	72,7 (-8,5)[1]	73,6 (-8,2)[1]	74,8 (-9,4)[1]	72,2 (-8,6)[1]	73,0 (-8,6)[1]
Енергія взаємодії МО $\pi(C^4=N)\rightarrow$ МО $\pi^*(C^5=C^6)$, кДж/моль	39,2 (-1,3)[1]	38,7 (-1,6)[1]	38,0 (-1,2)[1]	38,9 (-2,0)[1]	38,8 (-1,4)[1]
Енергія взаємодії МО $\pi(C^5=C^6)\rightarrow$МО $\pi^*(C^4=N)$, кДж/моль	67,2 (-7,5)[1]	67,5 (-7,6)[1]	69,0 (-8,1)[1]	66,4 (-7,6)[1]	67,2 (-7,6)[1]

Примітки: [1] в дужках вказано збільшення (+) або зменшення (–) даного параметру в порівнянні з параметром відповідних 2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів; [2] в дужках наведені значення гібридизації неподіленої пари атому Нітрогену відповідних 2,6-диметилпохідних.

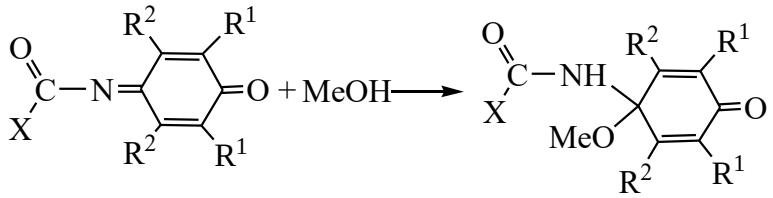
Однак, очевидно, лише енергія π*(C^4=N) є відповідальною за взаємодію з нуклеофілом з утворенням продуктів 1,2-приєднання і, ймовірно, відповідальною за підвищену реакційну здатність АСНЗ C^4=N.

Однак, чи достатньо тільки підвищеної реакційної здатності зв'язку C^4=N для утворення хінолідних структур? З метою відповіді на це питання були виконані квантово-хімічні розрахунки хінолідних структур **6.134a, 6.135a, 6.140a–6.143a** і зміни енергії реакції хінонімінів, що розглядаються, зі спиртами.

На прикладі N-арил(алкіл)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів показано, що утворення хінолідних структур є можливим тільки для тих хінонмоноімінів, для яких ΔE реакції зі спиртами є негативною (див. розділ 6.4.2). Причому, дана умова виконувалася тільки для 3,5-диметилпохідних.

Аналогічні розрахунки, які виконані на прикладі хінонмоноімінів (**6.128д,ж, 6.139д,ж, 6.130д,ж**, показали, що на відміну від N-арил(алкіл)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів, ΔE реакції з метанолом і для 3,5-диметил, і для 2,6-диметил похідних є негативною (таблиця 6.15). Причому, в разі 2,6-диметилпохідних спорідненість хінонімінів до метанолу навіть більше, ніж в разі 3,5-диметилпохідних, і хінолідні структури 2,6-диметилпохідних з термодинамічної точки зору повинні були б утворюватися, проте їх утворення ніколи не було зафіксовано. Таким чином для прогнозування реакції N-заміщених *пара*-хінонімінів зі спиртами значення ΔE реакції не може бути використано.

Таблиця 6.15 - Зміна енергії ΔE в реакції хінонмоноімінів з метанолом

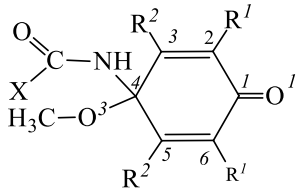


Сполука	X	R^1	R^2	Енергія хінолідної структури, E^1, кДж/моль	Енергія системи хінонімін+метанол, E^2, кДж/моль	$\Delta E = E^1 - E^2$, кДж/моль
6.134a	CH_3	H	Me	-1860482	-1860467	-15
6.140a		Me	H	-1860509	1860486	-23
6.135a	Ph	H	Me	-2363905	-2363896	-9
6.142a		Me	H	-2363932	-2363916	-16
6.141a	$PhCH_2$	H	Me	-2467127	-2467105	-22
6.143a		Me	H	-2467160	-2467123	-37

Аналіз донорно-акцепторних взаємодій в молекулах хінолідних структур показує, що для 3,5-диметилпохідних домінуючою взаємодією в

гем-метоксіамінах є взаємодія nO→σ*C^4–N, а не взаємодія nN→σ*C^4–O^3, яка приводить до викиду метокси-груп. Оскільки хінолідні сполуки **6.134a, 6.135a, 6.141a** вдалося виділити в індивідуальному вигляді, очевидно, що домінуючої взаємодії nO^3→σ*C^4–N недостатньо для викиду ациламідного угруповання. В разі 2,6-диметилпохідних спостерігається різке збільшення енергій взаємодій nN→σ*C^4–O^3, вони стають домінуючими і, очевидно, можуть викликати розпад відповідних хінолідних структур **6.140a, 6.142a, 6.143a**, що утворюються (якщо вони можуть утворюватися) (таблиця 6.16). На це вказує значне подовження зв'язку C^4–O^3 в хінолідних структурах 2,6-диметилпохідних, в порівнянні з хінолідними структурами 3,5-диметилпохідних.

Таблиця 6.16 - Дані квантово-хімічних розрахунків хінолідних структур ***6.134a, 6.135a, 6.140a–6.143a***

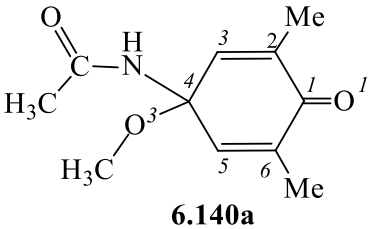


Сполука	X	R^1	R^2	Взаємодія	E взаємодії, кДж/моль	l σ-зв′язку C^4–O^3, Å (1,41401 Å)*
6.134a	CH_3	H	Me	nN→σ*C^{4}O^3	19,98	1,41125
				nO^3→ σ*C^{4}N	32,60	
6.140a		Me	H	nN→σ*C^{4}O^3	46,57	1,42973
				nO^3→ σ*C^{4}N	41,13	
6.135a	Ph	H	Me	nN→σ*C^{4}O^3	24,24	1,41252
				nO^3→ σ*C^{4}N	33,11	
6.142a		Me	H	nN→σ*C^{4}O^3	52,04	1,43147
				nO^3→ σ*C^{4}N	39,12	
6.141a	$PhCH_3$	H	Me	nN→σ*C^{4}O^3	21,86	1,41261
				nO^3→ σ*C^{4}N	32,35	
6.143a		Me	H	nN→σ*C^{4}O^3	54,93	1,44390
				nO^3→ σ*C^{4}N	41,30	

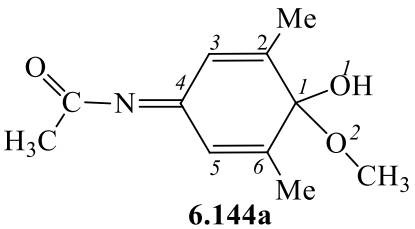
Примітка: * довжина зв′язку O−C(sp^3) в диметиловому етері за даними квантово-хімічних розрахунків.

Можливо, значно менша енергія взаємодій nN→σ*C^4–O^3 і nO^3→σ*C^4–N в хінолідних структурах, отриманих з 3,5-диметилзаміщених 1,4-бензохінонмоноімінів, в порівнянні з 2,6-аналогами, також обумовлена впливом метильних груп. Завдяки стеричної напрузі в перших ускладнюється реалізація найбільш сприятливого, ніж в 2,6-диметилпохідних, взаємного розташування nN і nO^3 відносно відповідних МО π*(C^1=O^1) і МО π*(C^4=N).

В принципі, оскільки при квантово-хімічних розрахунках вдається розрахувати хінолідні структури для 2,6-диметилпохідних, це може вказувати на те, що неможливість їх отримання обумовлена не їх малою термодинамічною стабільністю, а низькою реакційною здатністю зв'язку C=N в 2,6-диметилпохідних. В останньому випадку, виходячи з вищевикладеного, можна було б очікувати утворення *гем*-оксіалкоксихінолідних структур.



6.140a



6.144a

Проведена оптимізація основного стану структури **6.144a**. Аналіз енергій структур **6.140a** і **6.144a** показав, що значення енергії структури **6.140a** на 39 кДж/моль нижче, ніж енергія структури **6.144a**. Енергія взаємодії $nO^2 \rightarrow \sigma^*O^1–H$ для структури **6.144a** становить 11 кДж/моль.

Таким чином встановлено, що введення двох алкільних замісників в *орто*-положення до подвійного зв'язку (C^4=N, C^1=O^1) приводить до збільшення його активності в реакціях нуклеофільного приєднання як за зв'язком C=N, так і за зв'язком C=O. Факт утворення хінолідних структур тільки за зв'язком C=N, тобто в разі 3,5-диметилзаміщених 1,4-бензохінонмоноімінів, обумовлений стійкістю цих хінолідних структур [431, 435, 436].

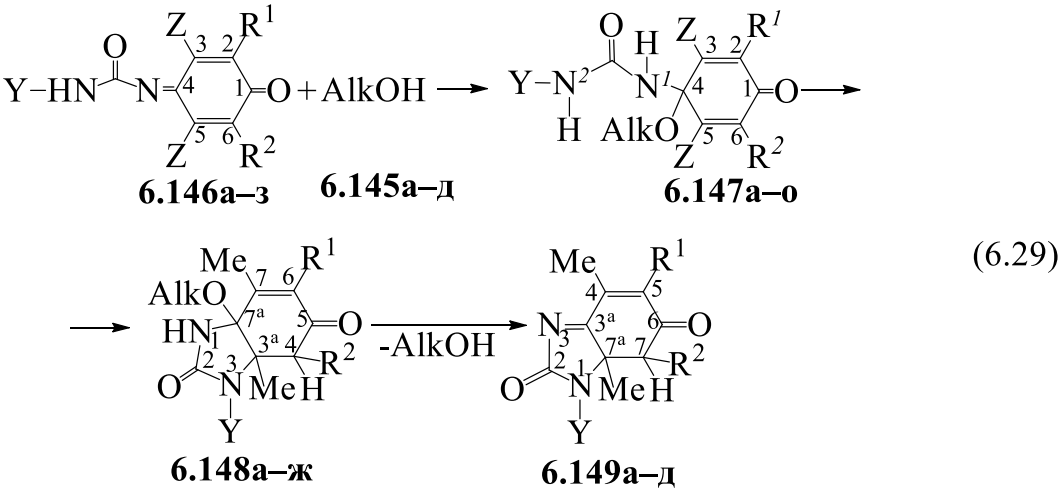
6.4.5 Реакція N-алкіл(арил)амінокарбоніл-1,4-бензохінонімінів зі спиртами

В N-алкіл(арил)амінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінах [432] поєднані структурні елементи хінонімінів і заміщених сечовин, що може привести до розширення спектру можливих реакцій даних сполук, в тому числі і зі спиртами.

Згідно з даними РСА 3,5-диметил-N-феніламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімін має кут C=N–C 126.26 град [432] (за даними "Tartu Models" величина цього кута становить 130 град). Цей кут є ближчим до значень кутів C=N–X (близько 126 град) багатьох N-заміщених 1,4-бензохінонімінів, які не мають замісників в положеннях 3 і 5 хіноїдного ядра і які не мають АСНЗ C=N. Але в спектрах ЯМР ^{1}H 3,5-диметил-N-алкіл(арил)амінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів (на відміну від 2,6-

диметилзаміщених похідних) протони $H^{2,6}$ проявляються у вигляді синглету [432], що свідчить про наявність швидкого процесу *Z,E*-ізомеризації в шкалі часу ЯМР і, отже, про наявність АСНЗ C=N і можливість перебігу реакції 1,2-приєднання зі спиртами.

З метою визначення наявності активованого стерично напруженого зв′язку C=N в 3,5-диметил-N-алкіл(арил)амінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінах досліджено взаємодію N-алкіл(арил)амінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.146а–з** із замісниками Me або Cl в положеннях 3 і 5 хіноїдного ядра зі спиртами **6.145а–д** (схема 6.29).



6.146а–з **6.145а–д** **6.147а–о** **6.148а–ж** **6.149а–д** (6.29)

де **6.145**, Alk=Me (**а**), Et (**б**), Pr (**в**), *i*-Pr (**г**), Bu (**д**); **6.146**, Y=Ph (**а–г**), 4-MeC_6H_4 (**д**), Bu (**е**), *t*-Bu (**ж**), Cy (**з**), Z=Me (**а–в, д–з**), Cl (**г**), R^1=R^2=H (**а, г–з**), R^1=Cl, R^2=H (**б**), R^1=R^2=Cl (**в**), **6.142**, **6.148**, Y=Ph (**а–г, ж, з**), 4-MeC_6H_4 (**д–е**), Bu (**и, к**), *t*-Bu (**л, м**), Cy (**н, о**), Z=Me (**а–ж, и–о**), Cl (**з**), R^1=R^2=H (**а–е, з–о**), R^1=R^2=Cl (**ж**), Alk=Me (**а, д, ж–и, л, н**), Et (**б, е, м, о**), Pr (**в, к**), Bu (**г**); **6.149**, Y=Ph (**а, в–д**), 4-MeC_6H_4 (**б**), R^1=R^2=H (**а, б**), R^1=Cl, R^2=H (**в**), R^1=H, R^2=Cl (**г**), R^1=R^2=Cl (**д**).

Реакцію проводили при кип'ятінні хіноніміну в середовищі абсолютного спирту до зникнення жовтого забарвлення розчину вихідного хіноніміну. Тривалість реакції залежала від будови хіноніміну. Так при взаємодії з метанолом вона становила для 3,5-диметил-N-феніламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.146а** – 1–2 хв, для 3,5-диметил-2,6-дихлорпохідного **6.146в** – 5 год. У разі 3,5-диметил-N-алкіл(циклогексил)амінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.146е–з** час реакції не перевищував 1–2 годину. Закінчення реакції – відсутність в суміші вихідного хіноніміну – контролювали методом ТШХ. При цьому було виявлено, що в разі N-ариламінокарбоніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів **6.146а,д** в ході реакції в суміші одночасно є присутніми до чотирьох сполук, включно з вихідним хіноніміном.

Встановлено, що N-алкіл(циклогексил)амінокарбоніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміни **6.146е–з** при взаємодії зі спиртами утворюють тільки продукти 1,2-приєднання – хінолідні структури 3,5-диметил-4-алкокси-4-[алкіл(циклогексил)амінокарбоніл]-2,5-циклогексадієн-1-они **6.147и–о**.

При взаємодії N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.146а–в,д** в якості кінцевих продуктів були виділені 4,7а-диметил-1-арил-7,7а-дигідро-1Н-бензімідазол-2,6-діони **6.149а–д**. Слід зазначити, що утворення бензімідазолів **1.149а–д** є не звичайним для класу хінонімінів.

У разі арилпохідних **6.146а–в,д** методом ТШХ в реакційній суміші виявлено три продукти реакції. З метою встановлення їх будови при проведенні реакції хінонімінів **6.146а,д** зі спиртами **6.145а–д** з реакційної суміші відбиралися проби кожні 3–5 хв. З них відібрані проби з найбільшим вмістом кожного з компонентів, перекристалізовані і досліджені методом ЯМР ^{1}Н, завдяки чому багато проміжних сполук і продуктів реакції вдалося виділити в індивідуальному вигляді за винятком сполук хінолідної структури **6.147а–ж**, які отримані тільки в суміші зі сполуками **6.148а–ж**. Це, очевидно, пов'язано з близькими значеннями швидкостей утворення сполук **6.147а–ж** і подальшої циклізації з утворенням 7а-алкокси-3а,7-диметил-3-арил-3а,7а-дигідро-1Н-бензімідазол-2,5(3Н,4Н)-діонів **6.148а–ж**. Розділити ці речовини кристалізацією і хроматографією не вдалося. Перехід до кінцевої циклічної структури **6.149**, мабуть, здійснюється тільки після накопичення перехідного продукту **6.148**, тому сполуки **6.148а,д,е** вдалося виділити в індивідуальному вигляді і встановити їх характеристики. При взаємодії хіноніміну **6.146а** з 1-пропанолом і 1-бутанолом подібні сполуки **6.148в,г** вдалося зафіксувати тільки за допомогою ТШХ. Сполуки **6.148ж** і **6.149д** були отримані в суміші один з одним. Розділити їх не представлялося можливим через низькі виходи, так як поряд з процесами циклізації перебігав гідроліз хіноніміну **6.146в**. З 2-пропанолом хінониміни **6.146** не взаємодіють через значний об'єм ізопропільної групи.

Таким чином, встановлено, що при взаємодії хінонімінів **6.146а–в,д** зі спиртами на першій стадії утворюються продукти 1,2-приєднання хінолідної будови – 4-алкокси-4-(ариламінокарбоніл)-3,5-диметил(3,5-дихлор)-2,5-циклогексадієн-1-они **6.147а–ж**. Потім вони легко циклизуються з утворенням 7а-алкокси-3а,7-диметил-3-арил-3а,7а-дигідро-1Н-бензімідазол-2,5(3Н,4Н)-діонів **6.148а–ж**. Останні відщеплюють молекулу спирту, перетворюючись, в кінцевому підсумку, в похідні дигідробензімідазолів **6.149а–д**. Слід зазначити, що в разі 3,5-дихлор-N-феніламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.146г** сполука хінолідної будови **6.147з** є кінцевим продуктом, як і в разі алкілпохідних **6.147и–о**.

В результаті взаємодії хініміну **6.146б** з метанолом утворюються два ізомерних продукти **6.149в** і **6.149г** в співвідношенні 3:7, тобто циклізація може відбуватися як за одним, так і за іншим зв'язком C=C хінолідного ядра з переважною циклізацією за зв'язком C=C , що містить атом Хлору в положенні 2 вихідного хініміну **6.146б**, що свідчить про регіоселективність даного процесу. Можна припустити (див. підрозділ 6.1), що алкоксигрупа в хінолідних сполуках **6.148** розташована над площиною хінолідного ядра, а група $Y–N^2HC(O)N^1H$ – під площиною. В результаті обертання навколо зв'язку $N^1–C(O)$ в сполуках **6.147** другий атом Нітрогену (N^2H) в просторі може перебувати як поблизу атому Карбону C^3, так і поблизу атому C^5, що і приводить до регіоселективності процесу циклізації.

З метою підтвердження структури одержаних циклічних продуктів виконано РСА 7а-метокси-3а,7-диметил-3-феніл-3а,7а-дигідро-1Н-бензімідазол-2,5(3Н,4Н)-діону **6.148а** (рисунок 6.22).

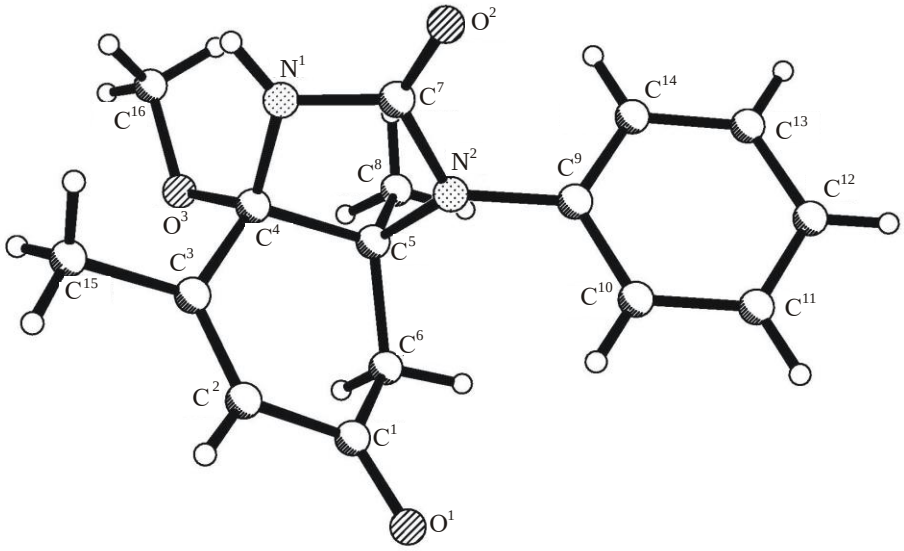
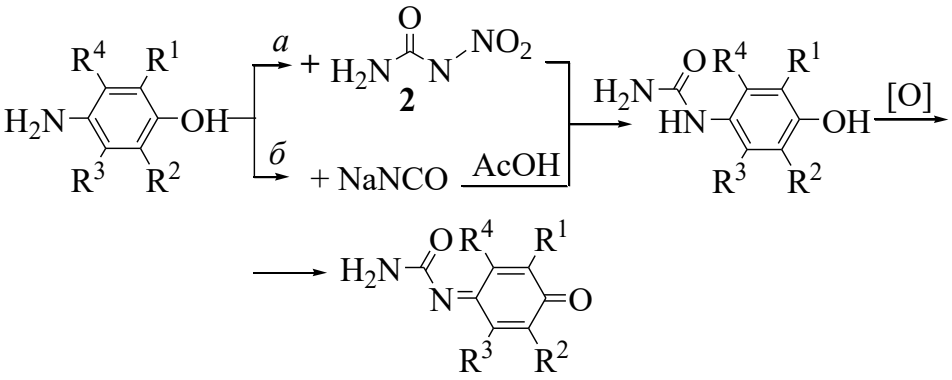


Рисунок 6.22 - Структура 7а-метокси-3а,7-диметил-3-феніл-3а,7а-дигідро-1Н-бензімідазол-2,5(3Н,4Н)-діону ***6.148а*** *за даними РСА*

6.4.6 Синтез, структура і реакція зі спиртами N-карбамоїлпохідних 1,4-бензохінонімінів

Здійснено синтез N-карбамоїлпохідних 1,4-бензохінонімінів, що містять групу $CONH_2$ біля атому Нітрогену хінонімінного ядра (схема 6.30) [439]:



(6.30)

6.150а- ж

де R^1=R^2=R^3=R^4=H (**а**); R^1=Me, R^2=R^3=R^4=H (**б**); R^1=R^2=R^3=H, R^4=Me (**в**); R^1=R^4=Me, R^2=R^3=H (**г**); R^1=R^3=Me, R^2= R^4=H (**д**); R^1=R^2=H, R^3=R^4=Me (**е**); R^1=R^2=Me, R^3=R^4=H (**ж**).

Окиснення N-карбамоїл-1,4-амінофенолів здійснювали оксидом срібла (I) в хлороформі.

З метою виявлення особливостей будови N-карбамоїлпохідних виконано рентгеноструктурний аналіз хінонмоноіміну **6.150е**, молекулярну будову якого наведено на рисунку 6.23 [439].

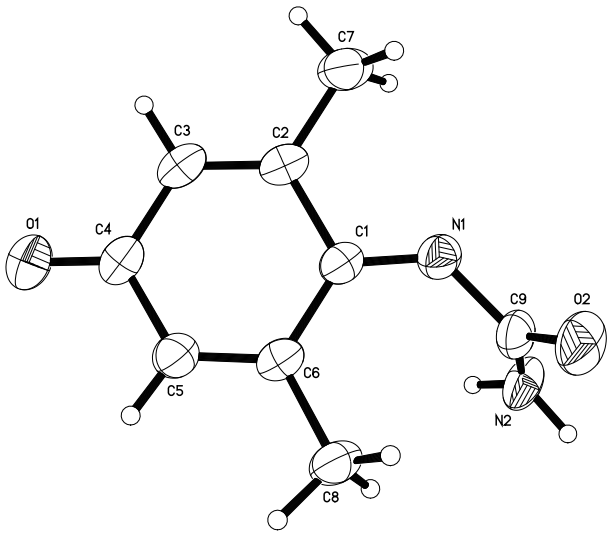


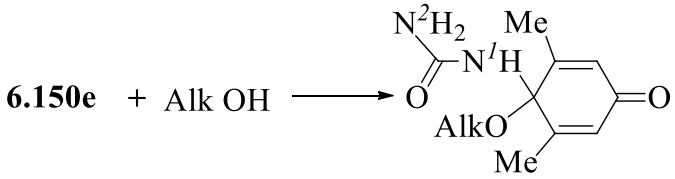
*Рисунок 6.23 - Структура N-карбамоїл-3,5-диметил-1,4-бензохінон-моноіміну **6.150е** за даними РСА*

Валентний кут C^1=N^1–C^9 в сполуці **6.150е** становить 129,3 (1) град, що значно вище середнього значення в 126 град для багатьох хінонмоноімінів і близький до 130 град, анонсованого, як нижня межа прояву АСНЗ C=N. Кут між площинами хіноїдного циклу C^1…C^6 і сечовинного фрагменту (N^1, O^2, N^2, C^9) становить 76,92(5) град. Про

присутність стеричної напруги в фрагменті C=N–C в молекулі **6.150е** також можна судити за наявностю скорочених внутрішньо-молекулярних контактів $C^{9}…C^{8}$ (2,91 Å, сума вандерваальсових радіусів – 3,42 Å [430]) і $C^{9}…H^{8C}$ (2,69 Å, сума вандерваальсових радіусів – 2,87 Å [430]}.

На підставі вищевикладеного можна зробити висновок, що в молекулі хінонмоноіміну **6.150е** присутня стерична напруга в фрагменті C=N–C, а значить слід було очікувати, що для хінонмоноіміну **6.150е** також можливі реакції приєднання спиртів за зв′язком C=N.

Експеримент показав, що як і у випадку інших N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів продукти приєднання спиртів за зв′язком C=N були отримані тільки для N-карбамоїлпохідного **6.150е**, що містить метильні групи в обох *орто*-положеннях по відношенню до імінного атому Карбону хіноїдного ядра (схема 6.31) [439]:

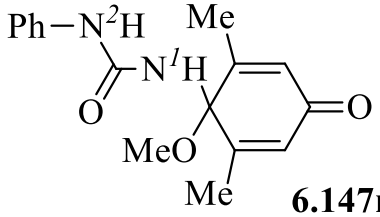


6.151а,б (6.31)

де Alk=Me (**а**), Et (**б**).

Сполуки **6.151а,б** циклізації не підлягають.

З метою пояснення такої різниці у поведінці циклогексенових структур на основі N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонімінів і N-карбамоїлпохідних в реакціях циклізації, виконана оптимізація геометричних параметрів сполук **6.151а** і **6.147в**. Згідно з результатами квантово-хімічних розрахунків в стійкій конформації молекул **6.151а, 6.151в** спостерігається просторове зближення групи $N^{2}H_2$ і подвійного зв'язку $C^{2}=C^{3}$ хіноїдного ядра (рисунок 6.24): відстань $N^{2}…C^{2}$ становить 3,340 в молекулі **6.151в** і 3,068 Å в молекулі **6.151в**. При цьому виникає донорно-акцепторна взаємодія між орбіталями $nN→π(C^{2}=C^{3})$, що може підвищувати ймовірність перебігу реакції циклізації. В разі сполуки **6.151в** енергія такої взаємодії складає 15,36 кДж/моль, що набагато більше, ніж для сполуки **6.151а** (2,99 кДж/моль). Ослаблення даної взаємодії в сполуці **6.151а** обумовлено збільшенням енергетичної щілини між відповідними орбіталями за рахунок значно більш високої енергії орбіталі nN в сполуці **6.151а**, ніж в сполуці **6.151в**, що пов'язано з наявністю у останнього фенільного замісника при атомі Нітрогену N^{2}.



6.147в

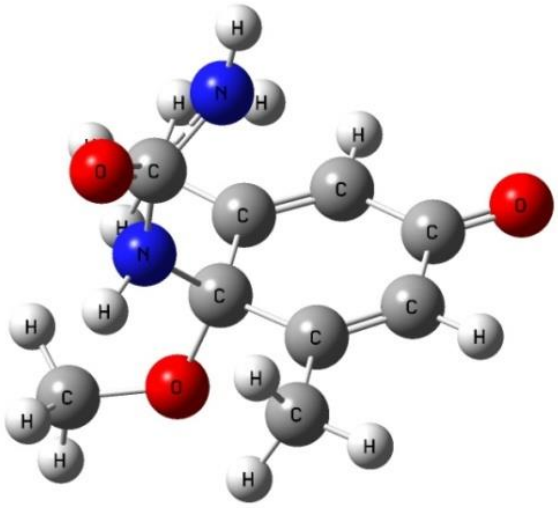


Рисунок 6.24 - Структура 1-(1-метокси-2,6-диметил-4-оксоциклогекса-2,5-дієніл)сечовини ***6.151а*** *за даними квантово-хімічних розрахунків*

На підставі отриманих результатів можна припустити, що циклізації продуктів приєднання спиртів за зв′язком C=N до N-карбамоїлпохідних 1,4-бензохінонмоніміну має сприяти введення в групу CON^2H арильних замісників, які знижують енергію орбіталі $\sigma^*(N^2–H)$.

6.5 Взаємодія з первинними ароматичними амінами

Становить інтерес реакція N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінів з АСНЗ C=N з первинними ароматичними амінами, які зі звичайними N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінами в багатьох випадках реагують за схемою 1,2-приєднання-елімінування.

Навіть в разі N-арилсульфоніл-2,6-дихлор-1,4-бензохінонімінів, для яких характерна реакція нуклеофільного заміщення атому Хлору, відбувається тільки реакція 1,2-приєднання-елімінування. Ймовірно, реакція N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінів з ариламінами відбувається через проміжну стадію утворення сполуки хінолідної структури, як це передбачалося в роботі [181]. У відомих нам публікаціях проміжний продукт хінолідної структури не виділявся.

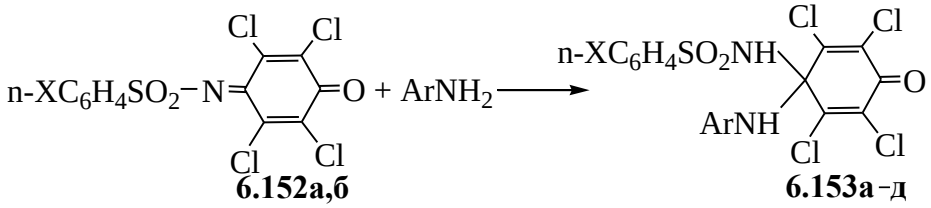
Детально вивчена реакція деяких алкіл- і хлорзаміщених в ядрі N-*пара*-толілсульфоніл-1,4-бензохінонімінів з *пара*-толуїдином. Разом з реакцією 1,2-прієднання–елімінування, що є домінуючою, перебігають також реакції 1,4-приєднання, 6,3-приєднання і нуклеофільного заміщення атому Хлору в *орто*-положенні до групи C=O [58].

Незвично реагують з первинними ароматичними амінами N-арилсульфоніл-2,3,6-трихлор-1,4-бензохіноніміни: відбувається послідовне

нуклеофільне заміщення атомів Хлору спочатку в положенні 6, а потім в положенні 2. Реакції 1,2-приєднання–елімінування або 1,2-приєднання ні в одному з досліджених випадків не спостерігалися [141].

У зв'язку з вищевикладеним для N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінів **6.152**, що мають активований зв'язок C=N, в реакції з ароматичними амінами можна було очікувати 1,2-приєднання-елімінування або нуклеофільне заміщення одного або декількох атомів Хлору [440].

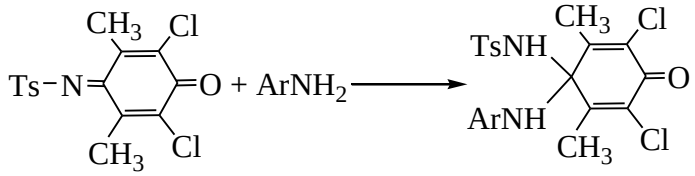
У цій реакції з високим виходом виділені порівняно стійкі продукти хінолідної структури. Отже, реакція відбувається за схемою 1,2-приєднання (схема 6.32), що спостерігається вперше в реакції N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінів з ароматичними амінами. Тим самим нами вперше підтверджена запропонована раніше [181] схема реакції ароматичних амінів за участю сполук хінолідної структури:



6.152а,б **6.153а–д** (6.32)

де **6.152**, X = H (**а**), C1 (**б**); **6.153**, X = H (**а–г**), CH_3 (**д**); Ar = 4-$C1C_6H_4$ (**а**), 4-BrC_6H_4 (**б, д**), 2,4-$C1_2C_6H_3$ (**в**), 2,4-$Br_2C_6H_3$ (**г**).

Аналогічно з ароматичними амінами реагує 3,5-диметил-N-*пара*-толілсульфоніл-2,6-дихлор-1,4-бензохінонімін **6.154**, що володіє активованим зв'язком C=N. При цьому утворюються сполуки **6.155а,б** за умови, якщо хінонімін і ароматичний амін взяті в еквімолярних співвідношеннях. Реакцію проводили при кімнатній температурі в хлороформі або етилацетаті (схема 6.33).

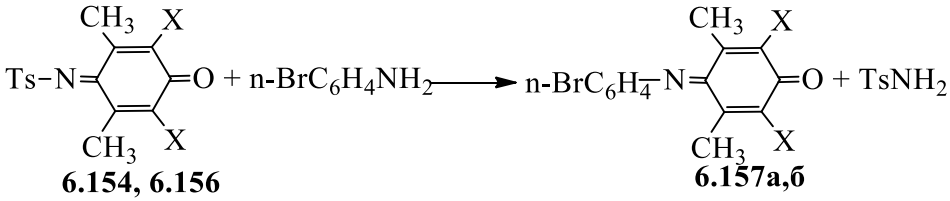


6.154 **6.155а,б** (6.33)

де Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а**), 4-BrC_6H_4 (**б**).

Якщо реакцію проводити в тих же умовах, але з 2,5-кратним надлишком ароматичного аміну, то спостерігається процес 1,2-приєднання-елімінування (схема 6.34). В разі 3,5-диметил-N-*пара*-толілсульфоніл-1,4-бензохіноніміну **6.156** реакція відбувається тільки за схемою 1,2-

прієднання–елімінування з кількісним утворенням сульфаміду і сполук **6.157а,б**, незалежно від співвідношення реагуючих компонентів (схема 6.34):



6.154, 6.156 **6.157а,б** (6.34)

де X = H (**6.156, 6.157а**), Cl (**6.154, 6.157б**).

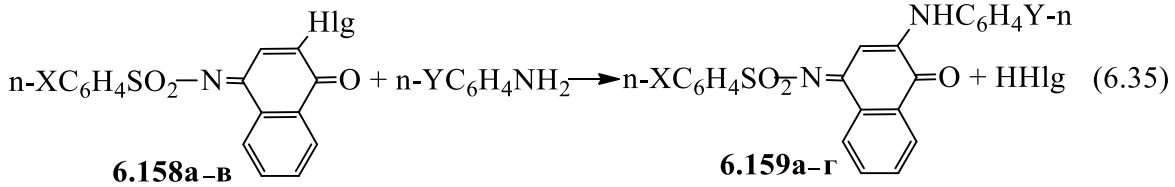
Не встановлено чому в останніх двох випадках проміжна сполука хінолідної структури є нестійкою, в результаті чого відбувається реакція 1,2-приєднання-елімінування.

Незаміщений в ядрі N-фенілсульфоніл-1,4-нафтохінонімін реагує з первинними ароматичними амінами за схемою 1,4-приєднання, однак відповідний продукт не був виділений. Через участь в процесі окиснення однієї молекули вихідного хіноніміну утворювалася суміш N-феніл-сульфоніл-2-ариламіно-1,4-нафтохіноніміну і 4-фенілсульфоніламідо-1-нафтолу [13, 181]. Відсутність реакції 1,2-приєднання-елімінування авторами роботи [181] пояснено стеричними перешкодами атаці ароматичним аміном за зв′язком C=N, пов'язаними з наявністю конденсованого ядра в нафтохіноніміні. Це пояснення суперечить отриманим даним [440], які показують, що два об'ємних замісники в *орто*-положенні до зв'язку C=N, навпаки, активують її і переважною відбувається реакція 1,2-приєднання.

Реакція заміщених в ядрі N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів з первинними ароматичними амінами раніше не досліджувалася. Описана реакція ряду 2-заміщених N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів з морфоліном [149], яка відбувається за схемою нуклеофільного заміщення. В якості груп, що йдуть, були взяті: SO_2R, Cl, OCH_3, $NHSO_2R$, $N(CH_3)_2$, піперидил (NC_5H_{10}). Був запропонований механізм нуклеофільного заміщення. Легкість перебігу цього процесу, на думку авторів [149], обумовлена наявністю в молекулі нафтохінонімінів низьколежачих незаміщених молекулярних орбіталей, про що також свідчать низькі окисно-відновні потенціали нафтохінонімінів в порівнянні з такими для відповідних бензохінонімнів. Вищевикладені теоретичні обґрунтування підтверджені експериментально [149].

Як і передбачалося на підставі даних роботи [149], N-арилсульфоніл-2-галоген-1,4-нафтохіноніміни з ароматичними амінами вступають тільки в реакцію нуклеофільного заміщення. Збільшення співвідношення ароматичний амін–хінонімін до 3:1, а також збільшення температури реакції не приводить

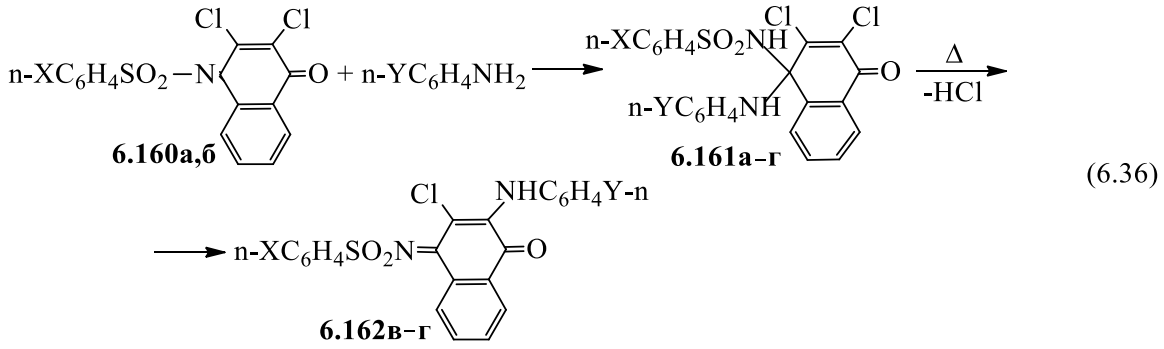
до будь-яких змін – реакції 1,2-приєднання або 1,2-приєднання-елімінування не спостерігаються (схема 6.35) [440]:



(6.35)

де **6.158**, **6.159**, X = H (**а**), CH_3 (**б,в**), Hlg=Cl (**а,б**), Br (**в**); **6.159**, X=H (**а,б**), CH_3 (**в,г**); Y=H (**а,в**), Br (**б,г**).

Для N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонімінів **6.160а,б**, що мають АСНЗ C=N, в хлороформі при кімнатній температурі реакція з первинними ароматичними амінами відбувається за схемою 1,2-приєднання з утворенням порівняно стійких сполук хінолідної структури – 4-ариламіно-4-арилсульфоніламідо-2,3-дихлор-1,4-дигідронафталін-1-онів **6.161а–г**, що мають жовте забарвлення. Останні при плавленні червоніють. Якщо сполуки **6.161а–г** кип'ятити в хлороформі або етановій кислоті, то утворюються темно-червоні продукти реакції **6.162а–г,** в результаті відбувається C^4–C^2 міграція ариламіногрупи з одночасним нуклеофільним заміщенням атому Хлору в положенні 2 хіноїдного ядра ариламіногрупою (схема 6.36). Аналогічна C^4–C^2 міграція азидогрупи з одночасним нуклеофільним заміщенням атому Хлору спостерігалася в разі реакції N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінів з азидною кислотою [205].



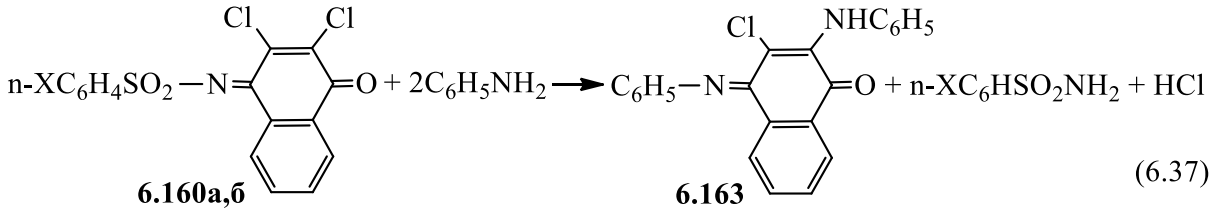
(6.36)

де **6.160, 6.161** = H (**а**), CH_3 (**б**); **6.162**, X = H (**а,б**), CH_3 (**в,г**); Y = Cl (**а,в**), Br (**б,г**).

N-Арилсульфоніл-2-ариламіно-3-хлор-1,4-нафтохіноніміни **6.162а–г** в реакцію з ароматичними амінами не вступають навіть при тривалому кип'ятінні в хлороформі.

Дуже відрізняється реакція N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонімінів **6.160а,б** з аніліном від інших первинних ароматичних амінів. В цьому випадку виділено N-феніл-2-феніламіно-3-хлор-1,4-нафтохінонімін **6.163**. Таким чином, спостерігаються два процеси: 1,2-приєднання з C^4–C^2 міграцією і подальше 1,2-приєднання-елімінування (схема 6.37) [440].

Виділити проміжні сполуки не вдається при зменшенні кількості введеного в реакцію аніліну.



6.160а,б **6.163** (6.37)

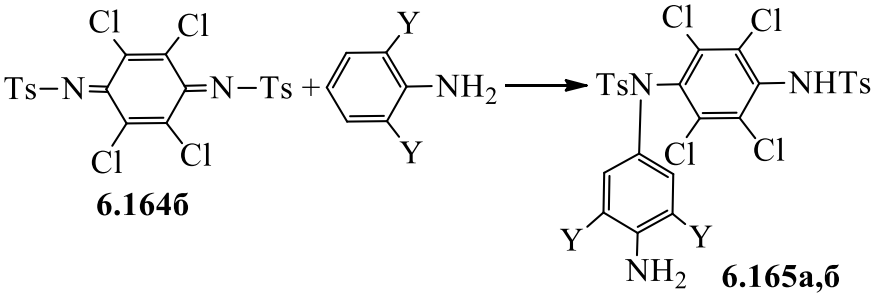
де X = H (**а**), CH_3 (**б**).

Незаміщений в ядрі N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-бензохінондіімін з аніліном і *пара*-толуїдином реагує на першій стадії за схемою 1,2-прієднання–елімінування за обидвами зв'язками C=N, ймовірно, з утворенням проміжного продукту 1,4-циклогексадієнової структури (подібно проміжній хінолідній структурі в разі хінонмоноіміну) [65, 174]. Продукт 1,2-приєднання–елімінування – N,N'-дифеніл-1,4-бензохінондіімін – в індивідуальному вигляді не був виділений. В якості кінцевих продуктів виділені: N,N'-дифеніл-2-феніламіно-1,4-бензохінондіімін, 1,2,4,5-тетрафеніламінобензол і N,N'-дифеніл-2,5-дифеніламіно-1,4-бензохінондіімін, які утворюються в результаті ряду послідовних процесів 1,4-приєднання і окиснення за рахунок дифенил-1,4-бензохінондііміну. Про це свідчить наявність в реакційному середовищі відновленої форми останнього [175, 177].

У разі N,N'-дифенілсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондіміну при взаємодії з аніліном не спостерігається ні реакції 1,2-приєднання-елімінування, ні реакції нуклеофільного заміщення атомів Хлору. Відбуваються реакції 1,6-приєднання, причому анілін приєднується *пара*-положенням [175, 177]. В разі *пара*-толуїдину, 2,4-диметиланіліну відбувається відновлення хінондііміну до відповідного *пара*-фенілендіаміну, а 2,4,6-трихлоранілін в реакцію не вступає [175, 177].

З метою отримання додаткових підтверджень того, що реакція N,N'-діарилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондіімінів з ароматичними амінами відбувається за схемою 1,6-приєднання, причому ароматичний амін приєднується *пара*-положенням, проведені реакції N,N'-ди-*пара*-толілсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондііміну **6.164б** з аніліном і заміщеними в ядрі анілінами. При цьому виявлено, що в разі первинних

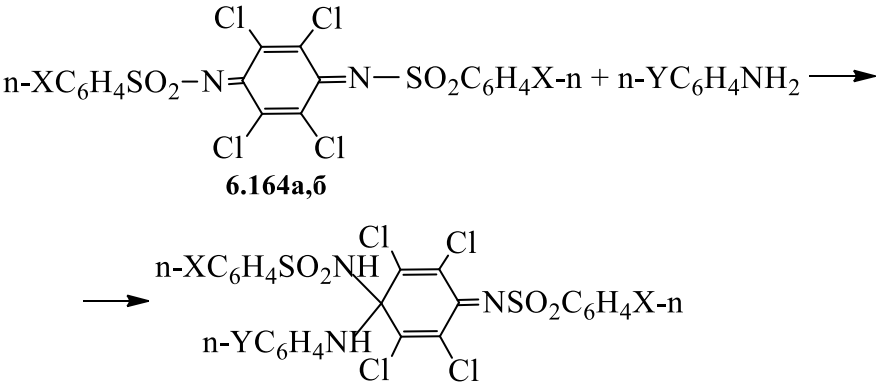
ароматичних амінів з вільним *пара*-положенням відбувається його приєднання цим положенням до бензохінондііміну за схемою 1,6-приєднання (схема 6.38).



6.164б **6.165а,б** (6.38)

де Y = H (**а**), Cl (**б**).

Дані робіт [175, 177] про те, що в разі взаємодії *пара*-заміщених анілінів з N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінами відбувається відновлення останніх не підтвердилися. Нами виділені продукти 1,2-приєднання за одним зв'язком C=N. Збільшення молярного співвідношення бензохінондіімін–ароматічний амін до 1:3 не приводить до будь-яких змін (схема 6.39), тобто 1,2-приєднання за другим зв'язком C=N не спостерігається.

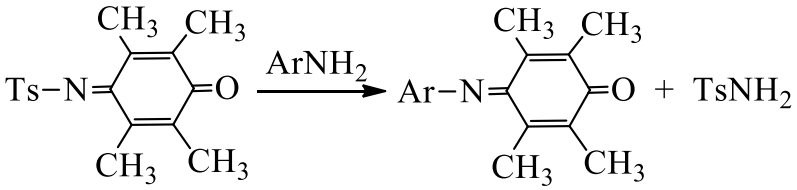


6.164а,б (6.39)

6.166а–в

де **6.164**, X = H (**а**), CH_3 (**б**); **6.166**: X = H (**а**), CH_3 (**б,в**); Y = Br (**а,б**) Cl (**в**).

N-Тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохінонімін подібно іншим N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінам з АСНЗ C=N реагує з ароматичними амінами за схемою 1,2-приєднання-елімінування з утворенням N-арил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохінонімінів **6.168а,б** (схема 6.40) [426]:



6.167 **6.168а,б** (6.40)

де Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а**), 4-BrC_6H_4 (**б**).

Ймовірно, процес відбувається через стадію утворення хінолідної структури за схемою 1,2-приєднання, проте остання є дуже нестійкою і піддається елімінуванню.

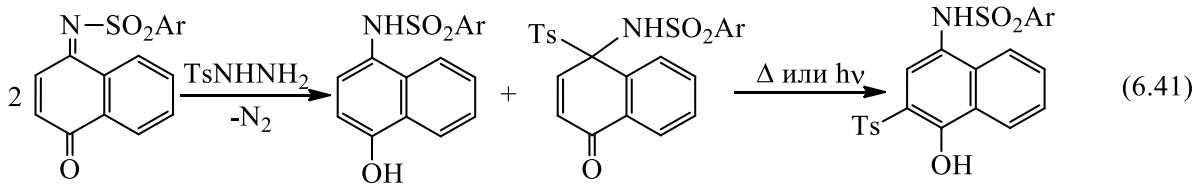
ІЧ спектри сполук **6.168а,б** мають характерні смуги поглинання груп C=O, C=C і C=N хіноїдного ядра в областях 1640–1630, 1615–1610 і 1590–1580 $см^{-1}$ відповідно.

У спектрі ЯМР ^1H сполуки **6.168а** є відповідні сигнали, що відповідають структурі (δ, м.ч.): 6,63–7,13 д.д (4H, 4-$CH_3C_6H_4$), 2,34 (3H, 4-$CH_3C_6H_4$), 2,24 уш.с, 1,98 уш.д, 1,50 уш.с (12H, CH_3 в хіноїдному ядрі). Слід зазначити магнітну нееквівалентність протонів метильних груп в положеннях 3 і 5, 2 і 6 хіноїдного ядра, яка не спостерігається для N-тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохініноніміну **6.167**. Про наявність динамічного процесу *Z,E*-ізомеризації навколо атому Нітрогену в хініноніміні **6.168а** свідчать також розширені сигнали протонів метильних груп хіноїдного ядра.

6.6 Взаємодія з гідразинами

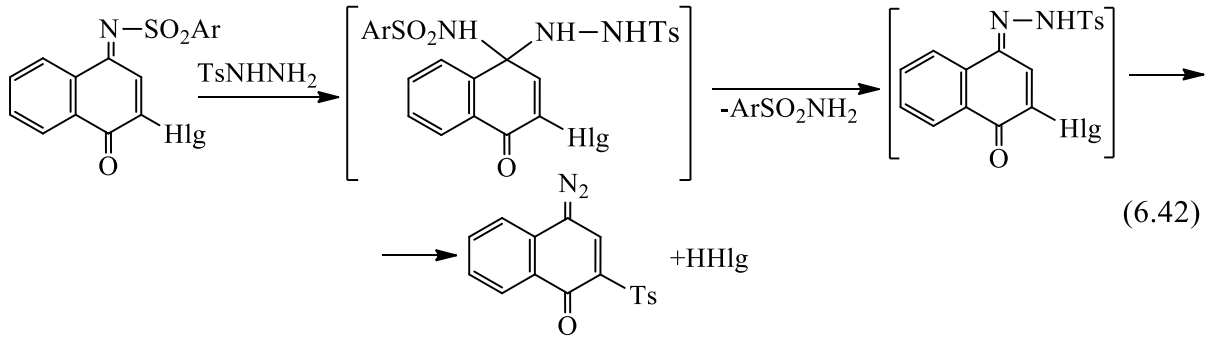
В роботах [22, 184] дійшли висновку, що напрямок реакції N-арилсульфоніл-1,4-хінонмоноімінів з гідразинами залежить від основності гідразину і співвідношення величин ОВП вихідних і кінцевих продуктів – реакція відбувається в напрямку утворення сполук, що мають більш низькі значення ОВП. Для N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів, що мають більш високі ОВП, найбільш характерним є процес відновлення хініноніміну до відповідного амінофенолу, тоді як для N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів стає можливою реакція 1,2-приєднання (див. розділ 1).

Раніше показано, що незаміщені в ядрі N-арилсульфоніл-*пара*-нафтохініноніміни реагують з тозилгідразином за схемою 1,2-приєднання з утворенням 4-арилсульфоніламідо-4-*пара*-толілсульфоніл-1,4-дигідро-1-нафталінонів, які ізомеризуються на світлі в 2-*пара*-толілсульфоніл-4-арилсульфоніламідо-1-нафтоли [184] (схема 6.41).



(6.41)

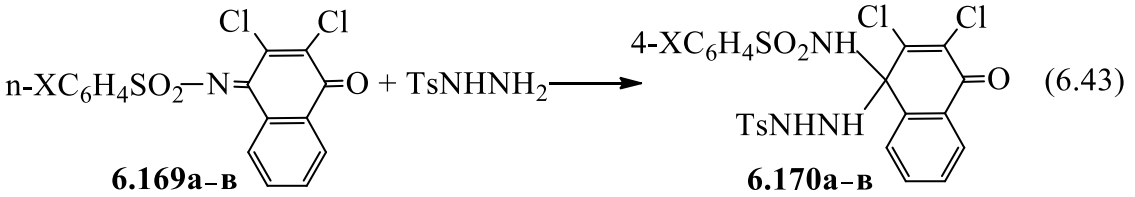
2-Хлор(бром)-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохіноніміни з тозилгідразином утворюють в якості кінцевого продукту 2-*пара*-толілсульфоніл-4-діазо-1,4-нафтохінон. При утворенні останнього повинен перебігати ряд послідовних перетворень, що включають на першій стадії процес приєднання молекули тозилгідразину за схемою 1,2-приєднання [200, 199] з утворенням нестійкої хінолідної структури, присутність якої зафіксувати в реакційній масі не вдається (схема 6.42) [378, 441]:



(6.42)

2,3-Дихлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохіноніміни **6.169**, мають в *орто*-положенні до іміногрупи два об'ємних замісники і повинні володіти АСНЗ C=N, що, в свою чергу, повинно позначитися на їх хімічних властивостях.

Як показав експеримент, хіноніміни **6.169** реагують з тозилгідразином з утворенням стійких продуктів 1,2-приєднання за зв’язком C=N – 2,3-дихлор-4-арилсульфоніламідо-4-*пара*-толілсульфонілгідразидо-1,4-дигідро-1-нафталінонів **6.170а–в** (схема 6.43) [378]:



(6.43)

де X = H (**а**), CH_3 (**б**), Cl (**в**).

Подальший ланцюжок перетворень, як в разі 2-галоген-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів, для сполуки **6.169** з АСНЗ C=N не

реалізується; таким чином, спостерігається стабілізація хінолідної структури **6.170**.

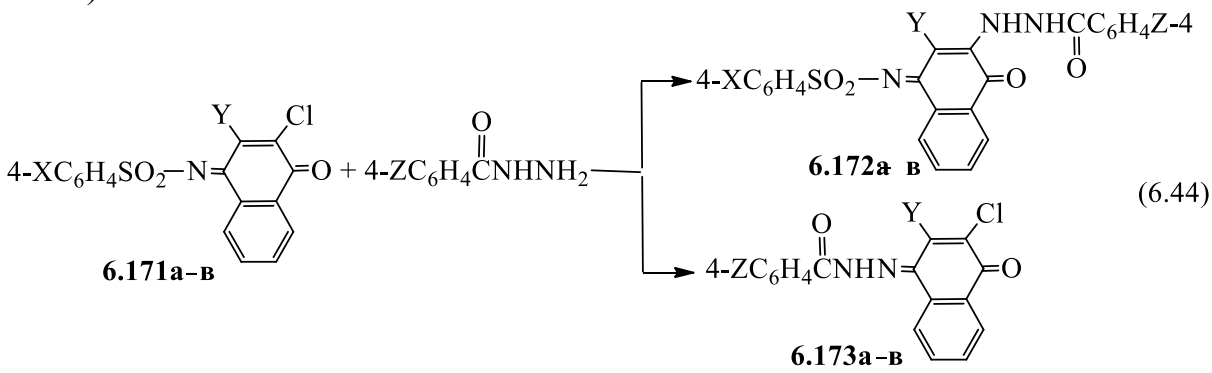
Проведена спроба ініціювати процес подальшого перетворення сполук **6.170**. При їх кип'ятінні в диметилсульфоксиді утворюється суміш продуктів, з якої виділити індивідуальні сполуки не вдалося. Однак вивчення реакційної маси методом ІЧ спектроскопії показало, що передбачуваний кінцевий продукт перетворення – 4-діазо-1,4-нафтохінон – не утворюється: в ІЧ спектрі реакційного розчину відсутне характерне для групи N_2 інтенсивне поглинання в області 2160 $см^{-1}$.

Проведення реакції (схема 6.43) в різних розчинниках (етанолі, 2-пропанолі, хлороформі і чотирихлористому карбоні) незмінно приводить до утворення сполук **6.170**, що не піддаються окисненню $Pb(OAc)_4$ в киплячій етановій кислоті.

Характерною особливістю проведеної реакції в спиртах є відсутність в реакційній суміші продуктів приєднання молекули спирту, хоча в разі, коли реакція проводиться зі спиртами (див. підрозділ 6.4), швидкість приєднання молекули спирту порівняна зі швидкістю приєднання молекули тозилгідразину. Таким чином, можна констатувати значно більш високу хімічну спорідненість *пара*-тозилгідразину в порівнянні зі спиртами до 2,3-дихлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів.

Раніше вивчення реакції 2-хлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів [196] і 2,3-дихлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів [197] з ароїлгідразинами показало, що реакція відбувається за двома напрямками: нуклеофільного заміщення атому Хлору в положенні 2 хіноїдного ядра і 1,2-приєднання-елімінування.

Зважаючи на наявність АСНЗ C=N в хінонімінах **6.171в,г** (Y=Cl) можна було очікувати збільшення відносного вмісту продукту реакції **6.173** в реакційній суміші, що складається зі сполук **6.172** і **6.173**. З цією метою проведено ряд реакцій (схема 6.44) з однаковими замісниками X і Z при варіюванні замісника Y в розчинниках різної полярності (CCl_4, $CHCl_3$ і EtOH).



(6.44)

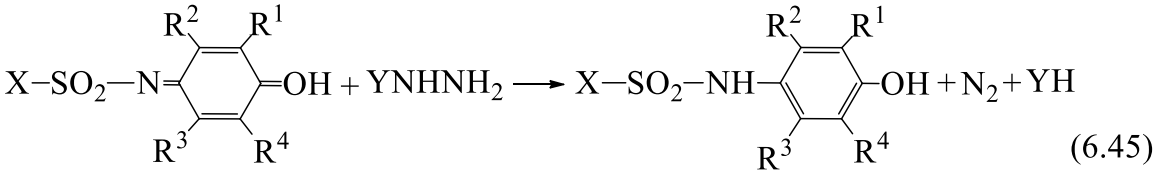
де **6.171**, X = H (**а,в**), CH_3 (**б,г**); Y = H (**а,б**), Cl (**в,г**); **6.172**, X = H (**а,б,д,е**), CH_3 (**в,г,ж,з**); Y = H (**а,г**), Cl (**д–з**); Z = H (**б,г,е,з**), Cl (**а,в,д,ж**); **6.173**, Y = H (**а,б**), Cl (**в,г**); Z = H (**б,г**), Cl (**а,в**).

Збільшення відносного виходу сполук **6.173** при переході від 2-хлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів **6.171а,б** до 2,3-дихлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів **6.171в,** не спостерігається.

Це може бути пояснено високою іонністю зв'язку C–Cl в 2-хлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінах в порівнянні з такою для 2-хлор-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоно- і діімінів, виявленою раніше в результаті вивчення спектрів ЯКР ^{35}Cl цих сполук [442]. Очевидно, в разі реакції з ароїлгідразинами 2-хлор- і 2,3-дихлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів на напрямку реакції більшою мірою позначається висока іонність зв'язку C–Cl в положенні C^2, що сприяє нуклеофільному заміщенню атому Хлору, а не стерична напруженість зв'язку C=N, що сприяє реакції 1,2-приєднання або 1,2-приєднання-елімінування.

Заміщення другого атому Хлору в 2,3-дихлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінах не спостерігалося навіть при двократному надлишку ароїлгідразину: за даними ЯКР ^{35}Cl зв'язок C^3–Cl є значно менш полярним, ніж зв'язок C^2–Cl [442].

У зв'язку з тим, що бензохіноніміни мають більш високий ОВП, ніж відповідні нафтохіноніміни, в результаті реакцій N-арил(метил,-трифторметил)сульфоніл похідних 1,4-бензохінонмоноіміну **6.174а–р** з феніл-, 2,4-динітрофеніл- і етилгідразинами **6.175а–з** в етанолі, ацетонітрилі і етановій кислоти як при кімнатній температурі, так і при кип'ятінні, отримані відповідні N-арил(метил,трифторметил)сульфоніл-4-амінофеноли (**6.176а–р**) (схема 6.45), що є відновленими формами вихідних хінонмоноімінів, тобто відбувається звичайний окисно-відновний процес [191, 194].



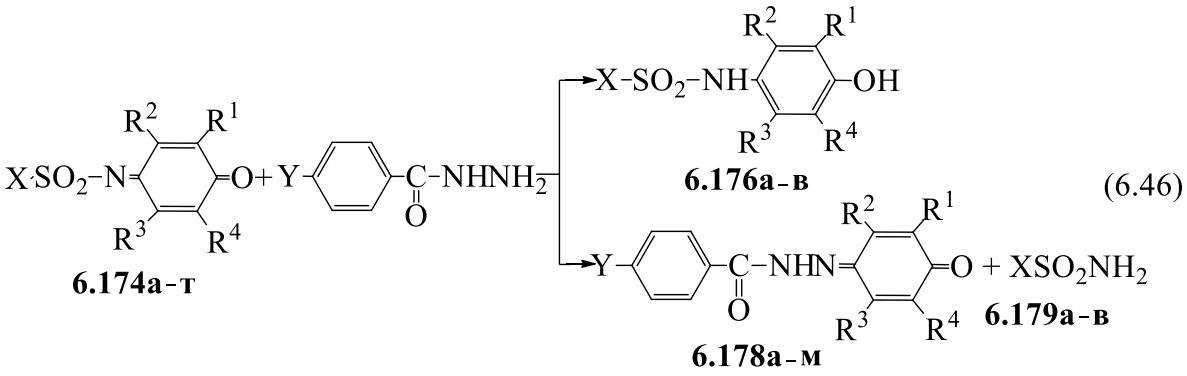
(6.45)

6.174а–р **6.175а–в** **6.176а–р**

де **6.174, 6.176**, X = Ph (**а,г,д,ж**), 4-MeC_6H_4 (**е,к,н,р**), Me (**б,з,л,о**), CF_3 (**в,и,м,п**); $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$ (**а–в**), $R^2 = R^3 = R^4 = H$, R^1 = Me (**г**), $R^1 = R^3 = R^4 = H$, R^2 = Me (**д**), $R^3 = R^4 = H$, $R^1 = R^2$ = Me (**е**), $R^2 = R^4 = H$, $R^1 = R^3$ = Me (**ж–и**), $R^2 = R^3 = H$, $R^1 = R^4$ = Me (**к–м**), $R^1 = R^4 = H$, $R^2 = R^3$ = Me (**н–п**), $R^2 = R^3 = H$, $R^1 = R^4$ = *i*-Pr (**р**); 6.175, Y = Et (**а**), Ph (**б**), 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$ (**в**).

При взаємодії незаміщених в ядрі 1,4-бензохінонмоноімінів **6.174а–в** з ароїлгідразинами **6.177а–в** в етанолі або хлороформі при кімнатній температурі також відбувається їх відновлення до відповідних амінофенолів **6.176а–в** (схема 6.46), що відповідає даним роботи [200]. 1,4-Бензохінонмоноіміни з алкільними замісниками в хіноїдному ядрі **6.174г–т**

реагують з ароїлгідразинами **6.177а–в** за схемою 1,2-приєднання-елімінування в етанолі, хлороформі або ацетонітрилі з утворенням відповідних ароїлгідразонів 1,4-бензохінонмоноіміну **6.178а–м** (схема 6.46). Поряд зі сполуками **6.178а–м** були виділені також арилсульфаміди **6.179а–в**, при цьому суміш сполук **6.178б** і **6.179б** розділити не вдалося [191, 194]:



(6.46)

де **6.174,** X = Ph (**с**), $R^2 = R^3$ = H, $R^1 = R^4$ = *t*-Bu (**с**), X = 4-MeC_6H_4 (**т**), **6.178а–м**, $R^2 = R^4$ = H, R^3 = Me, R^1 = *i*-Pr, (**т**); **6.177,** Y = H (**а**), Cl (**б**), NO_2 (**в**); **6.178,** Y = H (**в,з**), Cl (**д,к**), NO_2 (**а,б,г,е,ж,и,л,м**); $R^2 = R^3 = R^4$ = H, R^1 = Me (**а**), $R^1 = R^3 = R^4$ = H, R^2 = Me (**б**), $R^3 = R^4$ = H, $R^1 = R^2$ = Me (**в**), $R^2 = R^4$ = H, $R^1 = R^3$ = Me (**г,д**), $R^1 = R^4$ = H, $R^2 = R^3$ = Me (**е**), $R^2 = R^3$ = H, $R^1 = R^4$ = Me (**ж,з**), $R^2 = R^3$ = H, $R^1 = R^4$ = *i*-Pr (**и,к**), $R^2 = R^3$ = H, $R^1 = R^4$ = *t*-Bu (**л**), $R^2 = R^4$ = H, R^3 = Me, R^1 = *i*-Pr (**м**); **6.179,** X = Ph (**а**), 4-MeC_6H_4 (**б**), Me (**в**), CF_3 (**г**).

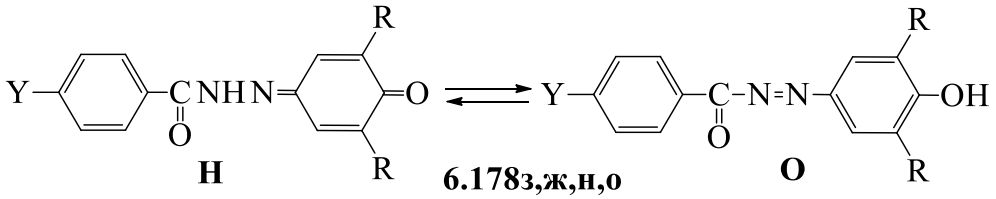
В результаті виконаного експерименту вперше отримано ароїлгідразон 3,5-диметил-1,4-бензохінону **6.178е**, який містить замісники в обох *орто*-положеннях до імінного атому Карбону.

Раніше вважалося, що такі сполуки не можуть бути отримані через стеричні перешкоди: наявність двох замісників в *орто*-положеннях до імінного атому Карбону, однак, як показано в попередніх розділах, саме наявність об'ємних замісників в положеннях 3 і 5 хіноїдного ядра приводить до прояву АСНЗ C=N, що сприяє реакціям 1,2-приєднання і 1,2-приєднання-елімінування.

Слід зазначити, що отримані сполуки **6.178а–м** мають різну розчинність. Введення двох метильних груп в хіноїдне ядро сполук **6.178в–з** збільшує їх розчинність в апротонних розчинниках (хлороформ, хлористий метилен, ацетон) в порівнянні зі сполуками **6.178а,б**, що мають одну метильну групу в ядрі. Введення ізопропільної або *трет*-бутильної групи в положення 2 і 6 хіноїдного ядра сполук **6.178и–м** збільшує їх розчинність ще більше. Крім того, акцепторні замісники в *пара*-положенні ароматичного ядра знижують розчинність в апротонних розчинниках.

Припускається, що це пов'язано з азо-гідразонною таутомерією в розчинах даних сполук [443].

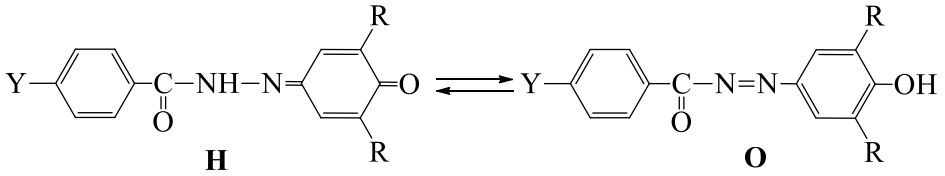
З метою підтвердження даного припущення проведено квантово-хімічні розрахунки DFT/B3LYP з використанням базисного набору 6-31-G(d), були виконані оптимізації за всіма геометричними параметрами хінонгідразонних **H** і азоформ **O** ароїлгідразонів 1,4-бензохінонів **6.178ж,з,н** (схема 6.47), (таблиця 6.17) [191, 194]:



(6.47)

де Y = H, R = Me (**з**), Y = NO_2, R = Me (**ж**), Y = R = H (**н**), Y = H, R = *i*-Pr (**о**).

Таблиця 6.17 - Енергії хінонгідразонних **H** *і азоформ* **O** *ароїлгідразонів 1,4-бензохінонів* ***6.178ж,з,н,о***



Сполука	Y	R	E, а.о.		ΔE = E(**O**) - E(**H**)	
			Хінонгідразонна форма (**H**)	Азоформа (**O**)	а.о.	кДж/моль
6.178н	H	H	-761,341322	-761,337894	0,003428	9,00
6.178ж	4-NO_2	Me	-1044,492978	-1044,484833	0,008145	21,39
6.178з	H	Me	-839,984944	-839,976010	0,008934	23,46
6.178о	H	*i*-Pr	-997,239054	-997,228628	0,010426	27,38

Згідно з отриманими даними для всіх сполук хінонгідразонні форми **H** мають меншу енергію [-1044,492978 (**6.178ж**), -839,984944 (**6.178з**), -761,341322 (**6.178н**), -997,239054 (**6.178о**) а.о.], ніж азоформи **O** [-1044,484833 (**6.178ж**), -839,976010 (**6.178з**), -761,337894 (**6.178н**), -997,228628 (**6.178о**) а.о.], причому, введення алкільних груп в хіноїдне ядро сполук **6.178ж,з,о** веде до збільшення різниці енергій даних форм [ΔE = E(**O**) – E(**H**), 21,39 (**6.178ж**), 23,46 (**6.178з**), 27,38 (**6.178о**) кДж/моль**]**, тобто хінонгідразонна форма **H** енергетично стає ще більш вигідною, а її переважання сприяє кращій розчинності сполуки в апротонних розчинниках. Отримані результати знаходяться у відповідності з даними роботи [443] за процентним вмістом форм **H** і **O** сполук **6.178н,о**, згідно з

якими процентний вміст хінонгідразонної форми сполуки **6.178н** становить 87,5 ± 2,5, а сполуки **6.178о** – 98,1 ± 0,2%. Слід також зазначити, що введення акцепторного замісника в *пара*-положення ароматичного кільця позначається на різниці даних енергій значно менше, ніж введення алкільних замісників в хіноїдне ядро. Отримані дані підтверджують припущення про те, що підвищення розчинності ароїлгідразонів 1,4-бензохінонів **6.178а–м** в апротонних розчинниках зростає зі збільшенням процентного вмісту хінонгідразонної форми.

Спектри ЯМР ^{1}H сполук **6.178а–м** також підтверджують отримані результати. В спектрах ЯМР ^{1}H сполук **6.178а,б**, що містять один алкільний замісник в хіноїдному ядрі, більшість піків проявлялося у вигляді дуже розширених синглетів, що свідчить про наявність в розчинах даних сполук динамічного процесу взаємоперетворення форм **Н** і **О**, відсотковий вміст яких можна було визначити тільки за інтегральними значеннями інтенсивностей піків протонів груп NH і OH: в області δ 12,21–12,31 м.ч. присутній уширений синглет протону групи NH хінонгідразонної форми **Н** і синглет протону групи OH азоформи **О** в області δ 11,03–11,96 м.ч. В спектрах сполук **6.178в–м** с двома алкільними замісниками в ядрі є присутнім тільки один синглет протону групи NH форми **Н**. В ІЧ спектрах сполук **6.178а–м** присутня смуга поглинання в області 3367–3435 см$^{-1}$, яка характерна для групи NH.

У зв'язку з тим, що спектри ЯМР ^{1}H носять складний характер, для однозначного підтвердження структури одержаних гідразонів **6.178**, виконано РСА сполуки **6.178м** (рисунок 6.25).

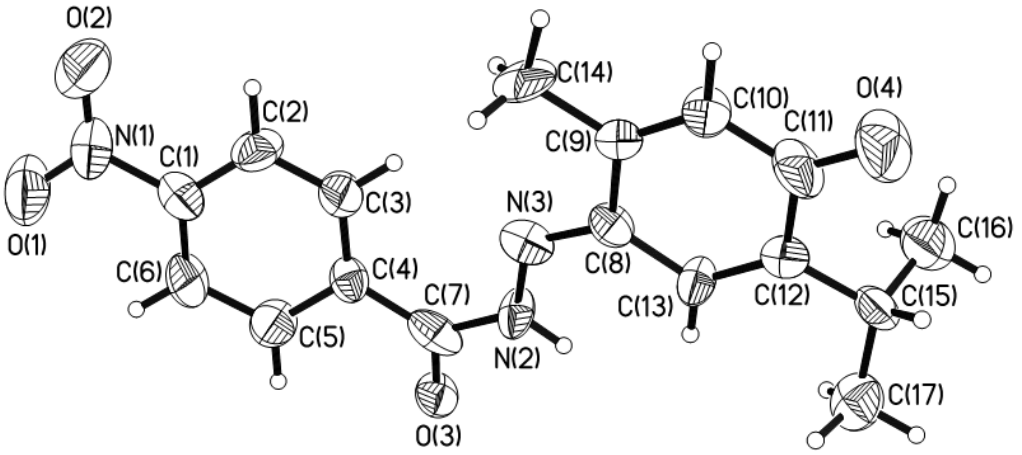


*Рисунок 6.25 - Структура N-(5-ізопропіл-2-метил-4-оксоциклогекса-2,5-дієніліден)-4-нітробензоїлгідразиду **6.178м** за даними РСА*

Таким чином встановлено, що гідразони 1,4-бензохінонмоноіміну можуть бути отримані в результаті реакції 1,2-приєднання-елімінування алкілзаміщених в хіноїдному ядрі N-сульфонілпохідних 1,4-

бензохінонмоноіміну з ароїлгідразинами. Це обумовлено більш низьким значенням ОВП даних хінонмоноімінів в порівнянні з незаміщеними в ядрі N-сульфонілпохідними і меншою основністю ароїлгідразину в порівнянні з арил- і алкілгідразинами. При цьому природа розчинника та температурний режим не чинять істотного впливу на хід реакції. Отримані результати добре узгоджуються з даними роботи [442], згідно з якими підвищення ОВП вихідного хінонмоноіміну і основності гідразину сприяє перебігу окисно-відновного процесу [191].

Утворення ароїлгідразону 3,5-диметил-1,4-бензохінону **6.178е** з N-сульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінів і 4-нітробензоїлгідразину може бути пояснено тільки наявністю АСНЗ C=N в цих хінонімінах, що сприяє перебігу реакції за схемою 1,2-приєднання-елімінування. Показано, що N-фенілсульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонімін має значно вищий ОВП, ніж відповідний 2,5-диметил- і незаміщений хінонімін (див. розділ 6.9), а отже, повинен зазнавати тільки відновлення.

6.7 Взаємодія з азидною кислотою

Азидна кислота є нуклеофілом середньої жорсткості – займає проміжне положення між арилсульфіновими кислотами і хлороводнем [203]. По відношенню до N-заміщених *пара*-хінонімінів HN_3 поводиться в більшості випадків аналогічно хлористоводневій кислоті, тобто взаємодіє за схемою 1,4-приєднання. При наявності атомів Хлору в хіноїдному ядрі в активних положеннях поряд з 1,4-приєднанням спостерігається конкуруюче нуклеофільне заміщення атому Хлору азидогрупою (див. розділ 1). Факт відсутності реакції азидної кислоти з N-арилсульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноімінами свідчить про відсутність інших напрямків реакції.

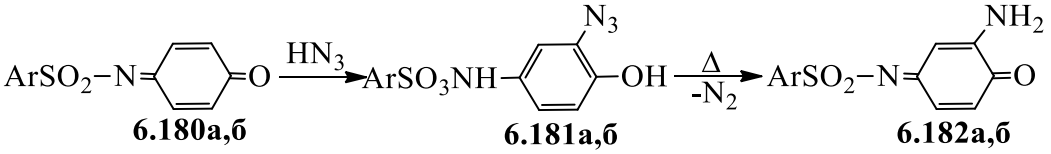
Зазвичай реакцію проводять з азидом натрію в етановій кислоті.

6.7.1 Реакція N-арилсульфоніл-пара-хінонмоно- і діімінів з азидною кислотою

Для виявлення відмінностей перебігу реакції HN_3 з N-арилсульфоніл-*пара*-хінонмоно- і діімінами з і без АСНЗ C=N нами детально досліджені реакції цих сполук без замісників і з різними замісниками в ядрі [206].

Незаміщені в ядрі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни **6.180а,б** з HN_3 реагують за схемою 1,4-приєднання з утворенням 2-азидо-4-арилсульфоніламідофенолів **6.181а,б**.

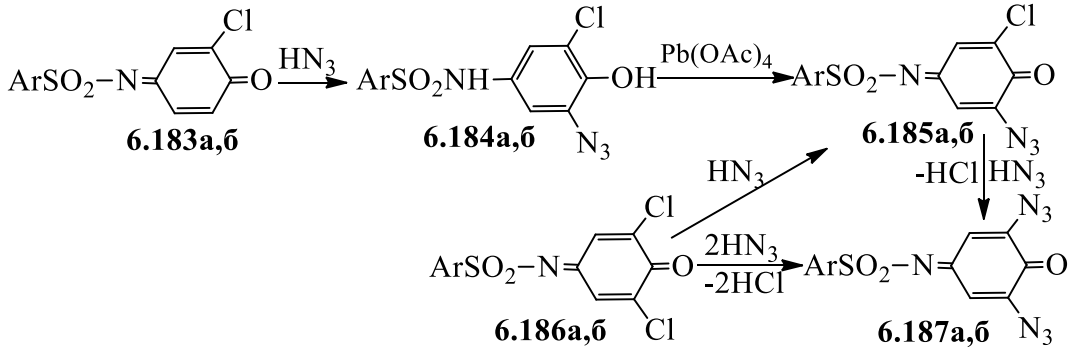
При кип'ятінні останніх в етановій кислоті вперше спостерігалася реакція внутрішньо-молекулярного окиснення-відновлення з виділенням молекули азоту і утворенням 2-аміно-N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів **6.182а,б** (схема 6.48):



(6.48)

де Ar = Ph (**а**), 4-MeC_6H_4 (**б**).

В реакції N-арилсульфоніл-2-хлор-1,4-бензохінонімінів **6.183а,б** з HN_3 реалізується схема 1,4-приєднання і утворюються 2-азидо-4-арилсульфоніламідо-6-хлорфеноли **6.184а,б** (схема 6.49). Нуклеофільного заміщення атому Хлору азидогрупою не спостерігалося – сполуки **6.184а,б** отримані з високим виходом. Продукти їх окиснення **6.185а,б** піддавалися нуклеофільному заміщенню атому Хлору з утворенням хінонімінів **6.187а,б** (схема 6.49).



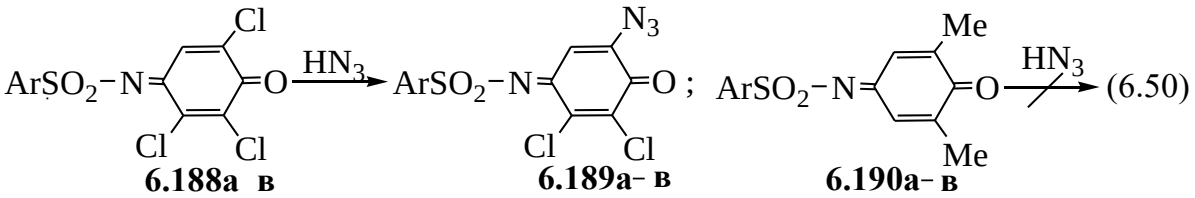
(6.49)

де Ar = Ph (**а**), 4-MeC_6H_4 (**б**)

Для N-арилсульфоніл-2,6-дихлор-1,4-бензохінонімінів **6.186а,б** спостерігається нуклеофільне заміщення одного атому Хлору азидогрупою з утворенням 2-азидо-N-арилсульфоніл-6-хлор-1,4-бензохінонімінів **6.185а,б** (схема 6.49).

В разі N-арилсульфоніл-2,3,6-трихлор-1,4-бензохінонімінів **6.188а–в** спостерігається також нуклеофільне заміщення одного атому Хлору азидогрупою, причому нуклеофільному заміщенню піддається атом Хлору в положенні 6 хіноїдного ядра з утворенням 2-азидо-N-арилсульфоніл-5,6-дихлор-1,4-бензохінонмоноімінів **6.189а,б** (схема 6.50).

При наявності в положеннях 2 і 6 N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів двох метильних груп (сполуки **6.190а–в**) взаємодії з HN_3 не спостерігається, що свідчить про відсутність інших напрямків в перебігу реакції (крім реакції 1,4-приєднання) для N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінів без АСНЗ C=N.



6.188а–в **6.189а–в** **6.190а–в**

де Ar = Ph (**а**), 4-MeC_6H_4 (**б**), 4-ClC_6H_4 (**в**).

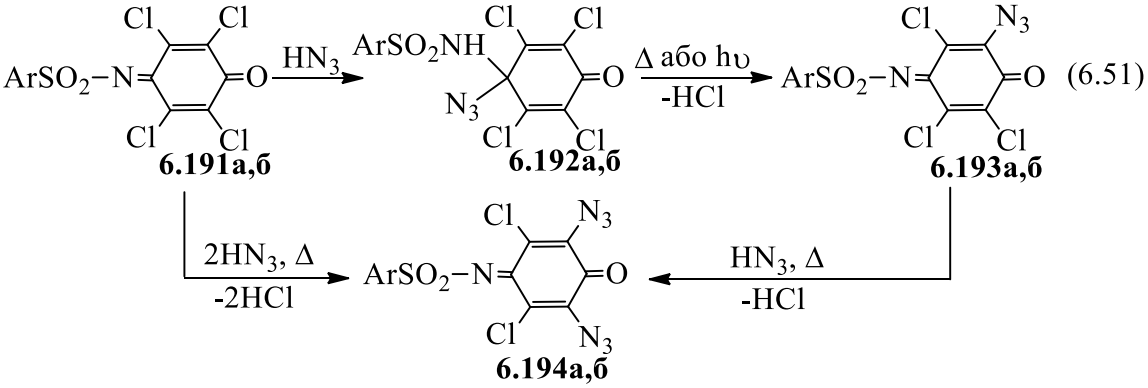
Для N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінів **6.191а,б** з АСНЗ C=N можна було припустити, в першу чергу, можливість реакцій з HN_3 за схемою 1,2-приєднання, а також реакцій нуклеофільного заміщення.

Як показав експеримент, при кімнатній температурі відбувається тільки реакція за схемою 1,2-приєднання з утворенням продуктів хінолідної структури – 4-азидо-4-арилсульфоніламідо-2,3,5,6-тетрахлор-2,5-циклогексен-1-онів **6.192а,б**, а при 90–100°С спостерігається тільки нуклеофільне заміщення обох атомів Хлору в *орто*-положенні відносно карбонільної групи з утворенням 2,6-діазидо-N-арилсульфоніл-3,5-дихлор-1,4-бензохінонімінів **6.194а,б** (схема 6.51). Спроба проведення реакції нуклеофільного заміщення одного атому Хлору при використанні азиду натрію в нестачі не приводить до бажаного результату – в цьому випадку утворюються також сполуки **6.194а,б**, але з меншим виходом. Виявлено, що безбарвні сполуки хінолідної структури **6.192а,б** червоніють на світлі. В результаті їх кип'ятіння в бензені були виділені 2-азидо-N-арилсульфоніл-3,5,6-трихлор-1,4-бензохіноніміни **6.193а,б** червоного кольору; спостерігалося виділення з реакційної маси хлороводню, ідентифікованого якісними реакціями [444].

Таким чином, вперше виявлена C^4–C^2-міграція азидогрупи з одночасним нуклеофільним заміщенням атому Хлору.

Раніше спостерігалася C^4–C^2-міграція тозильної групи в 4-арилсульфоніламідо-4-*пара*-толілсульфоніл-1,4-дигідронафталінах з ізомеризацією останніх в 4-арилсульфоніламідо-2-*пара*-толілсульфоніл-1-нафтоли [200]. При дії HN_3 на сполуки **6.193а,б** отримано сполуки, які є ідентичними продуктам реакції N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінів з HN_3 при нагріванні, тобто спостерігається нуклеофільне заміщення другого атому Хлору в *орто*-положенні відносно карбонільної групи хіноніміну (схема 6.51).

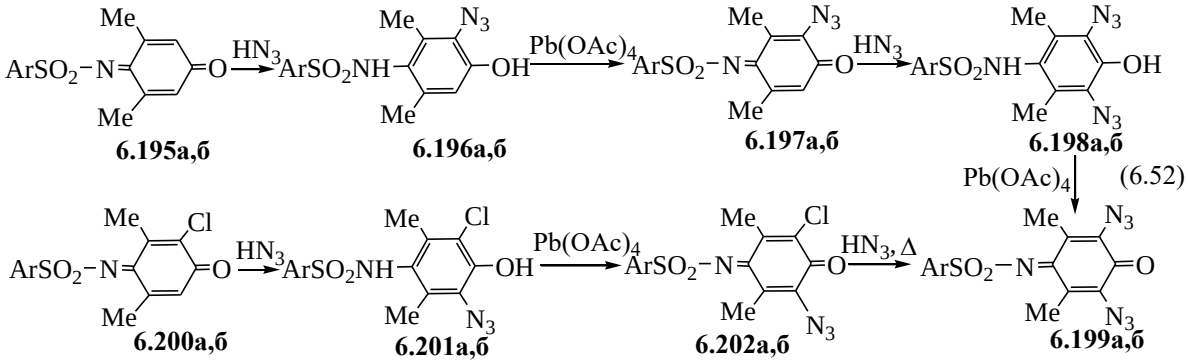
При наявності в N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінах з АСНЗ C=N хоча б одного активного положення (*орто*-положення відносно карбонілу) при комнатній температурі спостерігається реакція 1,4-приєднання HN_3, як і в разі хінонімінів без АСНЗ C=N [444].



6.191а,б **6.192а,б** **6.193а,б** **6.194а,б** (6.51)

де Ar = Ph (а), 4-MeC_6H_4 (б).

N-Арилсульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміни **6.195а,б**, які зазнають ряду послідовних приєднань HN_3 і окиснень (сполуки **6.197а, 6.198а** в індивідуальному стані не виділені), приводять до 2,6-діазидо-N-арилсульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінів **6.199а,б** (схема 6.52). Останні отримані також з N-арилсульфоніл-3,5-диметил-2-хлор-1,4-бензохінонімінів **6.200а,б**, які на першій стадії приєднують молекулу HN_3 за схемою 1,4-приєднання, а отриманий продукт реакції **6.201а,б** після окиснення при підвищеній температурі піддається нуклеофільному заміщенню (схема 6.52) [444]:



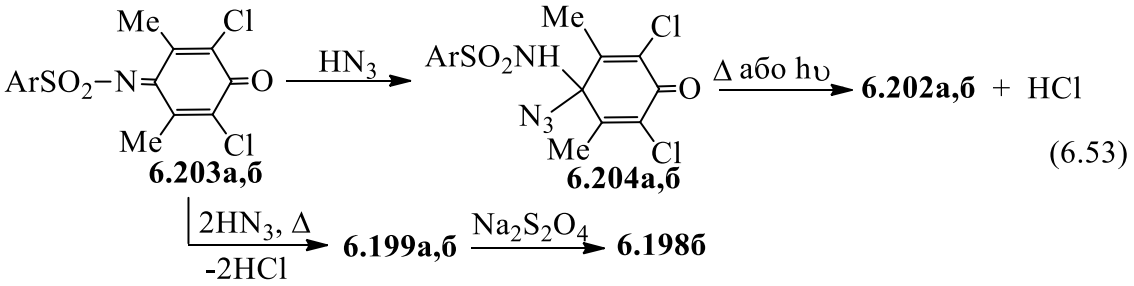
6.195а,б **6.196а,б** **6.197а,б** **6.198а,б** (6.52)

6.200а,б **6.201а,б** **6.202а,б** **6.199а,б**

де Ar = Ph (**а**), 4-MeC_6H_4 (**б**).

N-Арилсульфоніл-3,5-диметил-2,6-дихлор-1,4-бензохіноніміни **6.203а,б** аналогічно N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінам **6.191а,б** при кімнатній температурі реагують з HN_3 за схемою 1,2-приєднання з утворенням нестійких хінолідів – 4-азидо-4-арилсульфоніламідо-3,5-диметил-2,6-дихлор-2,5-циклогексадієн-1-онів **6.204а, б**, які перетворюються на світлі або при кип'ятінні в бензені в 2-азидо-N-арилсульфоніл-3,5-диметил-6-хлор-1,4-бензохіноніміни **6.202а,б** в результаті C^4–C^2-міграції азидогрупи з нуклеофільним заміщенням атому Хлору. При 90–100°С відбувається нуклеофільне заміщення обох атомів Хлору в

дихлорхінонімінах **6.203а,б** з утворенням діазидохінонімінів **6.199а,б**. Сполука **6.199б** при відновленні утворює діазидофенол **6.198б**, що є додатковим доказом будови сполуки **6.199** (схема 6.53).

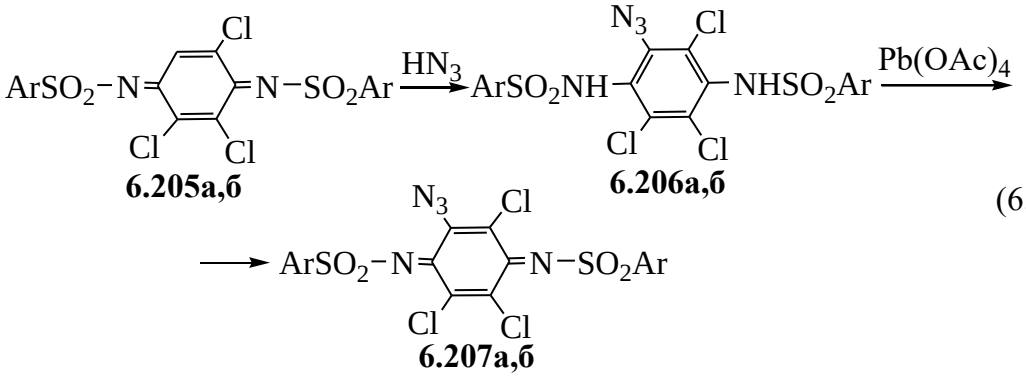


(6.53)

де Ar = Ph (**а**), 4-MeC_6H_4 (**б**).

У зв'язку з тим, що для N,N'-дифенілсульфоніл-2-хлор-1,4-бензохінондііміну в реакції з HN_3 спостерігається два конкуруючих процеси (1,4-приєднання та нуклеофільне заміщення атому Хлору азидогрупою [202]), слід було з'ясувати, як відбувається реакція HN_3 з трихлор- і тетрахлорзаміщеними в ядрі *пара*-хінондііміна ми.

Для N,N'-діарилсульфоніл-2,3,5-трихлор-1,4-бензохінондііміна **6.205а,б**, що мають тільки один АСНЗ C=N і до того ж мають одне вільне положення в хіноїдному ядрі, важко було очікувати з HN_3 реакції 1,2-приєднання. Як показав експеримент, реакція з HN_3 відбувається за схемою 1,4-приєднання з утворенням 2-азидо-1,4-діарилсульфоніламідо-3,5,6-трихлорбензолів **6.206а,б**, які при окисненні утворюють 2-азидо-N,N'-діарилсульфоніл-3,5,6-трихлор-1,4-бензохінондііміни **6.207а,б** (схема 6.54):

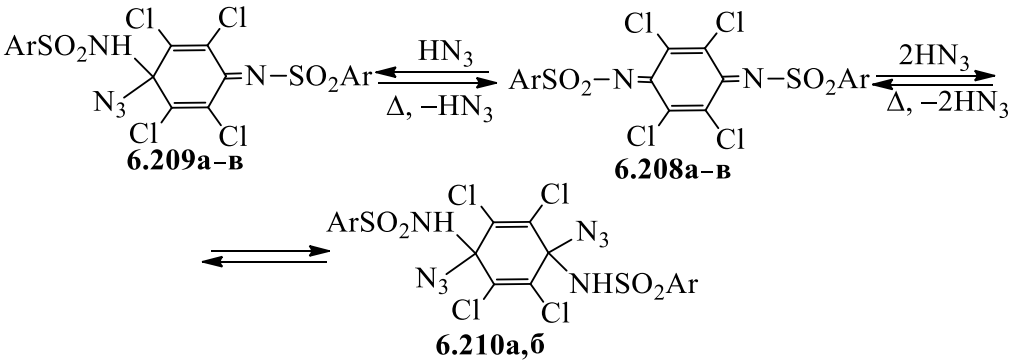


(6.54)

де Ar = Ph (**а**), 4-MeC_6H_4 (**б**).

N,N'-Діарилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондііміни **6.208а–в** з двома АСНЗ C=N взаємодіють при кімнатній температурі з однією молекулою HN_3 з утворенням продуктів 1,2-приєднання за одним зв'язком C=N – 4-азидо-4-арилсульфоніламідо-1-арилсульфоніліміно-2,3,5,6-тетрахлор-2,5-циклогексадієнів **6.209а–в**, і з двома молекулами HN_3 з

утворенням продуктів 1,2-приєднання за двома зв′язками C=N – 1,4-діазидо-1,4-діарилсульфоніламідо-2,3,5,6-тетрахлор-2,5-циклогексадієнів **6.210а,б**. При тривалому кип'ятінні сполук **6.209а–в, 6.210а,б** в етановій кислоті міграції азидогрупи не спостерігається – відбувається елімінування відповідно однієї або двох молекул HN_3 з утворенням хінондіімінів **6.208а–в** (схема 6.55):



(6.55)

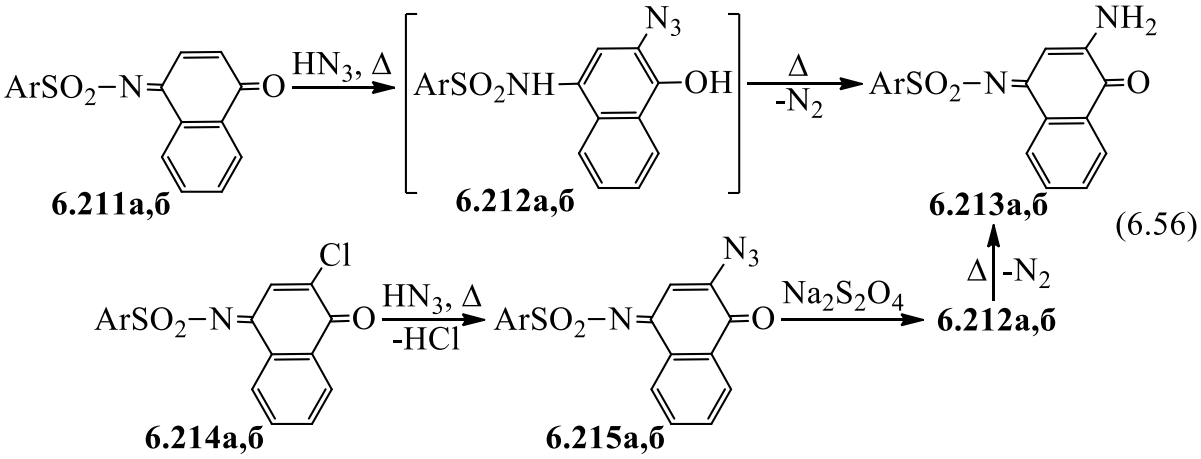
де Ar = Ph (**а**), 4-MeC_6H_4 (**б**), 4-Cl_6H_4 (**в**).

В літературі відсутні дані з реакцій N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів з HN_3, тому проведена реакція як для незаміщених, так і для заміщених в ядрі N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів.

Незаміщені в ядрі N-арилсульфоніл-1,4-нафтохіноніміни **6.211а,б**, що мають значно нижчі окисно-відновні потенціали, ніж N-арилсульфоніл-*пара*-бензохіноніміни, реагують з HN_3 в гарячій етановій кислоті за схемою 1,4-приєднання, проте продукти – 2-азидо-4-арилсульфоніламідо-1-нафтоли **6.212а,б** є нестійкими в умовах реакції і піддаються внутрішньомолекулярному окисненню-відновленню з утворенням 2-аміно-4-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів **6.213а,б** (схема 6.56).

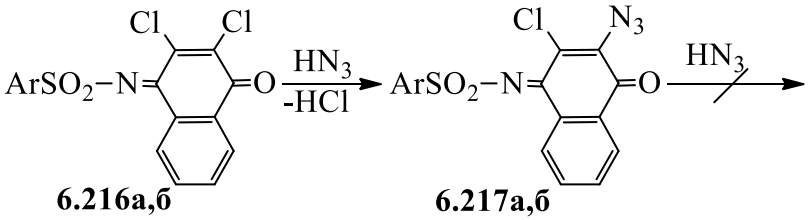
N-Арилсульфоніл-2-хлор-1,4-нафтохіноніміни **6.214а,б** в реакції з HN_3 при нагріванні піддаються нуклеофільному заміщенню з утворенням 2-азидо-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів **6.215а,б**. Останні були відновлені дитіонатом натрію в етановій кислоті з метою отримання 2-азидо-4-арилсульфоніламідо-1-нафтолів **6.212а,б** і доказу утворення їх в якості проміжних сполук в реакції незаміщених в ядрі N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів **6.211а,б**. 2-Азидо-4-арилсульфоніламідо-1-нафтоли **6.212а,б** при кип'ятінні в етановій кислоті перетворюються в 2-аміно-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохіноніміни **6.213а,б** (схема 6.56).

Незважаючи на наявність АСНЗ C=N в N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонімінах **6.216а,б**, реакція з HN_3 відбувається аналогічно реакції з нафтохінонімінами **6.214а,б**, тобто за схемою нуклеофільного заміщення атому Хлору в *орто*-положенні відносно карбонільної групи (схема 6.57).



(6.56)

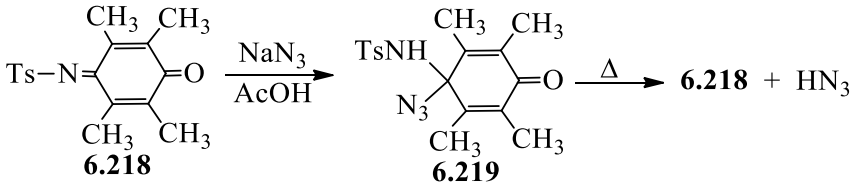
де Ar = Ph (**а**), 4-MeC_6H_4 (**б**).



(6.57)

де Ar = Ph (**а**), 4-MeC_6H_4 (**б**).

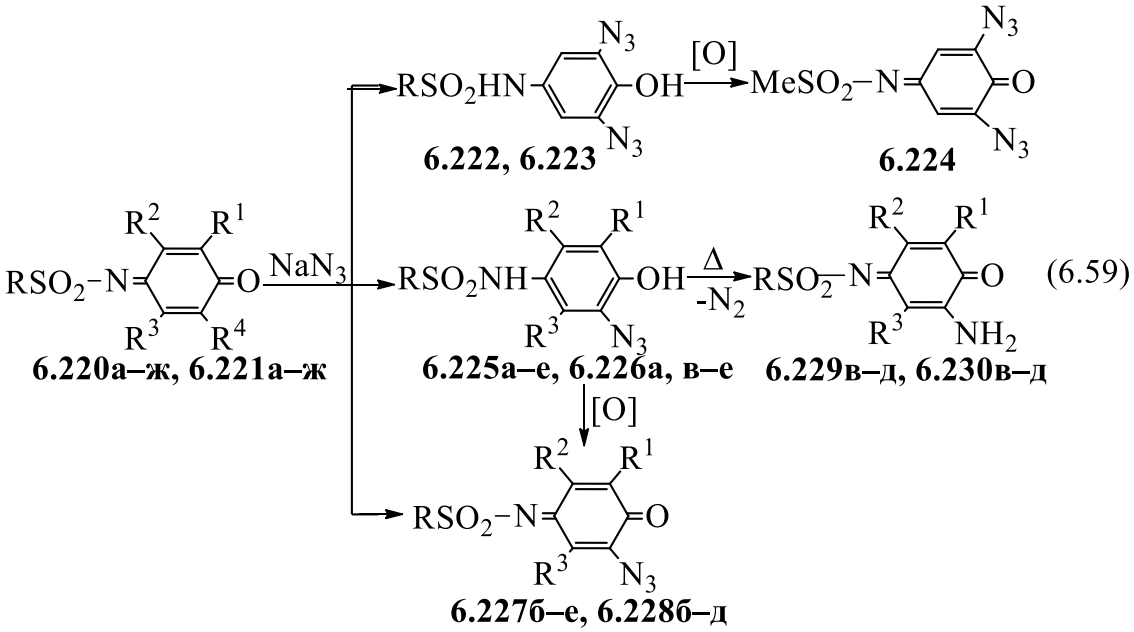
Азидна кислота приєднується до N-тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохіноніміну **6.218** за схемою 1,2-приєднання. Отриманий продукт хінолідної структури – 4-азидо-4-тозиламідо-2,3,5,6-тетраметил-2,5-циклогексадієн-1-он **6.219** є нестійким і при нагріванні втрачає молекулу азидної кислоти з утворенням вихідного хіноніміну **6.218** (схема 6.58):



(6.58)

6.7.2 Реакція N-метил(трифторметил)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з азидом натрію

Проведена реакція N-метил(трифторметил)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.220а–ж, 6.221а–ж** з азидом натрію в різних умовах: в етановій кислоті при кімнатній температурі, в суміші хлороформу і етанової кислоти при кімнатній температурі і при охолодженні в атмосфері аргону (схема 6.59) [444]:

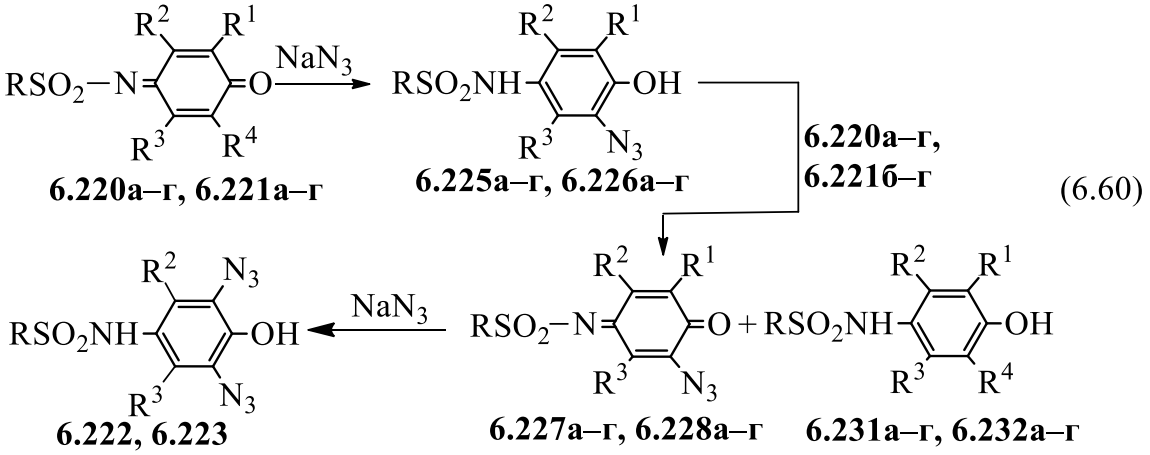


(6.59)

де R=CH_3 **6.220, 6.222, 6.225, 6.227, 6.229,** R=CF_3 **6.221, 6.223, 6.226, 6.228, 6.230,** R^1=R^2=R^3=R^4=H (**а**), R^1=R^3=Me, R^2=R^4=H (**б**), R^1=*i*-Pr, R^3=Me, R^2=R^4=H (**в**), R^1=Me, R^3=*i*-Pr, R^2=R^4=H (**г**), R^1=R^2=Me, R^3=R^4=H (**д**), R^1=R^4=H, R^2=R^3=Me (**е**), R^1=R^4=Me, R^2=R^3=H (**ж**).

При взаємодії незаміщеного в ядрі N-метилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.220а** з NaN_3 при кімнатній температурі в етановій кислоті з співвідношенням реагентів 1:1, 1:2 і 1:4 у всіх випадках отримано 2,6-діазидо-N-метилсульфоніл-4-амінофенол **6.222**, причому зі збільшенням кількості азиду натрію швидкість реакції зростала, а виходи амінофенолу **6.222** залишалися незмінними – близько 40%. В разі N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінів діазидозаміщені в ядрі N-арилсульфоніл-4-амінофеноли були отримані тільки при постадійному приєднанні двох молекул азиду натрію з окисненням проміжного продукту (див. підрозділ 6.7.1). З метою підтвердження будови отриманий продукт **6.222** був окиснений оксидом срібла (I) в хлороформі до 2,6-діазидо-N-метилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.224**. Аналогічно в даній реакції поводиться також N-трифторметилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімін **6.221а**, утворюючи 2,6-діазидо-N-трифторметилсульфоніл-4-амінофенол **6.223** з 45%-им виходом. Очевидно, в даній реакції спочатку утворюються проміжні 2-азидо-N-метил(трифторметил)сульфоніл-4-амінофеноли **6.225а, 6.226а**, які окиснюються до 2-азидо-N-метил(трифторметил)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.227а, 6.228а**. Потім сполуки **6.227а, 6.228а** вступають у взаємодію з другої молекулою азиду натрію, утворюючи продукти **6.222, 6.223** (схема 6.60). Для підтвердження цього проведені реакції хінонімінів **6.220а, 6.221а** в суміші етанової кислоти і хлороформу при -10°С в середовищі аргону, що виключало можливість окиснення проміжних продуктів **6.225а, 6.226а** киснем повітря. Отримані суміші сполук аналізувалися без

перекристалізації за допомогою спектроскопії ЯМР ^{1}H. При цьому в спектрах були ідентифіковані сигнали протонів N-метил(трифторметил)сульфоніл-4-амінофенолів **6.231а, 6.232а** і сполук **6.222, 6.223** з співвідношенням 1:1. У спектрі ЯМР ^{19}F суміші сполук **6.223** і **6.232а** спостерігаються два піки в області -76,04 і -76,75 м.ч. Очевидно, що окисниками на проміжній стадії в даній реакції виступають вихідні хіноніміни **6.220а, 6.221а**, на користь чого свідчить також виходи кінцевих продуктів **6.222, 6.223** – 40–45%.



(6.60)

де R=CH_3 **6.220, 6.222, 6.225, 6.227, 6.231,** R=CF_3 **6.221, 6.223, 6.226, 6.228, 6.232,** R^1=R^2=R^3=R^4=H (**а**), R^1=R^3=Me, R^2=R^4=H (**б**), R^1=*i*-Pr, R^3=Me, R^2=R^4=H (**в**), R^1=Me, R^3=*i*-Pr, R^2=R^4=H (**г**).

Слід зазначити, що при проведенні реакцій сполук **6.220а, 6.221а** з азидом натрію у всіх випадках розчин останнього додавали до розчинів хінонімінів **6.220а, 6.221а**, при цьому в реакційній суміші постійно був присутнім надлишок хінонімінів **6.220а, 6.221а**, які виступали окисниками сполук **6.225а, 6.226а**. З метою запобігання окиснення сполук **6.225а, 6.226а** вихідним хінонмоноіміном був змінений порядок змішування реагентів – до розчину азиду натрію в етановій кислоті повільно, по краплях додавали розчини хінонімінів **6.220а, 6.221а.** У зв'язку з цим в реакційній суміші постійно зберігався надлишок азиду натрію і сполуки **6.225а, 6.226а** не наражалися на подальше окиснення. В результаті вдалося виділити амінофеноли **6.225а, 6.226а**.

Слід зазначити, що при взаємодії N-метил(трифторметил)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з роданідом калію і сульфінатами натрію в жодному випадку в ході реакції не відбувалося окиснення продукту приєднання нуклеофілу вихідним хіноніміном [125, 445–447]. Це може бути пов'язано з тим, що як сульфогрупа, так і ізотіоціанатна група є електроноакцепторами, що збільшує окисно-відновний потенціал хінонімінів і ускладнює окиснення проміжних продуктів, що утворюються [58]. Азидо-група, на відміну від них, може проявляти позитивний або слабконегативний мезомерний ефект, вступаючи відповідно в р-π- або в π-

π-супряження з ароматичним кільцем ($\delta_п$ = -0,08) [207]. Це сприяє зниженню ОВП хінонімінів **6.227а, 6.228а** в порівнянні з вихідними хінонімінами **6.220а, 6.221а** і приводить до можливісті окиснення сполук **6.225а, 6.226а** останніми.

При взаємодії 2,5-диметил-N-метилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.220б** з азидом натрію утворюється суміш 6-азидо-2,5-диметил-N-метилсульфоніл-4-амінофенолу **6.225б** і 6-азидо-2,5-диметил-N-метилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.227б**, а в разі 2,5-диметил-N-трифторметилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.221б** вдалося виділити тільки відповідний 6-азидо-1,4-бензохінонмоноімін **6.228б**, який утворювався протягом півгодини після початку реакції. При подальшому перемішуванні реакційної суміші розчин темнів, а в результаті реакції було виділено 2,5-диметил-6-азидо-1,4-бензохінон, що свідчить про перебіг гідролізу. При взаємодії хінонімінів **6.220в,г, 6.221в,г** з азидом натрію отримані суміші сполук **6.225в,г, 6.226в,г, 6.227в,г, 6.228в,г**, відповідно.

Суміші сполук **6.225б-г – 6.228в,г** вдалося розділити багаторазовою перекристалізацією з водної етанової кислоти, суміші гексану і бензену (2:1) або за допомогою колонкової хроматографії на силікагелю (елюент – бензен). Сполуки **6.227б–г, 6.228в,г** були також отримані зустрічним синтезом при окисненні сполук **6.225б–г, 6.226в,г** свіжоприготованим оксидом срібла (I) в хлороформі або хлористому метилені.

Проведення реакції хінонімінів **6.220б–г, 6.221б–г** з азидом натрію в атмосфері аргону привело до утворення сумішів сполук, які крім виділених раніше продуктів **6.225б–г – 6.228б–г** містили і 2,5-діалкілзаміщені N-метил(трифторметил)сульфоніл-4-амінофеноли **6.231б–г, 6.232б–г**. Даний факт свідчить про проміжне окиснення сполук **6.225б–г, 6.226б–г** вихідними хінонімінами **6.220б–г, 6.221б–г** до хінонмоноімінів **6.227б–г, 6.228б–г** (схема 6.60).

При кип'ятінні 2-азидо-N-арилсульфоніл-4-амінофенолів в етановій кислоті були виділені відповідні 2-аміно-N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни (див. підрозділ 6.7.1). В результаті кип'ятіння амінофенолів **6.225в,г, 6.226в,г** як в етановій кислоті, так і в бензені також виділяються продукти внутрішньо-молекулярного окиснення-відновлення – хінонмоноіміни **6.229вг, 6.230в,г** (схема 6.59).

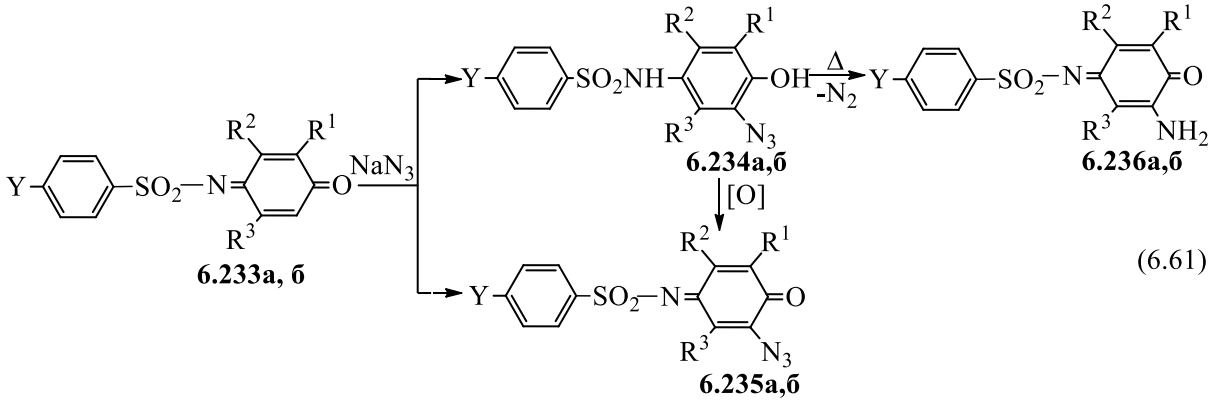
Взаємодія хінонімінів **6.220д,е, 6.221д,е** з азидом натрію приводить до утворення тільки відповідних 2-азидо-4-амінофенолів **6.225д,е, 6.226д,е**. Слід зазначити, що в розчинах як полярних, так і неполярних органічних розчинників, а також під дією світла 6-азидо-2,3-диметил-N-метил-(трифторметил)сульфоніл-4-амінофеноли **6.225д, 6.226д** піддавалися внутрішньо-молекулярному окисненню-відновленню з виділенням азоту, причому сполука **6.225д** реагувала протягом декількох секунд, а речовина **6.226д** – протягом 2–3 діб. В результаті отримані відповідні

хінонмоноіміни **6.229д, 6.230д**. Неодноразові спроби виділити в індивідуальному вигляді 2-амінозаміщений хінонімін **6.229д** успіхом не увінчалися, цю сполуку було ідентифіковано за допомогою ЯМР ^{1}H спектроскопії в суміші зі сполукою **6.225д**.

N-Метил(трифторметил)сульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноіміни **6.220ж, 6.221ж** з азидом натрію утворюють суміші сполук, які відповідно даним ІЧ спектроскопії, не містять азидо-групу.

N-Метил(трифторметил)сульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміни **6.220е, 6.221е**, що мають АСНЗ C=N, але мають вільні положення 2 і 6 хіноїдного ядра, з азидною кислотою реагують тільки за схемою1,4-приєднання. Продуктів реакції 1,2-приєднання не виявляється.

З метою порівняння реакційної здатності N-арилсульфоніл- і N-метил(трифторметил)сульфонілзаміщених хінонмоноімінів проведені реакції 2,5- і 2,3-диметилпохідних хінонмоноімінів **6.233а,б** з азидом натрію (схема 6.61):



(6.61)

де Y=H, R^1=R^3=Me, R^2=H (**а**), Y=Me, R^1=R^2=Me, R^3=H (**б**).

Як і 2,5-діалкіл-N-метил(трифторметил)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни **6.220б-г, 6.221б-г**, N-фенілсульфоніл-2,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімін **6.233а** в реакції з азидом натрію дає суміш продуктів **6.234а і 6.235а**. При взаємодії N-(4-метилфеніл)сульфоніл-2,3-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.233б** з азидом натрію утворюється стійкий при зберіганні 6-азидо-N-(4-метилфеніл)сульфоніл-2,3-диметил-4-амінофенол **6.234б**, який легко окиснюється біхроматом натрію в етановій кислоті до відповідного 6-азидо-1,4-бензохінонмоноіміну **6.235б.** Тобто заміна алкільної групи на арильну біля атому Сульфуру істотно не позначається на ході даної реакції.

Таким чином, в результаті експерименту встановлено, що на першій стадії реакції до хіноніміну приєднується молекула азидною кислоти, а потім, в залежності від ОВП хіноніміну і умов реакції, відбувається окиснення отриманого моноазидозаміщеного продукту вихідним хіноніміном і приєднання другої молекули нуклеофілу. Але на підставі

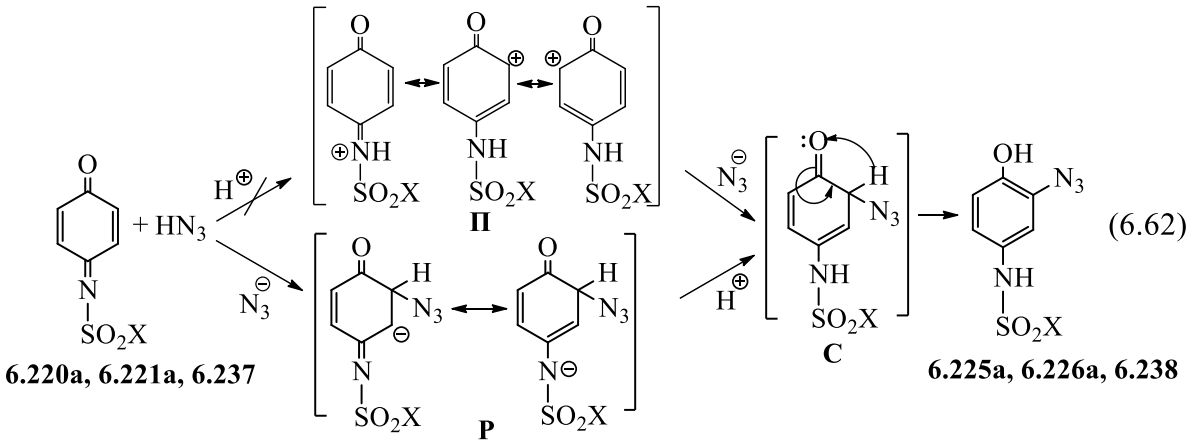
експериментальних даних неможливо встановити, що є початковим актом перебігу реакції приєднання HN_3 до хінонмоноіміну – протонування атому Нітрогену або приєднання азид-аніону. В роботі [448] був запропонований механізм взаємодії 1,4-нафтохінону з HN_3, відповідно до якого спочатку до хінону приєднується азид-аніон, а потім вже відбувається ароматизація циклу. З іншого боку, встановлено, що в реакціях нуклеофільного приєднання, зокрема при гідрогалогенуванні N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів спочатку відбувається протонування атому Нітрогену, а потім приєднання аніону нуклеофілу – галогену [314].

З метою з'ясування механізму реакції приєднання азиду натрію до хінонмоноімінів проведено квантово-хімічні розрахунки [444]. Для незаміщених в хіноїдному ядрі хінонмоноімінів **6.220a, 6.221a, 6.237** методом DFT (B3LYP) з використанням базисного набору 6-31+G(d) були виконані оптимізації за всіма геометричними параметрами вихідних хінонмоноімінів і можливих перехідних станів **П**, **Р** і **С**, які можуть утворюватися в реакції з азидом натрію (схема 6.62), причому перехідний стан **С** є загальним для обох механізмів реакції. Енергії структур **П**, **Р** і **С** для сполук **6.220a, 6.221a, 6.237** наведені в таблиці 6.18.

*Таблиця 6.18. - Енергії перехідних станів **П**, **Р** і **С** для сполук **6.220a, 6.221a, 6.237***

Перехідний стан	Енергія, а.о.		
	6.220a	**6.221a**	**6.237**
П	-1342,602714	-1640,298900	-1534,355226
Р	-1342,846841	-1640,590947	-1534,596125
С	-1342,812051	-1640,525521	-1534,554440

Аналіз результатів розрахунків показує, що енергія перехідного стану **П** значно перевищує енергію перехідного стану **Р**, при цьому різниця енергій **П** і **Р** становить 640,96 (**6.220a**), 766,77 (**6.221a**) і 632,48 кДж/моль (**6.237**), а енергія перехідного стану **С** є значно нижчою за енергію перехідного стану **П** [різниця енергій **П** і **С** становить 549,61 (**6.220a**), 595,00 (**6.221a**) і 523,04 кДж/моль (**6.237**)] і є трохи вищою за енергію перехідного стану **Р** [різниця енергій **Р** і **С** становить 91,34 (**6.220a**), 171,78 (**6.221a**) і 109,44 кДж/моль (**6.237**)]. На підставі цього можна припустити, що при взаємодії хінонмоноімінів з азидом натрію спочатку відбувається приєднання азид-аніону до хінонмоноіміну з утворенням перехідного стану **Р**, а потім протонування атому Нітрогену хіноніміну з подальшим переходом через перехідний стан **С** в кінцеву речовину **6.225a, 6.226a, 6.237**.



(6.62)

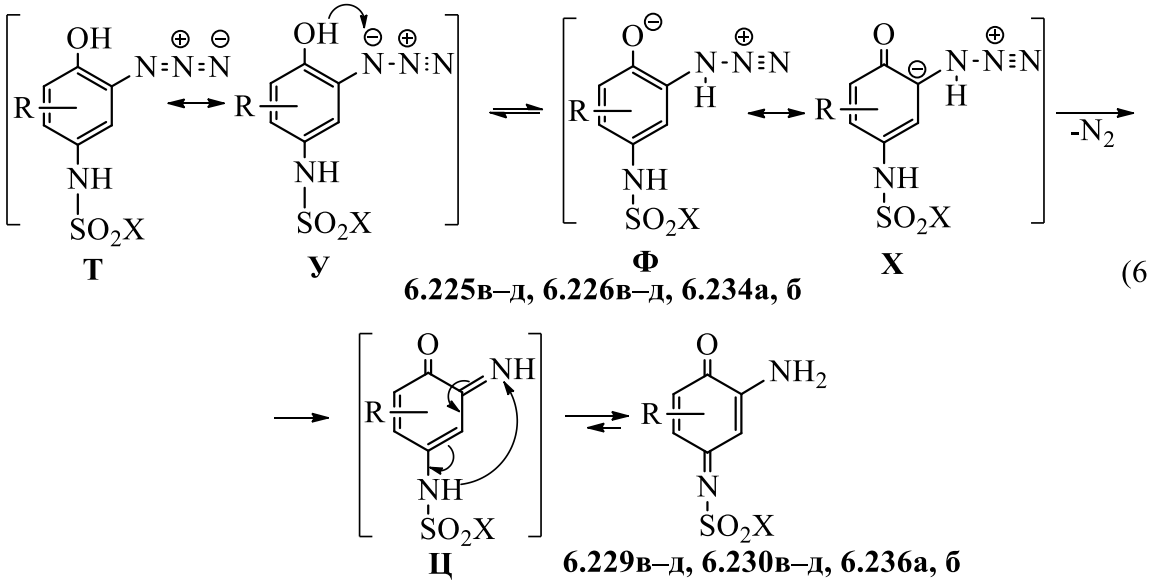
де X=Me (**6.220a, 6.225a**), CF_3 (**6.221a, 6.226a**), Ph (**6.237, 6.238**).

Як вже зазначалося вище, в результаті кип'ятіння амінофенолів **6.226в–д**, **6.227в–д, 6.234а,б** в етановій кислоті або в бензені були отримані відповідні хінонмоноіміни **6.229в–д, 6.230в–д, 6.236а,б**, що утворюються в результаті внутрішньо-молекулярного окиснення-відновлення. В роботі [448] був запропонований механізм даного процесу для 2-азидо-1,4-дигідроксинафталіну, отриманого при взаємодії нафтохінону з NaN_3, за участю протону етанової кислоти. У цій же роботі зазначено, що для аналогічного продукту 1,4-бензохінону внутрішньо-молекулярне окиснення-відновлення відбувається за такою ж схемою, незважаючи на те, що реакція проводилася в апротонному розчиннику в атмосфері аргону [448, 449].

У зв'язку з тим, що внутрішньо-молекулярне окиснення-відновлення амінофенолів **6.225в-д, 6.226в-д, 6.234а,б** спостерігалося як в етановій кислоті, так і в апротонному розчиннику, передбачається, що дана реакція відбувається за механізмом, представленим на схемі 6.63. Протон гідроксильної групи 2-азидо-4-амінофенолу **6.225в-д, 6.226в-д, 6.234а,б** переходить до негативно зарядженого атому Нітрогену азидо-групи з утворенням проміжних резонансних структур **Ф** і **Х**. В результаті переходу азидо-групи в іміно-групу і виділення азоту утворюється *орто*-хіноїдна структура **Ц**, яка вже, в свою чергу, перетворюється в кінцевий *пара*-хінонмоноімін **6.229в–д, 6.230в–д, 6.236а,б** [444].

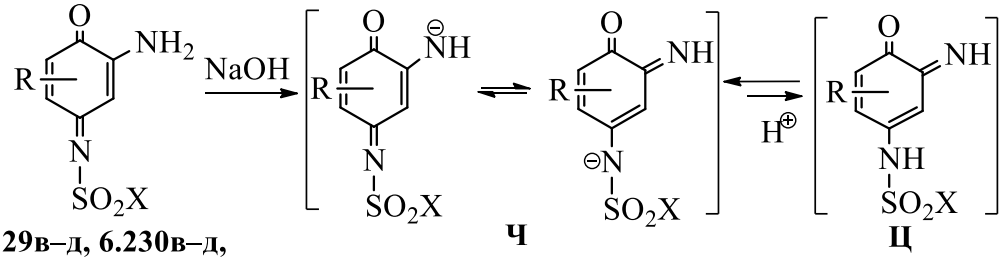
Встановлено, що *орто*- і *пара*-хіноїдні структури можуть переходити одна в одну, але *пара*-хіноїдна структура є енергетично більш вигідною і стабільною в порівнянні з *орто*-хіноїдною, що доведено значеннями окисно-відновних потенціалів [448]. Наприклад, для 1,4-бензохінону E_o становить 0,699 В, а для 1,2-бензохінону – 0,792 В [450]. На підставі цього можна припустити, що в розчинах виділених нами сполук **6.229в–д, 6.230в–д, 6.236а,б** також може бути присутньою невелика кількість *орто*-хіноїдної структури **Ц**. Так, розчини N-арилсульфоніл-2-арилсульфоніламідо-1,4-бензо-

хінонмоноімінів при додаванні розчину лугу змінюють своє забарвлення в інтервалах pH 2,9–4,1 [20], що пояснюється утворенням мезомерного іону.



(6.63)

З метою перевірки даного припущення до спиртових розчинів сполук **6.229в–д, 6.230в–д, 6.236а,б** додавали розчин лугу, що приводило до переходу забарвлення з рожевого або фіолетового в глибоко темно-синє. Даний факт є підтвердженням того, що, як і в випадку N-арилсульфоніл-2-арилсульфонамідо-1,4-бензохінонмоноімінів, в розчинах **6.229в–д, 6.230в–д, 6.236а,б** є присутнім мезомерний іон **Ч**, який є перехідною структурою в таутомерних перетвореннях між *пара*- **6.229в-д, 6.230в-д, 6.236а,б** і *орто*-хіноїдними **Ц** структурами (схема 6.64). Це може слугувати додатковим підтвердженням перебігу процесу внутрішньо-молекулярного окиснення-відновлення через структуру **Ц** (схема 6.64).



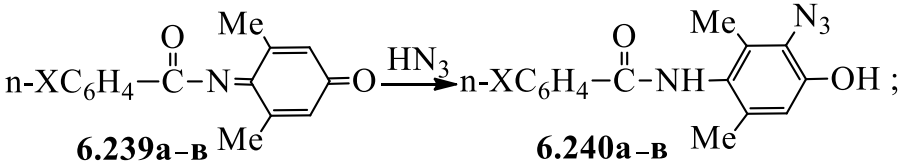
6.229в–д, 6.230в–д, 6.236а, б **Ч** **Ц**

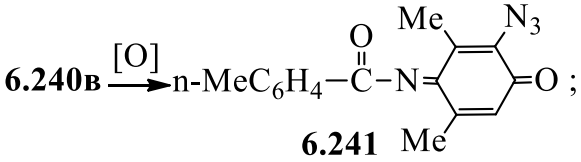
(6.64)

6.7.3 Реакція N-ацил-, N-[N-арилсульфонілфеніл(метил)імідоїл]-1,4-бензохінонмоноімінів с азидною кислотою

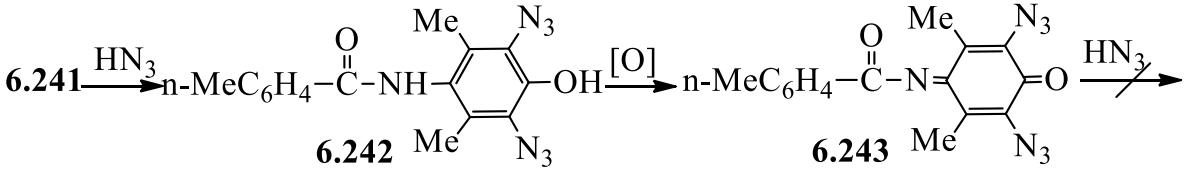
Досліджено реакцію азидної кислоти з N-ароїл(ацетил)- і N-[N-арилсульфонілбенз(метил)імідоїл]-1,4-бензохінонмоноімінами [451].

N-Ароїл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміни **6.239а–в**, як і N-сульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміни, реагують з HN_3 за схемою 1,4-приєднання з утворенням N-ароїл-3,5-диметил-2-азидо-4-амінофенолів **6.240а–в** (схема 6.65), хоча можна було очікувати 1,2-приєднання в зв'язку з наявністю АСНЗ C=N.





(6.65)

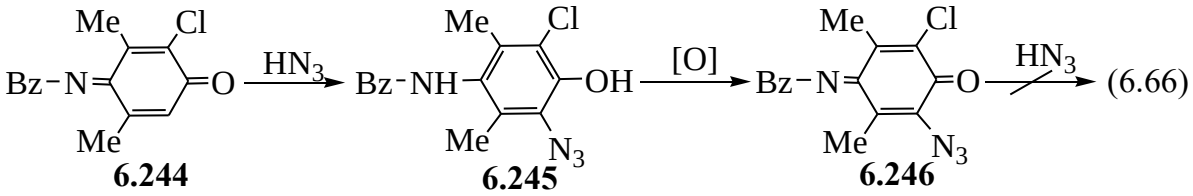


де X = Me (**а**), Cl (**б**), Br (**в**).

Послідовним окисненням і приєднанням HN_3 в якості кінцевого продукту процесу отримано N-4-толуїл-2,6-діазидо-3,5-диметил-1,4-бензохінонімін **6.243**, який далі з HN_3 не реагує.

N-Арилсульфоніл-2,6-діазидо-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміни можуть бути отримані з N-арилсульфоніл-3,5-диметил-2-хлор-1,4-бензохінонімінів. Перша стадія являє собою приєднання молекули HN_3 за схемою 1,4, а отримана речовина після окиснення піддається реакції нуклеофільного заміщення.

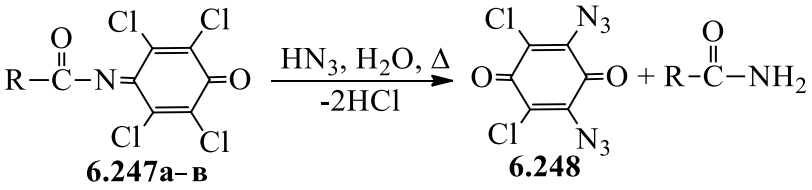
В разі N-бензоїл-3,5-диметил-2-хлор-1,4-бензохіноніміну **6.244** має місце тільки одне приєднання молекули HN_3 за схемою 1,4. Нуклеофільного заміщення атому Хлору в N-бензоїл-6-азидо-3,5-диметил-2-хлор-1,4-бензохіноніміні **6.246**, отриманому окисненням N-бензоїл-6-азидо-3,5-диметил-2-хлор-4-амінофенолу **6.245**, не спостерігається ні за яких умов (схема 6.66).



6.244 **6.245** **6.246**

N-Ароїл-2,6-диметил-1,4-бензохіноніміни з HN_3 не реагують, отже реакція N-ароїл-1,4-бензохінонімінів з HN_3, як і в випадку N-сульфоніл-1,4-бензохінонімінів, є регіоспецифічною і відбувається тільки за схемою 1,4-приєднання.

При взаємодії N-ароїл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінів **6.247а–в** з HN_3 як при кімнатній температурі, так і при нагріванні, отримано єдиний продукт – 2,6-діазидо-3,5-дихлор-1,4-хінон **6.248** (схема 6.67):



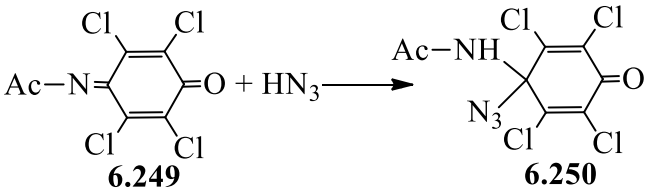
6.247а–в **6.248**

де R = Ph (**а**), 4-MeC_6H_4 (**б**), 3-MeC_6H_4 (**в**).

Ймовірно, на першій стадії реакція відбувається за схемою 1,2-приєднання в зв'язку з наявністю АСНЗ C=N з утворенням хінолідної структури і подальшою міграцією C^4–C^2 азидогрупи з одночасним нуклеофільним заміщенням атому Хлору, що було показано в підрозділі 6.7.1. Потім таким же чином відбувається нуклеофільне заміщення другого атому Хлору з утворенням N-ароїл-2,6-діазидо-3,5-дихлор-1,4-бензохіноніміну, який під дією вологи повітря гідролізується.

При зменшенні кількості введеної в реакцію HN_3 також отримано 2,6-діазидо-3,5-дихлор-1,4-бензохінон **6.248**, але з меншим виходом, і залишається вихідний хінонімін **6.247**, який не прореагував, таким чином виділити продукти проміжних стадій не вдається.

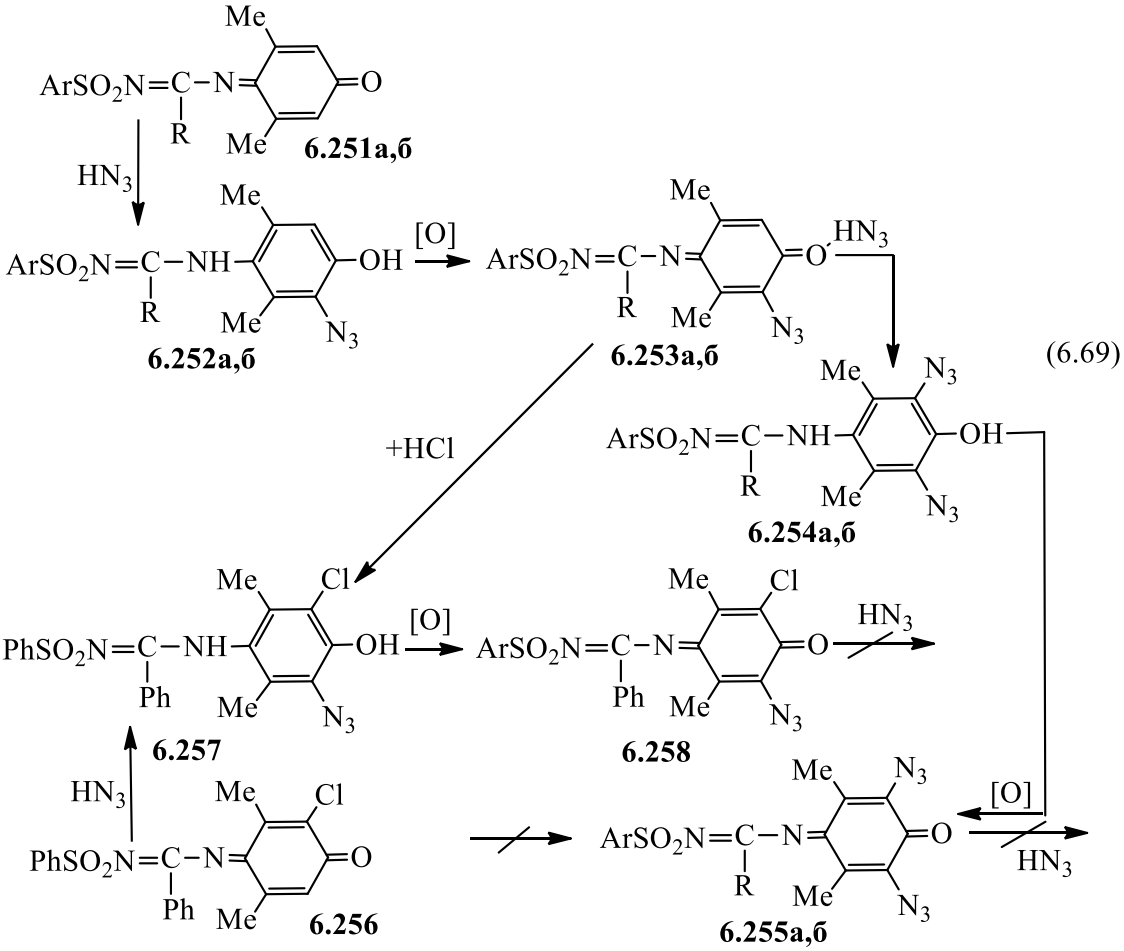
Тільки в одному випадку отримано стійкий продукт хінолідної структури при взаємодії HN_3 з N-ацетил-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонмоноіміном **6.249** – 4-азидо-4-ацетамідо-2,3,5,6-тетрахлор-2,5-циклогексадієн-1-он **6.250** (схема 6.68), що ще раз підтверджує висловлене припущення про початковий процес 1,2-приєднання HN_3 в реакції з N-ацил-1,4-бензохінонімінами.



(6.68)

6.249 **6.250**

3,5-Диметил-N-[N-арилсульфонілбенз(метил)імідоїл]-1,4-бензохінон-іміни **6.251а,б**, які зазнали ряд послідовних приєднань HN_3 і окиснень продуктів приєднання через утворення сполук **6.252–6.254**, приводять до N-[N-арилсульфонілбенз(метил)імідоїл-2,6-діазидо-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінів **6.255а,б** (схема 6.69). Спроба отримати сполуку **6.255а** зустрічним синтезом з N-(N-фенілсульфонілбензімідоїл)-3,5-диметил-2-хлор-1,4-бензохінонімінy **6.256**, як це було показано для N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів (див. розділ 6.7.1), не увінчалася успіхом. N-Арилсульфоніл-2,6-діазидо-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінии були отримані з N-арилсульфоніл-3,5-диметил-2-хлор-1,4-бензохінонімінів, які на першій стадії приєднують молекулу HN_3 за схемою 1,4-приєднання, а отриманий продукт після окиснення при підвищеній температурі піддається реакції нуклеофільного заміщення.



(6.69)

6.251а,б **6.252а,б** **6.253а,б** **6.254а,б** **6.257** **6.258** **6.256** **6.255а,б**

де Ar = Ph (**а**), 4-MeC_6H_4 (**б**); R = Ph (**а**), Me (**б**).

Бензохінонімін **6.256** на першій стадії також приєднує молекулу HN_3 за схемою 1,4-приєднання з утворенням продукту **6.257**. Однак після окиснення останнього до бензохіноніміну **6.258** атом Хлору не піддавався нуклеофільному заміщенню в реакції з HN_3 (див.схему 6.69).

Цей факт, а також нереакційноспроможність HN_3 з N-[N-арилсульфонілбенз(метил)імідоїл]-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінами, N-[N-арилсульфонілбенз(метил)імідоїл]-2,6-дихлор-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінами і N-[N-арилсульфонілбенз(метил)імідоїл]-2,6-диметил-1,4-бензохінонімінами, свідчить про те, що N-[N-арилсульфонілбенз-(метил)імідоїл]-1,4-бензохіноніміни, будучи структурними аналогами N-ароїл-1,4-бензохінонімінів (див. розділ 6.3), є близькими до останніх за хімічними властивостями, але значно відрізняються від N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів.

На підставі виконаних експериментів в підрозділах 6.7.1–6.7.3 можна зробити висновок про те, що для того, щоб N-заміщені *пара*-хіноніміни, що мають АСНЗ C=N, взаємодіяли з HN_3 за схемою 1,2-приєднання, необхідне виконання ще однієї умови, а саме: активні положення в хінонімінах (в бензохінонмоноімінах це положення 2 і 6 хіноїдного ядра) повинні бути зайняті алкільними замісниками або атомами галогенів.

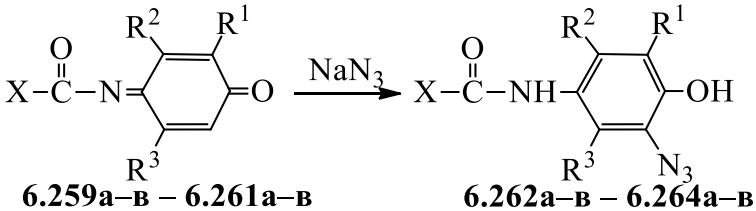
6.7.4 Реакція N-арил(бензиліден,фенокси)ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів з азидною кислотою

N-Арил(бензиліден,фенокси)ацетил-1,4-бензохінонмоноіміни є аналогами N-ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів (атом Н в групі CH_3 заміщений на арил-, бензиліден- або фенокси-групу).

N-Бензиліденацетил**(6.259а–в)**-, N-фенілацетил**(6.260а–в)**- і N-феноксіацетил(**6.261а–в**)-1,4-бензохінонмоноіміни з різними алкільними замісниками в хіноїдному ядрі синтезовані з відповідних 4-амінофенолів шляхом окиснення останніх тетраацетатом свинцю в етановій кислоті [161].

Передбачалося, що по відношенню до HN_3 хіноніміни **6.253а–в – 6.261а–в** будуть поводити себе аналогічно N-ацетил-, N-ароїл- і N-[N-арилсульфоніларил(метил)імідоїл]-1,4-бензохінонімінам [131, 211].

Реакцією N-арил(фенокси,бензиліден)ацетил-1,4-бензохінонмоно-імінів **6.259а–в – 6.261а–в** з азидом натрію проводили в етановій кислоті з співвідношенням вихідних реагентів 1:2 протягом 1–2 год. В результаті отримано 2-азидо-N-арил(фенокси,бензиліден)ацетил-4-амінофеноли **6.262а–в – 6.264а–в** (схема 6.70). В разі хінонмоноімінів **6.259а,б, 6.260а,б, 6.261а–в** в реакційній суміші були присутні також продукти відновлення вихідних хінонмоноімінів [131, 211].



(6.70)

6.259а–в – 6.261а–в **6.262а–в – 6.264а–в**

де **6.259, 6.262 X**=Ph-CH=CH; **6.260, 6.263**, X=Ph-CH_2; **6.261, 6.264**, X=Ph-O-CH_2; R^3=H, R^1=R^2=Me (**а**); R^2=H, R^1=R^3=Me (**б**); R^1=H, R^2=R^3=Me (**в**).

Спроби отримати продукти внутрішньо-молекулярного окиснення-відновлення 2-азидо-N-арил(фенокси,бензиліден)ацетиламінофенолів **6.262а–в – 6.264а–в**, що отримані раніше для похідних N-арил(алкіл)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів, виявилися невдалими. Після кип'ятіння сполук **6.262а–в – 6.264а–в** в етановій кислоті з розчину були виділені тільки вихідні 2-азидо-N-арил(фенокси,бензиліден)-ацетиламінофеноли, що раніше спостерігалося для 2-азидо-N-ароїл-амінофенолів [125]. Відсутність внутрішньо-молекулярного окиснення-відновлення обумовлено, ймовірно, високими окисно-відновними потенціалами N-арил(фенокси,бензиліден)ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів і їх похідних.

Таким чином, в результаті реакції хінонмоноімінів **6.259а–в – 6.261а–в** з азидом натрію отримані тільки продукти 1,4-приєднання.

І знову таки, N-арил(фенокси,бензиліден)ацетил-1,4-бензохіноніміни, що мають АСНЗ (C=N) **6.259в–6.261в**, приєднують HN_3 не за схемою 1,2-приєднання, а за схемою 1,4-прієднання в зв'язку з тим, що положення 2 і 6 в хіноїдному ядрі є вільними.

У зв'язку з тим, що механізм взаємодії N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів раніше не був встановлений, за допомогою квантово-хімічних розрахунків розглянуті різні шляхи перебігу даної реакції з метою виявлення найбільш ймовірного [211].

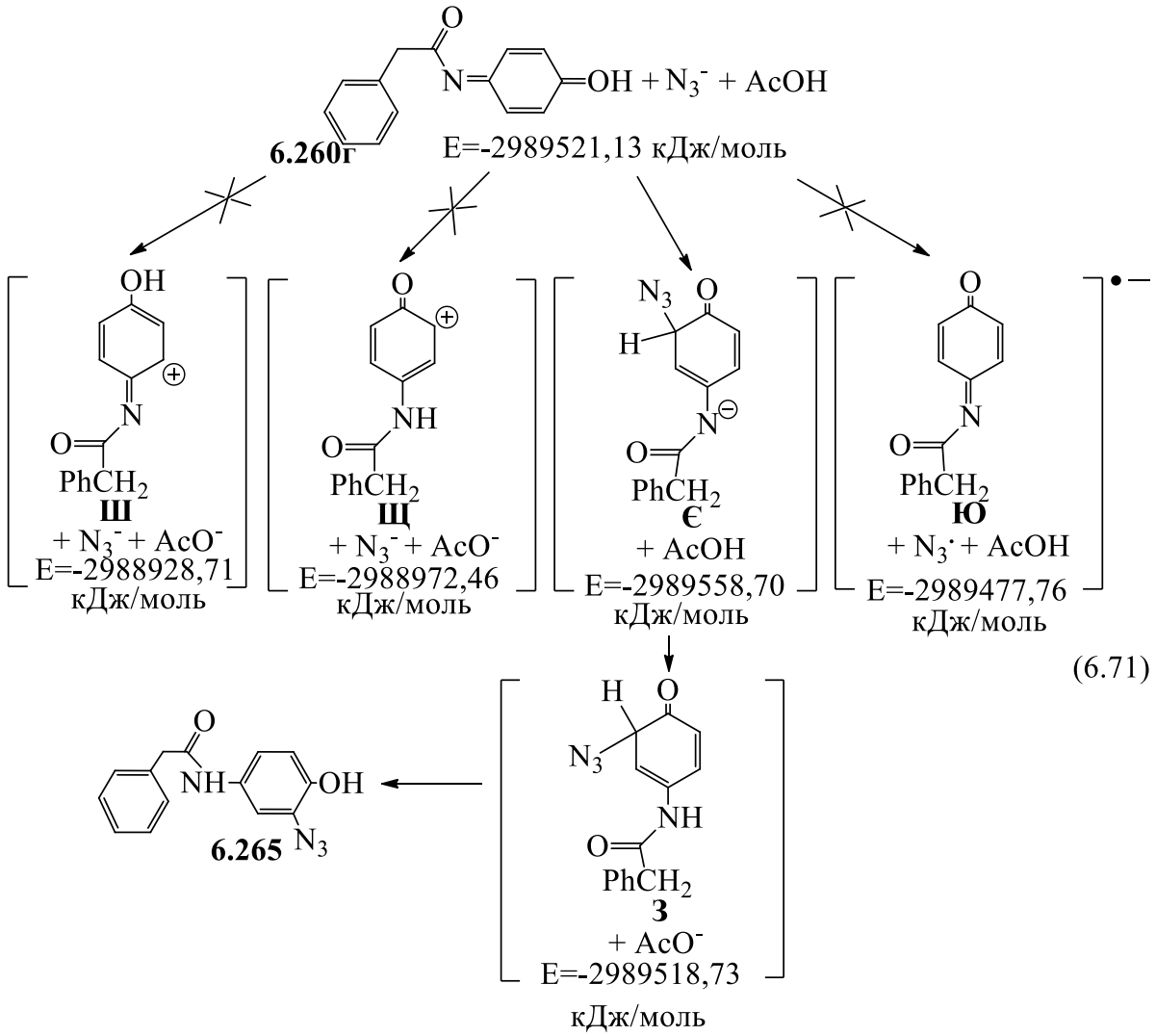
Так як реакція проводилася в етановій кислоті, то спочатку вирішувалося питання про будову реагуючої частки нуклеофілу. Азидна кислота має pK_a 4.59, близький до pK_a етанової кислоти (4.75) [452], тому в системі «азид натрію – етанова кислота» можна було очікувати присутність не тільки азид-аніону, а й нейтральної молекули азидною кислоти. Згідно з квантово-хімічними розрахунками константа рівноваги процесу:

$$CH_3COOH + N_3^- \rightleftharpoons HN_3 + CH_3COOH^-,$$

яка розрахована за рівнянням Гіббса [385], складає $5.2 \cdot 10^{-6}$, тобто найбільш ймовірною атакуючою часткою є азид-аніон.

Аналіз літературних даних показує, що першим етапом реакції нуклеофілу і хінонмоноіміну може бути 1) протонування хіномоноіміну за атомом Оксигену або Нітрогену, 2) приєднання аніону нуклеофілу до нейтральної молекули хінонмоноіміну, 3) утворення аніон-радикальної частки хінонмоноіміну.

З метою виявлення найбільш ймовірного шляху перебігу реакції з азидом натрію виконані оптимізації можливих перехідних станів **Ш, Щ, Є** і **Ю**, які відповідають даним напрямкам реакції на прикладі модельного N-фенілацетил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.260г** (схема 6.71).



(6.71)

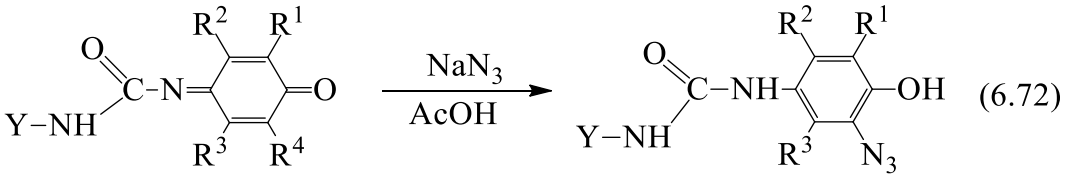
Аналіз отриманих даних показує, що на першому етапі реакції найбільш ймовірним є безпосереднє приєднання азид-іону до нейтральної молекулі вихідного хінонмоноіміну з утворенням інтермедіату **Є**, так як енергія системи, що включає інтермедіат **Є** і аніони N_3^- і AcO^-, є найменшою (див. схему 6.71). На другому етапі реакції відбувається приєднання протону до атому Нітрогену з утворенням інтермедіату **Я**, а

потім відбувається остаточна ароматизація циклу з утворенням продукту 1,4-приєднання **6.265**.

Таким чином, на підставі виконаного дослідження встановлено, що реакція N-ацил-1,4-бензохінонмоноімінів з азидом натрію відбувається через приєднання азид-аніону до нейтральної молекули хінонмоноіміну, протонування аніону хініміну за атомом Нітрогену з подальшою ароматизацією даного інтермедіату з утворенням продукту 1,4-приєднання.

6.7.5 Взаємодія N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з азидною кислотою

Досліджено взаємодію N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.266–6.273** з азидом натрію (схема 6.72). Реакції проводили в етановій кислоті з співвідношенням реагентів 1:2. Згідно даним ЯМР ^{1}H, ІЧ спектроскопії і елементного аналізу встановлено, що в реакції хінонмоноімінів **6.266–6.273** з азидом натрію утворюються продукти 1,4-приєднання 2-азидо-4-(ариламінокарбоніл)амінофеноли **6.274–6.280**. В разі N-ариламінокарбоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів **6.273а,б** виділені тільки відновлені форми даних хінонімінів – N-арил-амінокарбоніл-2,6-диметил-4-амінофеноли [209, 453]:



(6.72)

6.266а,б, 6.267а,б, 6.268а,в,г, 6.269а,б, 6.270а, 6.271а, 6.272а,б, 6.273а,б

6.274а,б, 6.275а,б, 6.276а,в, г, 6.277а, б, 6.278а, 6.279а, 6.280а,б

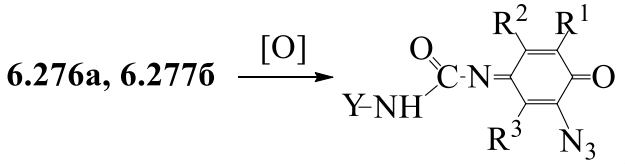
де **6.266, 6.274,** R^1=R^2=R^3=R^4=H, **6.267, 6.275,** R^1=Me, R^2=R^3=R^4=H, **6.268, 6.276,** R^1=R^2=Me, R^3=R^4=H, **6.269, 6.277,** R^1=R^3=Me, R^2=R^4=H, **6.270, 6.278,** R^1=*i*-Pr, R^3=Me, R^2=R^4=H, **6.271, 6.279,** R^1=Me, R^3=*i*-Pr, R^2=R^4=H, **6.272, 6.280,** R^1=R^4=H, R^2=R^3=Me, **6.273,** R^1=R^4=Me, R^2=R^3=H; Y=Ph (**а**), 4-Me-C_6H_4 (**б**), 3-MeC_6H_4 (**в**), 3-ClC_6H_4 (**г**).

Ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміни, що мають АСНЗ C=N, також приєднують HN_3 за схемою 1,4, з огляду на наявність вільних *орто*-положень до карбонілу хіноїдного ядра.

Слід зазначити, що майже у всіх випадках серед продуктів реакції були присутні відновлені форми вихідних хінонмоноімінів. У більшості випадків 2-азидо-4-(ариламінокарбоніл)амінофеноли **6.274–6.280** були виділені в індивідуальному вигляді, але в разі 2,5-діалкілзаміщених

хінонмоноімінів **6.269–6.271** розділити суміші продуктів, що утворюються, не вдалося.

З метою додаткового підтвердження будови продуктів реакції, 2-азидоамінофеноли **6.276а, 6.277б** було окиснено тетраацетатом свинцю в етановій кислоті до відповідних 2-азидо-N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.281а, 6.282б** (схема 6.73). Так як 2-азидоамінофенол **6.277б** в індивідуальному вигляді виділити не вдалося, то після окиснення і перекристалізації в суміші також містилися 2 сполуки − 2-азидо-N-4-толіламінокарбоніл-2,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімін **6.282б** і вихідний хінонмоноімін **6.277б**, розділити які теж не вдалося.



6.281а, 6.282б (6.73)

де **6.281** R^1=R^2=Me, R^3=R^4=H; **6.282** R^1=R^3=Me, R^2=R^4=H; Y=Ph (**а**), 4-Me-C_6H_4 (**б**).

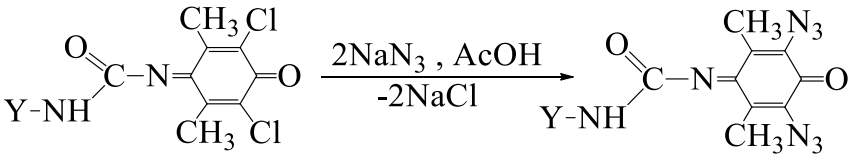
Як показано раніше, нагрівання продуктів 1,4-приєднання азидної кислоти до N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів – N-заміщених 2-азидо-4-амінофенолів приводить до внутрішньо-молекулярного окисно-відновного процесу і утворенню N-заміщених 2-аміно-1,4-бензохінонімінів. В разі N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонімінів навіть при тривалому кип'ятінні 2-азидо-4-(ариламінокарбоніл)амінофенолів **6.274–6.280** в етановій кислоті реакція внутрішньо-молекулярного окиснення-відновлення, що є характерною для N-арилсульфонілпохідних, не перебігає. В результаті були виділені вихідні 2-азидо-4-(ариламінокарбоніл)амінофеноли **6.274–6.280**. Даний факт може свідчити про більш високі значеннях ОВП останніх в порівнянні з N-арилсульфонілпохідними.

Раніше показано, що взаємодія N-арилсульфоніл-3,5-диметил-2,6-дихлор(2,3,5,6-тетрахлор)-1,4-бензохінонмоноімінів, що мають АСНЗ C=N, з азидом натрію може перебігати за двома напрямками: при кімнатній температурі відбувається 1,2-приєднання азидогрупи, а потім можлива C^4–C^2 міграція групи N_3 з одночасною заміною атому галогену в положенні 2 хіноїдного ядра на азидогрупу; при нагріванні відбувається нуклеофільне заміщення обох атомів галогену в положеннях 2 і 6 хіноїдного ядра на азидогрупу.

У продовження дослідження реакційної здатності 1,4-бензохінон-імінів зі стерично утрудненим атомом Нітрогену проведена реакція N-ариламінокарбоніл-3,5-диметил-2,6-дихлор-1,4-бензохінонмоноімінів

6.283а,б з азидом натрію (схема 6.74) в етановій кислоті з співвідношенням реагентів 1:2 при кімнатній температурі. В результаті отримані N-ариламінокарбоніл-2,6-діазидо-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміни **6.284а,б**.

Будова продуктів реакції свідчить про те, що для N-ариламінокарбонілпохідних процес нуклеофільного заміщення атомів Хлору в положеннях 2 і 6 хіноїдного ядра на азидо-групу є переважнішим, ніж 1,2-приєднання, хоча процес може перебігати через проміжну стадію утворення сполук хінолідної структури за схемою 1,2-приєднання.



6.283а,б **6.284а,б** (6.74)

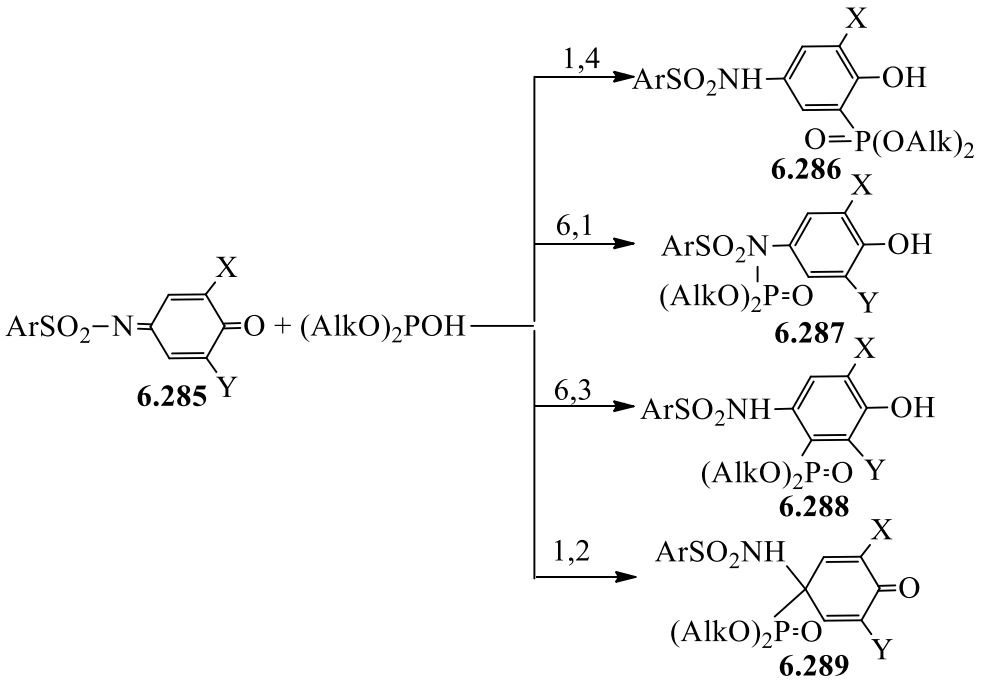
де Y = Ph (**а**), 4-MeC_6H_4 (**б**).

Таким чином, встановлено, що N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміни, що мають хоча б одне вільне *орто*-положення по відношенню до карбонільного атому Карбону, взаємодіють з азидом натрію регіоспецифічно за схемою 1,4-приєднання з утворенням 2-азидо-4-(ариламінокарбоніл)амінофенолів, які не схильні до реакції внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення. Реакція N-ариламінокарбоніл-3,5-диметил-2,6-дихлор-1,4-бензохінонмоноімінів з азидом натрію відбувається за механізмом нуклеофільного заміщення двох атомів Хлору на групу N_3 з утворенням N-ариламінокарбоніл-2,6-діазидо-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів, що може бути обумовлено меншою активністю АСНЗ C=N в порівнянні з N-сульфонілпохідними.

6.8 Взаємодія з діалкілфосфітами і фосфінітами

В даний час відомо, що реакція N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів з діалкілфосфітами може перебігати за чотирма напрямками (схема 6.75).

В окремих випадках в реакційних масах було виявлено до чотирьох ізомерних продуктів фосфорилювання [258].



(6.75)

де X, Y = H, Cl; Alk = CH_3, C_2H_5, *ізо*-C_4H_9, C_6H_{11} та ін.

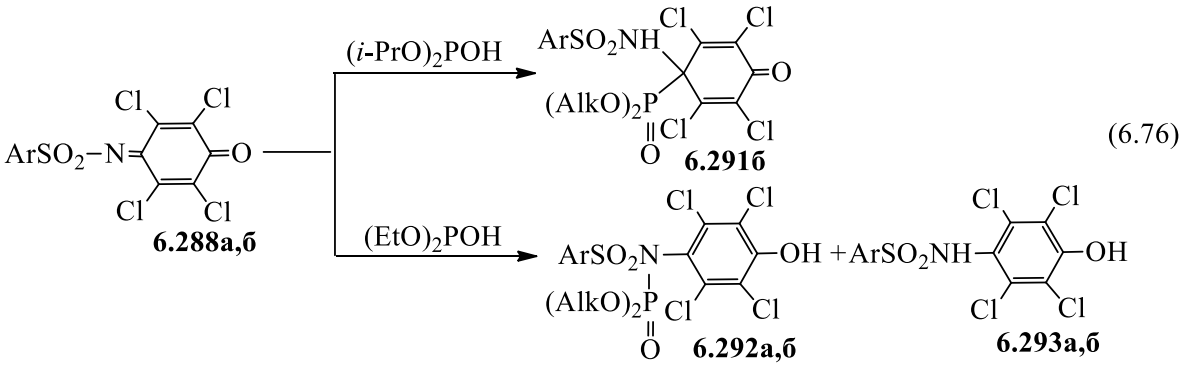
Сполуки **6.286,** тобто продукти 1,4-приєднання, утворюються переважно з N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів **6.285** в разі Y=H, X=H, Cl при будь-яких Alk в $(A1kO)_2POH$. У багатьох випадках, і в першу чергу, якщо в хіноіміні **6.285**, X=Y=C1 утворюються продукти 6,1-приєднання **6.287**. Сполуки **6.288** в результаті реакції 6,3-приєднання утворюються тільки в окремих випадках (в сполуці **6.285**, X=Y=C1). А сполуки 1,2-приєднання хінолідної структури **6.289** утворюються тільки в разі реакції діізопропілфосфіту з хінонімінами **6.285** (X=Y=C1) [258].

Найактивнішим у реакціях з хінонімінами є діізопропілфосфіт, він же є найменш кислим. Отже, з огляду також на стеричний фактор (2 атоми Хлору в положеннях 2 і 6 хіноїдного ядра), передбачалося, що діізопропілфосфіт не протонує молекулу хіноніміну, і в цьому випадку спостерігається порівняно рідкісний напрямок перебігу реакції хінонімінів – 1,2-приєднання з утворенням хінолідної структури **6.289** .

Для більш кислих алкілфосфітів (A1k=CH_3, C_2H_5 і ін.) процес починається з протонування, і, з урахуванням багатьох інших факторів, фосфорорганічний фрагмент входить в положення 2 або 3 хіноїдного ядра або приєднується за атомом Нітрогену [258]. Таким чином, реакція N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з діалкілфосфітами є дуже чутливою як до природи діалкілфосфіту, так і до природи хіноніміну.

Для 2,3,5,6-тетрахлор-N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів **6.288а,б** можна було припустити, що реакція з будь-якими діалкілфосфітами буде перебігати за схемою 1,2-приєднання з утворенням хінолідної структури через наявність активованого стерично напруженого зв'язку C=N в хінонімінах

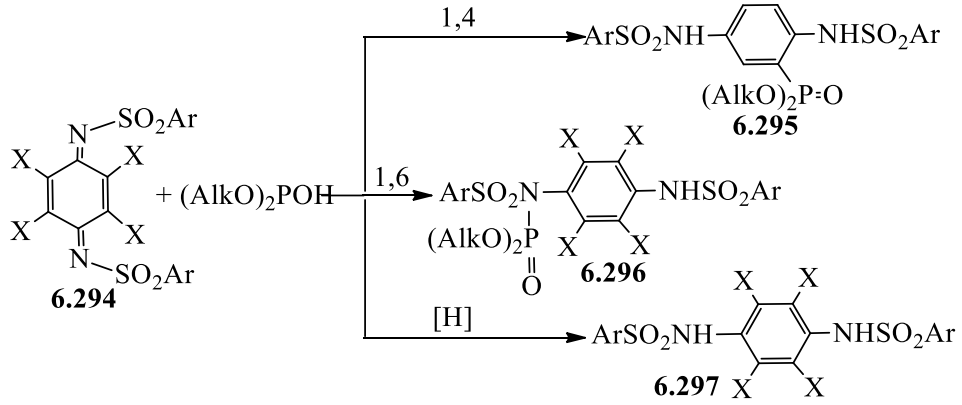
6.288а,б. Однак реакція 1,2-приєднання спостерігається лише в разі діізопропілфосфіту з утворенням 2,3,5,6-тетрахлор-N-*пара*-толілсульфоніламідо-N-діалкілфосфорил-2,5-циклогексадієн-1-ону **6.291б**. В разі діетилфосфіту спостерігається два конкуруючих процеси: 6,1-приєднання з утворенням діалкіл-N-арилсульфоніл-N-2,3,5,6-тетрахлор-4-гідроксифеніламідофосфатів **6.292** і 2,3,5,6-тетрахлор-4-арилсульфоніламідофенолів **6.293** (схема 6.76) [454, 455]:



(6.76)

де Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**).

Останнє добре узгоджується з отриманими експериментальними даними за реакцією діалкілфосфітів з N,N′-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінами **6.294** [260–262, 456, 457] (схема 6.77).



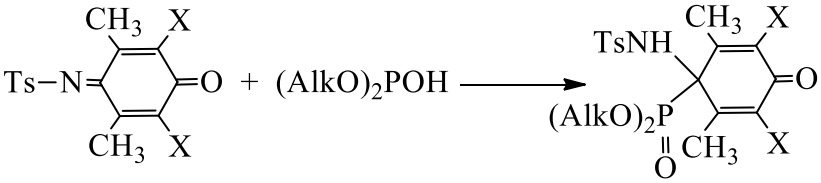
(6.77)

де X = H, Cl.

Встановлено, що реакція хіноніміну **6.294** (X=H) з діалкілфосфітами відбувається з утворенням двох продуктів фосфорилювання: за схемою 1,4-приєднання (сполуки **6.295**) і за схемою 1,6-приєднання (сполуки **6.296**), частіше з переважанням продукту 1,4-приєднання. Також відбувається конкуруючий окисно-відновний процес з утворенням сполуки **6.297**, що пояснюється більш високими значеннями окисно-відновних потенціалів для *пара*-хінондіімінів в порівнянні з відповідними *пара*-хінонмоноімінами [58].

у разі 2,3,5,6-тетрахлор-N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів **6.294** (X=Cl) через дуже високе значення окисно-відновного потенціалу хінондіімінів спостерігається тільки окисно-відновний процес, крім реакції з діізопропілфосфітом. В останньому випадку поряд з продуктом відновлення виділено продукт 1,6-приєднання [261].

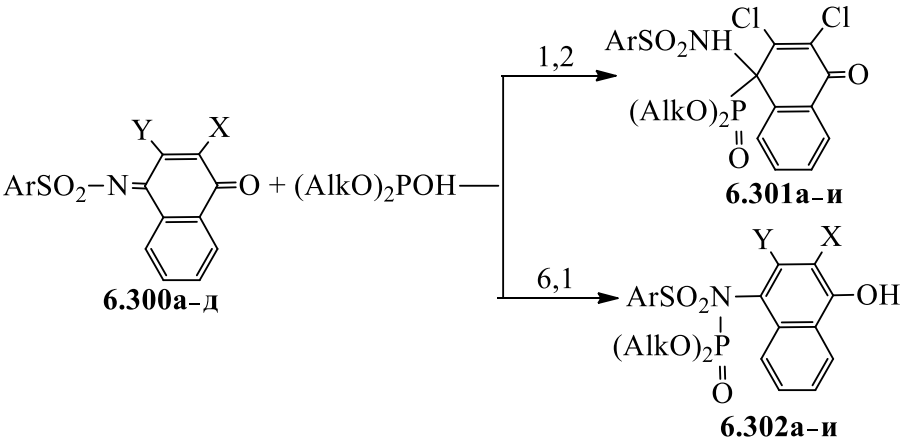
Для N-*пара*-толілсульфоніл-1,4-бензохінонімінів **6.298а,б** з АСНЗ C=N, що мають порівняно низькі окисно-відновні потенціали [58], з діалкілфосфітами відбувається характерна для цих хінонімінів реакція 1,2-приєднання з утворенням продуктів хінолідної структури – 3,5-диметил-2,6-дихлор-4-арилсульфоніламідо-4-діалкоксифосфорил-2,5-циклогексадієн-1-онів **6.299а–в** (схема 6.78):



6.298а,б **6.299а–в** (6.78)

де **6.298**, X = H (**а**), Cl (**б**); **6.299**, X = H (**а**), Cl (**б,в**); Alk = C_2H_5 (**а,б**), *ізо*-C_3H_7 (**в**).

Раніше показано [264, 265], що реакція N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів **6.300** (X=H, Cl, Y=H) з діалкілфосфітами відбувається за двома напрямками: за схемою 1,2-приєднання з утворенням хінолідної структури **6.301** та за схемою 6,1-приедання з утворенням сполуки **6.302** (схема 6.79). У всіх досліджених випадках спостерігався переважний перебіг реакції за схемою 1,2-приєднання [265].



6.300а–д **6.301а–и** **6.302а–и** (6.79)

де **6.300**, Ar = C_6H_5 (**а,б**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**в,г**), 4-ClC_6H_4 (**д**), X = H (**а**), Cl (**б,д**); Y = H (**а–в**), Cl (**г,д**); **6.301, 6.302**, Ar = C_6H_5 (**а–г**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**д–ж**), 4-ClC_6H_4 (**з,и**), X = H (**а,б**), Cl (**в–и**); Y = H (**а–е**), Cl (**ж–и**); Alk = C_2H_5 (**а,в,з**), C_4H_9 (**б,–г**), $ClCH_2CH_2$ (**д**), CF_2CH_2 (**е**), *ізо*-C_3H_7 (**ж**), CH_3 (**и**).

Для 2,3-дихлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів **6.300г,д**, що мають АСНЗ C=N, очікувалася зміна співвідношення продуктів **6.301:6.302** в бік збільшення вмісту продуктів хінолідної структури **6.301** або відсутність конкуруючого процесу 6,1-приєднання.

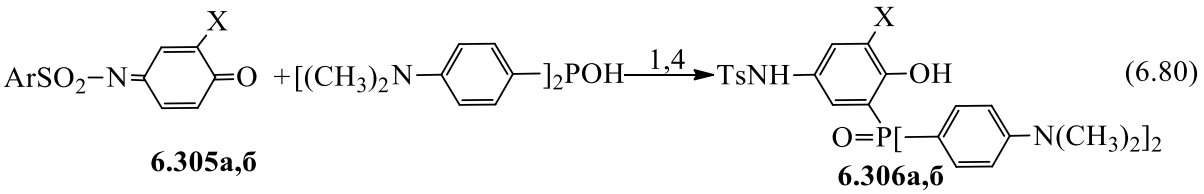
Проведене дослідження реакційних мас хінонімінів **6.300а–д** з діалкілфосфітами методом спектроскопії ЯМР $^{31}P–\{^{1}H\}$ показало, що наявність АСНЗ C=N в нафтохінонімінах значно змінює співвідношення продуктів **6.301:6.302** в бік збільшення продуктів хінолідної структури **6.301** [454].

Продукти реакції N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів, без замісника в ядрі **6.300а** і з атомом Хлору в положенні 2 хіноїдного ядра **6.300б**, з діалкілфосфітами описані в роботі [265]. Продукти приєднання фосфорного фрагменту за атомом Нітрогену – сполуки **6.302ж–и –** з реакційної маси не виділялися. Сполуку **6.302ж** отримано за реакцією 2,3-дихлор-N-*пара*-толілсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноіміну **6.300г** з триметилсилілдіізопропілфосфітом [265].

Для вивчення реакції N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінів з діарилфосфористою кислотою обрано біс(*пара*-диметиламінофеніл)-фосфініт для полегшення інтерпретації спектрів ЯМР ^{1}H продуктів реакції.

Реакцію N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінів з біс(*пара*-диметиламінофеніл)фосфінітом проводили в бензені: до гарячого розчину хіноніміну в бензені при розмішуванні додавали нагрітий до кипіння розчин біс(*пара*-диметиламінофеніл)фосфініту в бензені [458].

N-*п*-Толілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни **6.305а,б** з біс(*п*-диметиламінофеніл)фосфінітом реагують тільки за схемою 1,4-приєднання з утворенням 2-[біс(*п*-диметиламінофеніл)фосфінато]-4-*п*-толілсульфоніламідофенолів **6.306а,б** (схема 6.80).



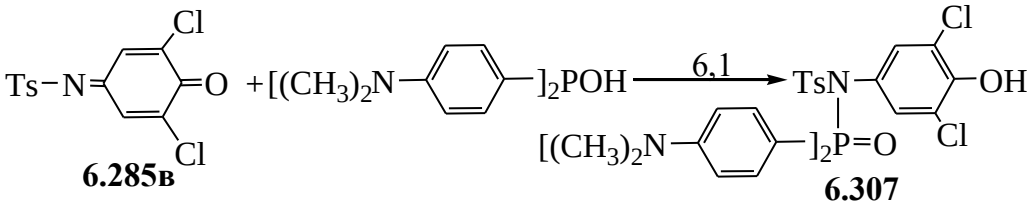
6.305а,б **6.306а,б** (6.80)

де X = H **(а)**, Cl **(б)**.

Таким чином, на відміну від реакції з діалкілфосфітами, реакція з біс(*п*-диметиламінофеніл)фосфінітом є регіоспецифічною.

При наявності двох замісників в положеннях 2 і 6 N-*пара*-толілсульфоніл-1,4-бензохіноніміну **6.285** (X=Y=Cl) реакція відбувається за схемою 6,1-приєднання з утворенням одного продукту реакції – біс(*п*-

диметиламінофеніл)-N-*n*-толілсульфоніл-N-4-гідрокси-3,5-дихлорфеніл)-амідофосфінату **6.307** (схема 6.81).



(6.81)

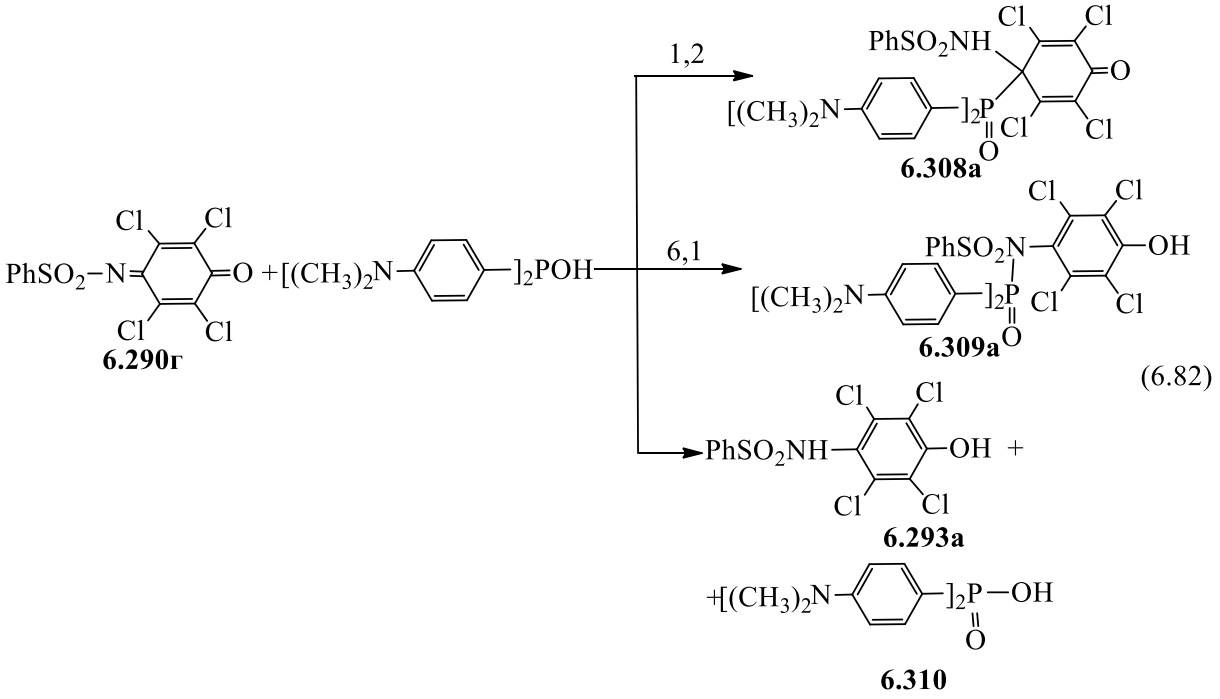
Так як в реакції N-арилсульфоніл-*n*-хінонімінів часто утворюються суміші продуктів, то були отримані спектри ЯМР ^{31}P–[^{1}H] вихідного біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфініту (δ_p 21.33 м.ч.) і продукту його окиснення – біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфінату (δ_p 27.31 м.ч.) – з метою контролю за вмістом цих продуктів в суміші. Як показали експерименти, вихідний біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфініт ні в одному з розглянутих випадків не було виявлено, а біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфінат був виявлений в тих випадках, коли поряд з фосфорилюванням спостерігався конкуруючий окисно-відновний процес, характерний для N-арилсульфоніл-*n*-хінонімінів з високими окисно-відновними потенціалами.

В разі 2,3,5,6-тетрахлор-N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.290а** в спектрі ЯМР ^{31}P–[^{1}H] виявлено 3 сигнали δ_p Р 40,76, 33,75, і 27,31 м.ч. Згідно інтегральної кривої співвідношення фосфорорганічних продуктів складає 2:2:1, перший сигнал відповідає продукту 1,2-приєднання, котрий має хінолідну структуру. В його ІЧ спектрі присутня інтенсивна смуга поглинання при 1688 см$^{-1}$, характерна для групи С=О хінолідної структури, тобто отримано 2,3,5,6-тетрахлор-4-фенілсульфоніламідо-4-біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфінато-2,5-циклогексадієн-1-он **6.308а**. Другий сигнал в спектрі ЯМР ^{31}P–[^{1}H] відповідає продукту 6,1-приєднання – біс(*n*-диметиламінофеніл)-N-фенілсульфоніл-N-(4-гідрокси-2,3,5,6-тетрахлорфеніл)амідофосфінату **6.309а**, і, нарешті, третій сигнал – продукту окиснення біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфініту – біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфінату **6.310**, що свідчить про перебіг конкуруючого окисно-відновного процесу з утворенням також 2,3,5,6-тетрахлор-4-фенілсульфоніламідофенолу **6.293а** (схема 6.82).

Утворення сполуки хінолідної структури **6.308а**, тобто наявність процесу 1,2-приєднання добре узгоджується з наявністю АСНЗ С=N в разі двох об'ємних замісників в *орто*-положенні до імінного атому Карбону хініноміну.

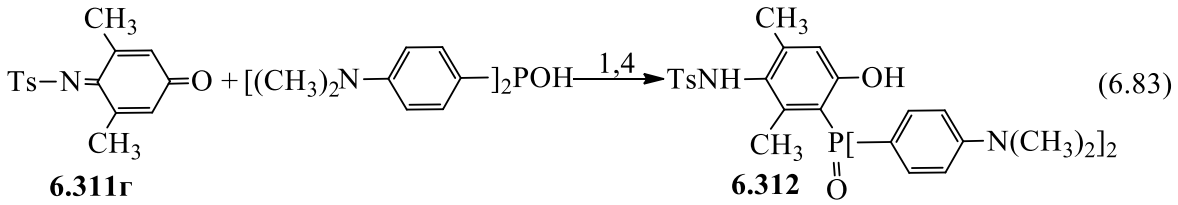
З метою вивчення впливу наявності АСНЗ С=N в N-арилсульфоніл-*n*-хінонімінах на напрямок перебігу процесу, проведена реакція біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфініту з 3,5-диметил(**6.311г**)- і 2,6-диметил(**6.311д**)-N-*n*-толілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінами. Для хініноміну **6.311г**, що має АСНЗ С=N, очікувався перебіг реакції тільки за схемою

1,2-приєднання, а для хіноніміну **6.311д**, котрий не має АСНЗ C=N, – як за схемою 1,2-приєднання, так і за схемою 6,1-приєднання.

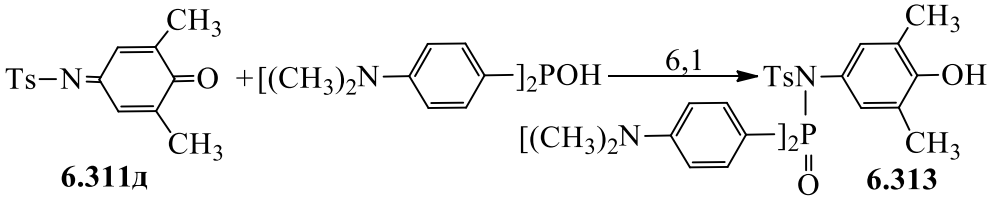


(6.82)

Як показав експеримент, хінонімін **6.311г** приєднує біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфініт тільки за схемою 1,4-приєднання (схема 6.83) з утворенням сполуки **6.312**, а хінонімін **6.311д** приєднує біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфініт тільки за схемою 6,1-приєднання з утворенням сполуки **6.313** (схема 6.84).



(6.83)

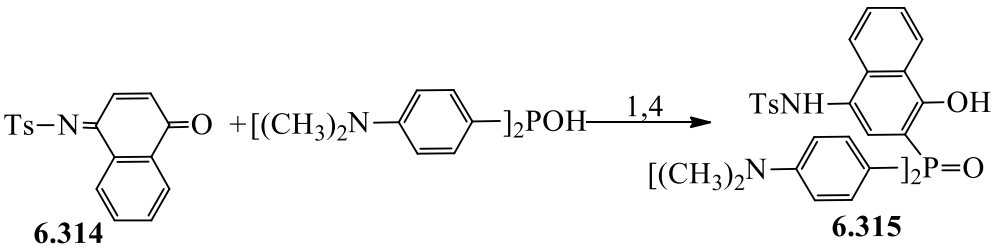


(6.84)

Очевидно, приєднання фосфорного фрагменту в хіноїдне ядро термодинамічно значно вигідніше, ніж утворення хінолідної структури: при 1,2-приєднанні повинна утворитися стерично напружена структура через значні об'єми двох груп *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4$ в біс(*n*-диметил-

амінофеніл)фосфініті, що спостерігається при моделюванні шуканої хінолідної структури на прецизійних атомно-молекулярних моделях «Tartu Models», так само як і в разі хіноніміну **6.311д**, де також реалізується не 1,2-приєднання з утворенням сполуки хінолідної структури, а 6,1-приєднання (приєднання фосфорного фрагменту до атому Нітрогену є стерично вигіднішим) [458].

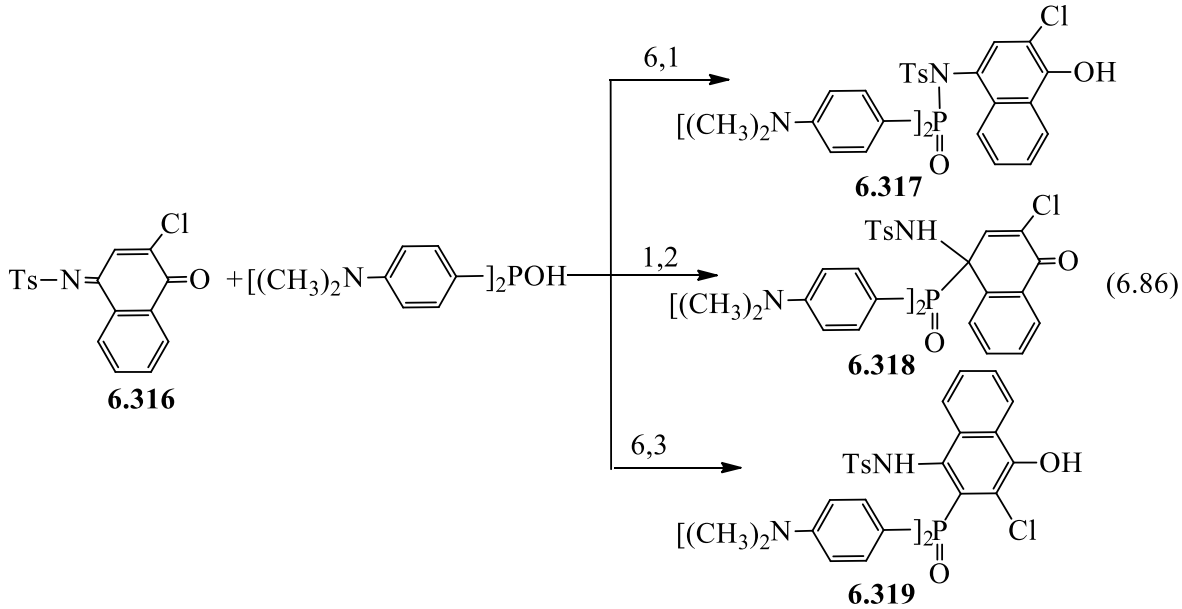
N-*п*-Толілсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімін **6.314** з біс(*п*-диме-тиламінофеніл)фосфінітом реагує тільки за схемою 1,4-приєднання з утворенням 2-[біс(*п*-диметиламінофеніл)фосфінато]-4-толілсульфоніламідо-1-нафтолу **6.315** (схема 6.85).



6.314 **6.315** (6.85)

Такий напрям реакції пояснюється тією ж причиною, що і в разі реакції з хіноніміном **6.311г**.

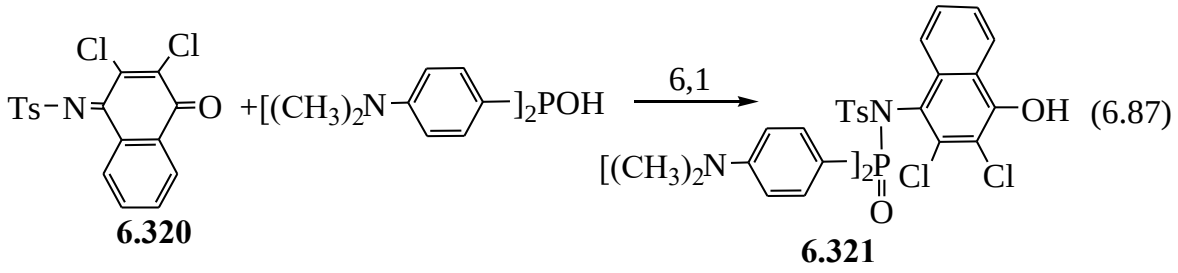
2-Хлор-N-*п*-толілсульфоніл-1,4-нафтохінонімін **6.316** в реакції з біс(*п*-диметиламінофеніл)фосфінітом утворює суміш трьох фосфор-рильованих продуктів: біс(*пара*-диметиламінофеніл)-N-*пара*-толілсульфо-ніл-N-3-хлор-4-гідрокси-1-нафтиламідофосфінату **6.317**, 4-*пара*-толілсуль-фоніламідо-4-[біс(*пара*-диметиламінофенілфосфінато]-2-хлор-1,4-дигідро-нафталін-1-ону **6.318** і 2-хлор-3-[біс(*пара*-диме-тиламінофеніл)фосфіна-то]-4-*пара*-толілсульфоніламідо-1-нафтолу **6.319** (схема 6.86) в спів-відношенні 6:3:1, згідно з інтегральною кривою в спектрі ЯМР ^{31}P–[^{1}H].



6.316 **6.317** **6.318** **6.319** (6.86)

Напрямок реакції і співвідношення продуктів фосфорилювання добре узгоджуються з вищенаведеними обґрунтуваннями. В даному випадку наявність замісника в активному *орто*-положенні нафтохінонмоноіміну **6.316** приводить до того, що стає можливою, в першу чергу, реакція 6,1-приєднання – найбільш поширена реакція в разі зайнятих активних положень в хіноніміні; реалізується також 1,2-приєднання, яке не було можливим в разі вільного *орто*-положення, і тільки в незначній мірі реалізується 6,3-приєднання, яке спостерігалося лише в окремих випадках реакції N-арилсульфоніл-*пара*-бензохінонмоноімінів **6.285** з діалкілфосфітами [260]. Сполуки **6.317** і **6.319** в індивідуальному вигляді не були виділені.

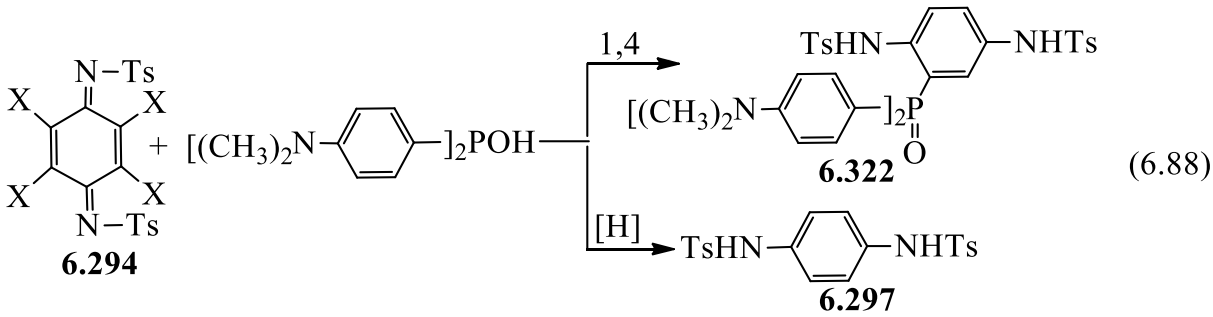
2,3-Дихлор-N-*пара*-толілсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімін **6.320** з біс(*пара*-диметиламінофеніл)фосфінітом реагує тільки за схемою 6,1-приєднання з утворенням біс(*пара*-диметиламінофеніл)-N-*пара*-толілсульфоніл-N-4-гідрокси-2,3-дихлор-1-нафтиламідофосфінату **6.321** (схема 6.87).



6.320 **6.321** (6.87)

Таким чином, при наявності замісників в положеннях 2 і 3 хіноїдного ядра відбувається приєднання фосфорного фрагменту за атомом Нітрогену, а реакція 1,2-приєднання не реалізується, хоча, згідно виявленому нами ефекту АСНЗ C=N в хінонімінах з об'ємними замісниками в обох *орто*-положеннях до імінного атому Карбону, має переважно перебігати 1,2-приєднання з утворенням хінолідної структури.

В реакції біс(*пара*-диметиламінофеніл)фосфініту з N,N′-ди(*пара*-толілсульфоніл)-1,4-бензохінондііміном **6.294** (X=H) поряд з фосфорилюванням за схемою 1,4-приєднання спостерігається окисно-відновний процес з утворенням сполук **6.297** і **6.310** (схема 6.88):



6.294 **6.322** **6.297** (6.88)

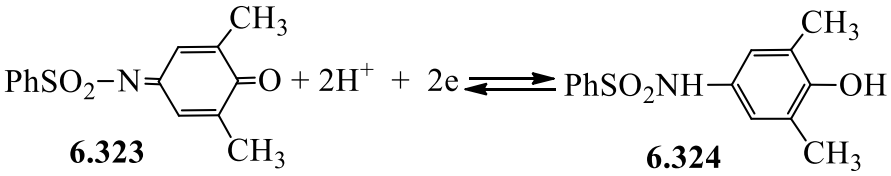
Так як 2,3,5,6-тетрахлор-N,N'-ди-(*пара*-толілсульфоніл)-1,4-бензохінондіімін **6.294** (X=Cl) має значно більш високий окисно-відновний потенціал, ніж *пара*-хінондіімін **6.294** (X=H), то має перебігати тільки окисно-відновний процес, що і підтверджується експериментальним шляхом.

6.9 Окисно-відновні потенциали *пара*-хінонімінів з АСНЗ C=N

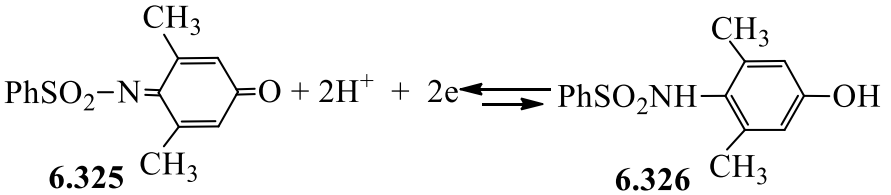
Окисно-відновний потенціал (ОВП), що характеризує константу рівноваги реакції, в результаті якої хіноїдна структура переходить в бензоїдну, є дуже важливою фізичної характеристикою для оцінки реакційної здатності хіноїдних сполук [58].

Можна було очікувати значні відмінності в значеннях ОВП N-арилсульфоніл-1,4-хінонімінів з АСНЗ C=N від таких для хінонімінів без АСНЗ C=N, а також значну різницю в їх поведінці в електродних процесах [459].

В якості об'єктів дослідження нами обрано 2,6-диметил-N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонімін **6.323** і 3,5-диметил-N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонімін **6.325**. Для визначення ОВП досліджувалися система **6.323–6.324** (схема 6.89) і система **6.325–6.326** (схема 6.90), тобто окиснені і відновлені форми відповідних хінонімінів [459].



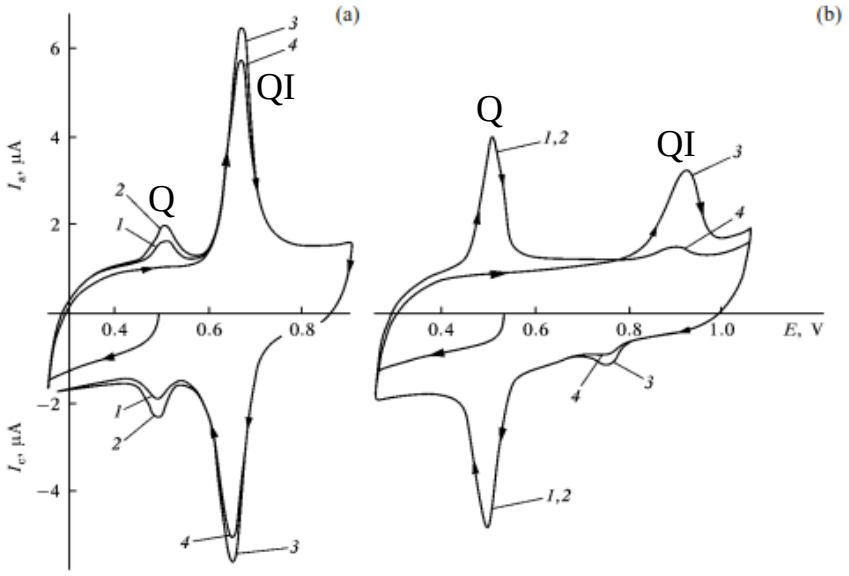
(6.89)



(6.90)

Дослідження цих систем в діапазоні pH=0–5.74 показало, що їх електрохімічна поведінка дуже різниться. Вольтамперограми цих сполук представлені на рисунку 6.26. При скануванні потенціалу в досить широкому діапазоні значень на кожній кривій реєструється по дві пари пов'язаних піків окиснення-відновлення. При цьому пара піків хіноніміну (QI) відповідає його електрохімічним перетворенням, а пара піків (Q) – перетворенням продукту його гідролізу – хінону. Як видно з рис.6.26(а), система **6.323–6.324** конвертується оборотно. Піки QI_a і $QI_к$ є

симетричними за формою і мають однакові площі. Незворотність (різниця потенціалів піків QI_a і $QI_к$) не перевищує 15–45 мВ у всьому дослідженому інтервалі. Значення нормального окисно-відновного потенціалу при pH = 0 (E^o) дорівнює 0,748 ± 0,003 В, що відповідає очікуваному (для незаміщеного в положеннях 2 і 6 хіноніміну E^o = 0,875 В, а для 2-метилзаміщеної сполуки E^o = 0,817 В [291]). В процесі циклювання хінонімін **6.323** піддається гідролізу, що проявляється у вигляді пари піків оборотного окиснення-відновлення 2,6-диметил-1,4-бензохінону. Продуктом гідролізу хіноніміну **6.323** є 2,6-диметил-1,4-бензохінон з E^o= 0,587 В [460]. Сполука **6.323** сильно гідролізує в сильнокислих розчинах і є відносно стійкою при pH = 1,5–5,74.

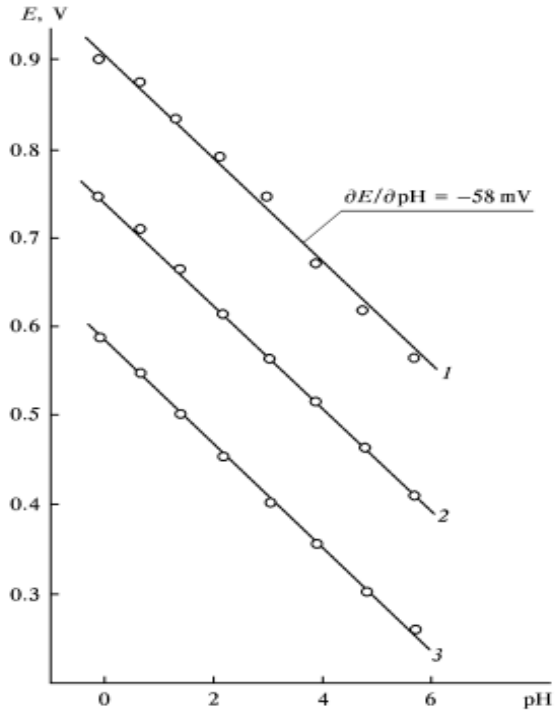


а – 2,6-диметил-N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонімін ***6.323*** *pH = 1.50;*
m = 2.2x10^{-9} моль/см^2; r = 1 мВ/с;
б – 3,5-диметил-N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонімін ***6.325*** *pH = 1.49;*
m = 2.2x10^{-9} моль/см^2; r = 1 мВ/с; QI – піки редокс-перетворень хіноніміну;
Q – піки редокс-перетворень хінону

Рисунок 6.26 - Циклічні вольтамперограми хінонімінів ***6.323, 6.325***

Зовсім інша картина спостерігається в разі системи **6.325–6.326**. Як видно з рисунка 6.26 (б), електрохімічні перетворення хіноніміну перебігають з великим ступенем незворотності. Піки окиснення і відновлення є несиметричними за формою і помітно розсунутими за потенціалом. Незворотність процесу становить 140–180 мВ при pH < 3.5 і зменшується до 43 мВ при pH = 5,74. При цьому окиснена форма (сполука **6.325**) практично повністю гідролізує до 2,6-диметил-1,4-бензохінону вже в першому циклі. Тому пік $QI_к$ є дуже малим за величиною і має нечітку форму. Така картина спостерігалася у всьому дослідженому інтервалі pH.

Це визначило порівняно велику помилку вимірювання величини нормального потенціалу: E^o = 0,912 ± 0,011 В. При цьому потенціал процесу окиснення реакції (схема 6.80) при pH = 0 становить 0,971 В, а для процесу відновлення відповідно 0,829 В. Представлені на рисунку 6.27 pH-потенціал діаграми систем **6.323–6.324 і 6.325–6.326**, а також продукту гідролізу хінонімінів представляють собою прямі з нахилом -58 мВ на одиницю pH, що вказує на участь в редокс-процесі двох протонів і двох електронів і підтверджує правильність схем реакцій 6.89 і 6.90.



1 – 3,5-диметил-N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонімін ***6.325****;*
2 – 2,6-диметил-N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонімін ***6.323****;*
3 – 2,6-диметил-1,4-бензохінон

Рисунок 6.27 - Діаграма pH-потенціал хінонімінів ***6.323, 6.325*** *і продуктів їх гідролізу*

Порівняльний рентгеноструктурний аналіз N-заміщених *пара*-хінонімінів без і з двома замісниками в *орто*-положеннях до карбонільного атому Карбону показує, що наявність двох замісників (3,5-Me_2, 3,5-Cl_2, 3,5-Br_2) (див. підрозділ 6.11) приводить до значного збільшення валентного кута C=N–S і/або виходу атомів N і S з площини хіноїдного ядра і порушення планарності хіноїдного ядра. Ці дані вказують на істотне супряження між атомом Нітрогену і Сульфуру (nN-dS–взаємодія). Таке явище може бути задовільно пояснено тим, що близько розташовані метильні групи в хіноніміні **6.325** виводять вільну пару електронів Нітрогену з площини хіноїдного циклу і Нітроген набуває

гібридизацію, близьку до *sp*. У розчинах хінонімін **6.325** піддається швидкої в шкалі часу ЯМР *Z,E*-ізомеризації, при цьому великий внесок надає перехідний лінійний стан, в якому атом Нітрогену є *sp*-гібридизованим, в результаті протони групи CH_3 і протони хіноїдного ядра H^2 і H^6 стають магнітно еквівалентними (див. розділ 6.3).

Сукупність цих явищ приводить до підвищення електрофільності хіноїдного ядра і, як наслідок, до підвищення окисно-відновного потенціалу і реакційної здатності в процесах приєднання нуклеофілів, так як реакційною часткою в цих реакціях є протонована форма хініміну. Незворотність піків окиснення хініміну **6.325** з АСНЗ C=N пов'язана з тим, що в широкому діапазоні pH має місце суттєва частка протонованої форми хініміну, яка активно атакується нуклеофільними компонентами розчину в напрямку, перпендикулярному хіноїдному циклу. Характер продукту, що утворюється, обумовлюється, як зазвичай, атакою нуклеофілом атому Карбону C^2 хіноїдного ядра в *орто*-положенні до групи C=O (реакція 1,4-приєднання) або атому Карбону C^4 іміногрупи (реакція 1,2-приєднання або 1,2-приєднання-елімінування). Так як атака імінного атому Карбону приводить до утворення тетраедричного стану, в якому за рахунок sp^3-гібридизованого Карбону знижується стерична напруга, то для таких сполук реакції 1,2-приєднання або 1,2-приєднання-елімінування є переважними, що і спостерігається в експерименті (гідроліз окисненої форми до відповідного бензохінону, а це є реакцією 1,2-приєднання-елімінування). Сильна незворотність процесів окиснення-відновлення для системи **6.325–6.326** пов'язана з тим, що електрофільним центром при їх окисненні є Оксиген гідроксильної групи (O–H кислота), а в системі **6.323–6.324** – Нітроген сульфоніламідогрупи (N–H кислота). При відновленні ж у всіх випадках нуклеофільним центром є Нітроген. Таким чином, для систем **6.325–6.326** процеси окиснення і відновлення перебігають через різні перехідні стани, що і дає таку істотну різницю в положенні піків.

6.10 Характерні особливості мас-спектрів N-арилсульфоніл-*пара*-хінонмоно- і діімінів

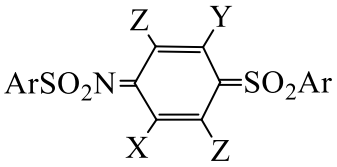
Специфічною особливістю мас-спектрів хінонів є істотне збільшення інтенсивності піків іонів $[M+2]^{+\bullet}$ в порівнянні з очікуваним в розрахунку на природну поширеність ізотопів [461].

Інтенсивність піків $[M+2]^{+\bullet}$ залежить від умов зняття мас-спектрів і від природи хінону. Піки іонів $[M+2]^{+\bullet}$ стають найбільш інтенсивними, якщо мас-спектрометр містить адсорбовану на металевих поверхнях воду і при переході від *пара*-хінонів до *орто*-хінонів. Ймовірно, під дією вологи

хінони відновлюються [461]. Для *орто*-хінонів величини окисно-відновних потенціалів є значно вищими, ніж для відповідних *пара*-хінонів, при цьому схильність до відновлення *орто*-хінонів теж є значно вищою. Ось чому для *орто*-хінонів в деяких випадках присутні в мас-спектрах тільки піки іонів $[M+2]^{+\bullet}$ і відсутні піки молекулярних іонів.

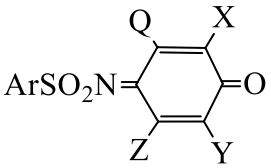
У мас-спектрах як *пара*-хінонів, так і *орто*-хінонів піки іонів $[M+1]^+$ не виявлено.

Вивчено мас-спектри незаміщених в ядрі N,N′-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів **6.327а–в**, а також мас-спектри заміщених в ядрі N,N′-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів **6.327г–н**, N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів **6.328а–п** і N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів **6.329а–м**. Мас-спектри всіх досліджених сполук отримані при енергії іонізуючих електронів 70 еВ і 12 або 20 еВ [462].



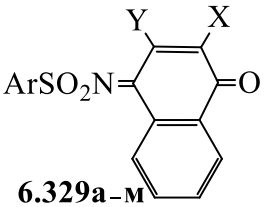
6.327а–н

Ar=C_6H_5 (**а,г,ж,к**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б,д,л,м**), 4-ClC_6H_4 (**в,е,з,и,н**); X=H (**а–в, и–л**), Y=H (**а–е**), Br (**ж,з,к,л**), Cl (**и,м,н**); Z=H (**а–з**), Cl (**и,м,н**), Br (**к,л**)



6.328а–п

Ar = C_6H_5 (**в,д,з,л,н**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**а,г,е,и,о**), 4-ClC_6H_4 (**б,ж,к,м,п**); X=Cl (**а–г,з–к, н–п**), Br (**д–ж,л,м**);Y=H (**а,б**), Cl (**в,г,з–к, н–п**), Br (**д–ж,л,м**); Z=H (**а–ж**), Cl (**з–к, н–п**), Br (**л,м**); Q=H (**а–м**), Cl (**н–п**)



6.329а–м

Ar = C_6H_5 (**а,в,е,ж,л**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б,г,з,и**), 4-ClC_6H_4 (**д,к,м**); X=Cl (**а,б**), Br (**в–д,л,м**), $C_6H_5SO_2$ (**е,з**), 4-$CH_3C_6H_4SO_2$ (**ж,и,к**); Y=H (**а–к**), Br (**л,м**), Z=H (**а–з**), Cl (**и,м,н**), Br (**к,л**)

Для незаміщених в хіноїдному ядрі N,N′-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів **6.327а–в** в мас-спектрах тільки при енергії іонізуючих електронів 12 еВ присутні малоінтенсивні піки молекулярних іонів. Піки іонів $[M+2]^{+\bullet}$ є інтенсивними, а в разі сполуки **6.327б** при 12 еВ пік іонів $[M+2]^{+\bullet}$ є максимальним в спектрі.

У мас-спектрах N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів також виявлені піки іонів $[M+2]^{+\bullet}$ [463], на відміну від мас-спектрів N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів, в яких їх немає [464], що добре узгоджується з величинами окисно-відновних потенціалів (ОВП) N-заміщених *пара*-хінонімінів. Приєднання двох атомів Гідрогену до молекулярного іону N,N′-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів **6.327а–в**, що мають найбільш високий ОВП, є більш вираженим процесом, ніж для незаміщених в хіноїдному ядрі N-арилсульфоніл-1,4-

бензохінонмоноімінів, і практично відсутній для незаміщених в хіноїдному ядрі N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів, що мають найнижчі ОВП [58].

У мас-спектрах всіх вищевказаних хінонімінів іон $[M+1]^{+\bullet}$ є відсутнім.

На відміну від хінонів, характерною картиною фрагментуції молекулярних іонів яких є елімінування молекул CO, C_2H_2 з розпадом «навпів» хіноїдного ядра, для незаміщених в ядрі N,N′-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів і N-арилсульфоніл-1,4-хінонмоноімінів характерними є процеси гетеролітичного розриву молекулярного іону за зв′язком N–S з локалізацією позитивного заряду на $ArSO_2$ і викид молекулярним іоном молекули SO_2 з подальшим перегрупуванням.

Ймовірна картина фрагментуції молекулярного і ряду проміжних іонів сполук **6.327а–в** може бути представлена схемою 6.91.

Приєднання двох атомів Гідрогену до хінонімінів передбачає утворення відповідних N,N′-діарилсульфоніл-1,4-фенілендіамінів, N-арилсульфоніл-1,4-амінофенолів і N-арилсульфоніл-1,4-амінонафтолів, молекулярні іони яких також піддаються фрагментації. Фрагментацію молекулярних іонів *n*-фенілендіамінів див.на схемі 6.91.

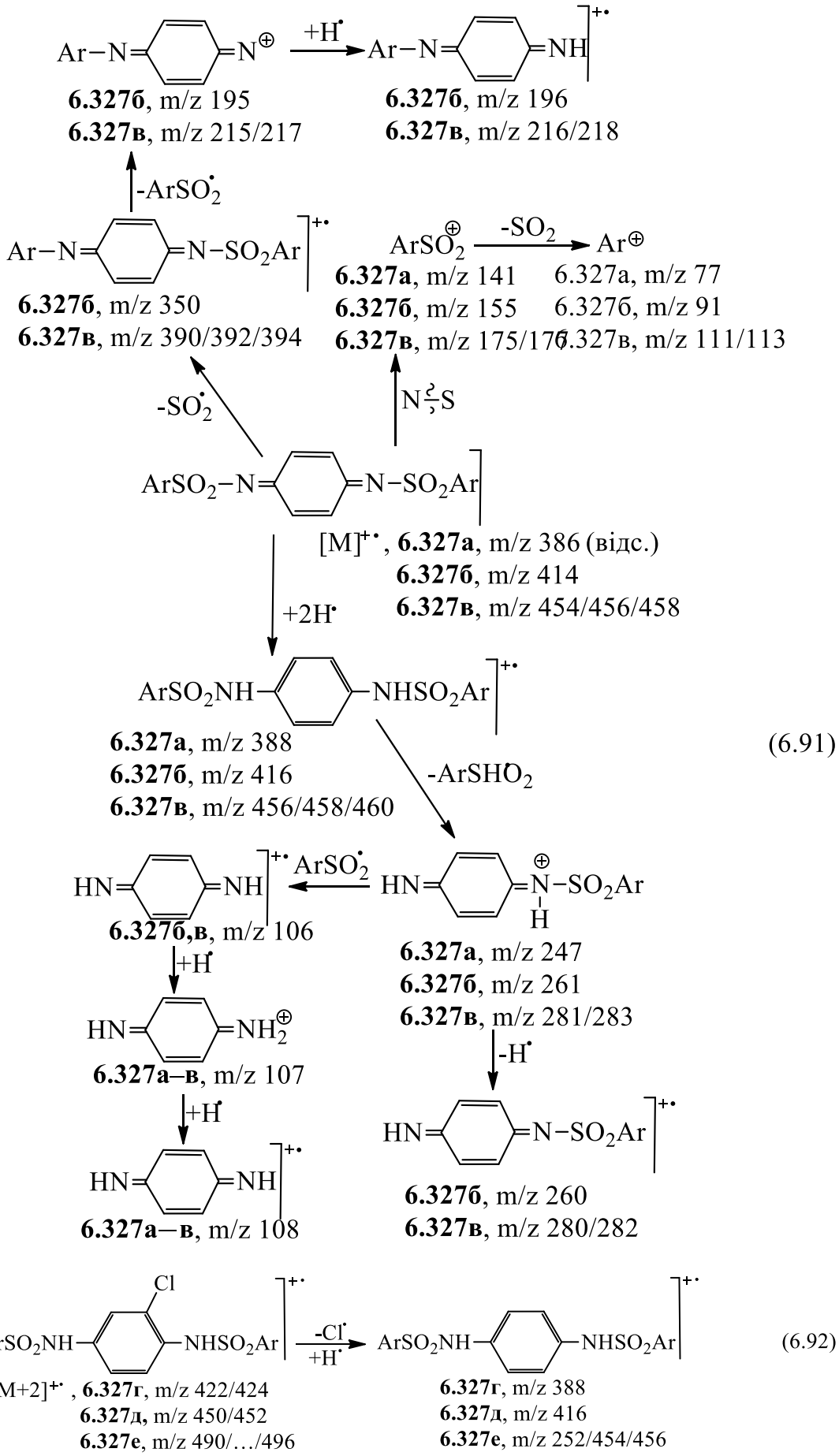
В мас-спектрах монохлорзаміщених в хіноїдному ядрі N,N′-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів **6.327г–е** піки молекулярних іонів відсутні або є малоінтенсивними, тоді як піки іонів $[M+2]^{+\bullet}$ є порівняно інтенсивними.

Фрагментація молекулярних іонів заміщених в ядрі хінондіімінів **6.327г–е** подібна фрагментації молекулярних іонів незаміщених в хіноїдному ядрі хінондіімінів **6.327а–в**, за винятком відсутності елімінування молекули SO_2 від молекулярного іону. Крім того, для молекулярного іону $[M+2]^{+\bullet}$ – N,N′-діарилсульфоніл-2-хлор-1,4-фенілендіамінів **6.327г–е** спостерігається відрив атому Хлору з одночасним приєднанням атому Гідрогену (схема 6.92). Утворений при цьому іон-радикал піддається розпаду згідно зі схемою 6.92.

Підтвердженням утворення відповідних продуктів відновлення в умовах зняття мас-спектрів хінонімінів є наявність однакових осколкових іонів в мас-спектрах *пара*-хінонімінів та їх відновлених форм [465, 466].

Фрагментація молекулярних іонів N,N′-діарилсульфоніл-2,5-дибром-1,4-бензохінондіімінів **6.327ж,з** і їх відповідних іонів $[M+2]^{+\bullet}$ є аналогічною фрагментації іонів $[M]^{+\bullet}$ і $[M+2]^{+\bullet}$ хінондіімінів **6.327г–е**.

Для молекулярного іону N,N′-ди(*пара*-хлорбензолсульфоніл)-2,3,5-трихлор-1,4-бензохінондііміну **6.327і** вперше спостерігається процес послідовного приєднання двох атомів Гідрогену (схема 6.93) [467].


Ar–N=⊕N + H•
Ar–N=NH]+•
6.327б, m/z 195
6.327в, m/z 215/217
6.327б, m/z 196
6.327в, m/z 216/218
-ArSO2•
Ar–N=N–SO2Ar]+•
6.327б, m/z 350
6.327в, m/z 390/392/394
ArSO2⊕ -SO2 Ar⊕
6.327а, m/z 141 6.327а, m/z 77
6.327б, m/z 155 6.327б, m/z 91
6.327в, m/z 175/177 6.327в, m/z 111/113
-SO2•
N2
S
ArSO2–N=N–SO2Ar
[M]+•, 6.327а, m/z 386 (відс.)
6.327б, m/z 414
6.327в, m/z 454/456/458
+2H•
ArSO2NH–NHSO2Ar]+•
6.327а, m/z 388
6.327б, m/z 416
6.327в, m/z 456/458/460
-ArSHO2
HN=NH]+• ArSO2•
HN=⊕N–SO2Ar
H
6.327б,в, m/z 106
6.327а, m/z 247
6.327б, m/z 261
6.327в, m/z 281/283
+H•
HN=⊕NH2
6.327а–в, m/z 107
-H•
+H•
HN=NH]+•
HN=N–SO2Ar]+•
6.327а–в, m/z 108
6.327б, m/z 260
6.327в, m/z 280/282

(6.91)

Cl
ArSO2NH–NHSO2Ar]+•
-Cl•
+H•
ArSO2NH–NHSO2Ar]+•
[M+2]+•, 6.327г, m/z 422/424
6.327д, m/z 450/452
6.327е, m/z 490/…/496
6.327г, m/z 388
6.327д, m/z 416
6.327е, m/z 252/454/456

(6.92)

$$[M]^{+\bullet} \xrightarrow{+H^{\bullet}} [M+1]^{+} \xrightarrow{+H^{\bullet}} [M+2]^{+\bullet} \qquad (6.93)$$

Для N,N′-діарилсульфоніл-2,3,5-трибром-1,4-бензохінондіімінів **6.327к,л** в мас-спектрах присутні малоінтенсивні піки молекулярних іонів і ще менш інтенсивні піки іонів $[M+2]^{+\bullet}$. Незвичайним в поведінці молекулярних іонів сполук **6.327к,л** є двохстадійний процес приєднання двох атомів Гідрогену з утворенням піків іонів $[M+1]^{+}$ значно більш інтенсивних, ніж піки молекулярних іонів або іонів $[M+2]^{+\bullet}$.

Для N,N′-діарилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондіімінів **6.327м,н** піки молекулярних іонів відсутні навіть при енергії іонізуючих електронів 12 еВ, це може бути пояснено дуже високими значеннями ОВП [58]. Присутні малоінтенсивні піки іонів $[M+2]^{+\bullet}$ і ще менш інтенсивні піки іонів $[M+1]^{+}$. Це свідчить про наявність послідовного процесу приєднання двох атомів Гідрогену .

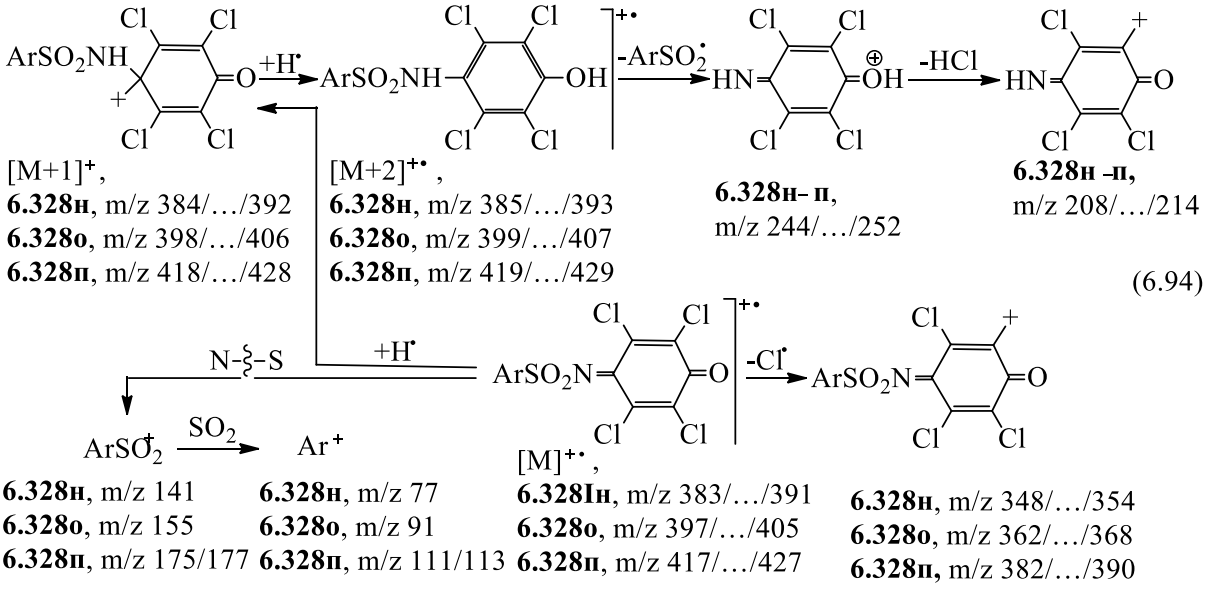
У мас-спектрах більшості заміщених в хіноїдному ядрі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів **6.328а–п** присутні малоінтенсивні піки молекулярних іонів, що свідчить про порівняно низьку стійкість молекул сполук **6.328а–п** до електронного удару на відміну від хінонів, молекулярні іони яких часто домінують в спектрах [461]. У мас-спектрах хінонімінів **6.328а–п** виявляються також піки іонів $[M+2]^{+\bullet}$, що обумовлено процесом приєднання двох атомів Гідрогену до молекулярного іону в умовах реєстрації мас-спектрів. У більшості випадків інтенсивність піків іонів $[M+2]^{+\bullet}$ є вищою, ніж інтенсивність відповідних їм піків молекулярних іонів; особливо це виражено для трихлор-, трибром- і тетрахлорзаміщених в ядрі хінонімінів, для яких ОВП є значно вищим, ніж для моно- і дигалогензаміщених [58].

І тільки в разі N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінів в мас-спектрах спостерігаються піки іонів $[M+1]^{+}$, що утворюються в результаті приєднання одного атому Гідрогену.

Ймовірна картина фрагментації молекулярного і ряду проміжних іонів сполук **6.328н–п** може бути представлена схемою 6.94:

Підтвердженням утворення в умовах зняття мас-спектрів N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів **6.328,** в результаті приєднання двох атомів Гідрогену, відповідних продуктів відновлення – N-арилсульфоніл-1,4-амінофенолів, є наявність однакових осколкових іонів в мас-спектрах *п*-хінонімінів і *п*-амінофенолів. Раніше були отримані мас-спектри N-арилсульфоніл-1,4-амінофенолів [466].

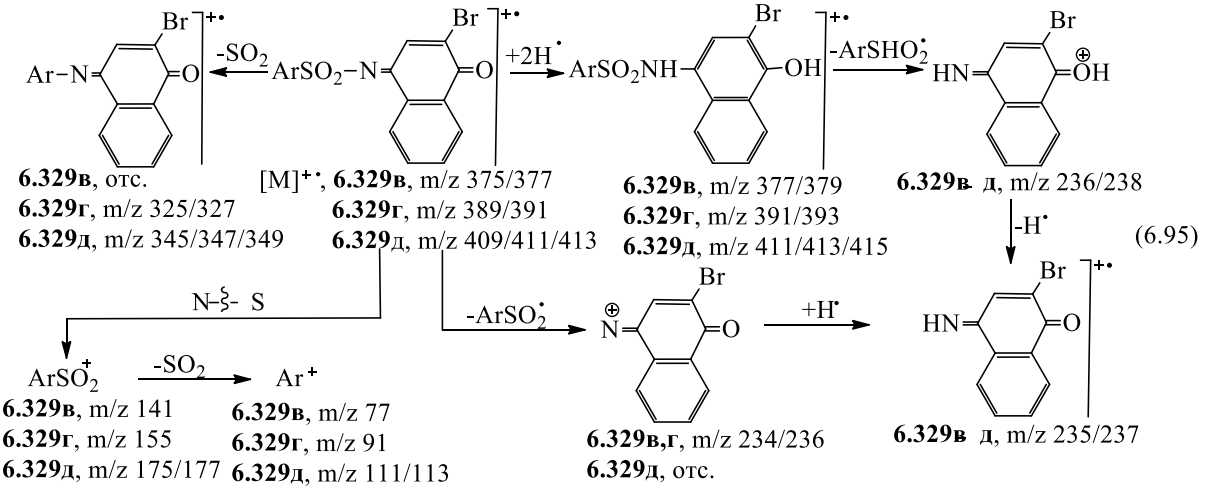
Як зазначалося вище, процес приєднання атому Гідрогену до молекулярного іону N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів не спостерігається [464].



У мас-спектрах більшості заміщених в хіноїдному ядрі N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів **6.329а–м** присутні малоінтенсивні піки молекулярних іонів, що свідчить про низьку стійкість молекул сполук **6.329а–м** до електронного удару. Для більшості сполук присутні також ще менш інтенсивні піки іонів $[M+2]^{+\bullet}$, що добре узгоджується з величинами ОВП N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів [58].

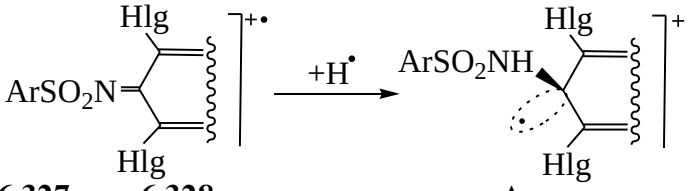
В разі N-арилсульфоніл-2,3-дибром-1,4-нафтохінонімінів **6.329л,м** в мас-спектрах відсутні піки молекулярних іонів, а також піки іонів $[M+2]^{+\bullet}$, однак присутні мало інтенсивні піки іонів $[M+1]^{+}$, що свідчить про наявність процесу приєднання одного атому Гідрогену до молекулярного іону.

Всі характерні процеси фрагментації молекулярних і деяких проміжних іонів N-арилсульфоніл-2-бром-1,4-нафтохінонімінів **6.329в–д** представлені на схемі 6.95.

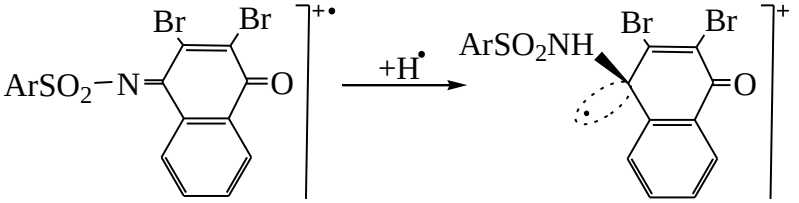


Звертає на себе увагу той факт, що тільки для хінонімінів, що мають замісники в обох α-положеннях до C=N зв'язку, тобто для хінонімінів з АСНЗ C=N **6.327и–н, 6.328н–п, 6.329л,м** спостерігається процес приєднання до молекулярного іону одного атому Гідрогену, про що свідчить поява в мас-спектрах цих сполук піків іонів $[M+1]^+$ [467].

Для всіх хінонімінів з АСНЗ C=N **6.327и–н, 6.328н–п, 6.329л,м** найбільш характерним процесом для молекулярних іонів, очевидно, повинен бути процес приєднання одного атому Гідрогену, в результаті чого усувається стерична напруга зв'язку C=N за рахунок утворення стерично розвантаженого іону хінолідної структури, тобто тетрагонального атому Карбону. При цьому найбільш ймовірними структурами іону $[M+1]^+$ повинні бути порівняно стабільні в умовах зняття мас-спектрів структури **А** і **Б**, (схеми 6.96 і 6.97) [467]:



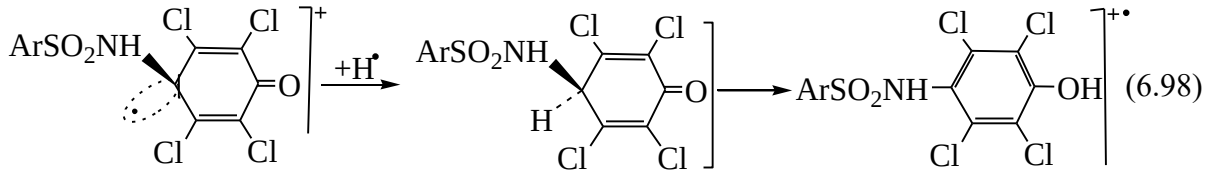
6.327и-н, 6.328н-п **А** (6.96)



6.329л,м **Б** (6.97)

Прогнозування стеричної ситуації біля тетрагонального атому Карбону за допомогою молекулярних моделей «Tartu Models» підтверджує утворення стерично розвантажених частинок **А** і **Б** (див. розділ 6.1).

Далі частинки **А** і **Б** піддаються приєднанню ще одного атому Гідрогену з утворенням іон-радикалу $[M+2]^{+\bullet}$, що відповідає відновленій формі хіноніміну. Наприклад, для сполуки **6.328н–п** процес приєднання другого атому Гідрогену може бути представлений схемою 6.98:



6.327н-п, А $[M+2]^{+\bullet}$ (6.98)

Слід відзначити ще один факт, який підтверджує вищевикладене: для сполук **6.327и–л, 6.328н–п, 6.329л,м** інтенсивність піків іонів $[M+1]^+$ в переважній більшості випадків є значно більшою, ніж інтенсивність піків

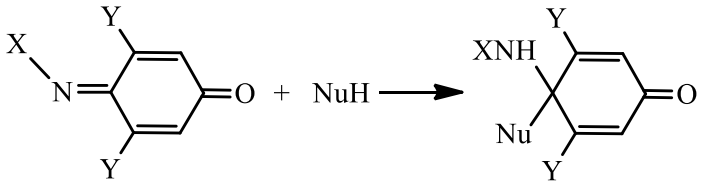
відповідних іонів $[M+2]^{+\bullet}$. Це свідчить про утворення стерично розвантаженої, а отже, порівняно стійкої частинки при приєднанні одного атому Гідрогену до молекулярного іону $[M]^{+\bullet}$, а для сполуки **6.327м,н** навпаки – інтенсивність піків іонів $[M+2]^{+\bullet}$ є вищою в порівнянні з інтенсивністю піків іонів $[M+1]^{+}$, отже, приєднання одного атому Гідрогену до 2,3,5,6-тетрахлорпохідних *пара*-хінондіімінів **6.327м**,**н** не усуває стеричної напруги другого зв'язку C=N, а це сприяє приєднанню другого атому Гідрогену.

6.11 Загальні закономірності в прояві АСНЗ C=N в N-заміщених *пара*-хінонімінах

В N-заміщених *пара*-хінонімінах з об'ємними замісниками в обох *орто*-положеннях до імінного атому Карбону спостерігається активований стерично напружений зв'язок C=N (АСНЗ C=N) [468]. Характерною особливістю хінонімінів, що містять АСНЗ C=N, є реакція нуклеофільного 1,2-приєднання за зв′язком C=N з утворенням сполук хінолідної структури. За цією схемою до хінонімінів приєднуються спирти (див. підрозділ 6.4), первинні ароматичні аміни (див. підрозділ 6.5), тозил- і ароїлгідразини (див. підрозділ 6.6), азидна кислота (див. підрозділ 6.7), діалкілфосфіти (див. підрозділ 6.8). На підставі аналізу прецизійних атомно-молекулярних моделей "Tartu Models" зроблено припущення, що зв'язок C=N проявляє властивості АСНЗ при величині кута C=N–X більше 130 град (див. підрозділ 6.1), внаслідок стеричної напруги між замісниками біля атому Нітрогену зв'язку C=N і в *орто*-положенні до нього в хінонімінному циклі.

Слід зазначити, що "Tartu Models", що складаються з жорстких сфер атомів, дозволяють моделювати компенсацію стеричної напруги тільки за рахунок збільшення кута C=N–X, не враховуючи можливості подовження або скручування подвійного зв'язку, розуплощення циклу. Тому, в дійсності кут C=N–X, при якому буде проявлятися АСНЗ C=N, може бути трохи менше 130 град. Таким чином, при аналізі даних рентгеноструктурного аналізу (РСА) можна очікувати менші значення кутів C=N–X, при яких спостерігається АСНЗ в порівнянні з прогнозуванням на підставі "Tartu Models" (див. розділ 6.1).

В результаті реакції 1,2-приєднання нуклеофілів до N-заміщених 1,4-хінонімінів утворюється хінолідна структура зі стерично розвантаженим sp^3-гібридизованим атомом Карбону:



Утворення термодинамічно вигідних стерично ненапружених хінолідних структур з хінонімінів з АСНЗ C=N є домінуючим фактором, що визначає даний напрямок нуклеофільного 1,2-приєднання [468].

В результаті реакції 1,2-приєднання стають термодинамічно більш вигідними, ніж реакції 1,4-, 1,6-, 6,1-, 6,3-приєднання, в яких хіноїдний цикл перетворюється в бензоїдний.

Електронна природа замісників X і Y в хінонімінах, що виявляють АСНЗ C=N не надає вирішального впливу на реакцію 1,2-приєднання; остання залежить лише від природи і об'єму нуклеофілу. Наприклад, було спрогнозовано, що реакція з *трет*-бутанолом за схемою 1,2-приєднання стає неможливою у зв'язку з виникненням стеричної напруги в хінолідній структурі; це було підтверджено в підрозділі 6.4. Отже, величину кута C=N–X, яка повинна бути більше 130 град за даними "Tartu Models", можна розглядати як структурний критерій АСНЗ C=N [468].

В спектрах ЯМР ^{1}H 3,5-дизаміщених 1,4-бензохінонмоноімінів, в яких зв'язок C=N є АСНЗ, і для яких характерними є реакції 1,2-приєднання, сигнали протонів $H^{2,6}$ при 20^{o}C проявляються у вигляді одного синглету. Це обумовлено великою швидкістю в шкалі часу ЯМР ^{1}H інверсії атому Нітрогену зв'язку C=N і також є одним з показників прояву АСНЗ C=N (див. підрозділ 6.3). Просторова взаємодія замісників біля атому Нітрогену і в положеннях 3 і 5 хіноїдного циклу приводить до збільшення кута C=N–X і до зниження бар'єру топомеризації.

Незважаючи на те, що в 3,5-диметил-N-феніламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміні кут C=N–C за даними РСА дорівнює 126,3 град, що значно менше 130 град, при якому за "Tartu Models" прогнозується АСНЗ C=N, в його спектрі ЯМР ^{1}H протони $H^{2,6}$ проявляються у вигляді синглетів, а, отже, повинна існувати АСНЗ C=N. Дійсно, 3,5-диметил-N-феніламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімін реагує зі спиртами за схемою 1,2-приєднання з утворенням продуктів хінолідної будови. Відповідно, магнітну еквівалентність в спектрах ЯМР ^{1}H при 20^{o}C сигналів протонів груп, що знаходяться в положеннях 3,5 або 2,6-хіноїдного циклу, можна розглядати як динамічний критерій наявності АСНЗ C=N.

З точки зору реакційної здатності основним показником наявності АСНЗ C=N є реакція 1,2-приєднання, зокрема, зі спиртами.

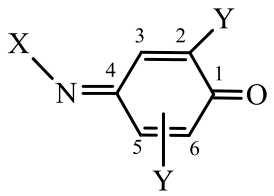
Випадки прояву АСНЗ C=N, коли кут C=N–X має величину, меншу, ніж 130 град за даними РСА, змусили провести пошук інших структурних критеріїв, що вказують на наявність АСНЗ C=N [468].

Так, для 3,5-диметилзаміщених N-ацил-1,4-бензохінонмоноімінів показано, що стерична напруга у фрагменті C=N–C компенсується або за рахунок збільшення валентного кута C=N–C більше 130 град, або за рахунок скручування подвійного зв'язку C=N і розуплощення хіноїдного циклу.

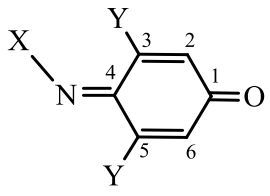
На підставі даних РСА є потрібним більш глибокий аналіз структурних особливостей фрагменту C=N–X і хіноїдного циклу в 3,5-дизаміщених 1,4-бензохінонмоноімінах з різними замісниками біля атому Нітрогену, що впливають на прояв АСНЗ C=N, а також виявлення загального критерію, за допомогою якого можна було б оцінити наявність АСНЗ C=N в N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінах.

Проведено порівняльний аналіз структурних особливостей фрагменту C=N–X, а саме: величини валентного кута C=N–X, відхилення від середньо-квадратичної площини C^1–C^6 атомів C^3 і C^5 хіноїдного циклу, атомів N і X (S, C, N) замісника, а також значень торсіонного кута C^3–C^4=N–X, (атом C^3 це той атом хіноїдного циклу, до якого повернутий замісник X і який відчуває найбільший стеричний вплив замісника X в 2,6-дизаміщених **6.330–6.344** і в 3,5-дизаміщених **6.345–6.359** 1,4-бензохінонмоноімінах) (таблиця 6.19) [468].

Порівняльні структурні характеристики хінонімінів **6.330–6.359** наведені в таблиці 6.19.



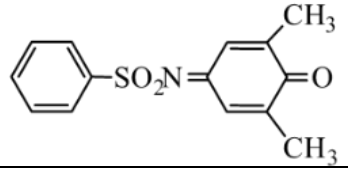
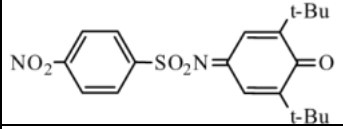
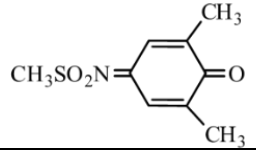
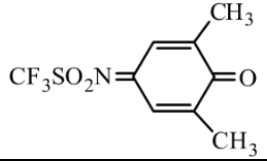
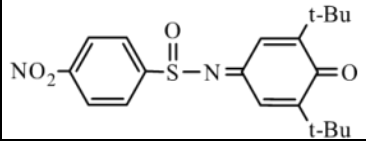
6.330– 6.344

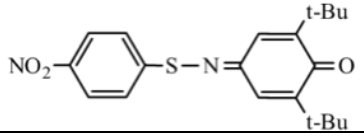
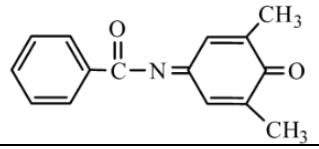
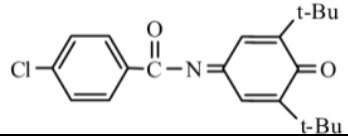
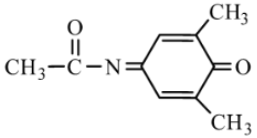
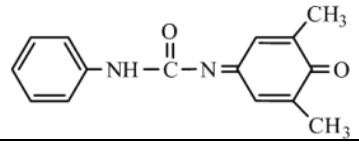


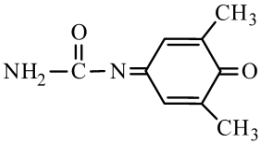
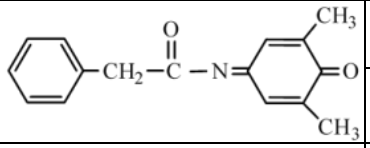
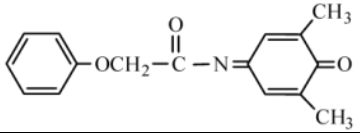
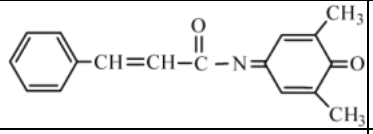
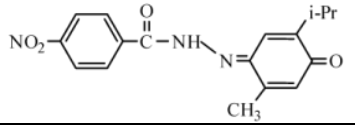
6.345– 6.359

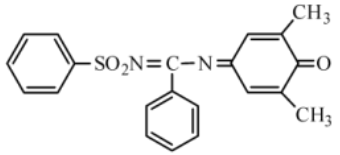
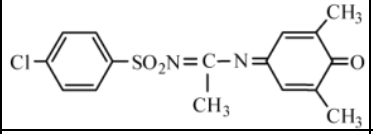
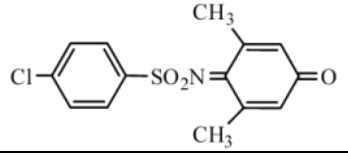
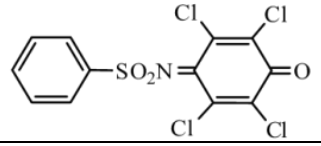
де X = $PhSO_2$ (**6.330а, 6.345б**), 4-$ClC_6H_4SO_2$ (**6.345а**), 4-$NO_2C_6H_4SO_2$ (**6.330б**), $MeSO_2$ (**6.331, 6.346**), CF_3SO_2 (**6.332, 6.347**), 4-$CH_3OC_6H_4SO$ (**6.348**), 4-$NO_2C_6H_4SO$ (**6.333**), 4-$CH_3C_6H_4S$ (**6.349**), 4-$NO_2C_6H_4S$ (**6.334**), PhCO (**6.335, 6.350**), 4-ClC_6H_4CO (**6.335б, 6.350б**), MeCO (**6.336, 6.351**), PhNHCO (**6.337, 6.352**), NH_2CO (**6.338, 6.353**), $PhCH_2CO$ (**6.339, 6.354**), $PhOCH_2CO$ (**6.340**, **6.355**), PhCH=CHCO (**6.341, 6.356**), 4-$NO_2C_6H_4CONH$ (**6.342, 6.357**), $PhSO_2N$=C(Ph) (**6.343, 6.358а**), 4-$CH_3C_6H_4SO_2N$=C(Ph) (**6.358б**), 4-$ClC_6H_4SO_2N$=$C(CH_3)$ (**6.344, 6.359**); Y = 2,6-$(Me)_2$ (**6.330а, 6.331, 6.332**, **6.335а, 6.336–6.341, 6.343**), 3,5-$(Me)_2$ (**6.345а, 6.346–6.357, 6.358а, 6.359**), 2,6-(*t*-Bu)$_2$ (**6.330б, 6.333, 6.334, 6.335б**), 5-Me, 2-*i*-Pr (**6.342**), 2,3,5,6-Cl_4 (**6.345б**), 2,3,5,6-Br_4 (**6.358**).

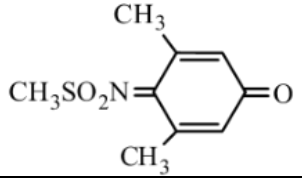
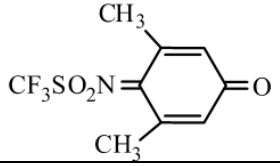
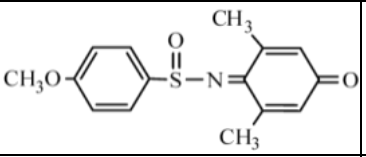
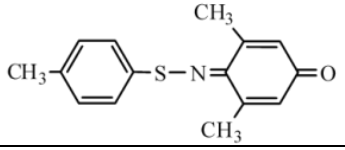
Таблиця 6.19 - Порівняльні структурні характеристики хінонімінів **6.330–6.359** *з і без АСНЗ C=N*

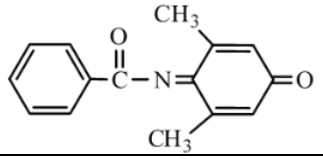
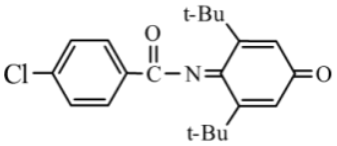
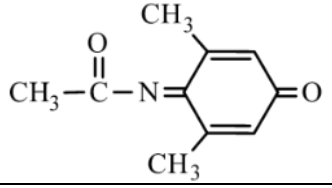
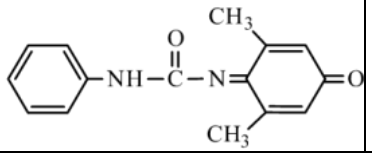
Номер сполуки	Структурна формула	Дані РСА[3]							Кут C=N–X, за даними "Tartu Models", град	Дані квантово-хімічних розрахунків				
		Кут C=N–X, град[1]	Торсіонний кут C^3–C=N–X. град	RMSD, Å[2]	Відхилення атомів від середньо-квадратичної площини C^1–C^6, Å					Кут C=N–X, град	Торсіонний кут C^3–C=N–X. град	Енергія, кДж/моль		
					C^3	C^5	N	X (S, C, N)				Сумарна енергія стеричних відштовхувань	π* (C=N)	n(N)
6.330а		120,8	3,0	0,03	-0,01	-0,02	0,11	0,24	120	119,2	0,0	98,0	93,7	-1199,3
6.330б		121,6	2,2	0,02	0,00	0,01	-0,04	-0,09	120	119,6	0,1	103,1	66,3	-1224,5
6.331		121,4	6,4	0,04	0,01	0,03	-0,18	-0,47	120	119,4	0,0	99,6	84,5	-1212,6
6.332		(A) 123,1	1,5	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	120	120,2	0,0	90,9	30,8	-1251,0
		(B) 121,9	3,3	0,04	-0,02	-0,02	0,18	0,36						
6.333		126,0	8,6	0,05	0,00	-0,00	0,12	-0,13	120	126,0	5,1	80,8	72,8	-1202,9

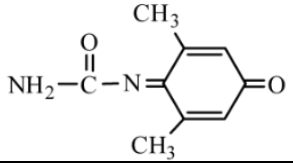
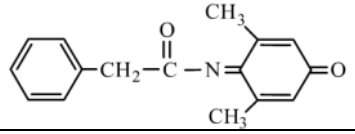
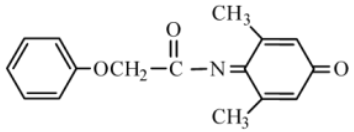
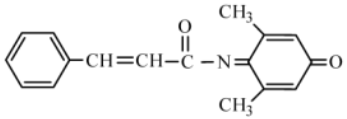
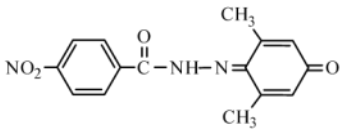
Номер сполуки	Структурна формула	Дані РСА[3]							Кут C=N–X, за даними "Tartu Models", град	Дані квантово-хімічних розрахунків				
		Кут C=N–X, град[1]	Торсіонний кут C^3–C=N–X. град	RMSD, Å[2]	Відхилення атомів від середньо-квадратичної площини C^1–C^6, Å					Кут C=N–X, град	Торсіонний кут C^3–C=N–X. град	Енергія, кДж/моль		
					C^3	C^5	N	X (S, C, N)				Сумарна енергія стеричних відштовхувань	π^* (C=N)	n(N)
6.334		119,6	3,8	0,04	0,01	-0,02	-0,11	-0,24	120	120,9	0,0	111,4	68,6	-1225,5
6.335а		123,0	5,0	0,02	0,02	0,00	-0,10	-0,05	120	121,7	-6,4	95,5	148,4	-1047,3
6.335б		124,6	2,6	0,02	-0,01	0,00	0,03	0,07	120	121,8	-7,4	99,6	141,1	-1053,5
6.336		(A) 123,5	0,4	0,01	0,01	-0,02	0,02	0,07	120	122,0	4,1	90,0	148,8	-1049,1
		(B) 122,3	-0,6	0,01	0,01	0,01	-0,06	-0,07						
6.337		120,8	7,1	0,01	0,01	0,01	-0,06	-0,24	120	120,8	5,9	94,6	138,9	-1072,2

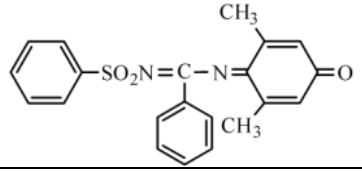
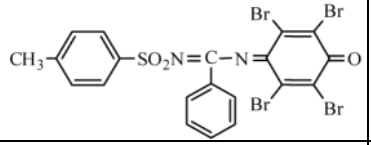
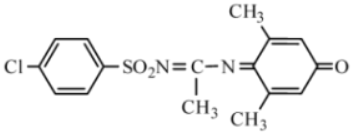
Номер сполуки	Структурна формула	Дані РСА[3]							Кут C=N–X, за даними "Tartu Models", град	Дані квантово-хімічних розрахунків				
		Кут C=N–X, град[1]	Торсіонний кут C^3–C=N–X. град	RMSD, Å[2]	Відхилення атомів від середньо-квадратичної площини C^1–C^6, Å					Кут C=N–X, град	Торсіонний кут C^3–C=N–X. град	Енергія, кДж/моль		
					C^3	C^5	N	X (S, C, N)				Сумарна енергія стеричних відштовхувань	π^* (C=N)	n(N)
6.338		Не вдається виростити кристали для РСА							120	120,3	-5,0	98,4	154,0	-895,6
6.339		(A) 122,7	1,6	0,01	0,02	0,00	-0,04	0,01	120	122,0	-4,5	91,3	142,9	-1050,1
		(B) 123,4	1,4	0,02	-0,02	0,0	0,07	0,04						
6.340		122,2	6,7	0,01	-0,01	-0,01	0,07	0,25	120	121,8	-5,6	82,9	144,4	-1045,5
6.341		118,0	4,2	0,00	-0,04	-0,04	0,14	0,29	120	121,8	-5,5	90,4	158,1	-1039,3
6.342		119,4	0,9	0,01	0,01	0,01	-0,05	-0,12	120	120,4	0,9	57,4	58,2	-1189,1

Номер сполуки	Структурна формула	Дані РСА[3]							Кут C=N–X, за даними "Tartu Models", град	Дані квантово-хімічних розрахунків				
		Кут C=N–X, град[1]	Торсіонний кут C^3–C=N–X. град	RMSD, Å[2]	Відхилення атомів від середньо-квадратичної площини C^1–C^6, Å					Кут C=N–X, град	Торсіонний кут C^3–C=N–X. град	Енергія, кДж/моль		
					C^3	C^5	N	X (S, C, N)				Сумарна енергія стеричних відштовхувань	π^* (C=N)	n(N)
6.343		124,0	1,5	0,02	0,01	0,02	-0,10	-0,22	120	125,1	0,6	121,0	107,8	-1037,6
6.344		125,6	4,7	0,01	-0,00	-0,01	0,01	0,10	120	125,3	2,0	190,9	98,6	-1053,3
6.345а		132,7	1,7	0,02	0,01	0,02	-0,09	-0,23	133	131,3	0,0	105,9	68,4	-1162,0
6.345б		132,5	5,5	0,02	0,01	0,02	-0,09	-0,28	133	129,0	9,9	117,2	35,9	-1203,45

Номер сполуки	Структурна формула	Дані РСА[3]							Кут C=N–X, за даними "Tartu Models", град	Дані квантово-хімічних розрахунків				
		Кут C=N–X, град[1]	Торсіонний кут C^3–C=N–X. град	RMSD, Å[2]	Відхилення атомів від середньо-квадратичної площини C^1–C^6, Å					Кут C=N–X, град	Торсіонний кут C^3–C=N–X. град	Енергія, кДж/моль		
					C^3	C^5	N	X (S, C, N)				Сумарна енергія стеричних відштовхувань	π^* (C=N)	n(N)
6.346		130,1	5,2	0,06	0,06	0,06	-0,42	-0,87	133	130,9	2,4	106,3	71,8	-1170,1
6.347		Не вдається виростити кристали для РСА							133	132,9	0,0	105,1	19,2	-1199,8
6.348		129,0	1,7	0,01	0,02	0,01	-0,11	-0,16	129	129,9	7,1	82,1	119,3	-1170,6
6.349		127,9	0,4	0,01	0,00	0,00	-0,02	-0,04	120	129,1	-0,3	60,3	89,4	-1149,5

Номер сполуки	Структурна формула	Дані РСА[3]							Кут C=N–X, за даними "Tartu Models", град	Дані квантово-хімічних розрахунків				
		Кут C=N–X, град[1]	Торсіонний кут C^3–C=N–X. град	RMSD, Å[2]	Відхилення атомів від середньо-квадратичної площини C^1–C^6, Å					Кут C=N–X, град	Торсіонний кут C^3–C=N–X. град	Енергія, кДж/моль		
					C^3	C^5	N	X (S, C, N)				Сумарна енергія стеричних відштовхувань	π^* (C=N)	n(N)
6.350а		132,0	4,6	0,04	-0,03	-0,04	0,23	0,56	130	131,3	6,9	99,2	132,8	-1011,6
6.350б		Синтезувати не вдалося							146	137,1	4,6	205,6	156,69	-972,8
6.351		(A) 131,3	4,8	0,04	-0,03	-0,04	0,24	0,47	130	131,6	-4,7	97,6	133,9	-1014,4
		(B) 131,7	2,8	0,04	-0,03	-0,04	0,22	0,46						
6.352		126,3	2,8	0,02	-0,01	-0,01	0,10	0,23	130	126,7	-10,0	101,3	127,8	-1055,0

Номер сполуки	Структурна формула	Дані РСА[3]							Кут C=N–X, за даними "Tartu Models", град	Дані квантово-хімічних розрахунків				
		Кут C=N–X, град[1]	Торсіонний кут C^3–C=N–X. град	RMSD, Å[2]	Відхилення атомів від середньо-квадратичної площини C^1–C^6, Å					Кут C=N–X, град	Торсіонний кут C^3–C=N–X. град	Енергія, кДж/моль		
					C^3	C^5	N	X (S, C, N)				Сумарна енергія стеричних відштовхувань	π^* (C=N)	n(N)
6.353		129,3	0,4	0,04	0,04	0,03	-0,26	-0,41	130	128,1	-7,6	95,5	138,1	-1041,0
6.354		132,8	2,7	0,01	-0,01	0,00	0,02	0,13	130	131,6	4,7	98,4	129,9	-1013,4
6.355		127,0	15,3	0,05	-0,10	-0,01	0,22	0,59	130	130,4	4,5	100,5	116,4	-1036,8
6.356		130,4	7,3	0,02	0,02	0,02	-0,13	-0,35	130	131,4	6,6	99,6	143,4	-1004,2
6.357		РСА не виконувався							120	124,2	2,1	73,7	51,9	-1174,1

Номер сполуки	Структурна формула	Дані РСА[3]							Кут C=N–X, за даними "Tartu Models", град	Дані квантово-хімічних розрахунків				
		Кут C=N–X, град[1]	Торсіонний кут C^3–C=N–X. град	RMSD, Å[2]	Відхилення атомів від середньо-квадратичної площини C^1–C^6, Å					Кут C=N–X, град	Торсіонний кут C^3–C=N–X. град	Енергія, кДж/моль		
					C^3	C^5	N	X (S, C, N)				Сумарна енергія стеричних відштовхувань	π^* (C=N)	n(N)
6.358а		136,1	3,8	0,02	-0,01	-0,02	0,09	0,19	137	136,0	3,1	201,0	96,5	-997,1
6.358б		136,6	2,0	0,01	-0,01	0,00	0,08	0,12	145	134,9	4,7	219,0	57,3	-1038,4
6.359		140,9	1,5	0,02	0,03	0,02	-0,20	-0,33	135	136,8	1,2	181,3	85,1	-1010,1

Примітки: [1] (A), (B), – конформери даної сполуки; [2] RMSD – середньо-квадратична площина C^1–C^6 в межах, Å; [3] Дані РСА хінонімінів **6.330, 6.331, 6.332, 6.337, 6.344, 6.345б, 6.358а** і **6.358б** представлені в вигляді рисунків 6.28-6.35. Для хінонімінів **6.338, 6.347, 6.350б** і **6.357** РСА не виконувався в тому числі і через неможливість виростити кристали необхідної якості.

Варіювання замісників біля атому Нітрогену – $ArSO_2$ (**6.330а,б, 6.345а,б,**), $MeSO_2$ (**6.331, 6.346**), CF_3SO_2 (**6.332, 6.347**), ArSO (**6.333, 6.348**), ArS (**6.334, 6.349**), ArCO (**6.335а,б, 6.350а,б**), MeCO (**6.336, 6.351**), ArNHCO (**6.337, 6.352**), NH_2CO (**6.338, 6.353**), $ArCH_2CO$ (**6.339, 6.354**), $ArOCH_2CO$ (**6.340, 6.355**), ArCH=CHCO (**6.341, 6.356**), ArCONH (**6.342, 6.357**), $ArSO_2N{=}C(Ph)$ (**6.343, 6.358а,б**) і $ArSO_2N{=}C(Me)$ (**6.344, 6.359**) дозволяє оцінити їх різний стеричний вплив на фрагмент C=N–X.

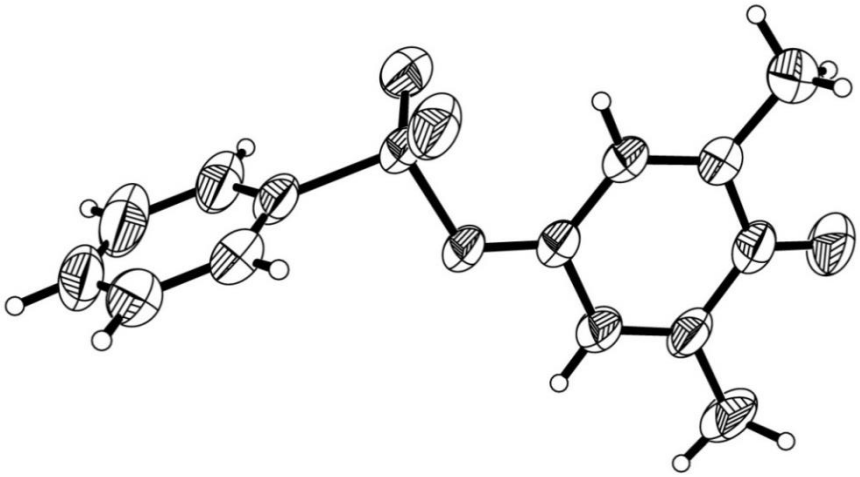


*Рисунок 6.28 - Молекулярна структура N-фенілсульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.330а** за даними РСА.*
Еліпсоїди теплових коливань показані з ймовірністю 50 %

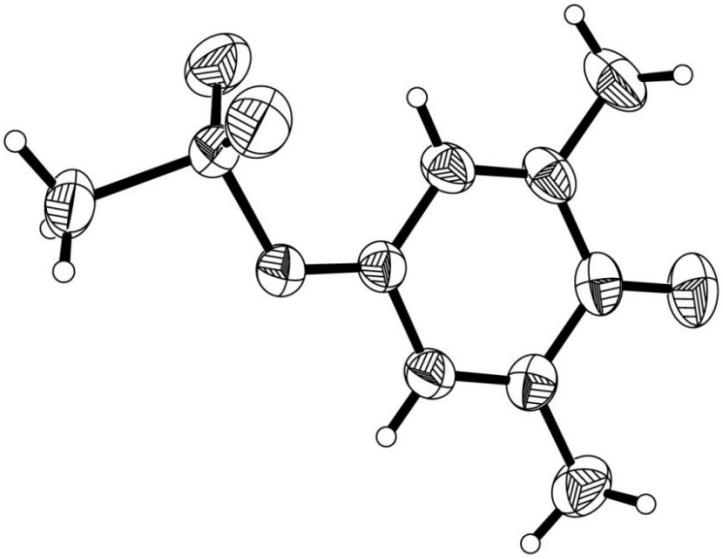


*Рисунок 6.29 - Молекулярна структура N-метилсульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.331** за даними РСА.*
Еліпсоїди теплових коливань показані з ймовірністю 50 %

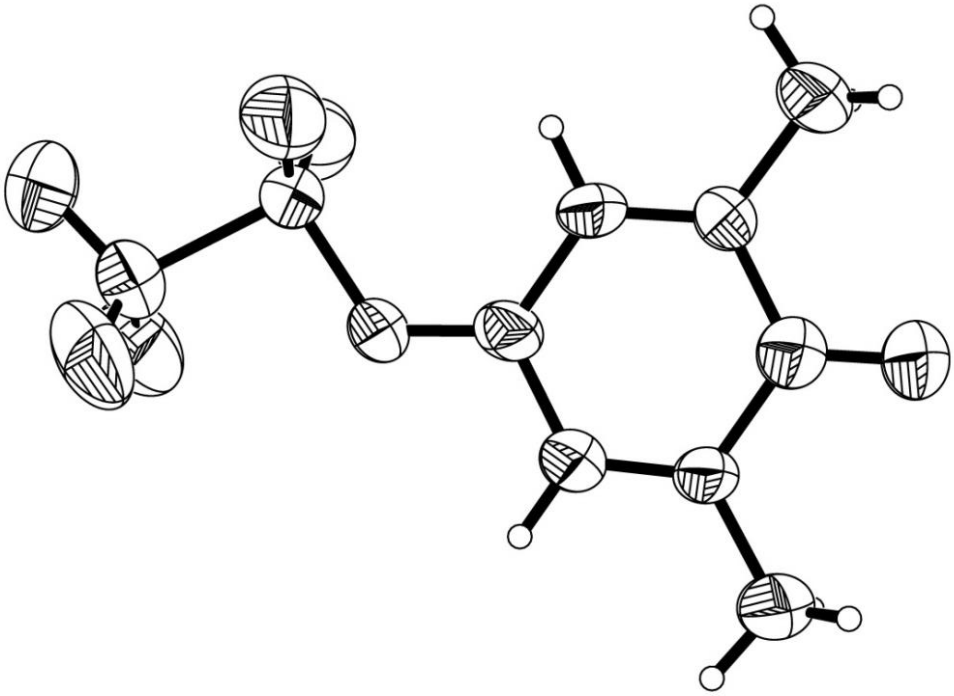


Рисунок 6.30 - Молекулярна структура N-трифторметилсульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну ***6.332*** *за даними РСА. Еліпсоїди теплових коливань показані з ймовірністю 50 %*

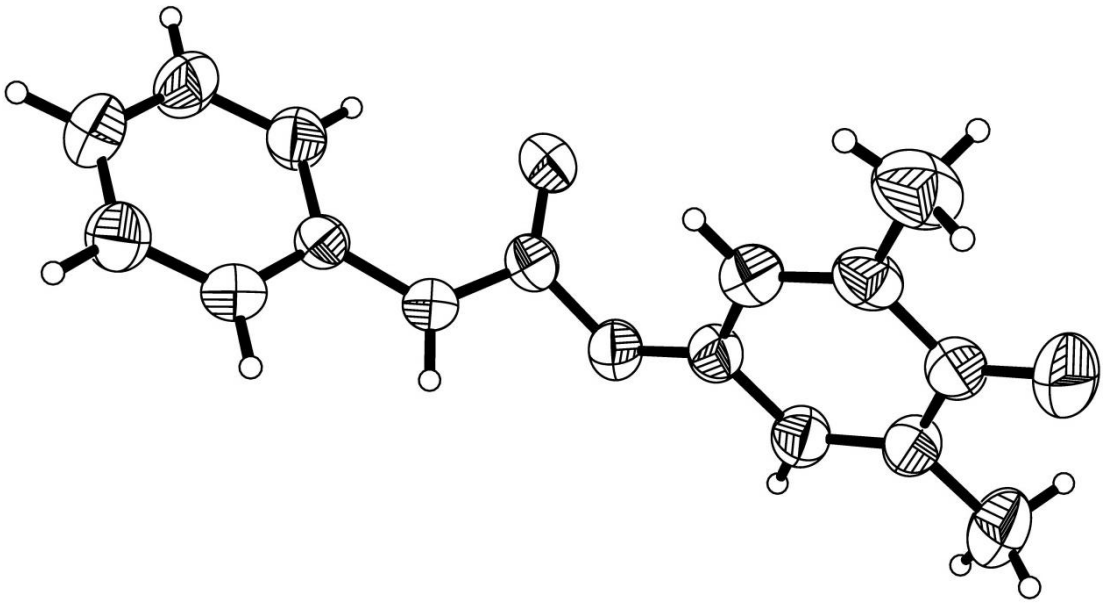


Рисунок 6.31 – Молекулярна структура N-феніламінокарбоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну ***6.337*** *за даними РСА. Еліпсоїди теплових коливань показані з ймовірністю 50 %*

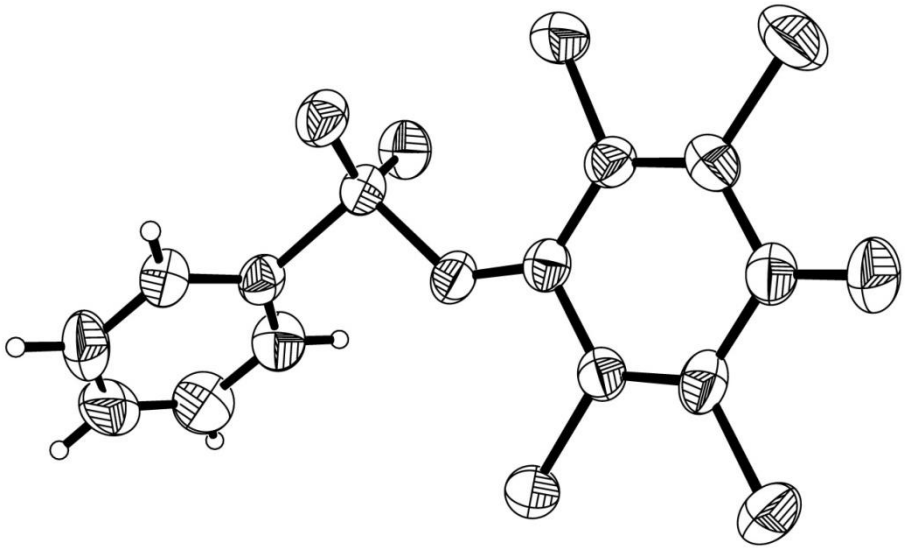


Рисунок 6.32 - Молекулярна структура N-4-хлорфенілсульфонілметил-імідоїл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну ***6.344*** *за даними РСА. Еліпсоїди теплових коливань показані з ймовірністю 50 %*

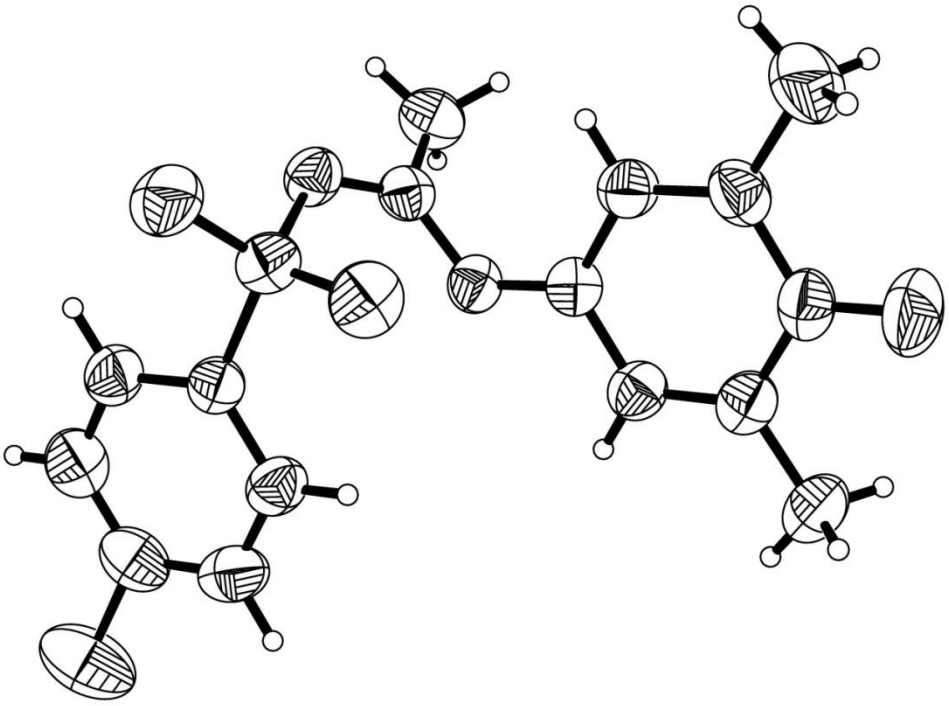


Рисунок 6.33 - Молекулярна структура N-фенілсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонмоноіміну ***6.345б*** *за даними РСА. Еліпсоїди теплових коливань показані з ймовірністю 50 %*

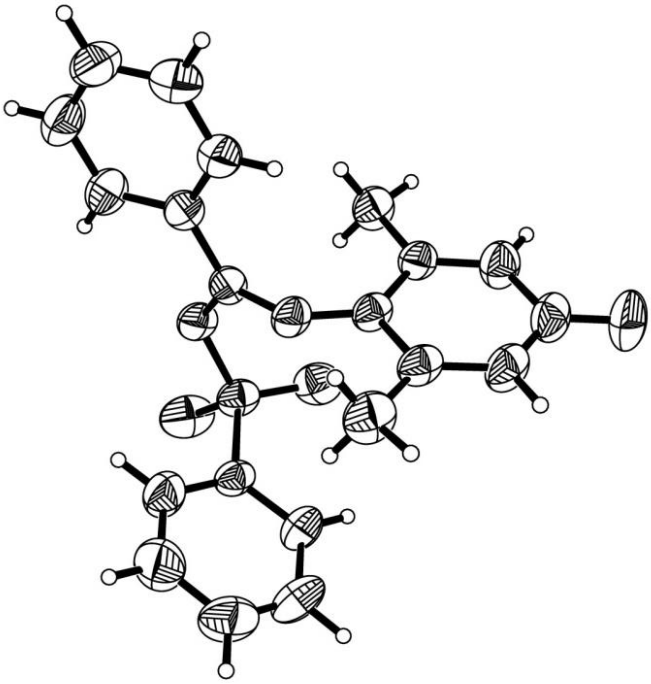


*Рисунок 6.34 - Молекулярна структура N-фенілсульфонілфенілімідоїл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.358а** за даними РСА. Еліпсоїди теплових коливань показані з ймовірністю 50 %*

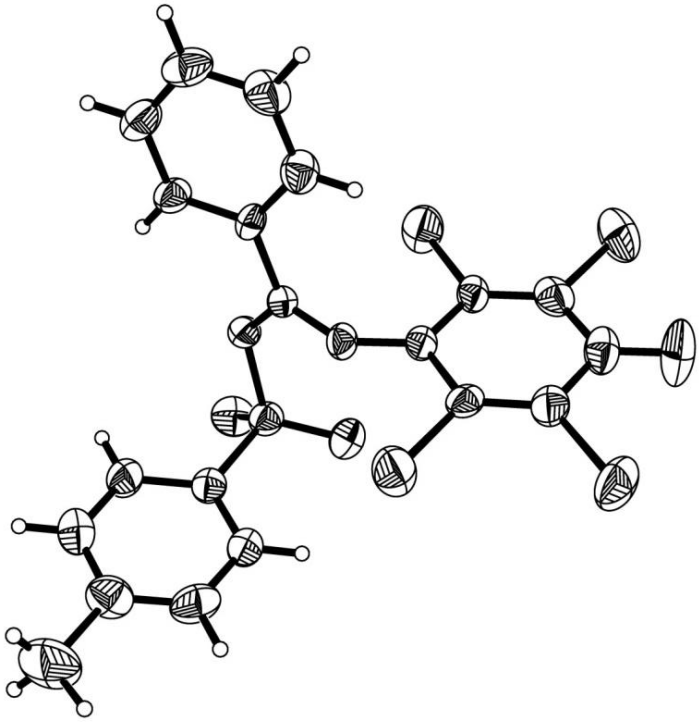


*Рисунок 6.35 - Молекулярна структура N-4-толілсульфонілфенілімідоїл-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохінонмоноіміну **6.358б** за даними РСА. Еліпсоїди теплових коливань показані з ймовірністю 50 %*

Для всіх розглянутих хінонмоноімінів **6.330–6.359** методом M052X/CC-PVTZ виконана оптимізація основних станів за всіма геометричними параметрами. Аналіз отриманих результатів показує задовільну відповідність з даними РСА (див. табл. 6.19). Це дозволило в подальшому використовувати для аналізу геометричні параметри хінонімінів **6.338, 6.347, 6.350а, 6.357**, що отримані в результаті квантово-хімічних розрахунків.

У зв'язку з тим, що однією з основних причин прояву АСНЗ C=N є стерична напруга у фрагменті C=N–X, в рамках методу NBO розрахована сумарна енергія стеричних відштовхувань в молекулах хінонімінів **6.330–6.359** (див. табл. 6.19).

Згідно з "Tartu Models" в N-сульфонілзаміщених *пара*-хінон-моноімінах з замісниками в положеннях 2 і 6, або без таких, кут C=N–S становить 120 град, стерична напруга у фрагменті C=N–S є відсутньою (див. розділ 6.1). Згідно з даними РСА кут C=N–S становить 120,8 град (**6.330а**), 121,6 град (**6.330б**), 121,4 град (**6.331**) і 123,1 град або 121,9 град (два конформери **6.332**), відхилення атомів C^3, C^5, N і S від середньо-квадратичної площини C^1–C^6 і торсіонний кут C^3–C=N–S, що характеризує ступінь скрученості зв'язку C=N, є незначними.

При наявності замісників (Me або Cl) в положеннях 3 і 5 (сполуки **6.345а,б, 6.346** і **6.347**) згідно з "Tartu Models" кут C=N–S становить близько 133 град, при цьому спостерігається значна стерична напруга у вузлі C=N–S – проявляється АСНЗ C=N. Кут C=N–S сполуки **6.345а** (132,7 град) і **6.345б** (132,5 град) є дуже близьким до прогнозованого за "Tartu Models", трохи нижчим він є для хініноміну **6.346** (130,1 град), однак і в цьому випадку спостерігається АСНЗ C=N.

Слід зазначити факт зменшення валентного кута C=N–S для хініноміну **6.346** до 130.1 град, при прогнозованих 133 град, при цьому спостерігається значне відхилення від середньо-квадратичної площини атому Нітрогену (-0,42 Å) і атому Сульфуру (-0,87 Å), торсіонний кут C^3–C=N–S залишається не великим (5,2 град).

Згідно квантово-хімічним розрахункам кути C=N–S як в 2,6-дизаміщених **6.330а,б, 6.331, 6.332**, так і в 3,5-дизаміщених **6.345а, 6.346, 6.347** 1,4-бензохінонімінах ($X=RSO_2$) добре узгоджуються з даними РСА (див. табл. 6.19). В разі хініноміну **6.345б** розрахунковий кут C=N–S є на 3,5 град меншим і становить 129,0 град, проте при цьому розрахунки показують значну величину торсіонного кута C^3–C=N–S (9,9 град), що свідчить про значну скрученість зв'язку C=N (розуплощення хіноїдного циклу і відхилення атому Сульфуру від середньо-квадратичної площини хіноїдного циклу). Хінонімін **6.345б** проявляє АСНЗ C=N.

N-Арилсульфініл-2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохінонмоноімін **6.333** має кут C=N–S, що дорівнює 126,0 град, відхилень атомів Карбону C^3 і C^5

від середньо-квадратичної площини C^1–C^6 не спостерігається, невеликими є відхилення атомів N і S. Розрахункова величина кута C=N–S становить також 126,0 град. Аналогічно у N-арилсульфініл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміні **6.348**, але кут C=N–S за даними РСА становить 129,0 град, що збігається з прогнозованою величиною кута за «Tartu Models", і розрахунковою величиною, що дорівнює 129,9 град. У реакцію зі спиртами N-арилсульфініл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміни не вступають, таким чином зв'язок C=N не є АСНЗ.

Аналогічна ситуація для N-арилсульфеніл похідних 1,4-бензохінонмоноімінів. У 2,6-дизаміщеного **6.334** кут C=N–S становить 119,6 град за даними РСА при розрахунковій величині, що дорівнює 120,9 град, а для 3,5-дизаміщеного **6.349** – 127,9 град, що значно більше значення 120 град, прогнозованого за допомогою "Tartu Models". Дуже добре узгоджуються результати РСА і розрахункові дані, згідно з якими кут C=N–S становить 129,1 град. Природно в N-арилсульфеніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімінах зв'язок C=N не проявляє властивості АСНЗ. Ці хіноніміни не взаємодіють зі спиртами: реакція 1,2-приєднання для них не є характерною.

Для групи N-ацилхінонімінів **6.335–6.341, 6.350–6.356** атом Нітрогену є зв′язаним з C=O групою. У 2,6-дизаміщених хінонімінах **6.335–6.341** стеричної напруги у фрагменті C=N–C(O) не виникає, прогнозований за «Tartu Models" кут C=N–C становить 120 град. Результати РСА показали, що цей кут знаходиться в інтервалі 118 град (**6.341**) – 124,6 град (**6.335б**) (див. табл. 6.19). Розрахункові величини кута C=N–C в хінонімінах **6.335–6.341** добре узгоджуються як з даними РСА, так і з прогнозом за «Tartu Models".

Для N-ацилхінонімінів **6.350–6.356**, що мають 2 метильні групи в положеннях 3 і 5 хіноїдного циклу за прогнозом за «Tartu Models" кут C=N–C становить 130 град. Для всіх цих хінонімінів характерні реакції 1,2-приєднання за зв′язком C=N, в тому числі і реакція зі спиртами. Таким чином, зв'язок C=N в цих сполуках проявляє властивості АСНЗ. Величина кута C=N–X, яка дорівнює 130 град за «Tartu Models", була визначена як гранична величина, при якій зв'язок C=N починає проявляти властивості АСНЗ (див. розділ 6.1).

За даними РСА для N-бензоїл(**6.350**)-, N-ацетил(**6.351**)-, N-фенілацетил(**6.354**)-, N-бензиліденацетил(**6.356**)-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів кут C=N–C більше 130 град, для N-карбамоїл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.353** цей кут складає 129.3 град, але при цьому спостерігається значне відхилення атомів N (-0,26 Å) і C(O) (-0,41 Å) від середньо-квадратичної площини C^1–C^6 хіноїдного циклу. Найбільше зменшення величини кута C=N–C спостерігається для N-фенілкарбамоїл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.352** (126,3 град) і N-феноксіацетил-3,5-

диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.355** (127,0 град), при цьому для сполуки **6.352** в кристалі спостерігається збільшення валентного кута C^3–C=N, незначне розуплощення хіноїдного циклу, помітні відхилення атомів N і C(O) від площини C^1–C^6 та скручування зв'язку C=N. У хіноніміні **6.355** в кристалі спостерігається помітне розуплощення хіноїдного циклу (атом C^3 відхиляється на -0,10 Å від середньо-квадратичної площини C^1–C^6), що тягне за собою відхилення атомів N (0.22 Å) і C(O) (0,59 Å) і найбільше серед всіх досліджених в даній роботі хінонімінів скручування подвійного зв'язку C=N (торсіонний кут C^3–C=N–C(O) дорівнює 15,3 град).

За даними квантово-хімічних розрахунків величина кута C=N–C в хіноніміні **6.353** становить 128,1 град, при цьому торсіонний кут C^3–C=N–C(O) – -7,6 град, а в хіноніміні **6.352** – 126,7 град, а величина торсіонного кута C^3–C=N–C(O) становить -10,0 град. У всіх цих випадках, незважаючи на значно менший кут C=N–C, ніж прогнозований в 130 град, стерична напруга у фрагменті C=N–C залишається високою, але компенсується не тільки за рахунок збільшення валентного кута, але і за рахунок значної скручуваності зв'язку C=N, тобто значної величини торсіонного кута C^3–C=N–C(O). В результаті зв'язок C=N проявляє властивості АСНЗ.

Хіноніміни з атомом Нітрогену в замісніку X, пов'язаним з атомом Нітрогену хіноїдного фрагменту – ароїлгідразони 1,4-бензохінону, як без замісників в обох положення 2 і 6 хіноїдного циклу (сполука **6.342**), так і з двома метильними групами в положеннях 3 і 5 (сполука **6.357**) не мають стеричної напруги в області екзоциклічного подвійного зв'язку C=N і, згідно з "Tartu Models", повинні мати кут C=N–N, близький до 120 град. Згідно РСА кут C=N–N в 4-нітробензоїлгідразон-3-метил-6-ізопропіл-1,4-бензохіноні **6.342** становить 119,4 град, відхилення атомів C^3, C^5 і обох атомів Нітрогену від середньо-квадратичної площини циклу є незначними. Скрученість подвійного зв'язку також не спостерігається (торсіонний кут C^3–C=N–N – 0,9 град). За даними розрахунків величина кута C=N–N становить 120,4 град.

Експериментальні дані для хіноніміну **6.357** отримати не вдалося, але за даними квантово-хімічних розрахунків величина кута C=N–N має декілька більше значення (124,2 град), ніж прогнозований в 120 град і чим в сполуці **6.342**, при цьому величина торсіонного кута залишається близькою до нульового значення (2,1 град). Зв'язок C=N в цих хінонімінах не проявляє властивостей АСНЗ , а отже, для них відсутні реакції 1,2-приєднання з утворенням хінолідних структур, в тому числі і реакція зі спиртами.

В N-арилсульфонілфеніл(метил)імідоїл-1,4-бензохінонмоноімінах **6.343, 6.344**, **6.358, 6.359** з атомом Нітрогену хіноніміну є пов'язаним атом Карбону з групами Ph і Me, тобто стеричний ефект у фрагменті C=N–C

створюють групи C–Ph і C–Me. Згідно з "Tartu Models" в 2,6-диметилзаміщених хінонімінах **6.343, 6.344** кут C=N–C становить 120 град, що свідчить на користь відсутності стеричної напруги і відсутності властивостей АСНЗ у зв'язку C=N. Дійсно, в реакції 1,2-приєднання і, зокрема, в реакцію зі спиртами вони не вступають. За даними РСА кут C=N–C в цих хінонімінах трохи вище прогнозованого і становить 124,0 град для хіноніміну **6.343** і 125,6 град для хіноніміну **6.344**, ці величини добре узгоджуються з величинами, отриманими в результаті квантово-хімічних розрахунків (125,1 град і 125,3 град відповідно).

У реакцію зі спиртами за схемою 1,2-приєднання вступають 3,5-дизаміщені хіноніміни **6.358а,б, 6.359**. Величини прогнозованих кутів C=N–C для 3,5-диметилзаміщених **6.358а, 6.359** становлять 137 град і 135 град відповідно, а для 3,5-дибромзаміщеного **6.358б** – 145 град.

За даними РСА в N-арилсульфонілфеніл(метил)імідоїл-3,5-дизаміщених 1,4-бензохінонмоноімінах **6.358а,б**, **6.359** кут C=N–C становить 136,1–140,9 град при дуже незначному відхиленні атомів C^3, C^5 і N від середньо-квадратичної площини C^1–C^6 і незначному відхиленні атому C (Ph): 0,19 Å для сполуки **6.358а**; 0,12 Å для сполуки **6.358б** і атому C(Me) в сполуці **6.359** (-0,33 Å). Торсіонний кут C^3–C=N–C для цих сполук є близьким до нуля. Значення кута C=N–C за даними квантово-хімічних розрахунків становлять 136,0 град для хіноніміну **6.358а** і 136,8 град для хіноніміну **6.359**.

Дещо несподівані результати отримані для 3,5-дибромпохідного хіноніміну **6.358б**, який за прогнозом "Tartu Models" повинен мати кут C=N–C в 145 град. За даними РСА цей кут складає 136,6 град, при цьому величина торсіонного кута C^3–C=N–C є невисокою (2,0 град), відхилення атомів C^3, C^5, N і C(Ph) від середньо-квадратичної площини хіноїдного циклу є незначним. Але при цьому відбувається збільшення валентного кута C^3–C=N до 126,0 град. Квантово-хімічні розрахунки показують, що кут C=N–C може бути ще меншим (134,9 град) при порівняно незначному торсіонному куту C^3–C=N–C(Ph) (4,7 град). В умовах вакууму компенсація стеричної напруги в цій молекулі відбувається частково за рахунок помітного розуплощення хіноїдного циклу.

У всіх розглянутих в даній роботі випадках величини кутів C=N–X в 2,6-дизаміщених хінонімінах **6.330–6.344** значно нижче величини кутів C=N–X у відповідних 3,5-дизаміщених хінонімінах **6.345–6.359**, аналогічна картина спостерігається і за даними квантово-хімічних розрахунків (див. табл. 6.19).

Верхня гранична межа величини кута C=N–X в N-заміщених *пара*-хінонімінах визначається їх термодинамічною стійкістю (див. підрозділ 6.1). При дуже великій стеричній напрузі між хіноїдним циклом і замісником біля атому Нітрогену екзоциклічного подвійного зв'язку C=N

синтез таких хінонімінів стає неможливим. При введенні в хіноїдний цикл в обидва *орто*-положення по відношенню до екзоциклічного зв'язку C=N атомів Брому значно підвищується стерична напруга в порівнянні з атомами Cl або метильними групами. Синтезувати N-арилсульфоніл-3,5-дибром-1,4-бензохінонмоноіміни (прогнозований кут C=N–S дорівнює 150 град) не вдається, а N-арилсульфонілфенілімідоїл-3,5-дибром-1,4-бензохінонмоноіміни з прогнозованим кутом C=N–C в 145 град нами були синтезовані. Так, наприклад, було отримано порівняно стійкий N-4-толілсульфонілфенілімідоїл-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохінонмоноімін **6.358б**. Неможливо синтезувати N-ароїл-3,5-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохінонмоноімін **6.350б**, у якого за прогнозом "Tartu Models" кут C=N–C дорівнює 146 град. Квантово-хімічні розрахунки дозволяють оцінити геометрію цієї сполуки в умовах вакууму: валентний кут має дорівнювати 137,1 град, а торсіонний кут C^3–C=N–C – 4,6 град.

Таким чином, зв'язок C=N проявляє властивості АСНЗ в хінонімінах з двома замісниками в *орто*-положенні до екзоциклічного зв′язку C=N в разі, якщо величина валентного кута C=N–X знаходиться в інтервалі 130–145 град. Мінімальне значення – 130 град обумовлено низькою стеричною напругою у фрагменті C=N–X і зниженням енергії переходу sp^2-гібридизованого атому Карбону зв'язку C=N в стерично розвантажений sp^3-гібридизований атом в результаті перебігу реакції 1,2-приєднання з утворенням хінолідної структури. Найбільше прогнозоване значення кута C=N–X в 145 град визначається термодинамічною стабільністю самих хінонімінів.

Аналіз даних РСА показав, що тільки за величиною кута C=N–X неможливо визначити прояв властивостей АСНЗ подвійним зв'язком C=N в хіноніміні, необхідно враховувати інші геометричні параметри в молекулі – відхилення атомів C^3, C^5 від середньо-квадратичної площини інших атомів хіноїдного циклу, атомів N і X (S, N, C) від середньо-квадратичної площини C^1–C^6, відмінність торсіонного кута C^3–C=N–X від нульового значення, що характеризує скручуваність подвійного зв'язку C=N. Знайти інтегральну характеристику, що дозволяє однозначно відповісти на питання чи є даний зв'язок C=N активованим стерично напруженим з усіма наслідками цього, неможливо.

Аналогічна закономірність виявлена і в результаті аналізу величини кута C=N–X, визначеної за даними квантово-хімічних розрахунків.

Слід зазначити, що способи компенсації стеричної напруги в вакуумі дещо відрізняються від виявлених в кристалі. Дані розрахунків показують, що в умовах відсутності ефектів упаковки, стерична напруга компенсується більшою мірою за рахунок збільшення валентного кута C=N–X, скручуваности подвійного зв'язку C=N. Розуплощення хіноїдного циклу спостерігається тільки для найбільш стерично навантажених молекул **6.358а,б, 6.359**.

Зв'язок C=N проявляє властивості АСНЗ згідно квантово-хімічних розрахунків починаючи з величини кута C=N–X, що дорівнює 126.7 град (сполука **6.352**), але при цьому спостерігається найзначніша з усіх розглянутих випадків скручуваність зв'язку C=N (торсіонний кут C^3–C=N–X дорівнює -10,0 град). З іншого боку, в хінонімінах **6.348** і **6.349** кут C=N–S дорівнює відповідно 129,9 і 129,1 град, що дуже близько до 130 град, але зв'язок C=N не проявляє властивостей АСНЗ. В разі хіноніміну **6.348** спостерігається значна скручуваність зв'язку C=N (торсіонний кут C^3–C=N–S дорівнює 7,1 град), додаткових деформацій геометричних параметрів, які б компенсували стеричну напругу, не виявлено.

Величинами сумарних енергій стеричних відштовхувань в молекулах 3,5-дизаміщених хінонмоноімінів, визначеними в рамках методу натуральних орбіталей зв'язку, які знаходяться в інтервалі від 57,4 і до 205,6 кДж/моль (див. табл. 6.19), немає можливісті скористатися для визначення появи властивостей АСНЗ C=N, так як це є оцінкою стеричної напруги, що залишилася після компенсації шляхом зміни ряду геометричних параметрів. Єдиною закономірністю, яка проявляється в розглянутих хінонімінах, є збільшення сумарної енергії стеричних відштовхувань в 3,5-диметилзаміщених хінонмоноімінах **6.345а, 6.346–6.349, 6.350а, 6.351–6.356, 6.358а, 6.359** в порівнянні з відповідними 2,6-диметилзаміщеними хінонімінами **6.330а, 6.331, 6.332, 6.335а, 6.336–6.341, 6.343, 6.344**.

Згідно квантово-хімічним розрахункам стерична напруга у фрагменті C=N–X 3,5-дизаміщених хінонмоноімінів **6.345а,б, 6.346, 6.347, 6.350–6.356, 6.358, 6.359**, які проявляють АСНЗ C=N, приводить до зниження енергії π-розпушуючої орбіталі зв'язку C=N [π*(C=N)] і підвищення енергії неподіленої пари атому Нітрогену n(N) (див. табл. 6.19), що співвідноситься з підвищенням активності зв'язку C=N в реакції нуклеофільного приєднання. Ці фактори, ймовірно, можна використовувати для прогнозування можливісті реакцій 1,2-приєднання в даних сполуках.

Іншим ключовим фактором прояву АСНЗ C=N є утворення в результаті 1,2-приєднання хінолідних структур, в яких атом C^4 стає sp^3-гібридизованим. При цьому знімається стерична напруга у фрагменті C=N–X.

Таким чином, можна зробити висновок, що найбільш простим методом визначення прояву АСНЗ C=N в N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінах є використання прецизійних атомно-молекулярних моделей "Tartu Models", згідно з якими це явище спостерігається при куті C=N–X, більшим за 130 град. Завдяки своїй жорсткій структурі модель дозволяє чітко визначити прояв АСНЗ C=N тільки за збільшенням кута C=N–X до величин більше за 130 град.

У реальних структурах на основі даних РСА наявність властивостей АСНЗ C=N можна приблизно оцінити тільки на підставі комплексного аналізу ряду геометричних параметрів.

Зручним інструментом аналізу структурних особливостей N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів є квантово-хімічні розрахунки, які показують хорошу відповідність розрахункових геометричних параметрів з експериментальними даними і дозволяють оцінити структурні особливості сполук, для яких не вдалося виконати РСА. Крім того, квантово-хімічні розрахунки дозволяють оцінити тонкі внутрішньомолекулярні ефекти, що відображають підвищення активності зв'язку C=N по відношенню до нуклеофілів.

На жаль, не завжди зниження енергії орбіталі π*(C=N) в 3,5-дизаміщених хінонімінах в порівнянні з 2,6-дизаміщеними або незаміщеними в хіноїдному ядрі хінонімінами приводить до прояву властивостей АСНЗ C=N: в разі хіноніміну **6.357** спостерігається значне зниження енергії орбіталі π*(C=N) (154,5 кДж/моль), однак властивості АСНЗ C=N не проявляються. Аналогічно для сполук **6.348** і **6.349**, в яких зв'язок C=N не має властивостями АСНЗ, але спостерігається значне підвищення енергії орбіталі π*(C=N).

Порівнюючи відповідні 2,6- і 3,5-дизаміщені хінонмоноіміни, видно, що енергія неподіленої пари Нітрогену (nN), яка відображає основність атому Нітрогену і здатність його до протонування, збільшується в сполуках, для яких характерне нуклеофільне приєднання за зв’язком C=N .

Спостерігається підвищення енергії nN і в тих випадках, коли властивості АСНЗ C=N не виявляються (хіноніміни **6.348, 6.349, 6.357**), а в одному з розглянутих випадків (сполука **6.353**) спостерігається значне зниження енергії nN, хоча властивості АСНЗ C=N проявляються (див.табл. 6.19).

Значення енергії nN знаходиться в інтервалі 64,3–187,0 кДж/моль.

6.12 АСНЗ C=N в напівхіноїдних полігалоїдних сполуках на основі *пара*-хінонімінів

Стерична напруга в молекулах N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінів викликана зближенням сульфонільного фрагменту і замісників в α-положенні до іміногрупи в хіноїдному (нафтохіноїдному) або напівхіноїдному циклі. Ступінь стеричного відштовхування замісників залежить від їх об'ємів, просторового розташування і часткових зарядів, і реалізується, в першу чергу, в *цис*/*транс*-ізомерії при подвійному зв'язку C=N хіноніміну. Так, для хлорзаміщених N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів і напівхіноїдних структур на їх основі **6.360–6.366**

(див. рис. 6.36-6.41) реалізуються різні конфігурації: сульфонільна група знаходиться в *транс*-положенні відносно атому Хлору в α-положенні в молекулах **6.360** і **6.361**, але в *цис*-положенні – в молекулах **6.362–6.366**. В хіноніміні **6.360** sp^2-гібридизація α-карбонового атому C^5 жорстко обумовлює екваторіальне розташування атому Хлору (торсіонний кут $C^3–C^4–C^5–Cl$ становить 170,6 град), що утруднює утворення *цис*-ізомерів з близько розташованими атомами Хлору і Оксигену. Наявність двох атомів Хлору при sp^3-гібридизованому α-карбоновому атомі C^5 в сполуці **6.361** приводить до такого ж результату (торсіонний кут $C^3–C^4–C^5–Cl_{екв}$ 178,0 град), незважаючи на відхилення атому C^5 від площини циклу, яке дорівнює 0,66 Å внаслідок часткового насичення циклу $C^1–C^6$ [469].

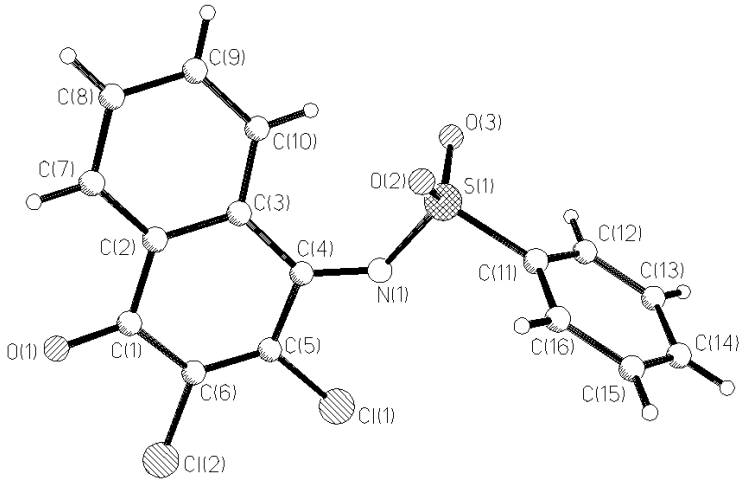


*Рисунок 6.36 - Молекулярна структура N-фенілсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонмоноіміну **6.360** за даними РСА*

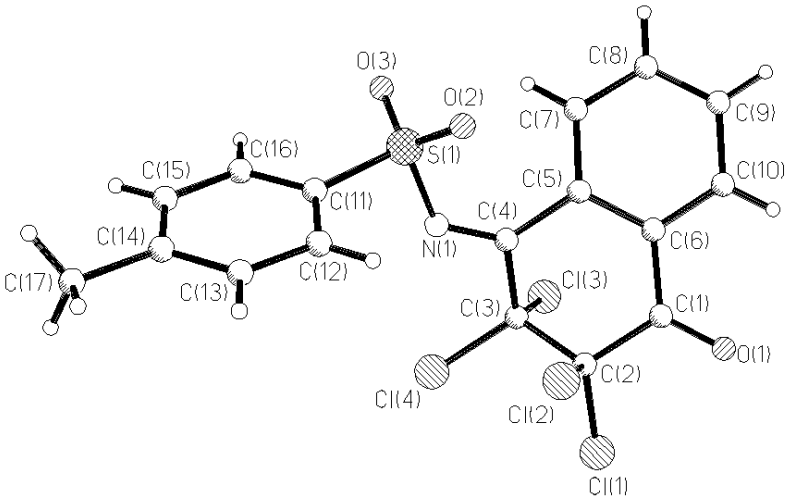


*Рисунок 6.37 - Молекулярна структура 4-(4-толілсульфоніл)іміно-2,2,3,3-тетрахлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідронафталіну **6.361** за даними РСА*

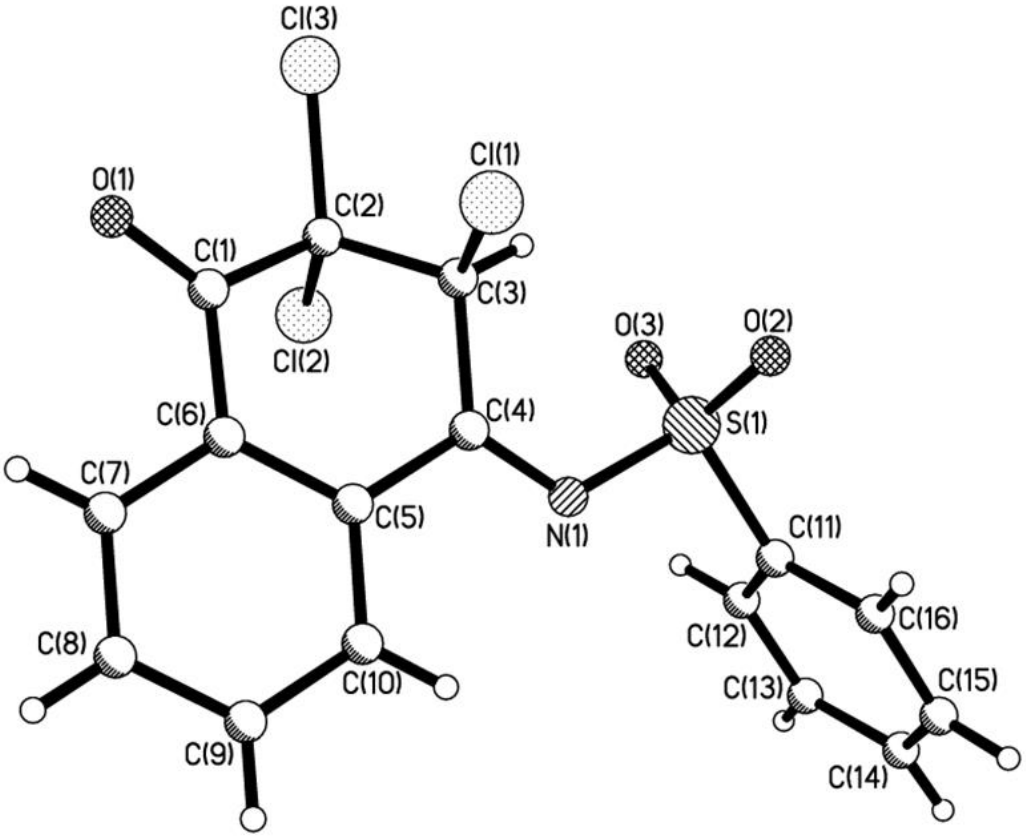


Рисунок 6.38 - Молекулярна структура 4-фенілсульфоніліміно-2,2,3-трихлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідронафталіну ***6.362*** *за даними РСА*

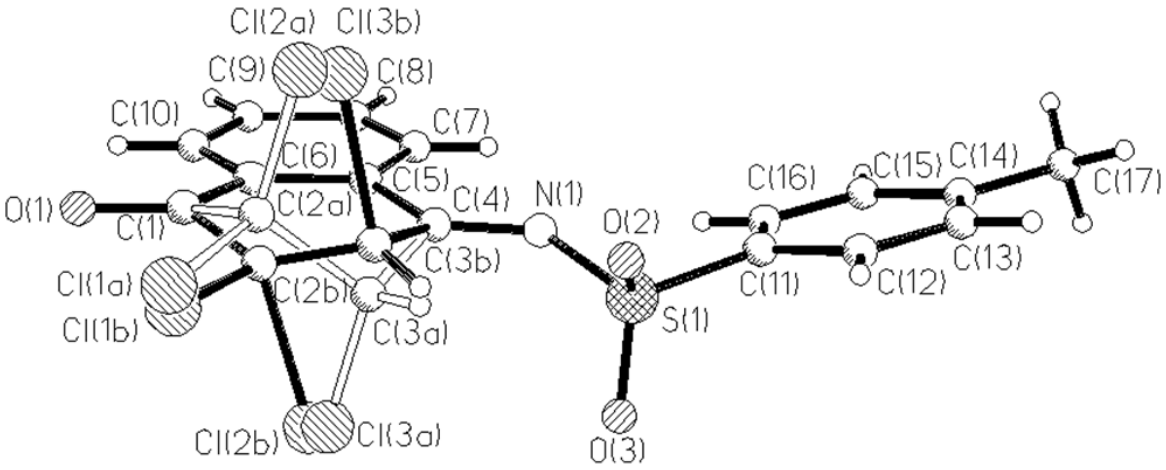


Рисунок 6.39 - Молекулярна структура 4-(4-толілсульфоніл)іміно-2,2,3-трихлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідронафталіну ***6.363*** *за даними РСА*

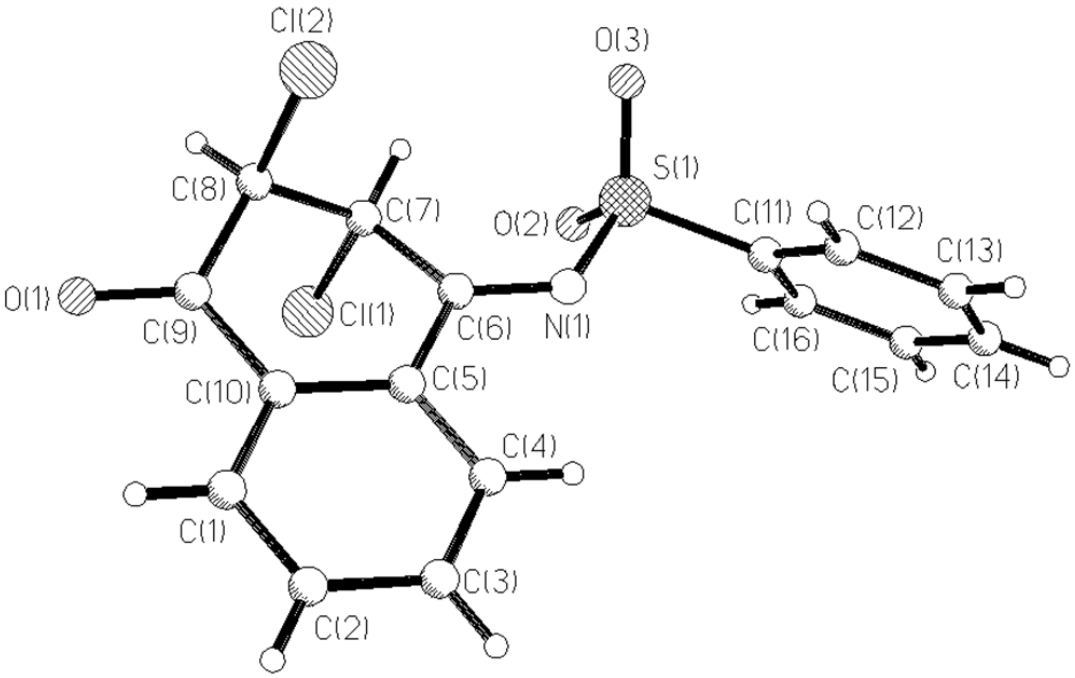


Рисунок 6.40 - Молекулярна структура 4-фенілсульфоніліміно-2,3-дихлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідронафталіну ***6.364*** *за даними РСА*

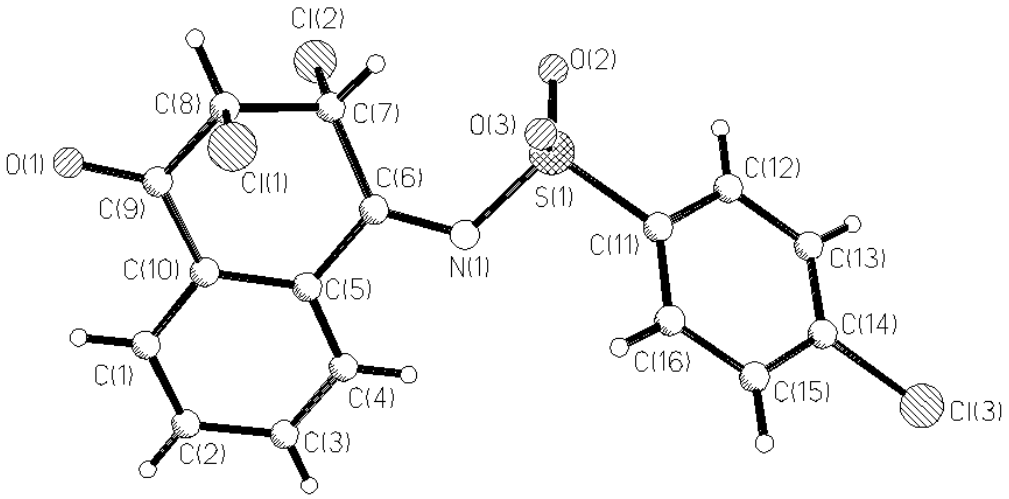
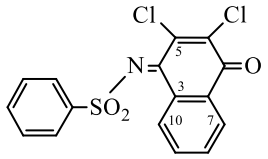
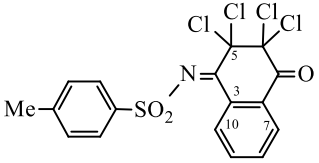
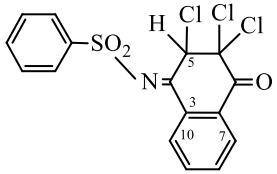
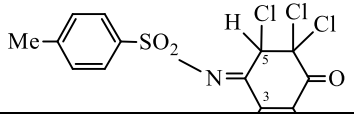
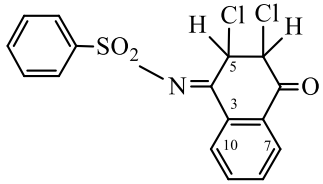
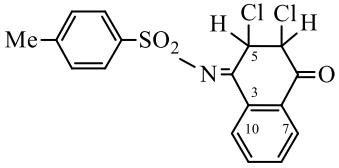


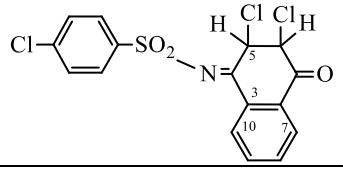
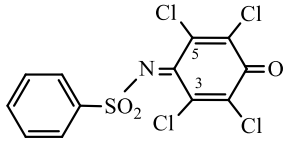
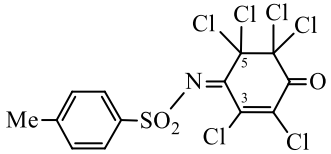
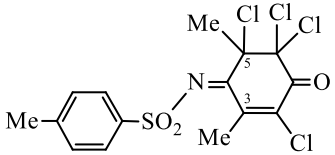
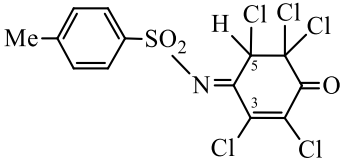
Рисунок 6.41 - Молекулярна структура 4-(4-хлорфенілсульфоніл)іміно-2,3-дихлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідронафталіну ***6.366*** *за даними РСА*

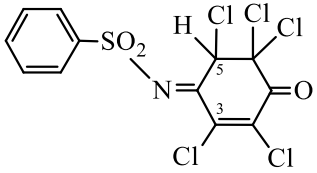
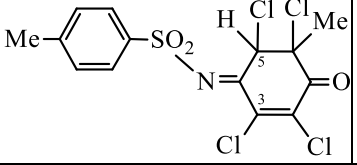
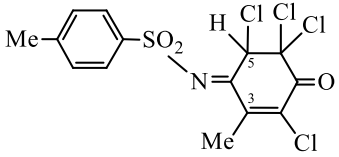
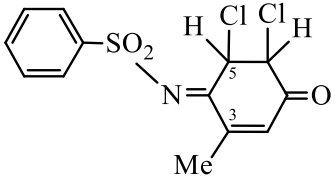
Інша ситуація виявлена для циклогексенових (напівхіноїдних) структур **6.362–6.366**, що містять в α-положенні один атом Хлору при sp^3-гібридизованому атомі Карбону. Аксіальна орієнтація останнього (торсіонні кути C^3–C^4–C^5–Cl знаходяться в інтервалі 68–92 град) поряд з відхиленням α-атому від площини циклу (від 0,14 Å і до 0,51 Å, таблиця 6.20) приводить до зменшення стеричного відштовхування замісника біля атому Нітрогену від групи CHCl, ніж від *пери*-протону бензольного кільця.

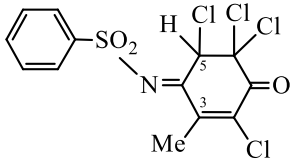
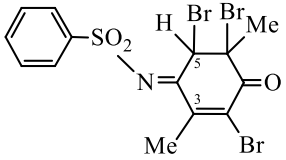
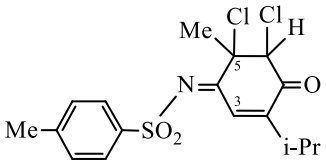
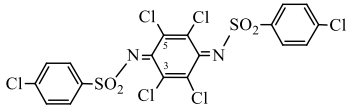
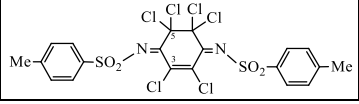
Таблиця 6.20 - Структурні характеристики хіноїдних ***6.360, 6.367, 6.378*** *і напівхіноїдних* ***6.361–6.366, 6.368–6.377, 6.379, 6.380*** *сполук*

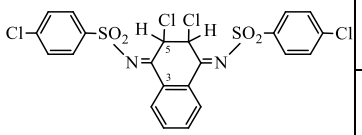
Номер сполуки	Структурна формула[1]	Деякі дані РСА										∠ C=N–S, за даними "Tartu Models", град
		∠ C=N–S, град	Торсіонний кут C^3–C^4=N–S. град	Торсіонний кут C^2=C^3–C^4=N,град.	Довжина звязку C=N, Å	[2]Точність площини (RMSD), Å	Відхилення атомів від середньо-квадратичної площини, Å					
							C^3	C^5	C^6	N	S	
6.360		129,4	7,6	162,9	1,289	0,10 C^1–C^{10}	-0,08	0,09	0,14	-0,54	-1,16	132
6.361		127,5	-8,9	-151,2	1,270	0,04 C^1–C^4, C^7–C^{10}	0,04	-0,66	0,01	0,47	1,44	132
6.362		(A)[3] 122,0	-2,9	-166,0	1,302	0,03 C^1–C^4, C^7–C^{10}	0,02	0,27	-0,39	-0,32	-0,41	124
		(B)[3] 122,3	-1,1	177,9	1,292	0,01 C^1–C^4, C^7–C^{10}	-0,01	-0,14	0,38	0,06	-0,06	
6.363		(A) 122,9	-7,7	175,4	1,275	0,04 C^1–C^4, C^7–C^{10}	-0,02	0,41	-0,43	0,12	0,41	124

Номер сполуки	Структурна формула[1]	Деякі дані РСА										∠ C=N–S, за даними "Tartu Models", град
		∠ C=N–S, град	Торсіонний кут C^3–C^4=N–S. град	Торсіонний кут C^2=C^3–C^4=N,град.	Довжина звязку C=N, Å	[2]Точність площини (RMSD), Å	Відхилення атомів від середньо-квадратичної площини, Å					
							C^3	C^5	C^6	N	S	
		(B) 122,9	27,7	175,4	1,275	0,04 C^1–C^4, C^7–C^{10}	-0,02	-0,36	0,33	0,12	0,41	
6.364		(A) 122,5	-1,5	-177,6	1,288	0,02 C^1–C^4, C^7–C^{10}	-0,00	0,24	-0,38	-0,03	0,08	124
		(B) 123,6	0,7	175,0	1,278	0,03 C^1–C^4, C^7–C^{10}	0,02	-0,35	0,31	0,08	-0,06	
6.365		(A) 120,5	3,0	164,8	1,287	0,01 C^1–C^4, C^7–C^{10}	0,01	-0,42	0,20	0,31	0,34	124
		(B) 121,9	24,8	175,3	1,264	0,02 C^1–C^4, C^7–C^{10}	0,00	-0,51	0,29	0,10	0,22	
		(C) 121,9	-14,2	175,3	1,264	0,02 C^1–C^4, C^7–C^{10}	0,00	0,34	-0,48	0,10	0,22	

Номер сполуки	Структурна формула[1]	Деякі дані РСА										∠ C=N–S, за даними “Tartu Models”, град
		∠ C=N–S, град	Торсіонний кут C^3–C^4=N–S. град	Торсіонний кут C^2=C^3–C^4=N,град.	Довжина звязку C=N, Å	[2]Точність площини (RMSD), Å	Відхилення атомів від середньо-квадратичної площини, Å					
							C^3	C^5	C^6	N	S	
6.366		121,0	2,5	165,2	1,291	0,01 C^1–C^4, C^7–C^{10}	0,01	-0,37	0,23	0,33	0,41	124
6.367		132,5	-5,5	174,6	1,287	0,02 C^1–C^6	0,01	0,02	-0,12	-0,09	-0,27	133
6.368		125,7	10,1	-146,9	1,270	0,01 C^1–C^4	0,02	0,63	0,10	-0,52	-1,55	133
6.369		124,7	9,0	-143,8	1,289	0,01 C^1–C^4	0,01	0,69	-0,03	-0,59	-1,69	133
6.370		(A) 121,6	18,3	-179,9	1,261	0,00 C^1–C^4	0,01	0,39	-0,39	0,01	0,02	124
		(B) 121,6	-19,9	-179,9	1,261	0,00 C^1–C^4	0,01	-0,44	0,33	0,01	0,02	

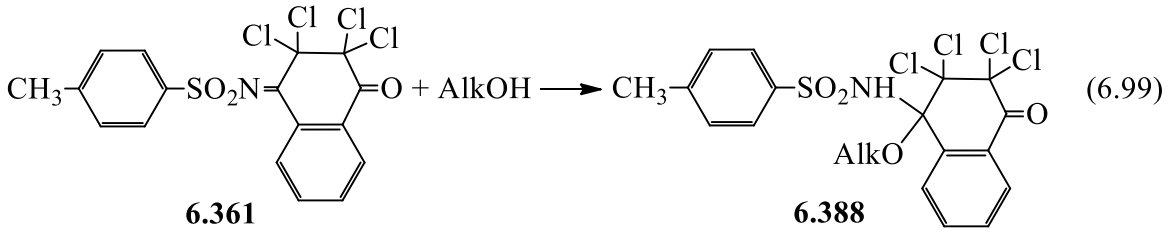
Номер сполуки	Структурна формула[1]	Деякі дані РСА										∠ C=N–S, за даними “Tartu Models”, град
		∠ C=N–S, град	Торсіонний кут C^3–C^4=N–S. град	Торсіонний кут C^2=C^3–C^4=N,град.	Довжина звязку C=N, Å	[2]Точність площини (RMSD), Å	Відхилення атомів від середньо-квадратичної площини, Å					
							C^3	C^5	C^6	N	S	
6.371		(A) 122,5	16,2	-175,4	1,279	0,03 C^1–C^4	-0,04	-0,29	-0,36	0,09	0,24	124
		(B) 124,7	18,0	-175,4	1,279	0,00 C^1–C^4	0,00	-0,45	0,35	-0,01	-0,13	
6.372		127,7	5,0	-176,8	1,298	0,01 C^1–C^4	0,01	-0,29	0,35	0,16	-0,01	124
6.373		(A) 122,4	10,8	175,2	1,269	0,01 C^1–C^4	-0,01	0,38	0,22	-0,10	-0,11	124
		(B) 122,4	-24,2	175,2	1,269	0,01 C^1–C^4	-0,01	-0,39	-0,39	-0,10	-0,11	
6.374		(A) 121,4	13,4	179,9	1,307	0,02 C^1–C^4	0,03	-0,40	0,34	0,04	0,00	124
		(B) 121,4	-22,3	179,9	1,307	0,02 C^1–C^4	0,03	0,37	-0,47	0,04	0,00	

Номер сполуки	Структурна формула[1]	Деякі дані РСА										∠ C=N–S, за даними “Tartu Models”, град
		∠ C=N–S, град	Торсіонний кут C^3–C^4=N–S. град	Торсіонний кут C^2=C^3–C^4=N,град.	Довжина звязку C=N, Å	[2]Точність площини (RMSD), Å	Відхилення атомів від середньо-квадратичної площини, Å					
							C^3	C^5	C^6	N	S	
6.375		125,4	-8,3	-168,9	1,282	0,01 C^1–C^4	0,01	0,32	-0,15	-0,20	-0,32	124
6.376		(A) 122,9	14,9	177,8	1,314	0,00 C^1–C^4	0,00	0,42	-0,31	-0,04	0,01	128
		(B) 122,9	-22,2	177,8	1,314	0,00 C^1–C^4	0,00	-0,37	0,42	-0,04	0,01	
6.377		120,4	-2,3	-174,7	1,278	0,01 C^1–C^4	0,01	0,23	-0,29	-0,11	-0,24	120
6.378		133,1	-0,6	-179,6	1,250	0,00 C^1–C^6	0,00	0,00	0,01	-0,04	-0,121	133
6.379		129,7	7,2	-155,0	1,269	– C^1–C^4	0,01	0,31	-0,37	-0,60	-1,36	133

Номер сполуки	Структурна формула[1]	Деякі дані РСА										∠ C=N–S, за даними “Tartu Models”, град
		∠ C=N–S, град	Торсіонний кут C^3–C^4=N–S. град	Торсіонний кут C^2=C^3–C^4=N,град.	Довжина звязку C=N, Å	[2]Точність площини (RMSD), Å	Відхилення атомів від середньо-квадратичної площини, Å					
							C^3	C^5	C^6	N	S	
6.380		(A) 121,1	19,1	-169,1	1,266	0,02 C^1–C^4, C^7–C^{10}	0,01	0,22	-0,35	0,17	0,18	124
		(B) 121,1	-9,5	-171,4	1,272	0,02 C^1–C^4, C^7–C^{10}	0,01	-0,40	0,40	0,17	0,18	

Примітки: [1] Нумерація атомів в структурних формулах, що необхідна для розгляду їх структурних особливостей, не завжди відповідає правилам номенклатури. [2] RMSD – середньо-квадратична площина, в межах наведеної точності Å. [3] (A), (B), (C) – симетрично незалежні молекули в елементарній комірці однієї структури, або структурно незалежні частини молекули з розупорядоченими напівхіноїдними циклами.

За прогнозом за «Tartu Models" стеричний вплив *пери*-протону бензольного ядра і атому Хлору в α-положенні хіноїдного ядра на групу SO_2 має бути практично однаковим і реалізовуватися в збільшенні валентного кута C=N–S до 133 град (див. підрозділ 6.1). За уточненими даними величина кута C=N–S становить 133 град, якщо SO_2-група розвернута в бік Хлору (*цис*-ізомер), і 132 град, якщо вона розвернута в бік конденсованого бензольного кільця (*транс*-ізомер) (див. табл. 6.20). Між тим, за даними РСА кут C=N–S дорівнює 129,4 град в N-фенілсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонмоноіміні **6.360** і 127,5 град в 4-(4-толілсульфоніл)іміно-2,2,3,3-тетрахлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідронафталіні **6.361**, що помітно менше модельного значення. Однак при цьому спостерігається значне відхилення зв'язку C=N і атому S від площини супряженої системи (C^1–C^{10} в нафтохіноніміні **6.360** і C^1–C^4, C^7–C^{10} в сполуці **6.361**), торсіонні кути C^2=C^3–C^4=N дорівнюють 162,9 і 151,2 град відповідно в сполуках **6.360** і **6.361**, відхилення атому Сульфуру від площини супряженої системи є ще більш значними – 1,16 і 1,44 Å, відповідно (див.табл.6.20). Таким чином, тут реалізується переважно один зі згаданих способів компенсації напруги, а саме зміна торсіонних кутів в супряженій хінонімінний або напівхіноїдній системі [469, 470]. Слід зауважити, що цей спосіб також збільшує реакційну доступність зв'язку C=N і може розглядатися як її стерична активація. Напівхіноїдна структура **6.361** проявляє АСНЗ C=N – взаємодіє, наприклад, зі спиртами за зв′язком C=N за схемою 1,2-приєднання [471] з утворенням сполуки **6.388** хінолідної будови (схема 6.99) [472, 473]:

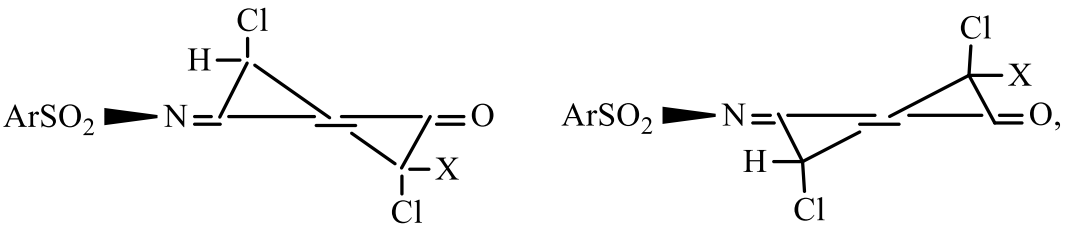


6.361 **6.388** (6.99)

де Alk = Me, Et, *i*-Pr.

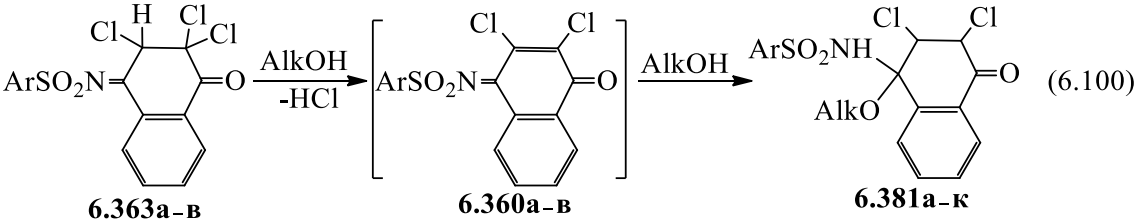
Ідеалізоване значення кута C=N–S в стерично ненапружених структурах **6.362–6.366** становить, за даними "Tartu Models", 124 град. Природно, АСНЗ C=N при цьому проявлятися не повинна. Діапазон актуальних величин кутів за даними РСА (від 121,0 і до 123,6 град, див. табл. 6.20) є досить близьким до модельних значень і збігається з отриманими даними в розділі 6.11. Фрагмент C=N–S лежить переважно в площині π-системи напівхіноїдного фрагменту: відхилення торсіонних кутів C^2=C^3–C^4=N від ідеального значення 180 град становить 2,1–14,8 град, відхилення атомів Сульфуру від середньо-квадратичної площини – від 0,06 до 0,41 Å (див. табл. 6.20) [469].

Напівхіноїдні сполуки **6.362–6.365** мають дві (A, B) або три (A, B, C) кристалічні структури, що обумовлено наявністю, в першу чергу, енантіомерів:



де X = Cl (**6.362, 6.363**), H (**6.364, 6.365**).

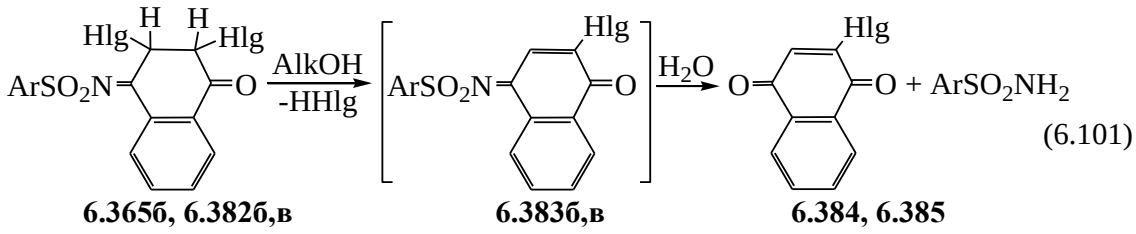
Як показано в розділі 5, напівхіноїдні структури **6.362, 6.363**, які містять в α-положенні атом Гідрогену біля sp^3-гібридизованого атому Карбону, не мають АСНЗ C=N, однак можуть елімінувати одну молекулу HCl з утворенням відповідних 2,3-дихлор-1,4-нафтохінонмоноімінів. В умовах проведення реакції сполук **6.362, 6.363** зі спиртами відбувається їх дегідрохлорування, а потім хіноніміни **6.360**, що утворилися і які мають АСНЗ C=N, приєднують молекулу спирту за схемою 1,2-приєднання з утворенням хінолідних структур (схема 6.100) [472, 473]:



(6.100)

де **6.360, 6.363**, Ar = C_6H_5 (**а**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 4-ClC_6H_4 (**в**); **6.381**, Ar = C_6H_5 (**а–г**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**д–з**), 4-ClC_6H_4 (**и,к**); Alk = CH_3 (**а,д,и**), C_2H_5 (**б,е,к**); C_4H_9 (**г,з**).

Непрямим підтвердженням цього є відсутність 1,2-приєднання спиртів до сполук **6.365б, 6.382б,в**, що мають атоми Гідрогену біля обох sp^3-гібридизованих атомів Карбону. При взаємодії спиртів з 4-арилсульфоніліміно-2,3-дихлор(бром)-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідронафталінами **6.365б, 6.3821б,в** спочатку відбувається дегідрохлорування з відходом атому Hlg з положення 5 і утворенням N-арилсульфоніл-2-хлор(бром)-1,4-нафтохінонмоноімінів, що не мають АСНЗ C=N. Останні в результаті гідролізу утворюють 2-хлор-1,4-нафтохінони (схема 6.101) [472, 473]:



(6.101)

6.365б, 6.382б,в **6.383б,в** **6.384, 6.385**

де **6.365, 6.382, 6.383**, Ar=4-$CH_3C_6H_4$ (**б**), 4-ClC_6H_4 (**в**); Hlg = Cl (**6.365, 6.383, 6.384**), Br (**6.382, 6.385**).

Структура похідних 1,4-бензохінонмоноімінів **6.367–6.377** (див. рисунки РСА 6.42–6.51) підпорядковується закономірностям, що спостерігаються для похідних нафтохінонімінів **6.360–6.366**. У всіх випадках реалізується ізомер з найменшим ступенем відштовхування між сульфонільною групою і замісником при α-атомі Карбону відносно подвійного зв'язку C=N. Стерична напруга, що спостерігається, переважно компенсується відхиленням атомів N і S від площини зв'язку C=N, і тільки в N-фенілсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонмоноіміні **6.367** вона приводить до збільшення валентного кута C=N–S до величини 132,5 град. У циклогексенових структурах **6.368** і **6.369** ці кути, за даними РСА, є істотно меншими – 125,7 і 124,7 град, відповідно.

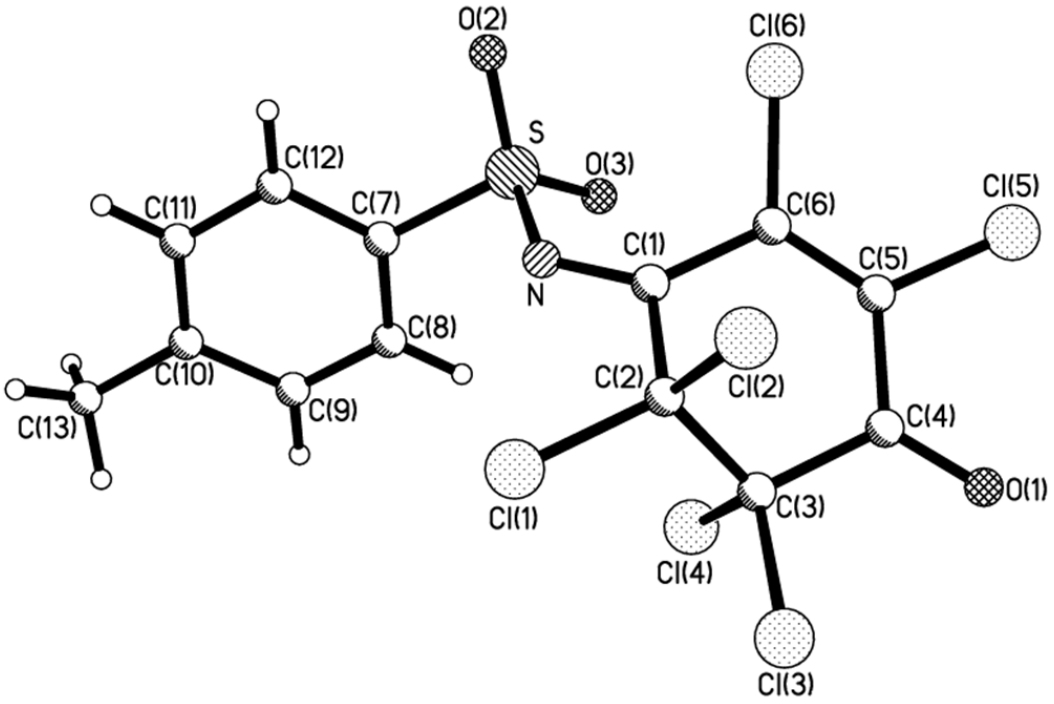


*Рисунок 6.42 - Молекулярна структура 4-(4-толілсульфоніл)іміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1-ону **6.368** за даними РСА*

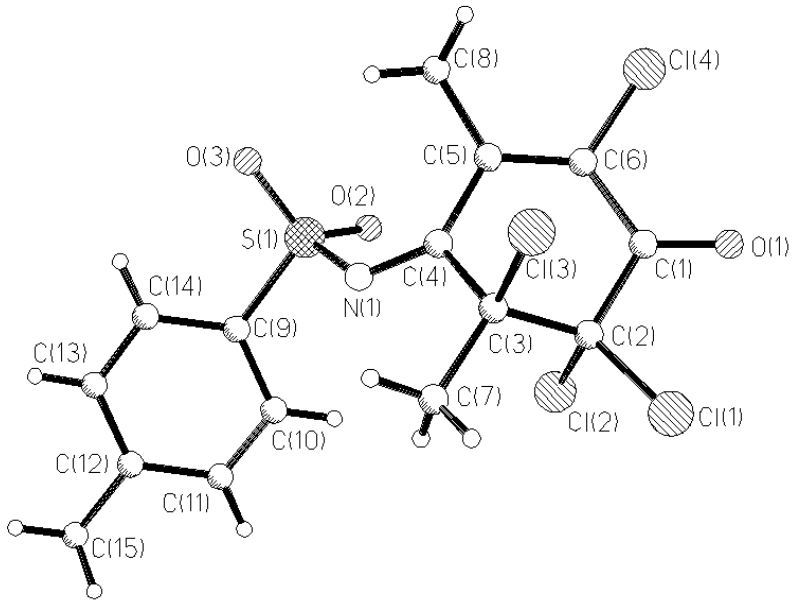


Рисунок 6.43 - Молекулярна структура 4-(4-толілсульфоніл)іміно-3,5-диметил-2,5,6,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-ону ***6.369*** *за даними РСА*

У разі хіноніміну **6.367** є очевидним сильний вплив супряження π-зв'язку групи C=N з π-системою хіноїдного циклу, який перешкоджає відхиленню зв'язку C=N від площини і сприяє компенсації стеричної напруги за рахунок збільшення валентного кута C=N–S. Супряження в напівхіноїдних циклах сполук **6.368 і 6.369** є значно слабкішими, і тут спостерігається зворотна ситуація – відхилення зв'язку C=N від площини в цьому випадку є енергетично переважнішим. Це підтверджується величинами торсіонних кутів $C^2=C^3–C^4=N$ (174,6 град в хіноніміні **6.367**, 146,9 і 143,8 град в напівхіноїдних структурах **6.368** і **6.369**, відповідно) і величинами відхилень атомів Сульфуру від площини циклів (0,27 Å в хіноніміні **6.367**, 1,55 і 1,69 Å в напівхіноїдних структурах **6.368** і **6.369**, відповідно). Це повністю є аналогічним закономірності, виявленій для нафтохінонімінів, в яких для напружених структур **6.360** і **6.361** величина валентного кута C=N–S знаходиться в зворотній залежності від ступеню відхилення зв'язку C=N від площини циклу. Цікаво, що в даному випадку, судячи з порівняльними величинами валентних кутів, супряжена система бензохінонмоноіміну **6.367** сильніше взаємодіє з π-зв'язком C=N, ніж супряжена система нафтохінонмоноіміну **6.360**. Очевидно, локалізація більш сильного супряження в бензольному кільці нафтохіноїдного фрагменту сприяє ослабленню його в конденсованому хінонімінному фрагменті за рахунок сильного інкорпорування π-електронів загального C=C зв'язку. Це підтверджується і порівнянням довжин зазначених C=C зв'язків ($C^2=C^3$ 1,415 Å в хіноніміні **6.360** і 1,341 Å в хіноніміні **6.367**) –

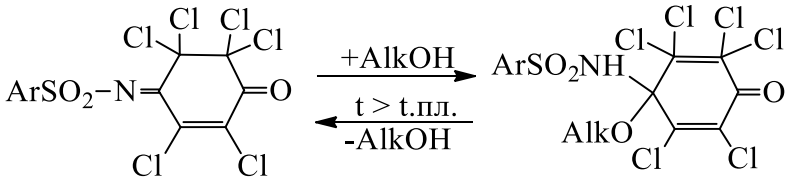
перша є значно довшою за рахунок участі в ароматичному супряженні [469].

Аналіз молекулярної геометрії 4-(4-толілсульфоніл)іміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1-ону **6.368** показує, що стеричне відштовхування сульфонільного фрагменту від групи CCl_2 (два атоми Хлору при sp^3-гібридизованому α-атомі Карбону) більше, ніж від групи CCl (один атом Хлору при sp^2-гібридизованому α-атомі Карбону). Для двох атомів Хлору в екваторіальному положенні торсіонні кути C=C–C–Cl дорівнюють 178,9 і 170,0 град, відповідно. Ймовірно, загальний негативний заряд двох атомів збільшує ефективний вандерваальсовий радіус групи CCl_2, нівелюючи виграш у відстані між атомами Хлору і Оксигену сульфонільної групи, що відбувається за рахунок відхилення атому C^5 від площини π-системи на 0,63 Å (конформація циклу – софа). В даному випадку спостерігається ізомер з *транс*-розташуванням сульфонільної і дихлорметильної груп відносно зв'язку C=N. В 4-(4-толілсульфоніл)іміно-3,5-диметил-2,5,6,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-оні **6.369** реалізується подібний сценарій, проте за участю метильної групи і атому Хлору в екваторіальному положенні (кути C=C–C–CH_3 дорівнюють 175,0 і 179,0 град) замість двох атомів Хлору. Метильна група, незважаючи на незначну електронегативність, має суттєвий стеричний об'єм і відштовхується від сульфонільного фрагменту приблизно в тій же мірі, що і атом Хлору в екваторіальному положенні. Можна констатувати наявність атрактивного контакту H...O 2,26 Å (сума вдв радіусів 2,45 Å) за участю метильного Гідрогену, проте сутьєві величини торсіонного кута C^2=C^3–C^4=N (див. вище) свідчать про превалювання відштовхування в даній групі взаємодій.

Кут C=N–S, що спостерігався в напівхіноїдній структурі **6.368**, за даними РСА (125,7 град) є значно меншим прогнозованого (133 град), проте в молекулі спостерігаються високі значення величин відхилення атомів C^5, N, S від середньо-квадратичної площини C^1–C^4, а також високі значення величини торсіонного кута C^3–C^4=N–S (10,1 град) (див. табл. 6.20). Напівхіноїдна структура **6.368** повинна мати АСНЗ C=N [469].

Дуже близькі результати спостерігаються також для 4-(4-толілсульфоніл)іміно-3,5-диметил-2,5,6,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-ону **6.369**: прогнозований кут C=N–S становить 133 град, кут C=N–S за даними РСА – 124,7 град при великих відхиленнях атомів C^5, N, S від середньо-квадратичної площини C^1–C^4 і великій величині торсіонного кута C^3–C^4 = N–S (див. табл. 6.20) [469].

Спирти приєднуються до циклогексенової сполуки **6.368** за схемою 1,2-приєднання з утворенням хінолідної структури без елімінування атомів Хлору (схема 6.102) [472, 473]:



6.368а,б **6.386а–з** (6.102)

де **6.368**, Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а**), 4-ClC_6H_4 (**б**); **6.386**, Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а–г**), 4-ClC_6H_4 (**д–з**); Alk = CH_3 (**а,д**), C_2H_5 (**б,е**), C_3H_7 (**в,ж**), C_4H_9 (**г,з**).

В напівхіноїдних структурах **6.370–6.376** (див. рисунки РСА 6.44-6.50) спостерігається однакова стерична обстановка навколо фрагменту C=N–S: в α-положеннях циклогексенового ядра є атом Cl або група Me в екваторіальному положенні (торсіонні кути $C^2=C^3–C^4=N$ 168,9–179,9 град) при sp^2-гібридизованому атомі Карбону, і група CHHlg з атомом галогену в аксіальному положенні (торсіонні кути $C^3–C^4–C^5–Hlg$ 65,9–81,7 град) при sp^3-гібридизованому атомі Карбону. У всіх структурах реалізується *цис*-розташування сульфонільного фрагменту і групи CHHlg, як найменш стерично утруднене. Конформація напівхіноїдного циклу в структурах **6.370–6.376** – напівкрісло з протилежними за знаками відхиленнями sp^3-гібридизованих атомів $C_а$ і $C_в$. У цих сполуках зв'язок C=N не виявляє властивостей АСНЗ, за прогнозом "Tartu Models" кут C=N–S становить 124 град (128 град для бромпохідного **6.376**), за даними РСА – від 121,4 до 125,4 град. Відхилення атому Сульфуру від площини супряженого хіноїдного фрагменту закономірно є невеликим (0,01-0,32 Å) і дуже близьким до аналогічних значень для похідних нафтохінону.

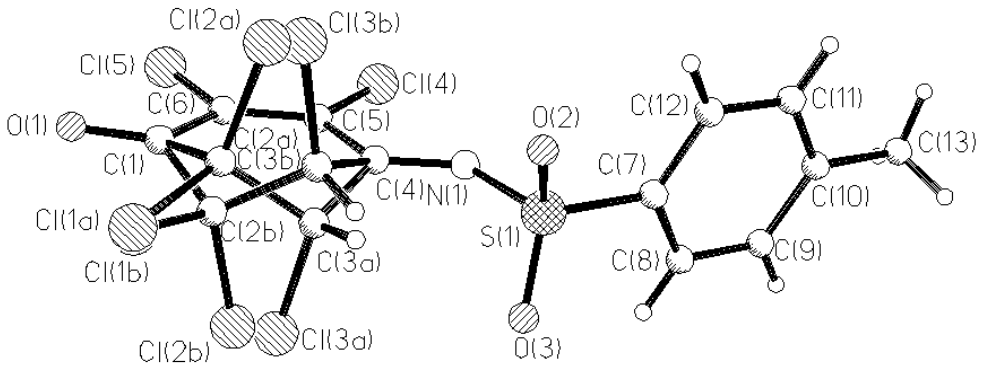


Рисунок 6.44 - Молекулярна структура 4-(4-толілсульфоніл)іміно-2,3,5,6,6-пентахлор-2-циклогексен-1-ону ***6.370*** *за даними РСА*

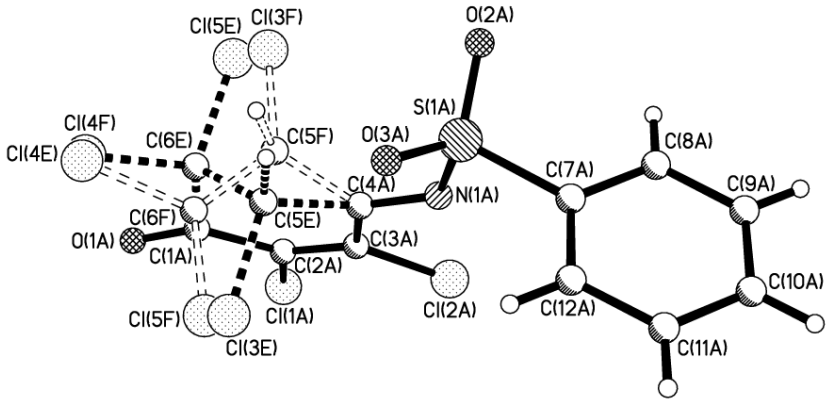


Рисунок 6.45 - Молекулярна структура 4-фенілсульфоніліміно-2,3,5,6,6-пентахлор-2-циклогексен-1-ону ***6.371*** *за даними РСА*

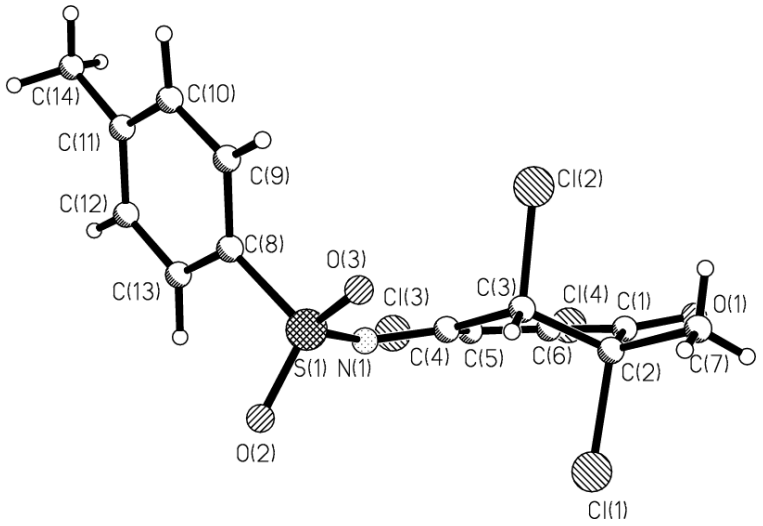


Рисунок 6.46 - Молекулярна структура 4-(4-толілсульфоніл)іміно-6-метил-2,3,5,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-ону ***6.372*** *за даними РСА*

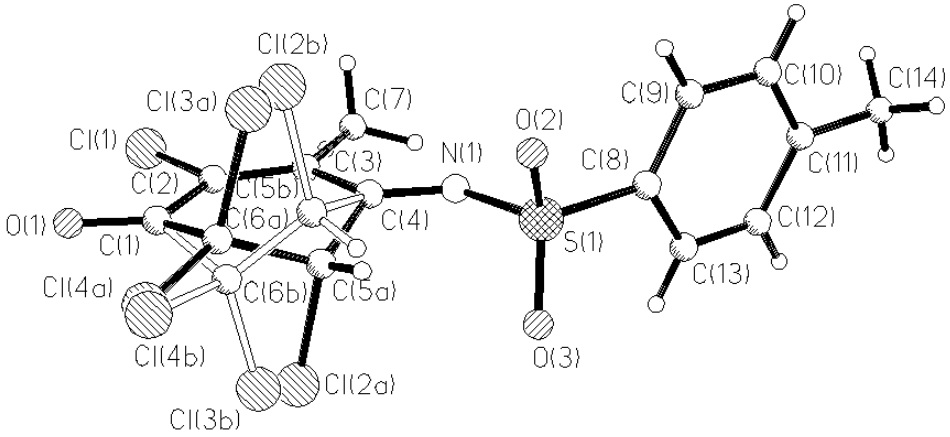


Рисунок 6.47 - Молекулярна структура 4-(4-толілсульфоніл)іміно-3-метил-2,5,6,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-ону ***6.373*** *за даними РСА*

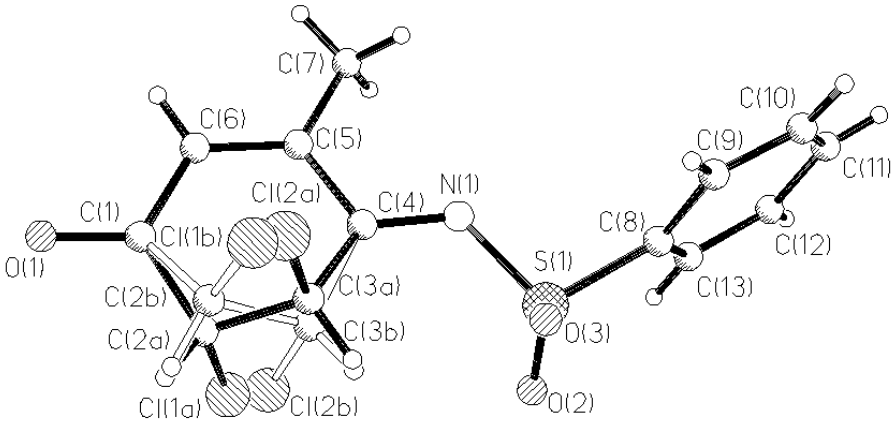


Рисунок 6.48 - Молекулярная структура 4-фенілсульфоніліміно-3-метил-5,6-дихлор-2-циклогексен-1-ону ***6.374*** *за даними РСА*

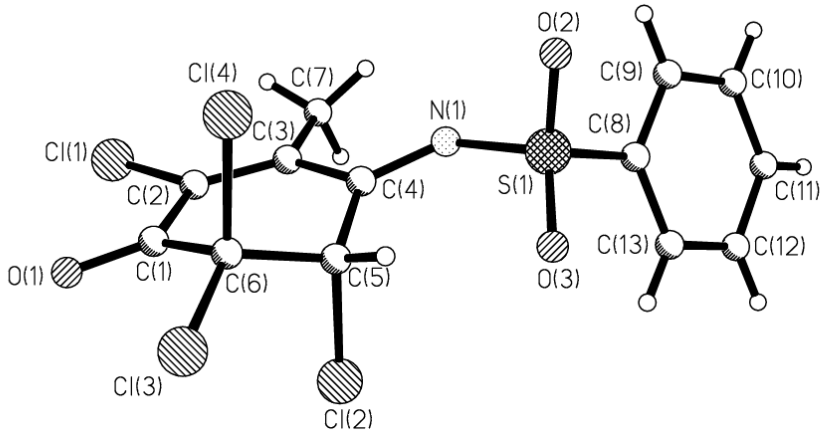


Рисунок 6.49 - Молекулярна структура 4-фенілсульфоніліміно-3-метил-2,5,6,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-ону ***6.375*** *за даними РСА*

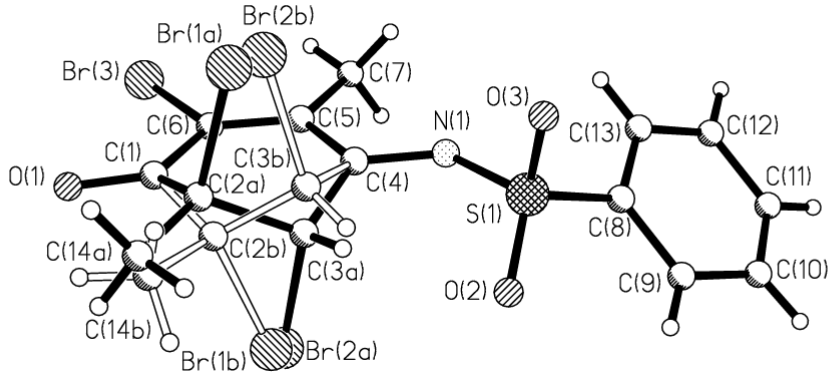
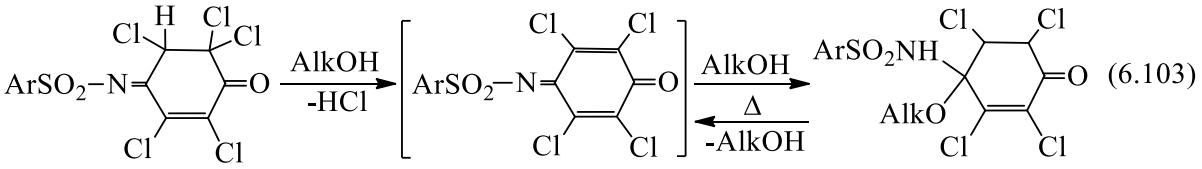


Рисунок 6.50 - Молекулярна структура 4-фенілсульфоніліміно-3,6-диметил-2,5,6-трибром-2-циклогексен-1-ону ***6.376*** *за даними РСА*

В 4-фенілсульфоніліміно-3,5-диметил-2,5,6-трибром-2-циклогексен-1-оні **6.376** біля sp^3-гібридизованого атому Карбону C^5 знаходиться атом Брому, який надає більший стеричний вплив, ніж атом Хлору в сполуках **6.370–6.375**, відповідно кут C=N–S, прогнозований за «Tartu Models", становить 128 град, а за даними РСА – 122,9 град, торсіонний кут C^3–C^4=N–S в обох енантіомерах складає 14,9 і -22,2 град при дуже незначних відхиленнях атомів N і S від середньо-квадратичної площини C^1–C^4. В результаті АСНЗ C=N є відсутнім [469].

Напівхіноїдні структури **6.370–6.376**, які мають *цис*-положення сульфонільного фрагменту і групи CHHlg, не виявляють АСНЗ C=N. Однак, наприклад сполуки **6.370, 6.371** і інші 2,3,5,6,6-пентахлор-4-арилсульфоніліміно-2-циклогексен-1-они зі спиртами реагують з утворенням в якості кінцевих продуктів 2,3,5,6-тетрахлор-4-арилсульфоніламідо-4-алкокси-2,5-циклогексадієн-1-онів (схема 6.103) [472, 473].



6.370, 6.371, 6.389а–в **6.367а–в** **6.390а–з**

де Ar=C_6H_5 (**6.371**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**6.370**), 4-ClC_6H_4 (**6.389**); **6.390**, Ar=C_6H_5 (**а–в**), 4-$CH_3C_6H_4$ (**г–ж**), 4-Cl C_6H_4 (**з**); Alk=CH_3 (**а**), C_2H_5 (**б,д**), C_3H_7 (**е**), *ізо*-C_3H_7 (**з**), C_4H_9 (**в,ж**).

Очевидно, на першій стадії відбувається елімінування молекули HCl з утворенням 2,3,5,6-тетрахлор-N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.367**, що мають АСНЗ C=N і реагують зі спиртами. Хіноніміни, що утворюються в реакційній суміші, не вдається виявити.

Природно, що в 4-(4-толілсульфоніл)іміно-5-метил-2-ізопропіл-5,6-дихлор-2-циклогексен-1-оні **6.377** (див. рисунок РСА 6.51), у якому відсутній замісник в одному з α-положень циклогексенового ядра відносно зв'язку C=N, реалізується *транс*-конфігурація сульфонільного і хлорметильного фрагментів, що мінімізує відштовхування між ними. При цьому стерична напруга в фрагменті C=N–S є відсутньою повністю, кут C=N–S дорівнює 120,4 град, що практично відповідає ідеальному значенню 120 град при подвійному зв'язку. Фрагмент C=N–S також лежить в площині (торсіонний кут C^2=C^3–C^4=N дорівнює 2,3 град, відхилення атому S – 0,24 Å). Конформація ненасиченого циклу в цьому випадку є також напівкріслом.

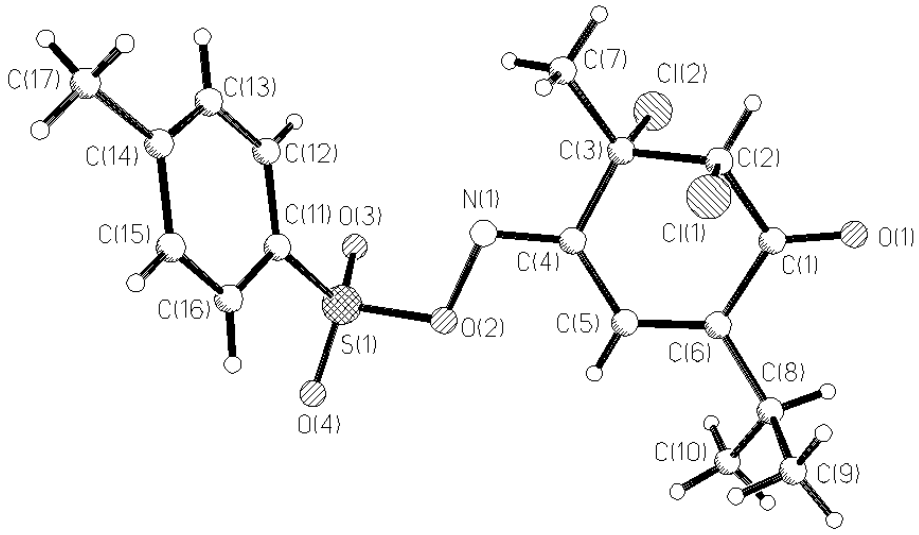


Рисунок 6.51 - Молекулярна структура 4-(4-толілсульфоніл)іміно-2-ізопропіл-5-метил-5,6-дихлор-2-циклогексен-1-ону ***6.377*** *за даними РСА*

Особливості реалізації стеричної напруги в молекулі N,N'-ди-(4-хлорфенілсульфоніл)-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондііміну **6.378** (див. рисунок РСА 6.52) з групами $ArSO_2$, що знаходяться в *транс*-положеннях, принципово подібні до структури **6.367**.

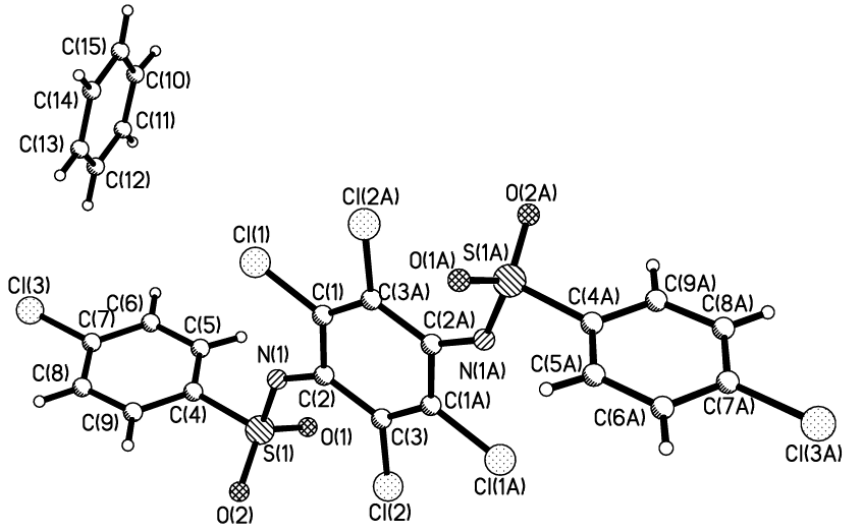
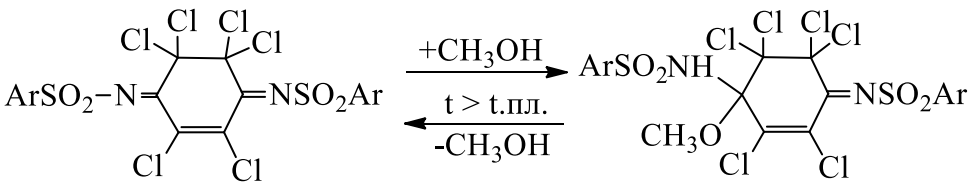


Рисунок 6.52 - Молекулярна структура N,N'-ди-(4-хлорфенілсульфоніл)-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондііміну ***6.378*** *за даними РСА*

Спостерігається ідеально плоска будова хінондііміннного ядра C^1–C^6, дуже невеликі відхилення атомів N і S від цієї площини (0,04 і -0,12 Å, відповідно), практично ідеальна величина торсіонного кута C^2=C^3–C^4=N (179,6 град), що обумовлено утриманням зв'язку C=N в площині циклу за рахунок супряження. Як результат, стерична напруга викликає збільшення

кута C=N–S до 133.1 град при прогнозованому за “Tartu Models” куті в 133 град (див. табл. 6.20), що приводить до прояву АСНЗ C=N.

В 1,4-ди(4-толілсульфоніл)іміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексені **6.379** (див. рисунок РСА 6.53) отриманому на основі тетрахлордііміну, реалізується ізомер з *транс*-положенням сульфонільних і дихлорметильних груп, відштовхування яких сильніше, ніж сульфонільної і арилхлоридної груп, як і в структурі **6.368**. Кути C=N–S становлять 129,7 град (прогнозоване значення також 133 град), при цьому весь фрагмент C=N–S відхиляється від площини π-системи (відхилення торсіонних кутів $C^2=C^3–C^4=N$ від ідеального значення становить 25,0 град, відхилення атомів Сульфуру від площини – 1,36 Å). Таким чином, тут реалізується змішаний тип компенсації стеричної напруги – невелике збільшення валентного кута C=N–S при одночасному відхиленні від площини зв'язку C=N, що свідчить на користь прояву властивостей АСНЗ C=N [469]. Це підтверджується реакційною здатністю сполуки **6.379**: відбувається приєднання молекули спирту без елімінування атомів Хлору (схема 6.104) [472, 473]:



6.379а,б **6.387а,б** (6.104)

де Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (**а**), 4-ClC_6H_4 (**б**).

Слід відзначити, що на відміну від 2,3,5,6-тетрахлор-N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів, які приєднують дві молекули спирту за двома зв'язками C=N, напівхіноїдні структури **6.379** приєднують тільки одну молекулу спирту.

В 1,4-ди(4-хлорфенілсульфоніл)іміно-5,6-дихлор-1,2,3,4-тетрагідронафталіні **6.380** (див. рисунок РСА 6.54), аналогічно напівхіноїдній структурі **6.362**, реалізується ізомер з *цис*-розташуванням сульфонільної і хлорметильної груп, що забезпечує мінімізацію відштовхування. У цієї сполуці прогнозований кут C=N–S, який дорівнює 124 град, АСНЗ C=N не проявляється. За даними РСА кути C=N–S в сполуці **6.380** складають 121,1 град, відхилення за торсіонним кутом $C^2=C^3–C^4=N$ дорівнює 8,6–10,9 град, відхилення атомів Сульфуру – 0,18 Å (див. табл. 6.20) [469].

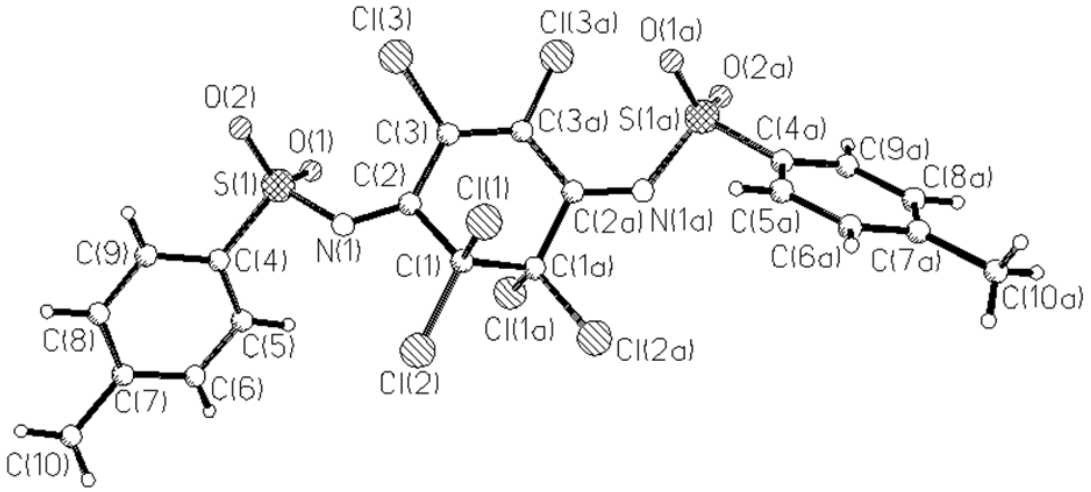


Рисунок 6.53 - Молекулярна структура 1,4-ди(4-толілсульфоніл)іміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексену ***6.379*** *за даними РСА*

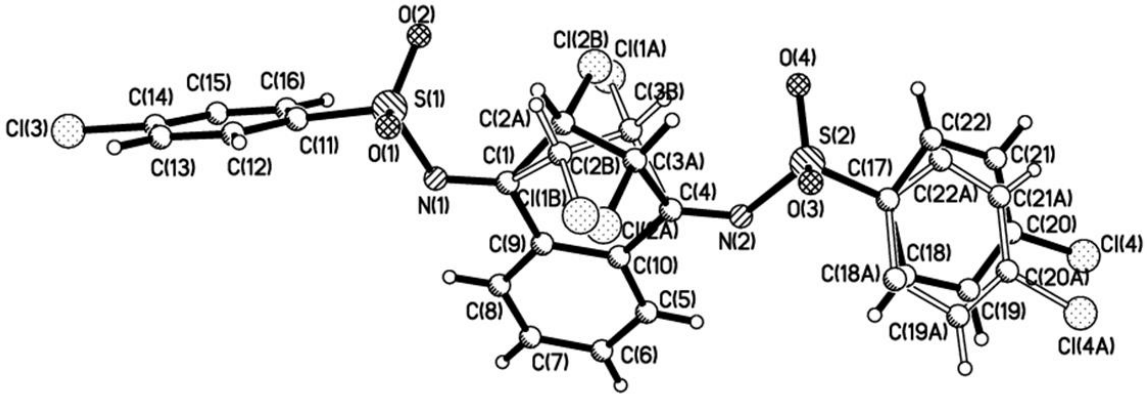


Рисунок 6.54 - Молекулярна структура 1,4-ди-(4-хлорфенілсульфоніл)-іміно-5,6-дихлор-1,2,3,4-тетрагідронафталіну ***6.380*** *за даними РСА*

У структурах **6.379** і **6.380** конформація ненасиченого циклу – напівкрісло.

Таким чином, стерична напруга в N-арилсульфонілпохідних 1,4-бензо(нафто)хінонмоно- і діімінах і в напівхіноїдних структурах на їх основі реалізується в ряді структурних змін, що підкорюються системним закономірностям. З двох можливих *цис*- і *транс*-ізомерів відносно подвійного зв'язку C=N в ході синтезу завжди утворюється ізомер, в якому мінімізована стерична напруга між сульфонільною групою і замісником при α-карбоновому атомі хіноїдного циклу відносно імінного зв'язку, безвідносно до інших досліджених структурних особливостей сполук. Найбільше відштовхування забезпечує наявність в α-положенні об'ємного замісника (атом Хлору або метильна група) в екваторіальній орієнтації, причому відштовхування дихлорметильної групи або ж метилхлор-

метильного фрагменту при sp^3-гібридизованому атомі Карбону є більшим, ніж від арилхлоридного/арилметильного фрагменту. Конденсований бензольний цикл в нафторяду також викликає істотне стеричне утруднення, однак менше, ніж перераховані вище замісники. Наявність монохлорметильної групи в α-положенні при sp^3-гібридизованому атомі Карбону з аксіальним положенням Хлору практично не викликає помітного відштовхування – його величина є лише трохи більшою, ніж в разі атому Гідрогену у відповідному положенні.

Стеричне утруднення в сполуках, що мають об'ємні екваторіально розташовані замісники в обох α-положеннях, проявляється двома конкуруючими засобами: відхиленням фрагменту C=N–S від площини циклу (при цьому значення торсіонних кутів $C^2=C^3–C^4=N$ може досягати 36 град, відхиленням атому Сульфуру від площини – 1,69 Å), або/та збільшенням валентного кута C=N–S до величин, близьких до передбачених за «Tartu Models" (132–133 град). Останній спосіб реалізується рідше, і основною причиною для цього можна вважати наявність значного супряження в хінонімінному/хінондіімінному циклі, що перешкоджає скручуванню π-системи з відхиленням її від площини.

Дослідженню активованого стерично напруженого зв'язку (АСНЗ) C=N присвячена докторська дисертація [474].

ЛІТЕРАТУРА

1. **Schmitt, R.** Üeber orthobichlorazophenol / R. Schmitt, P.G. Bennewitz // Journal Prakt. Chem., 1874. – Bd. 8. – № 1. – S. 1–10.

2. **Krause, A.** Zur geschichte des paraphenylendiamins / A. Krause // Chem. Ber., 1879. – Bd. 12. – № 1. – S. 47–56.

3. **Zinin, N.** Üeber das azobenzid und die nitrobenzinsäure / N. Zinin // Journal Prakt. Chem., 1845. – Bd. 36. – № 1. – S. 93–107.

4. **Bandrowski, E.** Über die oxidation des paraphenylendiamins und des paraamidophenols / E. Bandrowski // Monatsh., 1889. – Bd. 10. – № 1. – S. 123–128.

5. **Baeyer, A.** Üeberdie einwirkung der salpetrigen säure auf dimethyl-anilin / A. Baeyer, H. Caro // Ber. Chem. Ges., 1874. – Bd. 7. – № 1. – S. 809–811.

6. **Witt, O.N.** The application of indophenol blue to calico printing and dyeing / O.N. Witt // Journal Soc. Chem. Ind., 1882. – Vol. 1. – № 7. – P. 255–258.

7. **Witt, O.N.** On the azines and eurhodines and their relation to the saffranine group of artificial dyes / O.N. Witt // Journal Soc. Dyers and Colourists, 1887. – Vol. 3. – № 10. – P. 152–156.

8. **Bandrowski, E.** Über derivate chinonimids / E. Bandrowski // Monatsh., 1888. – Bd. 9. – № 1. – S. 133–137.

9. **Бурмистров, С. И.** N-Аренсульфонилхинонимины / С.И. Бурмистров, Е.А. Титов // Журн. общей химии, 1952. – Т. 22. – С. 999–1004.

10. **Adams, R**. Quinone imides. I. p-Quinone disulfonimides // R. Adams, A. Nagarkatti // J. Am. Chem. Soc., 1950. – Vol. 72. – № 10. – P. 4601–4606.

11. **Авдєєнко, А.П.** Хіноніміни: від протиракових препаратів до молекулярних комп'ютерів. Монографія / А.П. Авдєєнко, С.О. Коновалова. – Краматорськ, Донбаська державна машинобудівна академія. – 516 с. – 2018. ISBN 978-617-7415-40-3.

12. **Bessems, J.G.M.** Paracetamol (Acetaminophen)induced toxicity: molecular and biochemical mechanisms, analogues and protective approaches / J.G.M. Bessems, N.P.E. Vermeulen // Critical Rev. Toxicology, 2001. – Vol. 31. – № 1. – P. 55–138.

13. **Антелава, Н.А.** Влияние β-адреноблокаторов, обладающих различными свойствами, на функциональное состояние печени при остром токсическом гепатите, вызванном парацетамолом в эксперименте /

Н.А. Антелава, Л.Ю. Габуния, К.Г. Гамбашидзе, Н.Г. Пхаладзе, Б.А. Арзиани // Georgian Medical News, 2009. – № 5 (170). – P. 64–68.

14. **Burke, A.S.** Reactive nitrogen species in acetaminophen-induced mitochondrial damage and toxicity in mouse hepatocytes / A.S. Burke, L.A. MacMillan-Crow, J.A. Hinson // Chem. Res. Toxicol., 2010. – Vol. 23. – № 7. – P. 1286–1292.

15. **Othman, S.** Hydroxylation of diclophenac : an illustration of the complementary roles of biomimetic metalloporphyrin catalysts and yeasts expressing human cytochromes P-450 in drug metabolism studies / S. Othman, V. Mansuy-Mouries, C. Bensoussan, P. Battioni, D. Mansuy // Comptes Rendus de l'Académie des Sciences – Series IIC – Chemistry, 2002. – T. 3. – № 9. – P. 751–755.

16. **Naisbitt, D.J.** Investigation of the immunogenicity of diclofenac and diclofenac metabolites / D.J. Naisbitt, L.S. Sanderson, X. Meng, A.V. Stachulski, S.E. Clarke, B.K. Park // Toxicology Letters, 2007. – Vol. 168. – № 1. – P. 45–50.

17. **Boelsterli, U.A.** Diclofenac-induced liver injury: a paradigm of idiosyncratic drug toxicity. Review / U.A. Boelsterli // Toxicology and Applied Pharmacology, 2003. – Vol. 192. – № 3. – P. 307–322.

18. **Титов, Е.А.** Синтез N-аренсульфонил-2-аренсульфонамидо-пара-хинониминов / Е.А. Титов, А.П. Авдеенко, В.Ф. Рудченко // Журн. орган. химии, 1972. – Том 8. – Вып. 12. – С. 2546–2549.

19. **А.с. 428274. СССР, М.Кл. G01п 31/22**. Кислотно-основный индикатор / Е. А. Титов, А. П. Авдеенко, В. Ф. Рудченко, В. В. Величко. – № 1767577/23-4; заяв. 31.03.72; опубл. 15.05.74; Бюл. № 18. – 2 с.

20. **Авдеенко, А.П**. Кислотно-основной индикатор / А.П. Авдеенко, А.М. Сурмий, Е.И. Юрченко, М.М. Кремлев, Н.П. Безверхий // Вопросы химии и хим. технологии. Изд-во Харьковского ун-та, 1981. – № 64. – С. 23–26.

21. **Пат. 84243. Україна, МПК G01N31/22 (2006.01).** Кислотно-основний індикатор / Авдєєнко А. П. , Коновалова С. О. , Безверхий М. П. ; заявник і власник Донбаська державна машинобудівна академія – № u2013 05784 ; заявл. 07.05.2013 ; опубл. 10.10.2013 , Бюл. № 19. – 4 с.

22. **Бурмистров, С.И.** Реакция N-аренсульфонил-*пара*-хинониминов с ацил(арил)гидразинами / С.И. Бурмистров, В.И. Марков, А.П. Авдеенко // Журн. орган. химии, 1975. – Том 11. – Вып. 6. – С. 1274–1277.

23. **Авдеенко, А.П.** Кислотно-основные индикаторы / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова, Л.В. Семенякова // Вопросы химии и хим. технологии. Изд-во Харьковского ун-та, 1990. – № 92. – С. 33–37.

24. **Авдеенко, А.П.** Вулканизация хлоропренового каучука производными 1,4-бензохинона / А.П. Авдеенко, В.М. Гончаров, Е.А. Титов, И.П. Черенюк // Химия и технология полимеров. Научно-технический сборник. Красноярск, 1974. – Вып. 2. – С. 80–84.

25. **Авдеенко, А.П.** Сшивание СКД эфирами 1,4-бензохинондиоксима / А.П. Авдеенко, Н.М. Глиняная, В.Н. Калиниченко // Каучук и резина, 1994. – № 4. – С. 16–19.

26. **Авдеенко, А.П.** Вулканизация хлоропренового каучука солями хинонмонооксимов / А.П. Авдеенко, Е.Ф. Голуб, В.И. Скрипец, И.П. Черенюк // Сб. Вопросы химии и хим. технологии. – Харьков: Основа, 1980. – Вып. 60. – С. 14–18.

27. **Шевцова, К.В.** Соли хиноноксимов как вулканизующие агенты хлоропреновых каучуков / К.В. Шевцова, В.А. Пицык, Т.Е. Румянцева, А.П. Авдеенко, Н.М. Глиняная // Вопросы химии и хим. технологии, 2005. – № 6. – С. 147–152.

28. **Шевцова, К.В.** Особенности процесса вулканизации хлоропреновых каучуков медной солью хиноноксима / К.В. Шевцова, В.А. Пицык, Т.Е. Румянцева, А.П. Авдеенко, Н.М. Глиняная // Вопросы химии и хим. технологии, 2007. – № 6. – С. 178–182.

29. **Авдеенко, А.П.** Соли хинонмоно- и хинондиоксимов: синтез и вулканизационная активность / А.П. Авдеенко, Н.М. Глиняная, В.Н. Калиниченко // Каучук и резина, 1994. – № 3. – С. 20–24.

30. **Авдеенко, А.П.** Вулканизация каучуков общего назначения пара-хинон(моно)диоксимуретанами / А.П. Авдеенко, В.Н. Калиниченко // Сб. Вопросы химии и хим. технологии. – Харьков: Основа, 1985. – Вып. 79. – С. 120–123.

31. **Черенюк, И.П.** Уретановые вулканизующие агенты и ускорители вулканизации хлоропренового каучука / И.П. Черенюк, А.П. Авдеенко // Каучук и резина, 1984. – № 2. – С. 20–22

32. **Подобуев, Г. А.** Вулканизационная активность продуктов конденсации аренсульфонилхинониминов с 4,4'-дипиридилом / Г.А. Подобуев, И.П. Черенюк, А.П. Авдеенко, А.В. Ананьин, Е.А. Титов // Сб. Вопросы химии и хим. технологии. – Харьков : Основа, 1974. – Вып. 36. – С. 102–104

33. **Антонов, Б.Н.** Вулканизация бутадиен нитрильного каучука *моно*-эфирами *пара*-хинондиоксима / Б.Н. Антонов, Е.А. Титов, А.П. Авдеенко // Физико-химия процесса вулканизации. Сб. трудов ЛТИ. Ленинград, 1974. – С. 10–14.

34. **А.с. 343578. СССР, МПК С08с 11/40.** Способ модификации ненасыщенных каучуков / Титов Е. А., Калиниченко В. Н., Серая В. И.,

Блох Г. А., Авдеенко А. П. – № 1385778/23-5 ; заявл. 16.12.1969 ; опубл. 19.10.1973 ; Бюл. № 42. – 3с.

35. **Авдеенко, А.П.** Модификация каучука СКИ-3 1,4-бензохинон-диоксим-транс-бис-ацетатом / А.П. Авдеенко, В.Н. Калиниченко // Сб. Вопросы химии и хим. технологии, – Харьков: Основа, 1984. – Вып. 75. – С. 84–87.

36. **Калиниченко, В.Н.** Модификация синтетического изопренового каучука ацилгидразонами хиноноксимов и хининиминов / В.Н. Калиниченко, А.П. Авдеенко, Ю.Я. Баканов, Г.А. Блох, В.И. Марков // Изв. ВУЗов СССР. Химия и хим. технология, 1975. – Т. 18. – Вып. 7. – С. 1156–1159.

37. **А.с. 891710. СССР, М.Кл. C08L 11/00, C08L 75/12.** Вулканизуемая резиновая смесь / Черенюк И. П., Авдеенко А. П., Атясова Л. П., Марков В. И. – № 2903553/23-05; заявл. 04.04.1980; опубл. 23.12.81, Бюл. № 47.

38. **Калиниченко, В.Н.** Влияние производных пара-хинондиоксима на когезионную прочность синтетического изопренового каучука / В.Н. Калиниченко, А.П. Авдеенко, Т.П. Лебедина, Г.А. Блох // Изв. ВУЗов СССР. Химия и хим. технология, 1976. – Т. 19. – Вып. 5. – С. 768–770.

39. **Авдеенко, А.П.** Модификация каучуков на стадии грануляции / А.П. Авдеенко, В.И. Марков, В.Н. Калиниченко, Г.А. Блох // Сб. Вопросы химии и хим. технологии. – Харьков: Основа, 1976. – Вып. 45. – С. 15–21.

40. **А.с. 461665. СССР, М.Кл. C23f 11/04.** Способ защиты металлов от кислотной коррозии / А. Е. Титов, Г. А. Подобуев, В. Ф. Волошин, А. П. Авдеенко – Заявл. 07.03.73 (для служебного пользования).

41. **Патент України на корисну модель № 130252.** Адукти N-ацил-1,4-бензо(нафто)хінонімінів зі спиртами – 4-ациламідо-4-алкокси-2,5-циклогексадієн-1-они / Авдєєнко А.П. Коновалова С.О. – Заявл. 23.06.2018, опубл.26.11.2018. Бюл. № 22.

42. **А.с. 420654. СССР, М.Кл. C10m 1/48**. Смазочная композиция / Е. А. Титов, А. П. Авдеенко, А. Г. Косенко, А. А. Суслов – Заявл. 04.01.72 ; опубл. 25.03.74 ; Бюл. № 11. – С. 92.

43. **Avdeenko, A.P.** New medium and high-temperature plastic lubricants and prospects of their industrial application / A.P. Avdeenko, S.A. Konovalova, L.V. Nikitin // 9th International conference “Research and development in mechanical industry”. RADMI-2009. Proceedings. Vol. 2. Vrnjacka Banja, Serbia, 2009. – P. 993–1003.

44. **Avdeenko, A.P.** New medium- and high-temperature plastic lubricants for heavy-loaded components of rolling and sliding friction / А.П. Авдеенко, S.A. Konovalova // Вісник Донбаської державної

машинобудівної академії. – Краматорськ : ДДМА, 2005. – № 1. – С. 127–131.

45. **Пат. 12342А. Україна, МПК С10М 5/20.** Високотемпературне мастило для важконавантажених вузлів тертя ковзання / Авдеенко А. П. – № 95125267 ; заявл. 13.12.95 ; опубл. 28.02.97, Бюл. № 1.

46. **Avdeenko, A.P.** New medium- and hight-temperature plastic lubricants and prospects of their industrial application / A.P. Avdeenko. S.A. Konovalova, L.V. Nikitin // 8th International conference "Research and Development in Mechanical Industry". RADMI 2008. Proceedings on CD-ROM. Užice, Serbia, 2008. – P. 803–806.

47. **Пат. 27393. Україна, МПК С10М 107/00, С10М 113/00, С10М 139/00.** Високотемпературне пластичне мастило / Авдєєнко А. П., Поляков О. Є., Чередніченко П. Г. ; заявник і власник Донбаська державна машинобудівна академія. – № 93007731 ; заявл. 27.12.93 ; опубл. 15.09.2000, Бюл. № 4.

48. **Пат. 63811. Україна, МПК (2011.01) С10М 105/00.** Високотемпературне мастило для важконавантажених вузлів тертя ковзання / Авдєєнко А. П., Федорінов В. А., Бєлицька О. Я. – № u201102501 ; заявл. 02.03.2011 ; опубл. 25.10.2011, Бюл. № 20.

49. **Avdeenko, A.P.** Tests of medium-temperature grease "NATOL-P-1" on roller friction test machine / A.P. Avdeenko, S.A. Konovalova, E.A. Avdeenko // Michanical Testing and Diagnosis, 2011. – Vol. 1. – № 1. – P. 54–58.

50. **Avdeenko, A.P.** Investigation of efficiency of use of high-temperature greases in steel rolling: Part 1 / A.P. Avdeenko, M. Lutovać, S.A. Konovalova, M.V. Fedorynov // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 806. – P. 3–9.

51. **Avdeenko, A.P.** Investigation of efficiency of use of high-temperature greases in steel rolling: Part 2 / A.P. Avdeenko, M. Lutovać, S.A. Konovalova, M.V. Fedorynov // Applied Mechanics and Materials, 2015. – Vol. 806. – P. 10–15.

52. **Патент України на винахід № 15484А.** Мастило для вузлів тертя ковзання. / Авдєєнко А.П. – Заявл. 25.03.1994, опубл. 30.06.1997, Бюл. № 3.

53. **А.с. 414291. СССР, М.Кл. С10m 3/40, С10m 3/02.** Смазочно-охлаждающая жидкость для резания металлов / Э. А. Станчук, Е. А. Титов, А. П. Авдеенко – № 1815741/23-4 ; заявл. 21.07.1972 ; опубл. 05.02.1974, Бюл. № 5.

54. **Станчук, Э.А.** Применение адуктов N-аренсульфонил-пара-хинониминов с диакилфосфитами в качестве присадок к технологическим

средам / Э.А. Станчук, В.Н. Грипас, А.П. Авдеенко, В.И. Марков, Е.А. Титов // Сб. Вопросы химии и хим. технологии. – Харьков : Изд-во Харьковского ун-та, 1976. – Вып. 43. – С. 36–39.

55. **Avdeenko, A.P.** The new process liguids for cutting of churlish metals and alloys, guaranteeing stable chip breaking / A. P. Avdeenko // 3rd International conference "Research and development in mechanical industry. RaDMI 2003". Proceedings. – Herceg Novi, Serbia and Montenegro, 2003. – Vol. 1. – P. 614–621.

56. **Пат. 84240. Україна, МПК (2013.01) C10M 105/00, C10M 125/126.** Спосіб стабільного стружкодроблення при лезвійній обробці важкооброблюваних жароміцних сплавів і високоміцних термічно оброблених сталей / Авдєєнко А. П., Авдєєнко Є. А. ; власник Донбаська державна машинобудівна академія. – № u201305778 ; заявл. 07.05.2013 ; опубл. 10.10.2013, Бюл. № 19.

57. **Пат. 85984. Україна, МПК (2013.01) C10M 125/126.** Захисно-технологічне середовище для лезвійної обробки важкооброблюваних жароміцних нікелевих сплавів і високоміцних термічно оброблених сталей / Авдєєнко А. П., Авдєєнко Є. А. ; власник Донбаська державна машинобудівна академія. – № u201306937 ; заявл. 03.06.2013 ; опубл. 10.12.2013, Бюл. № 23.

58. **Бурмистров, К.С.** Синтез и реакционная способность хінон-иминов и их аналогов: дис. … докт. хим. наук : 02.00.03 – органическая химия / Бурмистров Константин Сергеевич. – Днепропетровск, 1990. – 444 с.

59. **Бурмистров, К.С.** Необычная реакция присоединения хлористого водорода к N-замещенным пара-хинониминам / К.С. Бурмистров, Б.В. Мурашевич, Н.В. Торопин // Журн. орган. химии, 2011. – Том 47. – Вып. 1. – С. 140.

60. **Мурашевич, Б.В.** Взаимодействие аренальазинов 1,4-бензо-хинона с вторичными алифатическими аминами / Б.В. Мурашевич, К.С. Бурмистров, Н.В. Торопин // Вопросы химии и хим. технологии, 2011. – № 1. – С. 14–18.

61. **Myrashevich, B.V.** Reaction of 4-[2-(arylmethylidene)hydrazinyli-dene]cyclohexa-2,5-dienones with aromatic amines / B.V. Myrashevich, K.S. Burmistrov, N.V. Toropin // Russ. J. Org. Chem., 2013. – Vol. 49. – № 10. – P. 1466–1469.

62. **Myrashevich, B.V.** Unusual reaction of 4-[2-(nitrobenzylidene)-hydrazinylidene]cyclohexa-2,5-dienone with propan-1-amine / B.V. Myra-shevich, K.A. Shreiber, N.V. Toropin, K.S. Burmistrov // Russ. J. Org. Chem., 2014. – Vol.50. – № 3. – P. 452–453.

63. **Фудзита, С.** Химия хинондисульфонимидов и хинонмоносульфонимидов / С. Фудзита // Юки госэй кагаку кекайсu, 1985. – Том 43. – № 2. – С. 153–166.

64. **Фрейманис, Я.Ф.** Исследование хинонмоно- и дииминов / Я.Ф. Фрейманис // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим., 1986. – № 1. – С. 110–123.

65. **Adams, R.** The synthesis and reactions of quinone mono- and di-imides / R. Adams, W. Reifschneider // Bull. Chem. Soc. France, 1958. – № 1. – P. 23–65.

66. **Huben-Weil.** Methoden des organischen Chemie / Huben-Weil // Stuttgard: G Thieme Verlag, 1979. – Bd. 7/3b. – S. 233–349.

67. **Авдеенко, А.П.** Синтез, реакции и применение N-замещенных пара-хинониминов : дис. … канд. хим. наук : 02.00.03 – органическая химия / Авдеенко Анатолий Петрович. – Днепропетровск, 1974. – 180 с.

68. **Бурмистров, К.С.** Синтез и исследование хинониминов и их производных / Дис. … канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – органическая химия. Днепропетровск, 1978. – 146 с.

69. **Евграфова, Н.И.** Реакции N-арилсульфонилхинониминов с N- и Р-нуклеофилами / Дис. … канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – органическая химия. Краматорск, 1993. – 212 с.

70. **Юсина, А.Л.** Исследование полихлорпроизводных циклогексеновых структур на основе N-арилсульфонил-пара-хинониминов / Дис. … канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – органическая химия. Краматорск, 1993. – 138 с.

71. **Величко, Н.В.** Галогенирование N-арилсульфонил-пара-хинонмоно и -дииминов и их восстановленных форм / Дис. … канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – органическая химия. Днепропетровск, 1994. – 271 с.

72. **Менафова, Ю.В.** N-Арилсульфонил-пара-хинонмоно и –диимины со стерически затрудненным атомом азота / Дис. … канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – органическая химия. Краматорск, 1999. – 142 с.

73. **Гончарова, С.А.** Синтез, строение и реакции полигалоидных полухиноидных структур на основе N-арилсульфонил-пара-хинониминов и эфиров пара-хинонмонооксимов / Дис. … канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – органическая химия. Краматорск, 1999. – 156 с.

74. **Марченко, И.Л.** Строение и реакционная способность N-ацил-, N-[N-арилсульфониларил(метил)имидоил]-1,4-бензохинониминов / Дис. … канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – органическая химия. Краматорск, 2001. – 180 с.

75. **Коновалова, С.А.** Галогенирование алкилзамещенных в хиноидном ядре N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов и N-ароил(арилсульфонил)оксимино-2,5-циклогексадиен-1-онов / Дис. … канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – органическая химия. Краматорск, 2002. – 127 с.

76. **Лудченко, О.Н.** Закономерности процессов галогенирования и гидрогалогенирования N-замещенных пара-хинонмоноиминов / Дис. … канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – органическая химия. Краматорск, 2007. – 188 с.

77. **Санталова, А.А.** Синтез, структурные особенности и реакционная способность N-арилсульфенил- и N-арилсульфинил-1,4-бензохинониминов / Дис. … канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – органическая химия. Краматорск, 2008. – 180 с.

78. **Романьков, Д.А.** Взаимодействие N-замещенных 1,4-бензохинониминов с арилсульфинатами натрия и роданидом калия / Дис. … канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – органическая химия: защищена 25.12.2009. – Краматорск, 2009. – 156 с.

79. **Михайличенко, О.Н.** Синтез, строение и реакционная способность N-сульфонилзамещенных 1,4-хинониминов / Дис. … канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – органическая химия. – Краматорск, 2012. – 173 с.

80. **Михеенко, В.М.** Синтез, строение и реакционная способность N-арил(фенокси, бензилиден)ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов / Дис. … канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – Органическая химия. – Краматорск, 2014. – 142 с.

81. **Леденева, О.П.** Синтез, структура и реакционная способность N-ацил- и N-[арилсульфонилимино (метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов / Дис. … канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – органическая химия. – Краматорск, 2016. – 183 с.

82. **Divakar, K.J.** Quinone imine route to benzimidazol-2-ylcarbamates. Pt.3. Effect of extention of conjugation in the quinone imine / K.J. Divakar, B.U. Gaikwad, N.F. Tampal, S. Rajappa // J. Chem. Research (S), 1986. – № 5. – P. 161.

83. **Rajappa, S.** Quinone imine route to benzimidazol-2-ylcarbamates. Pt.2. Synthesis of 5-sulfamido derivatives / S. Rajappa, R. Sreenivasan, A. Khalwadekar // J. Chem. Res. Synop., 1986. – № 5. – P.160.

84. **Густыня, Д.В.** Хинонимины и хиноидные макроциклы. XVI. Бис-N-(4-N-бензолсульфонилимидо-2-хинонил)бисациламидоуглеводороды / Д.В. Густыня, Э.Я. Маркава, Э.Э. Лиепиньш, Я.Ф. Фрейманис // Журн. орган. химии, 1989. – Том 25. – Вып. 1. – С. 143–149.

85. **Willstätter, R.** Ueber die imine des chinons. III / R. Willstätter, A. Pfannenstiel // Ber., 1904. – Bd.37. – S. 4605–4609.

86. **Corbett, J.F.** Benzoquinone imines. Part II. Hydrolisis of p-benzoquinone monoimine and p-benzoquinone diimine / J.F. Corbett // J. Chem. Soc. (B), 1969. – № 3. – P. 213–216.

87. **Testa, A.C.** Chronopotentiometry with current reversal. Application to p-benzoquinone iminehydrolisis / A.C. Testa, W.H. Reinmuth // Analyt. Chem., 1960. – Vol.32. – № 11. – P.1512–1514.

88. **Irving, C.C.** The Rate of Hydrolysis of 1,2-Naphtoquinone-1-imine / C.C. Irving // J. Org. Chem., 1960. – Vol. 25. – № 3. – P. 464–465.

89. **Cookson, R.C.** The synthesis of thyroxine and related substances. Part XI. Diphenylamines / R.C. Cookson // J. Chem. Soc., 1953. – № 4. – P. 643–654.

90. **А.с. 296761. СССР, МПК, С 07с 49/62.** Способ получения 2,6-замещенных п-бензохинонов / Е.А.Титов, Г.А.Подобуев. – Заявл. 24.11.1969; Бюлл. изобр., 1971. – № 9. – С.80.

91. **Кутырев, А.А**. Нуклеофильные реакции хинонов / А.А. Кутырев, В.В. Москва // Успехи химии, 1991. – Том 60. – Вып.1. – С. 134–168.

92. **Adams, R.** Quinone imides. XXIII. Addition reactions of p-quinonedibenzimide and related compounds / R. Adams, D.S. Acker // J. Am. Chem. Soc., 1952. – Vol. 74. –№ 23. – P. 5872–5876.

93. **Авдеенко, А.П.** Активированная стерически напряженная связь C=N в N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминах. I. Реакция со спиртами / А.П. Авдеенко, А.Л. Юсина, Ю.В. Менафова, В.В. Пироженко // Журн. орган. химии, 1995. – Том 31. – Вып. 10. – С. 1530–1535.

94. **Fernando, C.R.** Studies on the mechanism of toxicity of acetaminophen. Synthesis and reactions of N-acetyl-2,6-dimethyl and N-acetyl-3,5-dimethyl-p-benzoquinone imides / C.R. Fernando, J.C. Calder, K.N. Ham // J. Med. Chem., 1980. – Vol. 23. – № 11. – P. 1153–1158.

95. **Fernando, C.R.** N-Acetyl-2,3,5,6-tetrachloro-p-benzoquinone imine / C.R. Fernando, J.C. Calder // Austr. J. Chem., 1980. – Vol. 33. – № 10. – P. 2299–2305.

96. **Adams, R.** Quinone imides. XVII. Addition of organic acids to p-quinonedibenzimide and related compounds / R. Adams, D.S. Acker // J. Am. Chem. Soc., 1952. – Vol. 74. –№ 14. – P. 3657–3659.

97. **Adams, R.** Quinone imides. XXV. Addition of mercaptans to p-quinonedibenzensulfonimide / R. Adams, E.F. Elslager, T.E. Young // J. Am. Chem. Soc., 1953. – Vol. 75. – № 3. – P. 663–666.

98. **Adams, R.** Quinone imides. XXVII. Addition reactions of substituted p-quinonedibenzensulfonimides / R. Adams, T.E. Young // J. Am. Chem. Soc., 1953. – Vol. 75. – № 13. – P. 3235–3239.

99. **Adams, R.** Quinone imides. XXXVIII. Adducts of p-quinonedimethanesulfonimide and their hydrolysis products / R. Adams, W.P.Jr. Samuels // J. Am. Chem. Soc., 1955. – Vol. 77. – № 20. – P. 5383–5385.

100. **Adams, R.** Quinone imides. XLII. Orientation of adducts from p-quinone-dimethanesulfonimides / R.Adams, M.D.Nair // J. Am. Chem. Soc., 1957. – Vol. 79. – № 1. – P. 177–179.

101. **Adams, R.** Quinone imides. XLI. Orientation in the addition of thiophenol and benzenesulfinic acid to 2-substituted-p-quinondibenzimides / R. Adams, M.D. Nair // J. Am. Chem. Soc., 1956. – Vol. 78. – № 22. – P. 5932–5938.

102. **Adams, R.** Quinone imides. IV. p-Quinone monosulfonimides / R. Adams, J.H. Looker // J. Am. Chem. Soc., 1951. – Vol. 73. – № 3. – P. 1145–1149.

103. **Афанасьева, Г.Б.** Тиилирование 1,4-бензохинон-4-фенилимино алкан- и арентиолами / Г.Б. Афанасьева, Е.В. Цой, О.Н. Чупахин, Е.О. Сидоров, С.В. Коновалов // Журн. орган. химии, 1985. – Том 21. – № 9. – С. 1926–1932.

104. **Бурмистров, К.С.** Реакция N-(п-толил)-1,4-бензохинонмоноимина с 2,4-динитротиофенолом / К.С. Бурмистров, В.Н. Торопин // Укр. хим. журнал, 2001. – Том. 67. – № 6. – С. 116–119.

105. **Цой, Е.В.** Реакции бензоаналогов N-фенил-1,4-бензохинонмоноимина с тиолами / Е.В. Цой, Г.Б. Афанасьева, О.Н. Чупахин, Е.О. Сидоров // Журн. орган. химии, 1989. – Том 25. – Вып. 11. – С. 2409–2416.

106. **Ничволода, Т.В.** Взаимодействие N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с гетерилмеркаптанами / Т.В. Ничволода, А.В. Харченко // Вопр. химии и хим. технологии, 2008. – № 3. – С. 20–23.

107. **Dahlin, D.C.** Synthesis, decomposition kinetics and preliminary toxicological studies of pure N-acetyl-p-benzoquinone imine, a proposed toxic metabolite of acetaminophen / D.C. Dahlin, S.D. Nelson // J. Med. Chem., 1982. – Vol. 25. – № 8. – P. 885–886.

108. **Rundgren, M.** Comparative cytotoxic effects of N-acetyl-p-benzoquinone imine and two dimethylated analogues / M. Rundgren, D.J. Poruber, P.J. Harvison, J.A. Cotgreave, P. Moldéus, S.D. Nelson // Molecular Pharmacology, 1988. – Vol. 34. – P. 566–572.

109. **Chen, W.** Protein and nonprotein cysteinyl thiol modification by N-acetyl-p-benzoquinone imine via a novel ipso adduct / W. Chen, J.P. Shockcor,

R. Tonge, A. Hunter, C. Gartner, S.D. Nelson // Biochemistry, 1999. – Vol. 38. – № 25. – P. 8159–8166.

110. **Авдеенко, А.П.** Взаимодействие N-метил(трифторметил, арил)-сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с меркаптанами / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Михайличенко // Вопр. химии и хим. технологии, 2012. – № 2. – С. 9–14.

111. **Коновалова, С.А.** Взаимодействие сульфонилпроизводных 1,4-бензохинонмоноимина с тиолами / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, С.А. Гончарова // Журн. орган. химии, 2015. – Том 51. – Вып. 8. – С. 1113–1117.

112. **Kramer, D.N.** Preparation of quinone sulfenimines / D.N. Kramer, R.M. Gamson // J. Org. Chem., 1959. – Vol. 24. – № 8. – P. 1154–1155.

113. **Gebauer-Fulnegg, E.** Quinonesulfurimines / E. Gebauer-Fulnegg, H.A. Beatty // J. Am. Chem. Soc., 1927. – Vol.49. – № 5. – P. 1361–1365.

114. **Riesz, E.** Zur kenntnis der organishen schwefel-shickstoff-bindung / E. Riesz, R. Pollak, J. Riesz // J. Monatsh. Chem., 1931. – Bd. 58. – S. 170–175.

115. **Fearon, W.R.** The detection and estimation of uric acid by 2,6-dichloroquinonechloroimide / W.R. Fearon // Biochem. J., 1944. – Vol. 38. – P. 399–402.

116. **McAllister, R.A.** A colorimetric method for the determination of 1-methyl-2-mercantoimidazole / R.A. McAllister // J. Pharm. and Pharmacol., 1951. – Vol. 3. - № 1. – P. 506–510.

117. **McAllister, R.A.** The colorimetric determination of methylthiouracil and propylthiouracil in tablets using dichloroquinone chlorimide / R.A. McAllister, K.W. Howells // J. Pharm. and Pharmacol., 1952. – Vol. 4. - № 4. – P. 259–261.

118. **Searle, C.E.** Color reactions of 2,6-dichloroquinone chlorimide with derivatives of glyoxaline-2-thiol / C.E. Searle // J. Appl. Chem., 1955. – Vol. 5. – № 7. – P. 313–316.

119. **Коновалова, С.А.** Взаимодействие N-хлор-1,4-бензохинон-моноиминов с тиолами // С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, А.А. Санталова, Е.Н. Лысенко, К.С. Бурмистров // Журн. орган. химии, 2016. – Том 52. – Вып. 9. – С. 1300–1308.

120. **Гадомская, А.В.** Особенности кинетики радикальных реакций хинониминов с 2-меркаптобензотиазолом / А.В. Гадомская, С.Я. Гадомский, В.Т. Варламов // Изв. АН. Сер. хим., 2013. – Том 62. – № 7. – С. 1558–1563.

121. **Варламов, В.Т.** Механизм реакции N,N-дифенил-1,4-бензо-хинондиимина с тиофенолом в н-пропиловом спирте / В.Т. Варламов, С.Я.

Гадомский, А.В. Гадомская // Кинетика и катализ, 2015. – Том 56. – № 3. – С. 277–285.

122. **Варламов, В.Т.** Кинетика и механизм цепной реакции N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина с тиофенолом в хлорбензоле / В.Т. Варламов, А.В. Гадомская // Журнал физич. химии, 2015. – Том 89. – № 4. – С. 629–637.

123. **Авдеенко, А.П.** Роданирование N-арилсульфонил-, N-ароил- и N-[(N-арилсульфонил)бензимидоил]-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, В.В. Пироженко, С.А. Коновалова, Д.А. Романьков, Г.В. Паламарчук, О.В. Шишкин // Журн. орган. химии, 2009. – Том 45. – Вып. 3. – С. 419–426.

124. **Rajappa, S.** Quinon-imides: regiospecificity of nucleophilic attack on N-alkanesulphonyl-N'-alkanoyl-1,4-benzoquinoneimines / S. Rajappa, S.J. Shenoy // Tetrahedron, 1986. – Vol. 42. – № 20. – P. 5739–5746.

125. **Авдеенко, А.П.** Синтез и роданирование N-алкил(трифторметилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Михайличенко, С.В. Шеляженко, В.В. Пироженко, Л.М. Ягупольский // Журн. орган. химии, 2011. – Том 47. – Вып. 4. – С. 513–522.

126. **Бурмистров, К.С.** Взаимодействие N-(пара-толил)-1,4-бензохинонмоноимина с роданистоводородной кислотой / К.С. Бурмистров, Н.В. Торопин, С.И. Бурмистров, В.М. Ничволода // Журн. орган. химии, 1992. – Том 28. – Вып. 9. – С. 1900–1904.

127. **Бурмистров, К.С.** Реакционная способность хинониминов и их аналогов / К.С. Бурмистров, Н.В. Торопин, А.В. Вакуленко, А.Г. Юрченко, В.И. Марков // Вопр. химии и хим. технологии, 2000. – № 2. – С. 30–33.

128. **Авдеенко, А.П.** Взаимодействие N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.П. Леденева, А.Л. Юсина // Вопр. химии и хим. технологии, 2012. – № 3. – С. 9–19.

129. **Коновалова, С.А.** Роданирование N-арил-, N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]производных 1,4-бензохинонмоноимина / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, О.П. Леденева, А.Л. Юсина, В.В. Пироженко, О.В. Шишкин, Г.В. Паламарчук // Журн. орган. химии, 2014. – Т. 50. – Вып.5. – С. 650–660.

130. **Бурмистров, К.С.** Синтез и окислительно-восстановительные потенциалы N-ароилхинониминов / К.С. Бурмистров, С.И. Бурмистров // Сб. Вопр. химии и хим. технологии, Харьков, 1979. – № 55. – С. 120–122.

131. **Авдеенко, А.П.** Взаимодействие N-фенил(бензилиден, фенокси)ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия и азидом

натрия / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, В.М. Васильева // Вопр. химии и хим. технологии, 2012. – № 6. – С. 17–22.

132. **Коновалова, С.А.** Роданирование N-[фенил(бензилиден, фенокси)ацетил]-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, В.М. Васильева, С.А. Гончарова // Журн. орган. химии, 2014. – Том 50. – Вып. 11. – С. 1689–1693.

133. **Коновалова, С.А.** Взаимодействие N-карбамоил-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия и тиомочевиной / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, М.В. Полищук, Е.Н. Лысенко // Вопр. химии и хим. технологии, 2016. – Том 1 (105). – С. 14–19.

134. **Tret'yakova, E.V.** Synthesis of 5-hydroxy-1,3-benzoxathiol-2-one and 2-amino-1,3-benzothiazol-6-ol derivatives from chrysenequinone-carboxylic acid / E.V. Tret′yakova, O.B. Flekhter, F.Z. Galin, E.E. Shul'ts, G.A. Tolstikov // Russ. J. Org. Chem., 2005. – Vol. 41. – № 6. – P. 828–831.

135. **Lau, P.T.S.** A one-step synthesis of 5-hydroxy-1,3-benzoxatiol-2-ones from quinones and thiourea / P.T.S. Lau, M. Kestner // J. Org. Chem., 1968. – Vol. 33. – № 12. – P. 4426–4431.

136. **Lau, P.T.S.** Reaction of quinones with thiourea. A novel route to 2-amino-6-hydroxybenzothiazoles and 2-amino-5-hydroxynaphtho[1,2-d]thiazoles / P.T.S. Lau, T.E. Compf // J. Org. Chem., 1970. – Vol. 35. – № 12. – P. 4103–4108.

137. **Коновалова, С.А.** Роданирование N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, А.Г. Сергеева, С.А. Гончарова, М.В. Полищук // Вопр. химии и хим. технологии, 2014. – Том 5–6 (98). – С. 17–21.

138. **Авдеенко, А.П.** Роданирование N-арилсульфонил-N'-ароил-1,4-бензохинондиииминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, Д.А. Романьков // Вопр. химии и хим. технологии, 2009. – № 1. – С. 9–13.

139. **Коновалова, С.А.** Роданирование N-арилсульфонил-N'-ароил-замещенных 1,4-бензохинондиииминов / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, В.В. Пироженко, С.А. Гончарова, О.В. Шишкин, Г.В. Паламарчук // Журн. орган. химии, 2014. – Том 50. – Вып. 10. – С. 1481–1486.

140. **Finley, K.T.** Addition of arylsulfinic acids to N,N-dialkylquinone diimines / K.T. Finley, R.S. Kaiser, R.L. Reeves, G. Werimont // J. Org. Chem., 1969. – Vol. 34. – № 7. – P. 2083–2090.

141. **Adams, R.** Quinone imides. XXXIX. Adducts of quinone monoimides and conversion of active methylene adducts to benzofurans / R. Adams, L. Whitaker // J. Am. Chem. Soc., 1956. – Vol. 78. –№ 3. – P. 658–663.

142. **Авдеенко, А.П.** Реакции N-арил(метил, трифторметил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с сульфинатами натрия / А.П. Авдеенко, С.А.

Коновалова, О.Н. Михайличенко, С.В. Шеляженко, В.В. Пироженко, Л.М. Ягупольский // Журн. орган. химии, 2012. – Том 48. – Вып. 2. – С. 233–244.

143. **Авдеенко, А.П.** Реакция N-аренсульфонил-пара-хинониминов с арилсульфиновыми кислотами / А.П. Авдеенко, Л.П. Атясова, В.И. Марков // Вопр. химии и хим. технологии, 1978. – Вып. 51. – С. 53–57.

144. **Adams, R.** Quinone imides. XXXIII. Orientation of adducts from 2-benzenesulfonyl-p-quinonedibenzenesulfonimide / R. Adams, T.E. Young, R.W.P. Chort // J. Am. Chem. Soc., 1954. – Vol. 76. –№ 4. – P. 1114–1118.

145. **Adams, R.** Quinone imides. XX. Additions to 1,4-naphthoquinone-dibenzesulfonimide / R.Adams, W.Moje // J. Am. Chem. Soc., 1952. – Vol. 74. – № 22. – P. 5560–5562.

146. **Adams, R.** Quinone imides. XL. Orientation in the addition of hydrogen chloride to 2-substituted-p-quinonedibenzimides / R. Adams, M.D. Nair // J. Am. Chem. Soc., 1956. – Vol. 78. –№ 22. – P. 5927–5931.

147. **Ничволода, В.М.** Реакция N-(пара-толуолсульфонил)-1,4-хинонмоноиминов с пара-толуолсульфиновой кислотой / В.М. Ничволода, К.С. Бурмистров, В.И. Марков // Журн. орган. химии, 1985. – Том 21. – Вып. 5. – С. 1069–1071.

148. **Авдеенко, А.П.** Взаимодействие N-арилсульфонил-2,6-диметил-(2,6-диизопропил)-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфиновыми кислотами / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, Д.А. Романьков, К.С. Бурмистров // IV Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. Тези доповідей. – Дніпропетровськ, 2006. – С. 57.

149. **Ничволода, В.М.** Нуклеофильное замещение в ряду N-арилсульфонил-1,4-нафтохинонмоноиминов / В.М. Ничволода, К.С. Бурмистров, В.И. Марков // Журн. орган. химии, 1986. – Том 22. – Вып. 3. – С. 551–555.

150. **Ничволода, В.М.** Терминальное присоединение и нуклеофильное замещение в хинонмоноиминах : / Дис. … канд. хим. наук : 01.00.03 – органическая химия : защищена 06.02.1987 / Ничволода Виктор Михайлович. – Днепропетровск, 1987. – 180 с.

151. **Бурмистров, С.И.** Реакция N-фенил-1,4-бензохинонимина с производными сульфиновой кислоты / С.И. Бурмистров, Н.В. Торопин, К.С. Бурмистров // Сб. Вопр. химии и хим. технологии, 1980. – Вып. 61. – С. 36–39.

152. **Бухтоярова, А.Д.** Синтез, реакционная способность и таутомерные превращения 5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов: / Дис. … канд. хим. наук: 02.00.03 – органическая химия / Бухтоярова Александра Дмитриевна. – Новосибирск, 2005. – 119 с.

153. **Колесников, В.Т.** Взаимодействие N-арентио-1,4-бензохинониминов с бензолсульфиновой кислотой / В.Т. Колесников, Л.В. Вид, Л.О. Кузьменко // Журн. орган. химии, 1982. – Том 18. – Вып. 10. – С. 2163–2166.

154. **Авдеенко, А.П.** Реакция 2,3,5,6-тетрахлор-N-арилсульфидил-1,4-бензохинониминов с арилсульфиновыми кислотами / А.П. Авдеенко, А.Л. Юсина, Л.В. Дементий // Журн. орган. химии, 2000. – Том 36. – Вып. 10. – С. 1535–1538.

155. **Авдеенко, А.П.** Взаимодействие N-арилсульфенил- и N-арилсульфинил-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфиновыми кислотами / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, А.А. Санталова // Вопр. химии и хим. технологии, 2008. – № 4. – С. 13–17

156. **Мурашевич, Б.В.** Синтез и реакции аренальазинов хинонов / Дис. … канд. хим. наук : 02.00.03 – органическая химия : защищена 16.12.2011 / Мурашевич Богдан Валерьевич. – Днепропетровск, 2011. – 158 с.

157. **Авдеенко, А.П.** Реакция N-арилсульфонил-пара-хинониминов и полухиноидных соединений на их основе с арилсульфиновыми кислотами / А.П. Авдеенко, С.А. Жукова, Ю.В. Менафова, А.Л. Юсина // Журн. орган. химии, 2000. – Том. 36. – Вып. 6. – С. 842–846.

158. **Авдеенко, А.П.** Взаимодействие N-(N-арилсульфонилбензимидоил)-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфиновыми кислотами / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, Д.А. Романьков, К.С. Бурмистров // V Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. Тези доповідей. – Дніпропетровськ, 2007. – С. 38.

159. **Авдеенко, А.П.** Взаимодействие N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.П. Леденева, А.А. Санталова // Вопр. химии и хим. технологии, 2012. – № 6. – С .22–30.

160. **Коновалова, С.А.** Взаимодействие N-ацетил- и N-[N-(арилсульфонилимино)этил]-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, В.В. Пироженко, О.П. Леденева, А.А. Санталова // Журн. орган. химии, 2014. – Том 50. – Вып. 9. – С. 1300–1308.

161. **Авдеенко, А.П.** Взаимодействие N-арил(бензилиден, фенокси)-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов с 4-толилсульфинатом натрия / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, В.М. Васильева // Вопр. химии и хим. технологии, 2012. – № 6. – С. 9–17.

162. **Коновалова, С.А.** Взаимодействие N-арил(бензилиден, фенокси)-ацетилзамещенных 1,4-бензохинонмоноиминов с 4-толилсульфинатом

натрия / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, В.М. Васильева, А.Л. Юсина // Журн. орган. химии, 2014. – Том 50. – Вып. 10. – С. 1440–1447.

163. **Авдеенко, А.П.** Взаимодействие N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, А.Г. Сергеева, М.В. Коновалова // Вопр. химии и хим. технологии, 2010. – № 2. – С. 9–17.

164. **Боровая, М.В.** Реакция N-фениламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов с 4-метилфенилсульфинатом и азидом натрия / М.В. Боровая, А.П. Авдеенко // Вісник Донецького національного університету. Сер.А: Природничі науки, 2011. – № 2. – С. 107–110.

165. **Коновалова, С.А.** Взаимодействие N-арилкарбамоилзамещенных 1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, А.Г. Сергеева, Ю.В. Менафова // Журн. орган. химии, 2014. – Том 50. – Вып. 9. – С. 1309–1317.

166. **Коновалова, С.А.** Взаимодействие N-карбамоил-1,4-бензохинонмоноиминов с 4-толилсульфинатом натрия / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, М.В. Полищук, А.Л. Юсина // Вопр. химии и хим. технологии, 2014. – Том 4 (97). – С. 13–18.

167. **Авдеенко, А.П.** Взаимодействие N-арилсульфонил-2(3)-арилсульфониламидо-1,4-бензохинониминов с арилсульфинатами натрия / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, Д.А. Романьков // Вопр. химии и хим. технологии, 2009. – № 2. – С. 9–13.

168. **Авдеенко, А.П.** Синтез и реакции 3-арилсульфониламидо-N-арилсульфонил-1,4-бензохинониминов / А.П. Авдеенко // Журн. орган. химии, 1998. – Том 34. – Вып. 4. – С. 549-558.

169. **Бурмистров, К.С.** Механизм взаимодействия хинондииминов с хлористым водородом / К.С. Бурмистров, А.Г. Юрченко // Журн. орган. химии, 1994. – Том 30. – Вып.5. – С.744–747.

170. **Торопин, Н.В.** Присоединение хлористого водорода к N-(пара-толил)-1,4-бензохинонмоноимину / Н.В. Торопин, К.С. Бурмистров // Журн. орган. химии, 1983. – Том 19. – № 7. – С. 1546.

171. **Бурмистров, К.С.** Присоединение хлористого водорода к N-арил-1,4-бензохинонмоноиминам / К.С. Бурмистров, А.Г. Юрченко // Журн. орган. химии, 1985. – Том 21. – Вып. 3. – С. 575–578.

172. **Коновалова, С.А.** Взаимодействие N-арилзамещенных 1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, А.А. Санталова, В.В. Дьяконенко, Г.В. Паламарчук, О.В. Шишкин // Журн. орган. химии, 2014. – Том 50. – Вып. 12. – С. 1776–1781

173. **Коновалова, С.А.** Взаимодействие N,N'-дизамещенных 1,4-бензохинондииминов с арилсульфинатами натрия / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, А.А. Санталова, Г.В. Паламарчук, В.В. Дьяконенко, О.В. Шишкин // Журн. орган. химии, 2015. – Том 51. – Вып. 1. – С. 48–56.

174. **Adams, R.** Quinone imides. X. Addition of amines to quinonedibenzenesulfonimide / R. Adams, K.A. Schowalter // J. Am. Chem. Soc., 1952. – Vol. 74. – № 10. – P. 2597–2602.

175. **Adams, R.** Quinone imides. XXII. The reaction of primary aromatic amines with 2,3,5,6-tetrachloro-quinonedibenzensulfonimide / R. Adams, B.H. Braun // J. Am. Chem. Soc., 1952. – Vol. 74. – № 23. – P. 5869–5871.

176. **Adams, R.** Quinone imides. XXX. Addition of primary and secondary aromatic amines / R. Adams, B.H. Braun, S. Pomerantz // J. Am. Chem. Soc., 1953. – Vol. 75. – № 19. – P. 4642–4644.

177. **Adams, R.** Quinone imides. XLV. Structures of aromatic amine adducts of p-benzoquinonedibenzimide / R. Adams, L.M. Werbel // J. Org. Chem., 1957. – Vol. 22. – № 11. – P. 1287–1291.

178. **Цой, Е.В.** Исследование в области химии гетероциклических хинониминов. 3. Окислительная циклизация 2,5-диариламино-замещенных 1,4-бензохинон-4-фенилиминов – простой путь получения 2-ариламино-5-арилфеназинов-3 / Е.В. Цой, Г.Б. Афанасьева, О.М. Чупахин // Химия гетероцикл. соедин., 1984. – № 3. – С. 330–333.

179. **Grunanger, P.** Chinonimine: Methoden der organischen chemie (Houben-Weil) / P. Grunanger // Stuttgart: Thime, 1979. – Bd. 7/3b. – S. 233–349.

180. **Эктова, Л.В.** Аминирование N-арил-1,4-нафтохинон-4-иминов / Л.В. Эктова, Р.П. Шишкин, Е.П. Фокин // Конференция «Химия и технология органических красителей и промежуточных продуктов». Тезисы докладов. Ленинград, 1985. – С. 70.

181. **Титов, Е.А.** Взаимодействие N-аренсульфонилхинониминов с первичными аминами / Е.А. Титов, С.И. Бурмистров, Г.А. Подобуев // Журн. орган. химии, 1972. – Том 8. – Вып. 4. – С. 821–824.

182. **Маркава, Э.Я.** Акцепторы хининиминового ряда / Э.Я. Маркава, Д.В. Канепе, Э.Я. Локмане, Я.Ф. Фрейманис // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим., 1978. – № 4. – С. 470–473.

183. **Бурмистров, К.С.** Реакция N-арилсульфонил-1,4-бензохинон-моноиминов с пара-толуидином / К.С. Бурмистров, А.К. Бурмистрова // Журн. орган. химии, 1998. – Том 34. – Вып. 6. – С. 907–910.

184. **Бурмистров, К.С.** Реакция пространственно-затрудненных пара-хининиминов с соединениями, содержащими аминный фрагмент /

К.С. Бурмистров, В.Н. Торопин, С.И. Бурмистров // Укр. хим. журнал, 1981. – Т. 47. – № 8. – С. 853–857.

185. **Титов, Е.А.** Взаимодействие N-аренсульфонилхинониминов с 1-нафтиламином / Е.А. Титов, Г.А. Подобуев // Изв. ВУЗ СССР. Химия и хим. технология, 1972. – Том 15. – № 7. – С. 1030–1034.

186. **Авдеенко, А.П.** Реакция N-арилсульфонил-2,3,6-трихлор-1,4-бензохинонмоноиминов с аминами / А.П. Авдеенко, П.Г. Чередниченко, Ю.В. Менафова // Журн. орган. химии, 1994. – Том 30. – Вып. 7. – С. 1046–1049.

187. **Авдеенко, А.П.** Реакция N-арилсульфонил-2-аренсульфонамидо-1,4-бензохинониминов с ароматическими аминами / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова, А.А. Толмачев, А.Е. Поляков // Журн. орган. химии, 1990. – Том 26. – Вып. 8. – С. 1751–1757.

188. **Маркава, Э.Я.** Хинонимины и хиноидные макроциклы. XVII. Взаимодействие 2-бензолсульфонамидо-N-бензолсульфонил-1,4-бензохинониминов с первичными ароматическими аминами / Э.Я. Маркава, Э.Э. Лиепиньш, Я.Ф. Фрейманис, Д.В. Густыня, Г.М. Лайвиныш // Журн. орган. химии, 1990. – Том 26. – Вып. 9. – С. 1987–1995.

189. **Коновалова, С.** Синтез похідних піразолу / С. Коновалова, А. Авдєєнко, О. Лисенко // Вісник Львівського ун-ту. Сер. хім., 2017. – Вип. 58. – Ч. 2. – С. 286–291.

190. **Авдеенко, А.П.** Взаимодействие N-ароил(арилсульфонил)-1,4-хинонмоноиминов с 2,3-диметилиндолом / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, А.Л. Юсина, А.Е. Поляков // Вопр. химии и хим. технологии, 2005. – № 3. – С. 34–37.

191. **Коновалова, С.А.** Взаимодействие N-сульфонилпроизводных 1,4-бензохинонмоноимина с замещенными гидразинами / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, С.А. Гончарова, В.В. Дьяконенко, С.В. Шишкина // Журн. орган. химии, 2016. – Том 52. – Вып. 5. – С. 659–664.

192. **Дубина, В.Л.** Окислительно-восстановительные потенциалы систем N-аренсульфонилхинонимин – аренсульфонамидофенол / В.Л. Дубина, К.С. Бурмистров // Журн. орган. химии, 1977. – Том 13. – Вып. 2. – С. 378–380.

193. **Бурмистров, К.С.** Окислительно-восстановительные потенциалы N,N'-бисаренсульфонилхинондииминов / К.С. Бурмистров, С.И. Бурмистров // Сб. Вопросы хим. и хим. технологии. Изд. Харьковского гос. ун-та, 1981. – № 65. – С. 42–44.

194. **Авдеенко, А.П.** Взаимодействие N-метил(трифторметил, арил)-сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с арил(алкил, ароил)гидразинами /

А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Михайличенко // Вопр. химии и хим. технологии, 2012. – № 1. – С. 9–13.

195. **Авдеенко, А.П.** О реакции N-арилсульфонилхинониминов с ацилгидразинами / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова, А.А. Толмачев // Журн. орган. химии, 1990. – Т. 26. – Вып. 6. – С. 1309–1313.

196. **Авдеенко, А.П.** Реакция N-арилсульфонил-пара-нафтохинон-иминов с ацилгидразинами / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова // Журн. орган. химии, 1987. – Т. 23. – Вып. 5. – С. 1060–1063.

197. **Авдеенко, А.П.** Реакция N-арилсульфонил-2,3-дихлор-1,4-нафтохинон-4-иминов с ароилгидразинами и масс-спектры продуктов их реакций / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова // Рукопись депонирована в УкрИНТЭИ 12.10.92. № 1554-Ук92.

198. **Süs, O.** Methode zur darstellung von arylsulfimid-benzochinon-(1,4)-diaziden aus p-benzoquinon-disulfimiden / O. Süs, H. Steppan, J. Rochlitz // Justus liebigs Annalen der chemie, 1961. – Bd. 639. – S. 93–100.

199. **Авдеенко, А.П.** Взаимодействие 2-галоидпроизводных N-арил-сульфонил-1,4-нафтохинон-4-иминов с тозилгидразином / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова, А.А. Толмачев, В.В. Пироженко // Вопр. химии и хим. технологии. Изд. "Основа" при Харьковском ун-те, 1991. – № 96. – С. 80–82.

200. **Авдеенко, А.П.** Реакция N-арилсульфонил-1,4-нафтохинон-4-иминов с тозилгидразином / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова // Журн. орган. химии, 1992. – Том 28. – Вып. 7. – С. 1479–1485.

201. **Марч, Д.** Органическая химия. Том 1 / Д. Марч // М.: Мир, 1987. – С. 339.

202. **Adams, R.** Quinone imides. XXIX. Adition of hydrazoic acide and phenols to p-quinonedibensulfonimide and its derivatives / R. Adams, D.C. Blomstrom // J. Am. Chem. Soc., 1953. – Vol. 75. – № 14. – P. 3405–3408.

203. **Торопин, Н.В.** Взаимодействие N-(4-толил)-1,4-бензохинон-моноиминов с азотистоводородной кислотой / Н.В. Торопин // Журн. орган. химии, 1991. – Том 27. – Вып. 2. – С. 376–380.

204. **Бурмистров, К.С.** Присоединение хлористого водорода к N-(4-толил)-1,4-бензохинонмоноимину и его хлорзамещенных / К.С. Бурмистров, Н.В. Торопин // Журн. орган. химии, 1985. – Том 21. – Вып. 7. – С. 1544–1550.

205. **Авдеенко, А.П.** Активированная стерически напряженная связь C=N в N-арилсульфонил-пара-хинонмоно- и -дииминах. III. Реакция с азотистоводородной кислотой / А.П. Авдеенко, Ю.В. Менафова, С.А. Жукова // Журн. орган. химии, 1998. – Том 34.– Вып. 2. – С. 237–247.

206. **Авдеенко, А.П.** Реакционная способность N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов. Взаимодействие с азотистоводородной кислотой / А.П. Авдеенко, Ю.В. Менафова // Журн. орган. химии, 2006. – Том 42. – Вып. 3. – С. 415–417.

207. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т.1 / гл. ред. Кнунянц И.Л. – М.: Сов. энцикл., 1988. – 623 с.

208. **Авдеенко, А.П.** Реакция 2(3)-арилсульфониламидо-N-арилсульфонил-1,4-бензохинониминов с азотистоводородной кислотой / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова, С.А. Жукова, Л.В. Дементий, И.Л. Марченко // Журн. орган. химии, 1998. – Том 34. – Вып. 2. – С. 248–253.

209. **Авдеенко, А.П.** Взаимодействие N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов с азидом натрия / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, А.Г. Сергеева, М.В. Боровая // Вопр. химии и хим. технологи, 2010. – № 6. – С. 9–12.

210. **Коновалова, С.А.** Взаимодействие N-арилкарбамоил-1,4-бензохинонмоноиминов с азидом натрия / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, А.Г. Сергеева, И.Л. Марченко // Журн. орган. химии, 2014. – Том 50. – Вып. 3. – С. 357–361.

211. **Коновалова, С.А.** Взаимодействие N-фенил(бензилиден, фенокси)ацетил-1,4-бензохинониминов с азидом натрия / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, В.М. Васильева, С.А. Гончарова // Журн. орган. химии, 2014. – Том 50. – Вып. 3. – С. 362–365.

212. **Авдеенко, А.П.** Взаимодействие N-(арилсульфонил)арилсульфинимидоилхлоридов с пара-аминофенолами / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, А.А. Санталова // Журн. орган. химии, 2007. – Том 43. – Вып. 10. – С. 1479–1481.

213. **Авдеенко, А.П.** Взаимодействие N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с азотистоводородной кислотой / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, А.А. Санталова // Вопр. химии и хим. технологии, 2008. – № 4. – С. 9–13.

214. **Коновалова, С.А.** Взаимодействие некоторых N-замещенных-1,4-бензохинонмоноиминов с азидом натрия / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, А.А. Санталова, Г.В. Паламарчук, С.В. Шишкина // Журн. орган. химии, 2016. – Том 52. – Вып. 10. – С. 1420–1424.

215. **Gies, H.** Bildung Anilinschwarz-ähnlicher Körper aus Chinonanil-N-chlorimid / H.Gies // Angew. Chem., 1962. – Bd. 74. – No. 24. – S. 998.

216. **Авдеенко, А.П.** Попытка введения атомов фтора в хиноидное ядро N-арилсульфонилпроизводных 1,4-хинонмоно- и -дииминов / А.П. Авдеенко // Рукопись деп. в ГНТБ Украины 31.08.93. – № 1801-Ук93.

217. **Торопин, Н.В.** Реакция бромистого водорода с N-(пара-толил)- и N-(пара-толилсульфонил)-1,4-бензохинонмоноиминами / Н.В. Торопин, К.С. Бурмистров, С.И. Бурмистров, Н.Л. Зайченко // Журн. орган. химии, 1986. – Том 22. – Вып. 5. – С. 999–1005.

218. **Adams, R.** Quinone imides. II. p-Quinone diacyl and diaroylimides / R. Adams, J. Anderson // J. Am. Chem. Soc., 1950. – Vol. 72. – № 11. – P. 5154–5157.

219. **Adams, R.** Quinone imides. III. 1,4-Naphthoquinone disulfonimides / R. Adams, R.A. Wankel // J. Am. Chem. Soc., 1951. – Vol. 73. – № 1. – P. 131–134.

220. **Локмане, Э.Я.** Хинонимины и хиноидные макроциклы. IV. Исследования электроноакцепторных свойств производных пара-хинондибензимидов и пара-хинондисульфонимидов / Э.Я. Локмане, Э.А. Саруль, И.П. Секацис, Я.Ф. Фрейманис, Э.Э. Лиепиньш // Журн. общей химии, 1980. – Том 50. – Вып. 8. – С. 1841–1847.

221. **Adams, R.** Quinone imides. XIII. Orientation of groups in adducts of hydrogen chloride with quinone diimides / R. Adams, E.F. Elslager, K.F. Neumann // J. Am. Chem. Soc., 1952. – Vol. 74. – № 10. – P. 2608–2612.

222. **Adams, R.** Quinone imides. XXVI. Adducts of p-quinonebis-(dimethylaminosulfonimides) and their hydrolysis products / R. Adams, P.R. Shafer // J. Am. Chem. Soc., 1953. – Vol.75. – № 3. – P.667–670.

223. **Adams, R.** Quinone imides. XIV. Addition of hydrogen chloride to p-quinonedibenzimides and related compounds / R. Adams, D.C. Acker // J. Am. Chem. Soc., 1952. – Vol. 74. – № 12. – P. 3029–3032.

224. **Adams, R.** Quinone imides. XLIV. The orientation of groups in addition reactions to substituted p-quinonedibenzimides / R. Adams, H.J. Neumiller // J. Am. Chem. Soc., 1957. – Vol. 79. – № 14. – P. 3808–3812.

225. **Adams, R.** Quinone imides. XXXVI. Orientation of groups in adducts of quinone diimides with different N-substituens / R. Adams, R.S. Colgrove // J. Am. Chem. Soc., 1954. – Vol. 76. – № 13. – P. 3584–3587.

226. **Локмане, Э.Я.** Хинонимины и хиноидные макроциклы. X. Синтез и исследование асимметричных пара-бензохинондииминов / Э.Я. Локмане, Э.А. Саруль, Я.Ф. Фрейманис // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим., 1985. – № 2. – С. 221–224.

227. **Локмане, Э.Я.** Хлорсодержащие 1,4-нафтохинондиимины / Э.Я. Локмане, К.Р. Матевосян, Я.Ф. Фрейманис, Б.А. Туровска, Я.П. Страдынь // Журн. орган. химии, 1993. – Том 29. – Вып. 6. – С. 1182–1186.

228. **Adams, R.** Quinone imides. XV. Diphenoquinonediimides / R. Adams, R.H. Richard // J. Am. Chem. Soc., 1952. – Vol.74. – № 12. – P.3033–3037.

229. **Adams, R.** Quinone imides. XVI. Diphenoquinonediimides / R. Adams, R.H. Richard // J. Am. Chem. Soc., 1952. – Vol. 74. – № 12. – P. 3038–3041.

230. **Локмане, Э.Я.** Хинонимины и хиноидные макроциклы. XV. Хлорсодержащие мостиковые бис(бензохинондиимины) / Э.Я. Локмане, Э.А. Саруль, Я.Ф. Фрейманис, Б.А. Медыня // Журн. орган. химии, 1987. – Том 23. – Вып. 1. – С. 205–210.

231. **Авдеенко, А.П.** Гидробромирование N-арилсульфонил-1,4-бензо(нафто)хинонмоно- и -дииминов / А.П. Авдеенко, Н.В. Величко // Журн. орган. химии, 1992. – Том 28. – Вып. 6. – С. 1257–1263.

232. **Авдеенко, А.П.** Бромирование N,N'-бисарилсульфонил-1,4-бензохинондииминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, Н.В. Величко // Сборник научных статей. Краматорский индустриальный институт, 1993. – Вып. 1. – С. 81–91.

233. **Авдеенко, А.П.** Бромирование N,N'-бисарилсульфонил-1,4-бензохинондииминов и 1,4-фенилендиаминов / А.П. Авдеенко, Н.В. Величко // Журн. орган. химии, 1995. – Том 31. – Вып. 2. – С. 249–254.

234. **Авдеенко, А.П.** Взаимодействие N-арилсульфонил-1,4-бензо-хинонмоноиминов с хлористым водородом в диметилформамиде / А.П.Авеенко, Н.В.Величко // Журн. орган. химии, 1993. – Т. 29. – Вып. 6. – С. 1167–1169.

235. **Авдеенко, А.П.** Взаимодействие N-арил(алкил)сульфонил-2-арил(алкил)сульфонамидо-1,4-бензохинон-4-иминов с хлористым водородом / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова, А.И. Мищенко, Беламбри Нур Урида // Журн. орган. химии, 1987. – Том 23. – Вып. 1. – С. 97–100.

236. **Безверхий, Н.П.** Окисление N,N'-бис(арилсульфонил)-1,2-фенилендиаминов / Н.П. Безверхий, В.Д. Зинухов, М.М. Кремлев // Журн. орган. химии, 1984. – Том 20. – Вып. 2. – С. 339–343.

237. **Авдеенко, А.П.** Гидрохлорирование и гидробромирование некоторых N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко, А.А. Санталова, А.В. Вакуленко // Вопр. химии и хим. технологии, 2007. – № 1. – С. 19–24.

238. **Авдеенко, А.П.** Хлорирование N-арилсульфонил-3-метил-1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова // Вопр. химии и хим. технологии, 2001. – № 6. – С. 31–35.

239. **Коновалова, С.А.** Синтез галогенсодержащих производных N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, Е.Н. Лысенко // Вісник ОНУ. Хімія, 2017. – Том 22. – Вып. 1 (61). – С. 103–118.

240. **Авдеенко, А.П.** Гидрогалогенирование N-бензилиден(фенокси, 4-толил)ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, В.М. Васильева // Вісник ДонНУ. Сер. А: Природничі науки, 2013. – № 1. – С. 119–123.

241. **Белов, А.И.** Хинонимины с конденсированным моноазиновым ядром. I. Синтез и гидрохлорирование N-(пара-толилсульфонил)-5,8-хиниминон-5-имина / А.И. Белов, В.М. Ничволода // Журн. орган. химии, 2004. – Том 40. – Вып. 1. – С. 102–105.

242. **Вакуленко, А.В.** Синтез и реакции гетероциклических хинониминов: / Дис. … канд. хим. наук: 02.00.03: защищена 21.06.2001 / Вакуленко Анатолий Владимирович. – Днепропетровск, 2001. – 143 с.

243. **Бурмистров, К.С.** Взаимодействие 4-толуолсульфината натрия с хинонмоноиминами ряда дибензо[C,E][1,2]тиазин-5,5-диоксида / К.С. Бурмистров, А.В. Вакуленко, В.И. Старовойтова // Вопр. химии и хим. технологии, 2000. – № 3. – С. 11–13.

244. **Титов, Е.А.** Синтез N-замещенных пара-хинониминов // Е.А. Титов, А.П. Авдеенко // Журн. орган. химии, 1972. – Том 8. – Вып. 3. – С. 616–620.

245. **Маркава, Э.Я.** Хиноны и хиноидные макроциклы. III. Протонирование N-арил-1,4-бензохинонмоноиминов / Э.Я. Маркава, Д.В. Канепе, Э.Э. Лиепиньш, Я.Ф. Фрейманис // Журн. орган. химии, 1980. – Том 16. – № 11. – С. 2362–2368.

246. **Юрченко, А.Г.** Исследование реакций хинониминов с нуклеофильными агентами: / Дис. … канд. хим. наук : 02.00.03. Защищена 1993 / Юрченко Александр Григорьевич. – Днепропетровск, 1993. – 127 с.

247. **Бурмистров, К.С.** Природа влияния заместителя при атоме азота на окислительно-восстановительные потенциалы пара-бензохинонмоноиминов / К.С. Бурмистров, С.И. Бурмистров // Журн. орган. химии, 1980. – Том 16. – № 7. – С. 1487–1494.

248. **Глезер, В.Т.** Электрохимическое восстановление N-арилхинониминов и их солей в ацетонитриле / В.Т. Глезер, Б.А. Медыня, Я.П. Страдынь, Э.Я. Маркава, Я.Ф. Фрейманис, Д.В. Канепе, В.П. Кадыш // Журн. общей химии, 1985. – Том 58. – Вып. 3. – С. 648–656.

249. **Ёсида, К.** Электроокисление в органической химии / К. Ёсида // М.: Мир, 1987. – 336 с.

250. **Походенко, В.Д.** Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов / В.Д. Походенко, А.А. Белодед, В.Г. Кошечко // Киев: Наукова думка. 1977. – 276 с.

251. **Adams, R.** Chlorination of benzenesulfonyl derivatives of aromatic amines / R. Adams, B.H. Braun // J. Am. Chem. Soc., 1952. – Vol. 74. – № 12. – P. 3171–3173.

252. **Колесников, В.Т.** Реакции нуклеофильного присоединения в ряду 1,4-хиноидных систем / Автореферат дис. … докт. хим. наук : Киев, 1986. – 44 с.

253. **Кузьменко, Л.О.** Синтез и свойства N-арилтио-1,4-бензохинониминов / Автореферат дис. … канд. хим. наук: Львов, 1984. – 22 с.

254. **Колесников, В.Т.** Взаимодействие N-(фенилтио)-1,4-бензохинонимина с хлором / В.Т. Колесников, Л.В. Вид, Л.О. Кузьменко // Вестник Львовского политехн. ин-та, 1982. – Вып. 163. – С. 86–88.

255. **Колесников, В.Т.** Взаимодействие N-арентио-1,4-бензохинониминов с хлором / В.Т. Колесников, Л.В. Вид, Г.Н. Доленко, Л.О. Кузьменко, В.В. Пироженко, И.Е. Болдескул // Журн. орган. химии, 1984. – Том 20. – Вып. 3. – С. 613–620.

256. **Титов, Е.А.** Реакция N-аренсульфонилбензохинониминов с диалкилфосфитами / Е.А. Титов, А.П. Авдеенко // Журн. общей химии, 1971. – Том 41. – Вып. 4. – С. 797–799.

257. **Титов, Е.А.** О взаимодействии замещенных пара-хинониминов с ди(хлоралкил)фосфитами / Е.А. Титов, А.П. Авдеенко, А.Я. Мех // Журн. общей химии, 1972. – Том 42. – Вып. 11. – С. 2577–2578.

258. **Авдеенко, А.П.** О реакции N-арилсульфонил-пара-хинониминов с диалкилфосфитами и диалкилтриметилсилилфосфитами / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова, А.А. Толмачев, В.В. Пироженко, Э.И. Гольдфарб // Журн. общей химии, 1992. – Том 62. – Вып. 4. – С. 815-821.

259. **Авдеенко, А.П.** Реакция N-арилсульфонил-пара-хинониминов и полухиноидных структур на их основе с бис(пара-диметиламинофенил)фосфинитом / А.П. Авдеенко // Журн. орган. химии, 1999. – Том 35. – Вып. 8. – С. 1209–1217.

260. **Mustafa, A.** Phosphororganische verbindungen. VII. Umsetrung von dialkylphosphiten und diphenyldithiophosphinsaure mit p-chinoniminen / A. Mustafa, M.M. Sidky, S.M.A.D. Zayed, M.F. Zayed // Liebigs Ann. Chem., 1968. – Bd. 716. – S. 198–203.

261. **Титов, Е.А.** Взаимодействие N,N'-бисарен(алкан)сульфонил-1,4-хинондииминов с диалкилфосфитами / Е.А. Титов, А.П. Авдеенко // Журн. общей химии, 1973. – Том 43. – Вып. 8. – С. 1686–1691.

262. **Авдеенко, А.П.** О реакции N,N'-бис-арил(алкил)сульфонил-1,4-бензо(нафто)хинондииминов с диалкилфосфитами и диалкилтриметилсилилфосфитами / А.П. Авдеенко, А.А. Толмачев, В.В. Пироженко, Э.И. Гольдфарб // Журн. общей химии, 1990. – Том 60. – Вып. 10. – С. 2272–2279.

263. **Титов, Е.А.** Реакция N-аренсульфонилнафтохинониминов с диалкилфосфитами / Е.А. Титов, А.П. Авдеенко // Химия и хим. технология, 1971. – Том 14. – № 4. – С. 565–567.

264. **Sidky, M.M.** Synthese substituierter α-aminocycloalkenphosphonsaurediester, neus 1,2-additionskeaktionen an einem chinon-monoimin / M.M. Sidky, M.F. Zayed, K. Praefcke, W. Wong-ng, S.C. Nyburg // Phosphorus and Sulfur, 1982. – Vol. 13. – P. 319–326.

265. **Авдеенко, А.П.** О реакции N-арилсульфонил-1,4-нафтохинониминов с диалкилфосфитами и триметилсилилдиакилфосфитами / А.П. Авдеенко, Н.В. Величко, А.А. Толмачев, В.В. Пироженко, Э.И. Гольдфарб // Журн. общей химии, 1990. – Том 60. – Вып. 7. – С. 1498–1502.

266. **Павличенко, М.Г.** Реакция диалкилфосфористых кислот с пространственно затрудненными бензохинониминами / М.Г. Павличенко, Б.Е. Иванов, Б.И. Пантух // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985. – № 8. – С. 1909–1911.

267. **Sidky, M.M.** Action of trialkylphosphites on p-quinone-imines / M.M. Sidky, M.F. Zayed // Bull. Chem. Soc. Japan, 1970. – Vol. 43. – P. 3312–3313.

268. **Авдеенко, А.П.** Реакция N-арен(алкан)сульфонил-пара-хинон-моно- и -дииминов с триалкилфосфитами / А.П. Авдеенко, Е.А. Титов // Журн. общей химии, 1974. – Том 44. – Вып. 5. – С. 1032–1038.

269. **Sidky, M.M**. Organophosphorus compounds. 15. The reaction of trivalent phosphorus with halo substituted p-quinoneimines / M.M. Sidky, M.F. Zayed // Tetrahedron, 1972. – Vol. 28. – № 20. – P. 5157–5162.

270. **Авдеенко, А.П.** О механизме реакции N-замещенных пара-хининиминов с алкилфосфитами / А.П. Авдеенко, В.Г. Кошечко // Журн. общей химии, 1974. – Том 44. – Вып. 7. – С. 1459–1461.

271. **Кутырев, А.А.** Реакционная способность кремнийорганических производных фосфора в реакциях присоединения / А.А. Кутырев, Р.А. Черкасов // Успехи химии, 1984. – Том 53. – № 10. – С. 1675–1708.

272. **Авдеенко, А.П.** Реакция N,N'-бис-арен(алкан)сульфонил-пара-хинондииминов с триметилсилилдиалкилфосфитами / А.П. Авдеенко, В.П. Рязанцев, А.И. Мищенко // Журн. общей химии, 1986. – Том 56. – Вып. 11. – С. 2491–2493.

273. **Титов, Е.А.** Реакция N-аренсульфонилхинониминов с фенолами / Е.А. Титов, Г.А. Подобуев // Журн. орган. химии, 1970. – Том 6. – Вып. 3. – С. 544–549.

274. **Титов, Е.А.** N-Аренсульфонил-2-(2-оксинафтил-1)-1,4-нафтохинонимины / Е.А. Титов, С.И. Бурмистров, Г.А. Подобуев // Укр. хим. журнал, 1972. – Том 38. – № 1. – С. 73–76.

275. **Baxter, J.** Amination of N,N'-dibenzenesulfonyl-1,4-benzoquinone diimines; photochemical formation of benzimidazolen / J. Baxter, D.W. Cameron // J. Chem. Soc., 1968. – № 14. – P. 1747–1752.

276. **Ничволода, В.М.** Нуклеофильное замещение в N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминах / В.М. Ничволода // Вопр. химии и хим. технологии, 2001. – № 3. – С. 29–32.

277. **Ничволода, В.М.** Нуклеофильное замещение в N-арил-1,4-бензохинонмоноиминах / В.М. Ничволода, И.Ю. Якименко // Вопр. химии и хим. технологии, 2001. – № 1. – С. 58–60.

278. **Авдеенко, А.П.** Хлорирование N-арилсульфонил-1,4-аминонафтолов и N-арилсульфонил-1,4-нафтохинон-4-иминов / А.П. Авдеенко, Н.В. Величко, Е.А. Романенко, В.В. Пироженко // Журн. орган. химии, 1991. – Том 27. – Вып. 8. – С. 1747–1757.

279. **Evans, M.G.** Relation between the oxidation-reduction potentials of quinones and their chemical structure / M.G. Evans, J. De Heer // Quart. Rew., 1950. – Vol. 4. – P. 94–114.

280. **Лэйрд, Т.** Общая органическая химия. Хиноны. Том 2. / Т. Лэйрд // М.: Химия, 1982. – 830 с.

281. **Guilbault, G.G.** Rapid sensitive kinetic method for detection and determination of phenolic compounds / G.G. Guilbault, D.N. Kramer, E. Hackley // Anal. Chem., 1966. – Vol. 38. – № 13. – P. 1897–1899.

282. **Waters, W.A.** Significance of the transaction state in aromatic substitution / W.A. Waters // J. Chem. Soc., 1948. – P. 727–731.

283. **Musso, H.** Hydriergeschwindigkeit und redoxpotential bei chinonen / H. Musso, K. Figge, D.J. Becker // Chem. Ber., 1961. – Bd. 94. – № 4. – S. 1107–1115.

284. **Ikeda, N.** Studies on 2,3-Substituted 1,4-Naphthoquinones. VII. Mode of Action of 2- and 2,3-Substituted 1,4-Naphthoquinones / N. Ikeda // J. Pharm. Soc. Japan, 1955. – Vol. 75. – No. 9. – P. 1073–1077.

285. **Fieser, L.F.** An indirect method of studying the oxidation-reduction potentials of unstable systems, including those from the phenols and amines / L.F. Fieser // J. Am. Chem. Soc., 1930. – Vol. 52. – № 12. – P. 5204–5241.

286. **Fieser, L.F.** Oxidation-reduction potentials of substituted quinone-anils and indoanilines / L.F. Fieser, H.T. Thompson // J. Am. Chem. Soc., 1939. – Vol. 61. – № 3. – P. 376–383.

287. **Титов, Е.А.** О реакции эфиров N-замещенных бензохинон-иминоксимов с фенолами / Е.А. Титов, Н.К. Сухина, С.И. Бурмистров // Изв. ВУЗ СССР. Химия и хим. технология, 1971. – Том 14. – № 1. – С. 93–95.

288. **Титов, Е.А.** Взаимодействие эфиров N-арилхинониминоксимов с 1-нафтолом / Е.А. Титов, Н.К. Сухина // Хим. технология, 1971. – Вып. 23. – С. 38–41

289. **Титов, Е.А.** Реакция эфиров N-алкил(арил)хинониминоксимов с 1-нафтолом / Е.А. Титов, С.И. Бурмистров, Н.К. Сухина // Кинетика и катализ, 1971. – Том 12. – Вып. 3. – С. 751–754.

290. **Титов, Е.А.** Кинетика и механизм индоанилиновой реакции эфиров N-арил(алкил)хинониминоксимов / Е.А. Титов, Н.К. Сухина // Кинетика и катализ, 1972. – Том 13. – Вып. 4. – С. 864–868.

291. **Петрова, С.А.** Электрохимические свойства N-ацилзамещенных хинондииминов и монохинониминов / С.А. Петрова, К.С. Бурмистров, М.В. Колодяжный, О.С. Ксенжек // Электрохимия, 1979. – Том 15. – Вып. 11. – С. 1666–1670.

292. **Панкратов, А.И.** Квантово-химическая оценка сродства к электрону в ряду хинонов / А.Н. Панкратов // Изв. ВУЗ. Химия и хим. технология, 2006. – Том 49.– Вып. 4. – С. 11–14.

293. **Густыня, Д.В.** Хинонимины и хиноидные макроциклы. XVIII. Сродство к электрону и реакционная способность хинонмоноиминов / Д.В. Густыня, Э.Я. Маркава, Я.Ф. Фрейманис, В.Т. Глезер, Я.П. Страдынь // Журн. общей химии, 1990. – Том 60. – Вып. 2. – С. 289–295.

294. **Бурмистров, К.С.** Взаимодействие N-(пара-толил)-1,4-бензо(нафто)хинонмоноиминов с хлористым водородом / К.С. Бурмистров, Н.В. Торопин // XX Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Частина І. Одеса, 2004. – С. 131.

295. **Бурмістров, К.С.** Регіоселективність реакції N-арилхінон-моно-імінів з нуклеофільними агентами / К.С. Бурмістров, М.В. Торопін, О.Г. Юрченко // XIX Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей, Львів, 2001. – С. 53.

296. **Fleming, J.** Frontier orbitals and organic chemical reaction / J. Fleming // N.-Y.: Willey-Inter., 1976. – 237 p.

297. **Дьюар, М.** Теория молекулярных орбиталей в органической химии / М. Дьюар // М.: Мир, 1972. – 590 с.

298. **Протащук, С.И.** Аминирование N-арилсульфонилхинониминов и хинонов N-хлорамидами и сульфимидами / Дис. … канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – органическая химия. – Днепропетровск, 1991. – 184 с.

299. **Швец, Е.А**. Молекулярная и кристаллическая структура пара-бензохинон-N,N'-бис-метилсульфонилдиимина / Е.А. Швец, А.Ф. Мишнев, Я.Я. Блейделис // Журн. структ. химии, 1978. – Том 19. – № 3. – С. 544–547.

300. **Нестеров, В.Н.** Молекулярная структура N,N'-бис(фенил-сульфо)-р-фенилендиамина / В.Н. Нестеров, В.Е. Шкловер, Ю.Т. Струч-ков, В.А. Сергеев, В.И. Неделькин, С.А. Арнаутов // Изв. АН СССР. Сер.хим., 1986. – № 7. – С. 1548–1552.

301. **Fukui, K.** Theory of orientation and stereoselection / K. Fukui // Berlin: Springer-Werlag, 1975. – 134 p.

302. **Авдєєнко, А.П.** Прогнозування процесу гідрогалогенування N-заміщених пара-хінонімінів / А.П. Авдєєнко, С.О. Коновалова // XIX Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Львів, 2001. – С.215.

303. **Авдеенко, А.П.** Квантово-химические исследования строения N-замещенных п-хинониминов и их реакций с галогеноводородами / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, К.С. Бурмистров, Н.В. Торопин, А.В. Вакуленко // ЖОрХ, 2004. – Том 40. – Вып. 7. – С. 1003–1006.

304. **Авдеенко, А.П.** Хлорирование N-арилсульфонил-2-метил-1,4-бензохинониминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова // Вопросы химии и хим. технологии, Днепропетровск. 2002. – № 1. – С. 20–23.

305. **Минкин, В.И.** Теория строения молекул / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев // Ростов-на-Дону: «Феникс», 1997. – 560 с.

306. **Fraterman, H.A.** Isomerism of Benzoquinone Monoximes. XV. The crystal structure of 2,6-di-tert-butyl-4-(p-bromophenyl)imino-2,5-cyclohexadien-1-one / H.A. Fraterman, C. Romers // Rec. trav. chim. 1971. – Vol. 90. – No. 4. – P. 364–372.

307. **Пироженко, В.В.** Молекулярная структура и термодинамические параметры топомеризации 2,6-диизопропил-N-пара-хлорфенилтио-1,4-бензохинонимина / В.В. Пироженко, А.Н. Чернега, И.Е. Болдескул // Укр. хим. журнал, 1991. – Том 57. – № 8. – С. 880–885.

308. **Авдеенко, А.П.** Синтез, рентгеноструктурный анализ и спектры ЯМР ^{13}C N-[N-арилсульфониларил(метил)имидоил]-1,4-бензохинониминов – производных N-ароил(ацетил)-1,4-бензохинониминов / А.П. Авдеенко, В.В. Пироженко, Л.М. Ягупольский, И.Л. Марченко // Журн. орган. химии, 2001. – Т. 37. – Вып. 7. – С. 1043–1051.

309. **Швец, А.Е.** Молекулярная и кристаллическая структура 1:1 комплекса 2,6-дихлор-N-тозил-1,4-бензохинонмоноимина с пиреном / А.Е. Швец, Я.Я. Блейделис, Э.Я. Маркава, Я.Ф. Фрейманис, Д.В. Канепе // Журн. структ. химии, 1980. – Том 21. – № 4. – С. 190–195.

310. **Авдеенко, А.П.** Активированная стерически напряженная связь C=N в N-арилсульфонил-пара-хинонмоно- и дииминах. IV. Прогнозирование и некоторые реакции / А.П. Авдеенко, Ю.В. Менафова, А.Л. Юсина, Л.В. Дементий // Журн. орган. химии, 1999. – Т. 35. – Вып. 6. – С. 902-912.

311. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование 4-ароил(арилсульфонил)-оксиимино-2,6(3,5)-диметил-2,5-циклогексадиен-1-онов / А.П. Авдеенко, С.А. Жукова, Н.М. Глиняная, С.А. Коновалова // Журн. орган. химии, 1999. – Том 35. – Вып.4. – С. 586–596.

312. **Авдеенко, А.П.** Активированная стерически напряженная связь C=N в N-замещенных пара-хинонмоно- и дииминах. X. Реакция N-[N-арилсульфонил(метил)имидоил]-3,5-диметил-1,4-бензохинониминов со спиртами / А.П. Авдеенко, И.Л. Марченко // Журн. орган. химии, 2001. – Т. 37. – Вып. 11. – С. 1661–1665.

313. **Авдеенко, А.П.** Гидрогалогенирование алкилзамещенных в хиноидном ядре N-[N-арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинон-моноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, В.В. Пироженко, О.Н. Леденёва, А.А. Санталова // ЖОрХ, 2011. – Том 47. – Вып. 7. – С. 1020–1028.

314. **Авдеенко, А.П.** Гидрогалогенирование N-ацетил(ароил)-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко, О.П. Леденёва, А.В. Вакуленко // Журн. орган. химии, 2011. – Т. 47. – Вып. 2. – С. 223-237.

315. **Авдеенко, А.П.** Гидрогалогенирование N-ацетил(ароил)-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.П. Леденёва // XXII Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Ужгород, 2010. – С. 71.

reductively activated 1,4-benzoquinone and its isoelectronic analogs / Y.H. Mariam, A. Sawyer // J. Comp.-Aid. Mol. Design., 1996. – Vol. 10. – P. 441–460.

317. **Mariam, Y.H.** Hybrid Hartee–Fock/density functional (HF/DF) calculations of adiabatic electron affinities (EAad's) of neutral hydroquinone radicals of 1,4-benzoquinone (1) and 1,4-benzoquinone imine (2) / Y.H. Mariam, L. Chantranupong // J. Mol. Struct., 1998. – Vol. 454. – P. 237–258.

318. **Сайкс, П.** Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс // М.: Химия, 1991. - 356 с.

319. **Бурмистров, К.С.** Окислительно-восстановительные потенциалы N-бензолсульфонил-1,4-бензо(нафто)хинондииминов / К.С. Бурмистров, Н.В. Торопин, С.И. Бурмистров // Укр. хим. журнал, 1983.– Т. 49. – № 11. – С. 1208–1211.

320. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование N-замещенных пара-хинониминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. IV. Хлорирование и бромирование N-арилсульфонил-2,3-метил(2-хлор)-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова // Журн. орган. химии, 2006. – Т. 42. – Вып. 3. – С. 364–378.

321. **Пироженко, В.В.** Исследование процессов топомеризации N-ароил-пара-бензохинонмоноиминов методом ЯМР / В.В. Пироженко, А.П. Авдеенко // Журн. орган. химии, 1995. – Том 31. – Вып. 11. – С. 1686–1691

322. **Белов, В.В.** Вырожденная Z,E-изомеризация 4-арилсульфонилимино-2,6-ди-трет-бутил-1,4-бензохинонов / В.В. Белов, С.В. Лобань, К.С. Бурмистров, А.В. Просяник // Журн. орган. химии, 1983. – Том 19. – Вып. 4. – С. 825– 827.

323. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование N-замещенных пара-хинонмоноиминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. X. Галогенирование N-ароил-2,5(2,3)-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко // Журн. орган. химии, 2009. – Том 45. – Вып. 12. – С. 1804–1817.

324. **Авдеенко, А.П.** Хлорирование N-аренсульфонамидофенолов и N-арилсульфонил-1,4-бензохинониминов / А.П. Авдеенко, Н.В. Величко, Е.А. Романенко, В.В. Пироженко, В.И. Шурпач // Журн.орган.химии, 1991. – Том 27. – Вып. 11. – С. 2350–2361.

325. **Авдеенко, А.П.** Бромирование 4-аренсульфонамидофенолов(1-нафтолов) и N-арилсульфонил-1,4-бензо(нафто)хинон-4-иминов / А.П. Авдеенко, Н.В. Величко // Журн. орган. химии, 1992. – Том 28. – Вып. 10. – С. 2107–2113.

326. **Авдеенко, А.П.** Хлорирование N,N'-бисарилсульфонил-1,4-фенилендиаминов и N,N'-бисарилсульфонил-1,4-бензохинондииминов / А.П. Авдеенко, Н.В. Величко, А.А. Толмачев, В.В. Пироженко, Е.А. Романенко // Журн. орган. химии, 1994. – Том 30. – Вып. 1. – С. 136–143.

327. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование N,N'-бисарилсульфонил-1,4-нафтохинондииминов и N,N'-бисарилсульфонил-1,4-нафтилендиаминов / А.П. Авдеенко, Н.В. Величко // Журн. орган. химии, 1994. – Том 30. – Вып. 7. – С. 1042–1045.

328. **Авдеенко, А.П.** Бромирование N-ацилпроизводных пара-аминофенолов(нафтолов) и пара-фенилендиаминов. / А.П. Авдеенко, И.Л. Марченко, Н.В. Костыгова // Укр. хим. журнал, 2001. – Т. 67. – № 5. – С. 43–49.

329. **Авдеенко, А.П.** Хлорирование N-ацилпроизводных пара-аминофенолов(нафтолов) и пара-фенилендиаминов / А.П. Авдеенко, И.Л. Марченко // Журн. орган. химии, 2001. – Том 37. – Вып. 6. – С. 869–876.

330. **Авдеенко, А.П.** Бромирование N-(N-арилсульфониларилимидоил)-1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, И.Л. Марченко, Л.В. Дементий, Н.В. Костыгова // Укр. хим. журнал, 2001. – Том 67. – № 6. – С. 111–116.

331. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование монометилзамещенных в хиноидном ядре N-ароил-1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко // Вопр. химии и хим. технологии, – 2006. – № 2. – С. 29–40.

332. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование 2,5-диалкилзамещенных в хиноидном ядре N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко // Вопр. химии и хим. технологии, 2006. – № 5. – С. 60–72.

333. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование 2,6- и 3,5-диметил-N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко // Вопр. химии и хим. технологии, 2006. – № 6. – С. 36–48.

334. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование N-ароил-2,3-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко // Вопр. химии и хим. технологии, 2006. – № 6. – С. 48–54.

335. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование N-замещенных пара-хинонмоноиминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. VII. Галогенирование N-ароил(арилсульфонил)-2,6-диизопропил-1,4-бензохинониминов и 4-ароил(арилсульфонил)оксиимино-2,6-диизопропил-2,5-циклогексадиен-1-онов / А.П. Авдеенко, В.В. Пироженко, О.В. Шишкин, С.В. Шишкина, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко // Журн. орган. химии, 2008. – Том 44. – Вып. 4. – С. 545–557.

336. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование N-замещенных пара-хинонмоноиминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. VIII. Галогенирование N-ароил(арилсульфонил)-2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, В.В. Пироженко, О.В. Шишкин, Г.В. Паламарчук, Р.И. Зубатюк, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко // Журн. орган. химии, 2008. – Том 44. – Вып. 6. – С. 818–824.

337. **Авдеенко, А.П.** 4-Арил(алкил)аминокарбонилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-оны: синтез и галогенирование / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, А.Г. Сергеева // Вопр. химии и хим. технологии, 2009. – № 1. – С. 7–20.

338. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование N-замещенных *пара*-хинонмоноиминов и эфиров *пара*-хинонмонооксимов. XII. Галогенирование N-ароил-2(3)-метил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко // Журн. орган. химии, 2010. – Том 46. – Вып. 11. – С. 1624–1633

339. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование N-замещенных *пара*-хинонмоноиминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. XIV. Галогенирование N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-2,5-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.П. Леденева, А.А. Санталова, В.В. Пироженко, Г.В. Паламарчук, О.В. Шишкин // Журн. орган. химии, 2012. – Том 48. – Вып. 7. – С. 933–942

340. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование 2,6(3,5)-диалкил-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.П. Леденёва, А.А. Санталова // Вопр. химии и хим. технологии, 2012. – № 4. – С. 9–15

341. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование 2,5-диалкил-N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.П. Леденёва, А.А. Санталова // Вопр. химии и хим. технологии, 2013. – № 1. – С. 9–20.

342. **Авдеенко, А.П.** Хлорирование N-(N-арилсульфониларилимидоил)-1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм. / А.П. Авдеенко, И.Л. Марченко, С.А. Коновалова // Журн. орган. химии, 2002. – Том 38. – Вып. 4. – С. 571–578.

343. **Авдеенко, А.П.** Бромирование алкилзамещенных в хиноидном ядре 4-ароилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов / А.П. Авдеенко, Н.М. Глиняная, В.В. Пироженко // Журн. орган. химии, 1995. – Том 31. – Вып. 10. – С. 1523–1529.

344. **Авдеенко, А.П.** Хлорирование алкилзамещенных в хиноидном ядре 4-ароилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов / А.П. Авдеенко, Н.М. Глиняная, В.В. Пироженко // Журн. орган. химии, 1996. – Том 32. – Вып. 1. – С. 96–100.

345. **Пироженко, В.В.** Спектроскопическое исследование электронного строения и конфигурационной устойчивости некоторых производных бензохинониминов / Автореф. дисс. … канд. хим. наук: 02.00.03. Киев. 1992. – 18 с.

346. **Пироженко, В.В.** Изучение процессов Z,E-изомеризации N-арилсульфонил- и N-арилтио-1,4-бензохинониминов методом динамического ЯМР / В.В. Пироженко, Ю.П. Егоров // Укр. хим. журнал, 1992. – Том 58. – № 7. – С. 567–575.

347. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование N-замещенных пара-хинонмоноиминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. V. Хлорирование и бромирование диалкилзамещенных в хиноидном ядре N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова // Журн. орган. химии, 2006. – Том 42. – Вып. 5. – С. 689–701.

348. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование N-арилсульфонил-2,5-диметил(6-изопропил-3-метил, 5-изопропил-2-метил)-1,4-бензохининиминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова // Вопросы химии и хим. технологии, Днепропетровск. 2002. – № 2. – С. 27–31.

349. **Baldwin, J.E.** Stereoelectronic control in organic chemistry: addition reactions of some 1,4-benzoquinone 4-(O-methyloximes) / J.E. Baldwin, R.K. Norris // J. Org. Chem., 1981. – Vol. 46. – № 4. – P. 697–703.

350. **Авдеенко, А.П.** Хлорирование и бромирование 4-арилсульфонилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов и 1,4-ди(арилсульфонилоксиимино)-2,5-циклогексадиенов / А.П. Авдеенко, Н.М. Глиняная // Журн. орган. химии, 1995. – Том 31. – Вып. 11. – С. 1679–1685.

351. **Авдеенко, А.П.** Хлорирование и бромирование О-ацилэфиров 1,4-бензохинонмоно- и диоксима / А.П. Авдеенко, Н.М. Глиняная, В.В. Пироженко // Журн. орган. химии, 1993. – Том 29. – Вып. 7. – С. 1402–1411.

352. **Atkinson, R.C.** The kinetics and mechanisms of additions to olefinic substances. Part 16. Addition of halogens to 1,4-benzoquinone and to 1,4-naphthoquinone, and dehydrohalogenation of the resulting adducts / R.C. Atkinson, P.B.D. de la Mare, D.S. Larsen // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1983. – № 3. – P. 271–279.

353. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование N-арилсульфонил-2,6(3,5)-диметил-1,4-бензохининиминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова // Вопросы химии и хим. технологии, Днепропетровск. 2002. – № 2. – С. 32–36.

354. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование N-арилсульфонил-2,6-диизопропил-1,4-бензохининиминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко, Г.В. Паламарчук // Вопросы химии и хим. технологии, Днепропетровск, 2005. – № 2. – С. 53–56.

355. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование N-замещенных пара-хинонмоноиминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. VI. Закономерности хлорирования и бромирования алкилзамещенных в хиноидном ядре N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко // Журн. орган. химии, 2006. – Т. 42. – Вып. 5. – С. 702–707.

356. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование N-арилсульфонил-2,3-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / А.П.

Авдеенко, С.А. Коновалова // Вопр. химии и хим. технологии, 2002. – № 4. – С. 29–32.

357. **Авдеенко, А.П.** Закономерности галогенирования N-замещенных п-хининиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова // XX Українська конференція з органічної хімії, присвячена 75-річчю з дня народження академіка О.В.Богатського. Тези доповідей. Частина І. Одеса, 2004. – С. 97.

358. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование некоторых алкилзамещенных 4-ароил(арилсульфонил)оксимино-2,5-циклогексадиен-1-онов / А.П. Авдеенко, С.А. Жукова, С.А. Коновалова // Журн. орган. химии, 2001. – Том 37. – Вып. 3. – С. 408–413.

359. **Авдеенко, А.П.** Некоторые реакции новых полухиноидных структур на основе N-арилсульфонил-пара-хинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Жукова // Журн. орган. химии, 1998. – Том 34. – Вып. 10. – С. 1547–1554.

360. **Авдеенко, А.П.** Особенности бромирования N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко, О.В. Шишкин, Р.И. Зубатюк, Г.В. Паламарчук // XXI Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Чернігів, 2007. – С. 81

361. **Авдеенко, А.П.** Дегидрогалогенирование галогенпроизводных N-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко // XXI Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Чернігів, 2007. – С. 83.

362. **Avdeenko, A.P.** New derivatives of quinoid compounds class / A.P. Avdeenko // Symposium on organic chemistry. May 21-24. Saint Petersburg, 1995. – P.5–6.

363. **Юсина, А.Л.** О некоторых реакциях «полухиноидных» предельно хлорированных структур / А.Л. Юсина, А.П. Авдеенко // Всес. конф. по химии хинонов и хиноидных соединений. Тезисы докл. – Новосибирск. – 1991. – С. 117.

364. **Юсина, А.Л.** Некоторые реакции полигалоидных «полухиноидных» структур / А.Л. Юсина, А.П. Авдеенко // XVI Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Тернопіль. – 1992. – С. 241.

365. **Авдеенко, А.П.** Некоторые реакции 4-арилсульфонилимино-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1-онов / А.П. Авдеенко, А.Л. Юсина // Рукопись депонирована в УкрИНТЭИ 14.12.92. № 1938-Ук92. Библиогр. указатель ВИНИТИ. 1993. № 3 (257) б/о 501.

366. **Авдеенко, А.П.** Некоторые реакции 4-арилсульфонилимино-2,2,3,3-тетрахлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагидронафталинов / А.П. Авдеенко, А.Л. Юсина // Сб. Научных статей. Краматорск, КИИ, 1999. – Вып. 1. – С. 93–97.

367. **Авдеенко, А.П.** Некоторые реакции 1,4-бисарилсульфонилимино-2,3,5,5,6,6-гексахлорциклогексенов-2 / А.П. Авдеенко, А.Л. Юсина // Сб. Научных статей. Краматорск, КИИ, 1999. – Вып. 1. – С. 98–107.

368. **Авдеенко, А.П.** Некоторые реакции 4-арилсульфонилимино-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1-онов / А.П. Авдеенко, А.Л. Юсина // Журн. орган. химии, 1993. – Том 29. – Вып. 7. – С. 1394–1401.

369. **Авдеенко, А.П.** Некоторые реакции 1,4-бисарилсульфонилимино-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексенов / А.П. Авдеенко, А.Л. Юсина // Журн. орган. химии, 1995. – Том 31. – Вып. 5. – С. 753–757.

370. **Авдеенко, А.П.** Некоторые реакции 4-арилсульфонилимино-2,2,3,3-тетрахлоро-1-оксо-1,2,3,4-тетрагидронафталинов / А.П. Авдеенко, А.Л. Юсина // Журн. орган. химии, 1995. – Том 31. – Вып. 12. – С. 1852–1854.

371. **Авдеенко, А.П.** Реакция 4-(арилсульфонилимино)полихлор-2-циклогексен-1-онов и 1,4-ди(арилсульфонилимино)полихлор-2-циклогексенов с пиридином / А.П. Авдеенко, А.Л. Юсина // Журн. орган. химии, 1995. – Том 31. – Вып. 3. – С. 458–461.

372. **Авдеенко, А.П.** Реакция 1,4-диарилсульфонилимино-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексенов с аренсульфиновыми кислотами / А.П. Авдеенко // Журн. орган. химии, 1995. – Том 31. – Вып. 3. – С. 474–475.

373. **Авдеенко, А.П.** Синтез полигалоидных полухиноидных структур на основе N-арилсульфонил-пара-хинонмоно- и дииминов, содержащих атомы водорода у sp^3-гибридизованных атомов углерода / А.П. Авдеенко, С.А. Жукова // Журн. орган. химии, 1999. – Том 35. – Вып. 3. – С. 412–420.

374. **Авдеенко, А.П.** Реакция полихлорпроизводных полухиноидных структур на основе N-арилсульфонил-п-хинониминов с N-содержащими гетероциклами / А.П. Авдеенко, А.Л. Юсина, С.А. Жукова // ЖОрХ, 1999. – Том 35. – Вып. 4. – С. 610–615.

375. **Авдеенко, А.П.** Реакции полухиноидных структур на основе N-арилсульфонил-1,4-бензохинониминов с N-содержащими гетероциклами / А.П. Авдеенко // Міжнародна конференція. Хімія азотовмісних гетероциклів. Тези доповідей. Харків, 2000. – С. 172.

376. **Ничволода, В.М.** Исследование строения продуктов реакции пара-толуолсульфиновой кислоты с N^4-арил-2,6-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминами. / В.М. Ничволода, К.С. Бурмистров, В.И. Марков, В.А. Романченко // Журн. орган. химии, 1986. – Том 22. – Вып. 6. – С. 1306–1314.

377. **Авдеенко, А.П.** Реакция полухиноидных соединений на основе N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминов с тозилгидразином / А.П. Авдеенко, С.А. Жукова // ЖОрХ, 2000. – Том 36. – Вып. 6. – С. 850–853.

378. **Авдеенко, А.П.** Активированная стерически напряжённая связь C=N в N-арилсульфонил-*пара*-хинонмоно- и дииминах. II. Реакция 2,3-дихлоро-N-арилсульфонил-1,4-нафтохинонмоноиминов с тозил- и ароилгидразинами / А.П. Авдеенко, Ю.В. Менафова // Журн. орган. химии, 1996. – Том 32. – Вып. 10. – С. 1540–1544.

379. **Авдеенко, А.П.** Реакция полухиноидных соединений на основе N-арилсульфонил-п-хинониминов с азотистоводородной кислотой / А.П. Авдеенко, С.А. Жукова // ЖОрХ, 2000. – Том 36. – Вып. 7. – С. 1042–1044.

380. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование N-замещенных пара-хинониминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. II. Хлорирование и бромирование 4-ароил(арилсульфонил)оксиимино-2-метил-2,5-циклогексадиен-1-онов / А.П. Авдеенко, Н.М. Глиняная, С.А. Коновалова, С.А. Гончарова // Журн. орган. химии, 2002. – Том 38. – Вып. 5. – С. 729–736.

381. **Kostyanovsky, R.G**. Spontaneus resolution of new conglomerates in the series of 4-arenesulfonylimino-2-cyclohexene-1-ones / R.G. Kostyanovsky, A.P. Avdeenko, S.A. Konovalova, G.K. Kadorkina, A.V. Prosyanik // Mendeleev Communications, 2000. – № 1. – P. 16–18.

382. **Авдеенко, А.П.** Прогнозирование активированной стерически напряженной связи C=N в N-замещенных пара-хинониминах с использованием прецизионных объемных атомно-молекулярных моделей / А.П. Авдеенко, Ю.В. Менафова // Сборник научных статей. ДГМА. Краматорск, 1996. – Вып. 3. – С. 399–415.

383. Correlation Analysis in Chemistry. Recent Advances / Plenum Press. New York and London, 1978 - 546 p.

384. Справочник химика, Т. 3 – М.: Гос. научно-техн. изд-во литературы, 1965. – 1080 с.

385. **Гордон, А.** Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд // М.: Мир, 1976. – 542 с.

386. **Микельсаар, Р.-Х.Н.** Новые прецизионные атомно-молекулярные модели / Р.-Х.Н. Микельсаар, В.И. Брусков, В.И Полтев // Пушкино: Изд. Научного центра биолог. исслед. АН СССР, 1985. – 40 с.

387. **Поветьева, З.П.** Рентгеноструктурное исследование N-N'-ди-бета-нафтил-пара-хинондиимина / З.П. Поветьева, Л.А. Четкина, В.В. Копылов // Журн. структ. химии, 1980. – Том 21. – № 2. – С. 118–122.

388. **Линдеман, С.В.** Молекулярная структура N,N'-бис(фенилтио)-1,4-хинондиимина / С.В. Линдеман, Д.С. Юфит, В.Е. Шкловер, Ю.Т.

Стручков, В.А. Сергеев, В.И. Неделькин, С.А. Арнаутов // Изв АН СССР. Сер. хим., 1985. – № 9. – С. 2026–2028.

389. **Авдєєнко, А.П.** Активований стерично напружений зв'язок C=N в N-заміщених п-хінонімінах / А.П. Авдєєнко, С.О. Коновалова // XVII Наукова конференція «Львівські хімічні читання-2019». Збірник наукових праць, Львів, 2019. – С. 120 (01).

390. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование N-замещенных пара-хинонмоноиминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. IX. Галогенирование N-ароил-2,6(3,5)-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко, Г.В. Паламарчук, О.В. Шишкин // Журн. орган. химии, 2009. – Том 45. – Вып. 11. – С. 1660–1670.

391. **Авдеенко, А.П.** Активированная стерически напряженная связь C=N в N-замещенных п-хинонмоно- и дииминах. XII. Бромирование N-ацил-4-аминофенолов / А.П. Авдеенко, И.Л. Марченко, А.Л. Юсина, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко // ЖОрХ, 2005. – Том 41. – Вып. 12. – С. 1824–1829.

392. **Авдеенко, А.П.** Галогенирование N-замещенных *пара*-хинонмоноиминов и эфиров *пара*-хинонмонооксимов. XIII. Некоторые особенности бромирования N-ацетил(ароил)-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.П. Леденёва, О.Н. Лудченко, Г.В. Паламарчук, Р.И. Зубатюк, О.В. Шишкин // ЖОрХ, 2011. – Том 47. – Вып. 10. – С. 1482–1487.

393. **Polo, C.** One pot synthesis of 1,2,3-benzodithiazol-6-ones / C. Polo, V. Ramos, T. Torroba // Tetrahedron, 1998. – Vol. 54. – No. 54. – P. 223–232.

394. **Adams, R.** Quinone Imides. XVIII. p-Quinonedipivalimides and their Reactions / R. Adams, Stewart J.M. // J.Am.Chem.Soc. – 1952. – Vol. 74. – № 14. – P. 3660–3664.

395. **Ullmann, F.** Uber 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon / F. Ullmann, W. Junghans // Justus Liebigs Ann. Chem., 1913. – B. 399. – No. 2-3. – S. 330–345.

396. **Fries K.** Neues uber Dichlor-2,8-naphthochinon-1,4 / K. Fries, P. Ochwat // Ber. 1913. – B. 56. – S. 1291–1304.

397. **Heller, G.** Uber die Einwirkung von Brom auf Phenole / G. Heller //J. Prakt. Chem., 1931. – Vol. 129. – P. 211–257.

398. **Авдеенко, А.П.** Бромирование N-(N-арилсульфониларилимидоил)-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, А.А. Санталова, О.В. Шишкин, Р.И. Зубатюк, Г.В. Паламарчук // V Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. Тези доповідей. Дніпропетровськ, 2007. – С. 41.

399. **Авдеенко, А.П.** Бромирование N-(N-арилсульфонилбензимидоил)-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, В.В. Пироженко, С.А. Коновалова, А.А. Санталова, О.В. Шишкин, Р.И. Зубатюк, Г.В. Паламарчук // XXI Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Чернігів, 2007. – С. 84.

400. **Romers, C.** Studies on tautomerism VI. A preliminary communication on the molecular structures of a 3-methyl-6-chloroquinone-4-oxime and 3-chloro-quinoneoxime in the solid phase / C. Romers, C.B. Shoemaker, E. Fischmann // Rec. trav. chim., 1957. – Vol. 76. – № 5. – P. 490–494.

401. **Hagen, K.** Reinvestigation of the molecular structure of gaseous p-benzoquinone by electron diffraction / K. Hagen, K. Hedberg // J. Chem. Phys., 1973. – Vo1. 59. – № 1. – P. 158–162.

402. **Rieker, A.** NMR-studien an Chinonanilen. Der Einfluss parastandiger substituenten im Phenilring auf die Thermische Isomerisierung / A. Rieker, H. Kessler // Tetrahedron, 1967. – Vo1. 23. – No. 9. – P. 3723–3732.

403. **Layer, R.W.** Isomerization about the C=N double bond of quinonediimines / R.W. Layer, C.J. Carman // Tetrahedron Lett., 1968. – No. 11. – P. 1285–1286.

404. **Kessler, H.** Nachweis intermolekularer Beweglichkeit in chinoiden Systemen durch NMR-Spektroskopie / H. Kessler // Angew. Chem., 1967. – Bd. 79. – S. 997.

405. **Kessler, H.** Thermal isomerization about doudle bonds rotation and inversion / H. Kessler // Tetrahedron, 1974. – Bd.30. – No. 13. – S. 1861–1870.

406. **Hall, G.E.** Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Kinetics of Isomerization of Para-Substituted Hexafluoroacetone N-Phenylimines / G.E. Hall, J.W. Middleton, J.D. Roberts // J. Am. Chem. Soc., – 1971. – Vol. 93. – No. 19. – P. 4778–4781.

407. **Kerek, F.** Mechanism of the Uncatalysed syn-anti-Isomerization of lmine Systems. Part IV. A Theoretical Study of the Influence of Substituents / F. Kerek, G. Ostrogovich, Z. Simon // J. Chem. Soc. B, 1971. – P. 541–544.

408. **Просяник, А.В.** Термическая Z,E-изомеризация иминов. VI. N-арилсульфонилимины ацетона и 2,6-ди-трет-бутил-1,4-бензохинона / А.В. Просяник, Н.Ю. Кольцов, В.А. Романченко, В.В. Белов, К.С. Бурмистров, С.В. Лобань // Журн. орган. химии, 1987. – Т.23. – Вып. 2. – С. 375–382.

409. **Sandstrom, I**. Dynamic NMR Spectroscopy / I. Sandstrom // Academic Press: New York, London, 1982.

410. **Пироженко, В.В.** Конформаційна стабільність N-арилтіо-1,4-бензохінонімінів / В.В. Пироженко, А.П. Авдєєнко, Г.Л. Юсіна // XIX

Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Львів, 2001. – С. 122.

411. **Brown, C.** Z–E isomerisation of N-sulphenylimines / C. Brown, B.T. Grayson, R.F. Hudson // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1979. – No. 4. – P. 427–434.

412. **Curtin, D.Y.** Uncatalyzed syn-anti Isomerization of imines, oxime ethers and haloimines / D.Y. Curtin, E.J. Grubbs, C.G. McCarty // J. Am. Chem. Soc., 1966. – Vol. 88. – No. 12. – P. 2775–2780.

413. **Kost, D.** The validity of approximate equations for kc in dynamic nuclear magnetic resonance / D. Kost, E. Carlson, M. Rabah // J. Chem. Soc. D, Chem. Commun., 1971. – P. 656–657.

414. **Pirozhenko V.V.** Z,E-Izomerization mechanism for N-arylthio-1,4-benzoquinonimines: DNMR and DFT investigations / V.V. Pirozhenko, A.B. Rozhenko, A.P. Avdeenko, S.A. Konovalova, A.A. Santalova // Magnetic Resonance in Chemistry, 2008. – Vol. 46. – № 9. - P. 811–817.

415. **Avdeenko, A.P.** Synthesis and structure investigations of N-arysulfinyl-1,4-Benzoquinonemonoimines / A.P.Avdeenko, V.V. Pirozhenko, S.A. Konovalova, A.A. Santalova, A.V. Vakulenko // Arkivoc, 2005. – No. 8. – P. 60–71.

416. **Пироженко, В.В.** Спектри ЯМР ^{13}C заміщених N-арилтіо- та N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів / В.В. Пироженко, А.П. Авдеенко, Г.Л. Юсіна, С.О. Коновалова // XIX Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Львів, 2001. – С. 178.

417. **Авдеенко, А.П.** Активированная стерически напряженная связь C=N в N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминах. VII. Спектры ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминов / А.П. Авдеенко // Журн. орган. химии, 2000. – Том 36. – Вып. 4. – С. 547–552.

418. **Авдєєнко, А.П.** Активований стерично напружений зв'язок в N-заміщених п-хінонімінах / А.П. Авдеенко // XVIII Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Частина І. Дніпропетровськ, 1998. – С. 28.

419. **Lambert, J.B.** Pyramidal Nitrogen Inversion / J.B. Lambert // Topics in Stereochemistry, 1971. – Vol. 6. – P. 19–105.

420. **Пироженко, В.В.** Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C бензохинониминов / В.В. Пироженко, К.С. Бурмистров, В.В. Белов, В.Н. Ничволода // Укр. хим. журнал, 1992. – Том 58. – № 1. – С. 68–75.

421. **Пироженко, В.В.** Электронное строение и УФ-спектры N-арилтио-1,4-бензохинониминов / В.В. Пироженко, И.Е. Болдескул, В.Т.

Колесников, Л.В. Вид, Л.О. Кузьменко // Теоретическая и экспериментальная химия, 1984. – Том 21. – № 4. – С. 407–417.

422. **Anet, F.A.L.** Nuclear Magnetic Resonance Spectra and Nitrogen Inversion in 1-Acylaziridines / F.A.L. Anet, J.M. Osyany // J. Am. Chem. Soc., 1967. – Vol. 89. – № 2. – P. 352–356.

423. **Гюнтер, Х.** Введение в курс спектроскопии ЯМР / Х. Гюнтер // М.: Мир, 1984. – 478 с.

424. **Krynitz, U.** Untersuchungen uber d-Orbitaleffekte in Silizium-substituierten Stickstoff-Verbindungen / U. Krynitz // Munchen, 1969. – 132 s.

425. **Юсіна, Г.Л.** Реакція N-арилсульфоніл-п-хінонімінів з активовіним C=N зв'язком з аліфатичними спиртами / Г.Л. Юсіна, А.П. Авдєєнко, Н.В. Величко, Ю.В. Менафова / XVII Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Харків, 1995. – С. 40.

426. **Авдеенко, А.П.** Активированная стерически напряженная связь C=N в N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминах. IX. Синтез и реакции N-тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохинонимина / А.П. Авдеенко, А.Л. Юсина, Л.М. Ягупольский // Журн. орган. химии, 2001. – Том 37. – Вып. 8. – С. 1183–1188.

427. **Авдєєнко, А.П.** Природа активованого стерично напруженого зв′язку C=N в N-заміщених п-хінонімінах з двома замісниками в *орто*-положенні до імінного атома карбону / А.П. Авдєєнко // XIX Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Львів, 2001. – С. 212.

428. **Авдеенко, А.П.** Активированная стерически напряженная связь C=N в N-замещенных п-хинонмоно- и дииминах. XIII. Реакция N-алкил-(арил, трифторметил)сульфонил-, N-арилсульфонил-, N-арилсульфинил- и N-арилтио-1,4-бензохинонмоноиминов со спиртами / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Михайличенко, А.А. Санталова, Г.В. Паламарчук, О.В. Шишкин // Журн. орган. химии, 2012. –Том 48. – Вып. 5. – С. 647–654.

429. **Авдеенко, А.П.** Взаимодействие N-алкилсульфонил-1,4-бензо-хинонмоноиминов с роданином калия и спиртами / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Михайличенко // Тези доповідей IV Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». Дніпропетровськ, 2009. – С. 165.

430. **Зефиров, Ю.В**. Ван-дер-ваальсовы радиусы и их применение в химии / Ю.В. Зефиров, П.М. Зоркий // Успехи химии, 1989. – Том 58. – Вып. 5. – С. 713–746.

431. **Авдеенко, А.П.** Активированная стерически напряженная связь C=N в N-замещенных п-хинонмоно- и дииминах. XIV. Взаимодействие некоторых 3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов со спиртами / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, В.М. Васильева, Г.В. Паламарчук, В.Н.

Баумер, О.В. Шишкин // Журн. орган. химии, 2013. – Том 49. – Вып. 1. – С. 59–68.

432. **Авдеенко, А.П.** Синтез и структура N-алкил(арил)аминокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, А.Г. Сергеева, Р.И. Зубатюк, Г.В. Паламарчук, О.В. Шишкин // Журн. орган. химии, 2008. – Том 44. – Вып. 12. – С. 1791–1798.

433. **Авдеенко, А.П.** Взаимодействие N-алкил(арил)аминокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов со спиртами / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, А.Г. Сергеева, Г.В. Паламарчук, О.В. Шишкин // Журн. орган. химии, 2009. – Том 45. – Вып. 5. – С. 692–698.

434. **Авдєєнко, А.П.** Реакція N-заміщених 3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів зі спиртами / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, В.М. Васильєва, О.П. Ледєньова, О.Г. Сергєєва, Г.В. Паламарчук, О.В. Шишкін // IV Українська конференція «Домбровські хімічні читання 2010». Тези доповідей. Львів, 2010. – С. 35.

435. **Авдеенко, А.П.** Структурные особенности N-ацил-2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, В.М. Васильева, О.В. Шишкин, Г.В. Паламарчук, В.Н. Баумер // X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. Збірник тез. Харків, 2012. – С. 7.

436. **Авдеенко, А.П.** Структурные особенности N-ацил-3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, В.М. Васильева, О.В. Шишкин, Г.В. Паламарчук, В.Н. Баумер // X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. Збірник тез. Харків, 2012. – С. 8.

437. **Васильева, В.М.** Взаимодействие N-фенилацетил- и N-бензилиденацетил-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия и спиртами / В.М. Васильева, А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова // IV Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення». Тези доповідей. Донецьк, 2010. – С. 131.

438. **Авдеенко, А.П.** Синтез N-феноксиацетил-1,4-бензохинониминов и их реакции со спиртами / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, В.М. Васильева // XXII Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Ужгород, 2010. – С. 75.

439. **Коновалова, С.А.** Активированная стерически напряженная связь C=N в N-замещенных п-хинонмоно- и дииминах. XV. Синтез, структура, реакция со спиртами N-карбамоилпроизводных 1,4-бензохинонмоноиминов / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, М.В. Полищук, Е.Н. Лысенко, В.Н. Баумер, И.В. Омельченко, С.А. Гончарова // Журн. орган. химии, 2015. – Том 51. – Вып. 12. – С. 1772–1777.

440. **Авдеенко, А.П.** Активированная стерически напряженная связь C=N в N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминах. VI. Реакция с первичными ароматическими аминами / А.П. Авдеенко, Ю.В. Менафова // Журн. орган. химии, 2000. – Том 36. – Вып. 2. – С. 267–275.

441. **Мєнафова, Ю.В**. Незвичайний напрямок реакції заміщених в α-положенні до C=N зв'язку N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів з тозилгідразином / Ю.В. Мєнафова, А.П. Авдєєнко // XVII Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Харків, 1995. – С. 37.

442. **Авдеенко, А.П.** Хлорирование N-арилсульфонилпроизводных пара-хинонмоно- и -дииминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко // Препринт. Киев. УМК ВО. 1993. – 76 с.

443. **Бурмистров, К.С.** Исследование таутомерии бензоилгидразонов 1,4-бензохинонов / К.С. Бурмистров, Н.В. Торопин, С.И. Бурмистров, Т.В. Гостеминская, В.И. Савич, С.С. Артемченко, Н.В. Баранова // Журн. орган. химии. 1993 – Том 29. – № 4. – С. 735–742.

444. **Авдеенко, А.П.** Взаимодействие N-метил(трифторметил, арил)-сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с азидом натрия / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Михайличенко, С.В. Шеляженко, В.В. Пироженко // Вопросы химии и хим. технологии, 2011. – № 6. – С. 9–19.

445. **Авдеенко, А.П.** Синтез N-алкилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов и их реакции с нуклеофилами / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Михайличенко // Тези доповідей VII Рег. конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. – Дніпропетровськ, 2010. – С. 25.

446. **Авдеенко, А.П.** Реакции N-трифторметилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия и азидом натрия / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, С.В. Шеляженко, О.Н. Михайличенко // Хімічні Каразінські Читання – 2010: Тези доповідей II Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів. – Харків, 2010. – С. 131–132.

447. **Михайличенко, О.Н.** Некоторые реакции N-метилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов / О.Н. Михайличенко, А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова // Хімічні проблеми сьогодення: Тези доп. Третьої всеукр. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених. – Донецьк, 2009. – С. 104.

448. **Couladouros, E.A.** Efficient Synthesis of Aminonaphthoquinones and Azidobenzohydroquinones: Mechanistic Considerations of the Reaction of Hydrazoic Acid with Quinones. An Overview / E.A. Couladouros, Z.F. Plyta, S.A. Haroutounian // J. Org. Chem., 1997. – Vol. 62. – № 1. – P. 6–10.

449. **Moore, H.W.** Rearrangement of Azidoquinones. III. Reaction of 1,4-Benzoquinone with Sodium Azide / H.W. Moore, H.R. Shelden, D.F. Shellhamer // J. Org. Chem., 1969. – Vol. 34. – № 6. – P. 1999–2001.

450. **Физер, Л.** Органическая химия. Углубленный курс. Том 2. / Л. Физер, М. Физер // М.: Химия, 1966. – 783 с.

451. **Авдеенко, А.П.** Реакция N-ацил-, N-[N-арилсульфонилбенз-(метил)имидоил]-1,4-бензохинонмоноиминов с азотистоводородной кислотой / А.П. Авдеенко, И.Л. Марченко // Журн. орган. химии, 2006. – Том 42. – Вып. 6. – С. 894–899.

452. Справочник химика, Т. 2. Основные свойства органических и неорганических соединений – М.–Л.: Гос. научно-техн. изд-во хим. литературы, 1963. – 352 с.

453. **Коновалова, С.А.** Взаимодействие N-карбамоил-1,4-бензохинониминов с азидом натрия / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, А.Г. Сергеева, И.Л. Марченко // Журн. орган. химии, 2014. – Том 50. – Вып. 3. – С. 357–361.

454. **Авдеенко, А.П.** Активированная стерически напряженная связь C=N в N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминах. V. Реакция с диалкилфосфитами / А.П. Авдеенко, Ю.В. Менафова // Журн. орган. химии, 1999. – Том 35. – Вып.6. – С.913–919

455. **Avdeenko A.P.** The peculiarity of reaction of dialkylphosphites with N-arylsulfonyl-p-quinoneimines containing the substitutes in both α-positions to carbon atome of imine / XII International conference of chemistry of phosphorus compounds. ICCPC-XII. Abstracts. Kyiv, 1999. – P. 48.

456. **Levy, D.** The reaction of alkyl phosphites with quinone-disulfonimides / D. Levy, M. Sprecher // Tetrahedron. Lett., 1971. – № 22. – P. 1909–1912.

457. **Sidky, M.M.** Organophosphorus compounds. XXIX. On the reaction of dialkyl phosphites with p-benzoquinonedibenzenesulphonimide / M.M. Sidky, M.R. Mahran, M.F. Zayed // Phosph. and Sulfur, 1981. – Vol. 9. – No.3. – P. 337–342.

458. **Авдеенко, А.П.** Реакция N-арилсульфонил-1,4-бензохинонимин-нов и полухиноидных структур на их основе с бис(*п*-диметиламино-фенил)фосфинитом / А.П. Авдеенко // Журн. орган. химии, 1999. – Том 35. – Вып. 8. – С. 1209–1217.

459. **Авдеенко, А.П.** Активированная стерически напряженная связь C=N в N-замещенных п-хинонмоно- и дииминах. XI. Окислительно-восстановительные потенциалы 2,6- и 3,5-диметил-N-фенилсульфонил-1,4-бензохинониминов / А.П. Авдеенко, С.А. Петрова, М.В. Колодяжний, К.С. Бурмистров // Журн. орган. химии, 2002. – Том 38. – Вып. 1. – С. 36–40.

460. **Петрова, С.А.** Определение реакционной константы в уравнении Гаммета для процесса восстановления соединений ряда 1,4-бензохинона мотодом тонкослойной вольтамперометрии / С.А. Петрова, М.В. Колодяжный, О.С. Ксенжек // Сб. Вопр. химии и хим. технологии. Изд. “Основа” при Харьковском ун-те. 1989. – Вып. 89. – С. 3–7.

461. **Вульфсон, Н.С.** Масс-спектрометрия органических соединений / Н.С. Вульфсон, В.Г. Заикин, А.И. Микая // М.: Химия, 1986. - С. 211–213.

462. **Авдеенко, А. П.** Масс-спектры *пара*-хинониминов и *пара*-хинооксимов / А.П. Авдеенко. – Монография, Краматорск, 2011. – 248 с.

463. **Авдеенко, А.П.** Масс-спектры N-арилсульфонил-1,4-бензо-хинониминов / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова, И.Г. Крайникова // Сб. Вопр. химии и хим. технологии. Изд-во «Основа» при Харьковском ун-те, 1990. – Вып. 93. – С. 28–32.

464. **Авдеенко, А.П.** Масс-спектры N-арилсульфонил-1,4-нафто-хинон-4-иминов / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова, И.Г. Крайникова // Сб. Вопр. химии и хим. технологии. Изд-во «Основа» при Харьковском ун-те, 1990. – Вып. 93. – С. 33–35.

465. **Авдеенко, А.П.** Масс-спектрометрические исследования N,N'-бисарил(алкил)сульфонил-1,4-фенилендиаминов / А.П. Авдеенко, А.А. Кузнецов // Сб. Вопр. химии и хим. технологии. Изд-во «Основа» при Харьковском ун-те, 1989. – Вып. 89. – С. 65–70.

466. **Авдеенко, А.П.** Масс-спектры N-арил(арилсульфонил)-1,4-аминофенолов(нафтолов) / А.П. Авдеенко // Сб. Вопр. химии и хим. технологии. Изд-во «Основа» при Харьковском ун-те, 1988. – Вып. 87. – С. 82–90.

467. **Авдеенко, А.П.** Активированная стерически напряженная связь C=N в N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминах. VIII. Масс-спектры N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминов / А.П. Авдеенко // Журн. орган. химии, 2000. – Том 36. – Вып. 8. – С. 1214–1226.

468. **Авдеенко, А.П.** Активированная стерически напряженная связь C=N в N-замещенных п-хинонмоно- и дииминах. XVI. Закономерности в ее проявлении / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, С.В. Шишкина // Журн. орган. химии, 2018. – Том 54. – Вып. 1 – С. 66–81.

469. **Авдеенко, А.П.** Активированная стерически напряженная связь C=N в N-замещенных п-хинонмоно- и дииминах. XVII. Циклогексеновые полигалогеновые структуры на основе N-арилсульфонил-п-хинониминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, С.В. Шишкина, И.В. Омельченко // Журн. орган. химии, 2018. – Том 54. – Вып. 5. – С. 671–686.

470. **Шишкіна, С.В.** Релаксація стеричної напруги у похідних нафтохінонімінy / С.В. Шишкіна, О.В. Шишкін, А.П. Авдєєнко // XIX

Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Львів, 2001. – С. 132.

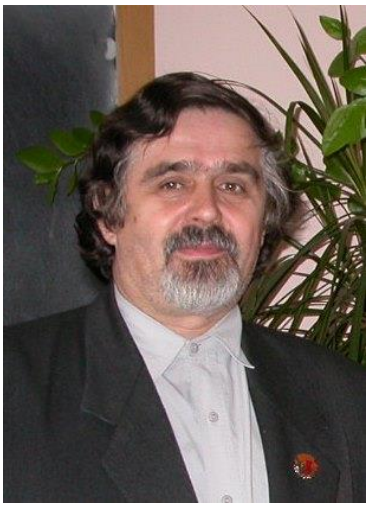
471. **Frisch, M.J**. Gaussian 09, Revision B.01. / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox // Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

472. **Авдеенко, А.П.** Исследование реакции со спиртами полигалоидных полухиноидных соединений, содержащих протоны у sp^3-гибридизованных атомов углерода, на основе N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминов / А.П. Авдеенко, С.А. Жукова // Журн. орган. химии, 1999. – Том 35. – Вып. 3. – С. 447–451.

473. **Авдєєнко, А.П.** Активований стерично напружений зв'язок C = N в циклогексеновых структурах на основі N-заміщених п-хінонімінів / А. П. Авдєєнко, С. О. Коновалова // Тези доповідей ювілейної XXV Української конференції з органічної хімії, присвяченої 80-річчю ІОХ НАН України та 30-річчю ІБОНХ ім. В. П. Кухаря НАН України, Луцьк, 2019. – С. 57.

474. **Авдєєнко, А.П.** Активований стерично напружений зв'язок C = N в N-заміщених п-хінонімінах / Дис. … докт. хім. наук, спеціальність 02.00.03 – органічна хімія. – Краматорськ, 2020. – 651 с.

ВІДОМОСТІ ПРО АВТОРІВ



Авдєєнко Анатолій Петрович – заведувач кафедри хімії та охорони праці Донбаської державної машинобудівної академії, доктор хімічних наук, професор, академік Нью-Йоркської академії наук, Член Американського хімічного товариства, Соросовський професор. Відмінник освіти України, нагороджений знаками: "Винахідник СРСР", "Петро Могила", "За наукові досягнення", "Людина року-2010" за версією Американського Міжнародного біографічного інституту, "Міжнародний професіонал-2011" за версією міжнародного біографічного центру Кембриджа.

Автор (співавтор) 600 наукових робіт, значна частина яких включена до наукометричних баз даних SCOPUS і WoS (h-індекс – 13), майже 70 патентів і авторських свидоцтв. Автор (співавтор) 8 монографій, 110 підручників, учбових і методичних посібників, у тому числі 13 – французькою мовою та 32 – з грифом МОН.

Науковий керівник 12 захищених кандидатських дисертацій.

Галузь наукових інтересів: органічна хімія біологічно активних речовин; тонкий органічний синтез та скринінг нових хімічних сполук на протитуберкульозну, протиінфекційну та протиракову активності; структурні дослідження органічних сполук; хімія N-заміщених *n*-хінонімінів; середньо та високотемпературні мастила; технологічні рідини для обробки металів; викладання хімічних дисциплін у вищій школі.

E-mail: chimist@dgma.donetsk.ua

Коновалова Світлана Олексіївна – доцент кафедри хімії та охорони праці Донбаської державної машинобудівної академії, кандидат хімічних наук, доцент.

Автор (співавтор) більше 300 наукових робіт, значна частина яких включена до наукометричних баз даних SCOPUS і WoS (h-индекс – 10), 20 патентів. Співавтор 7 монографій, 18 учбових та методичних посібників, з них 4 – з грифом МОН.

Науковий керівник 3 захищених кандидатських дисертацій.

Галузь наукових інтересів: органічна хімія біологічно активних речовин; тонкий органічний синтез; структурні дослідження органічних сполук; хімія N-заміщених *n*-хінонімінів; квантово-хімічні дослідження; викладання хімічних дисциплін у вищій школі.

E-mail: chemistrydgma@gmail.com

Автори висловлюють подяку професору Просянику Олександру Васильовичу за активну участь у підготовці цієї монографії.

Наукове видання

АВДЄЄНКО Анатолій Петрович,
КОНОВАЛОВА Світлана Олексіївна

пара-ХІНОНІМІНИ. ТОМ 2. АКТИВОВАНИЙ СТЕРИЧНО НАПРУЖЕНИЙ ЗВ′ЯЗОК C = N

Монографія

За авторською редакцією

Комп′ютерне верстання Н. В. Апухтіна

Формат 60 × 84/16.
Ум. друк. арк. 24,7. Обл.-вид. арк. 19,3.
Тираж 300 прим. Зам. № 39.

Видавець
Донбаська державна машинобудівна академія
84313, м. Краматорськ, вул. Академічна, 72.
Свідоцтво про внесення суб′єкта видавничої справи
до Державного реєстру
серія ДК № 1633 від 24.12.2003

Виготівник
Видавництво ЦТРІ – «Друкарський дім»
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру
видавництв ДК № 5071 від 23.03.2016
м. Краматорськ, вул. Олекси Тихого, 1-б
тел.: (06264) 6-73-34, (066) 076-76-21