МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

ЛЄДЄНЬОВА ОКСАНА ПЕТРІВНА

УДК 547.567.5

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ N-АЦИЛ- І N-[АРИЛСУЛЬФОНІЛІМІНО(МЕТИЛ, ФЕНІЛ)МЕТИЛ]-1,4-БЕНЗОХІНОНМОНОІМІНІВ

02.00.03 – органічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Донбаській державній машинобудівній академії Міністерства освіти і науки України, м. Краматорськ.

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, доцент
Коновалова Світлана Олексіївна,
Донбаська державна машинобудівна академія,
доцент кафедри хімії та охорони праці

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Бурмістров Костянтин Сергійович
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
провідний науковий співробітник кафедри технології органічних речовин та фармацевтичних препаратів

кандидат хімічних наук, доцент
Аніщенко Андрій Олександрович
Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара,
доцент кафедри органічної хімії

Захист відбудеться «30» червня 2016 р. о 15^{00} годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.03 при ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: Україна, 49005, м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: Україна, 49005, м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8.

Автореферат розіслано 25 травня 2016 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 08.078.03
к.х.н., доцент К. В. Янова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Похідні хінонмоноімінів досить широко використовуються у якості органічних барвників, вулканізуючих і аналітичних реагентів, інгібіторів корозії. Але останнім часом особливе місце відводиться дослідженням їх біологічної активності, тому що вони знаходять застосування в якості лікарських, гербіцидних і фунгіцидних засобів, протиракових препаратів.

У лікувальній практиці широко використовується парацетамол, який в організмі людини під дією різних ферментів перетворюється на N-ацетил-1,4-бензохінонімін, що зумовлює його гепатотоксичність при перевищенні терапевтичної дози. Встановлено, що введення алкільних замісників до ядра парацетамолу і його похідних значно змінює їх реакційну здатність та біологічну активність.

У зв'язку з цим актуальним є синтез нових представників N-ацетил-, N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-4-амінофенолів і відповідних 1,4-бензохінонмоноімінів, порівняльне вивчення їх реакційної здатності по відношенню до нуклеофілів і отримання нових потенційних біологічно активних сполук на їх основі.

Виявлення закономірностей реакційної здатності цих сполук дозволить у подальшому прогнозувати їх поведінку в організмі людини при використанні у якості лікарських препаратів.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано у лабораторії тонкого органічного синтезу кафедри хімії та охорони праці Донбаської державної машинобудівної академії Міністерства освіти і науки України у рамках наступних держбюджетних науково-дослідних тем: Д-01-2004 (Рег. № 0104U004044); Д-01-2009 (Рег. № 0109U002671), а також тем Дк-02-05 (Рег. № 0105U007246); Дк-10-2010 (Рег. № 0110U006159).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є встановлення закономірностей впливу стерічних і донорно-акцепторних властивостей замісників біля атому Нітрогену в N-ацил- і N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінах на їх спектральні, структурні особливості та реакційну здатність по відношенню до нуклеофілів, а також синтез нових потенційно біологічно активних сполук на їх основі.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні питання:

- оптимізувати методики синтезу N-ацетил-, N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-4-амінофенолів і N-ацетил-, N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)-метил]-1,4-бензохінонмоноімінів та отримати нові представники даних класів;
- провести порівняльний аналіз просторової будови N-ацил-, N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів і дати оцінку впливу замісників біля атому Нітрогену на їх структурні особливості;
- провести спектральні дослідження N-ацил- і N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів, встановити механізм їх *Z*,*E*-ізомеризації і виявити вплив структурних елементів хінонмоноімінів на бар'єр *Z*,*E*-ізомеризації;
- отримати продукти реакцій N-ацетил- і N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів з роданідом калію, арилсульфінатами натрію, галогеноводнями і галогенами;

- за допомогою ІЧ-, ЯМР ^{1}H, ^{13}C спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу (РСА) та елементного аналізу довести склад і будову нових отриманих сполук;
- виявити закономірності впливу природи замісника біля атома Нітрогену N-ацил- і N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів на їх реакційну здатність.

Об'єкт дослідження – закономірності впливу стеричних і донорно-акцепторних властивостей замісників біля атома Нітрогену N-ацил- і N-[арилсульфоніліміно-(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів на їх спектральні, структурні особливості та реакційну здатність по відношенню до нуклеофілів.

Предмет дослідження – незаміщені та алкіл(галоген)заміщені у хіноїдному ядрі N-ацил- і N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноіміни.

Методи дослідження: органічний синтез, фізико-хімічні методи дослідження органічних сполук: ІЧ-, ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{13}C спектроскопія, елементний аналіз, рентгеноструктурний аналіз, тонкошарова та колонкова хроматографія.

Наукова новизна одержаних результатів. На основі вдосконалених методів синтезовано нові алкілзаміщені в хіноїдному ядрі N-ацетил- і N-[арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензохінонмоноіміни.

Виявлені закономірності протікання реакцій N-ацил- і N-[арилсульфоніліміно-(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів з роданідом калію, арилсульфінатами натрію, галогеноводнями і галогенами. На їх основі отримані продукти, які є потенційними біологічно активними сполуками.

Встановлено, що введення групи $ArSO_2N$ замість атому Оксигену в N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінах призводить до збільшення електроноакцепторності замісника біля атома Нітрогену і підвищення енергії НВМО в порівнянні з N-ацил-1,4-бензохінонмоноімінамі, що для хінонмоноімінів, які мають вільне 2- і/або 6-положення хіноїдного ядра, призводить до збільшення вкладу зарядового контролю в реакції з роданідом калію і частки нуклеофільного 1,4-приєднання в реакції з арилсульфінатами натрію.

Знайдено, що підвищення енергії НВМО 2,6-диметил-N-[арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів в порівнянні з N-ацетил-1,4-бензохінонмоноімінами в реакції з арилсульфінатами натрію призводить до зменшення енергії утворення відповідного аніон-радикалу хінонмоноімінів і посиленню ролі іон-радикального механізму в порівнянні з N-ацетил-1,4-бензохінонмоноімінами.

Виявлено, що гідрогалогенування N-ацил- і N-[арилсульфоніліміно(метил)-метил]-1,4-бензохінонмоноімінів, що мають вільне 2- і/або 6-положення хіноїдного ядра, протікає тільки за схемою 1,4-приєднання. Гідрогалогенування за схемою 6,3-приєднання можливе лише у випадку N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів, які мають замісники в 2- і 6-положеннях хіноїдного ядра, за рахунок більш низької енергії утворення перехідного стану.

Знайдено, що збільшення нуклеофільності атома Нітрогену зв'язку C=N хіноїдного ядра в N-[арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензохінонмоноімінах призводить до можливості його галогенування з подальшим відщепленням радикалу галогена і швидким радикальним галогенуванням сусідньої метильної групи.

Вперше при дії брому на галогеновмісні N-ацил-1,4-бензохінонмоноіміни

отримані похідні 1,3-бензоксазол-6-олу, утворення яких включає атаку атомом Брому атома Оксигену карбонільної групи хіноїдного ядра і подальше внутрішньомолекулярне перегрупування, що є простим і зручним методом синтезу потенційних біологічно активних гетероциклічних сполук.

Виявлено, що в розчинах N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів одночасно протікають швидка ізомеризація (топомерізація) відносно хінонімінного зв'язку C=N^{1}, ізомеризація відносно екзоциклічного зв'язку C=N^{2}, а також атропоізомерія – загальмоване обертання навколо σ-зв'язку =N^{1}–C=, що з'єднує два імінних фрагмента. Вперше визначено теоретичні бар'єри даних процесів, величина яких залежить від стеричних характеристик замісників біля атомів Карбону обох імінних зв'язків і акцепторності замісника біля атома Нітрогену хінонімінного зв'язку C=N.

Встановлено, що N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноіміни характеризуються більш низькими бар'єрами *Z*,*E*-ізомеризації відносно хінонімінного зв'язку в порівнянні з N-ацил-1,4-бензохінонмоноімінами, що обумовлено зменшенням різниці енергій НЕП атома Нітрогену N^{1} між перехідним і основним станами. Виявлено, що в спектрах ЯМР ^{1}H N-[арилсульфоніліміно-(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів можливий прояв тільки обертання навколо зв'язку =N^{1}–C=, а у разі N-[арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів – *Z*,*E*-ізомеризації відносно зв'язку C=N^{2} за інверсійним механізмом, бар'єри яких визначено експериментально.

Практичне значення отриманих результатів. Вдосконалені препаративні методи синтезу дозволяють отримувати з високим виходом N-ацетил- і N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноіміни з різними замісниками в хіноїдному ядрі. Виявлені закономірності протікання реакцій даних хінонімінів дозволяють прогнозувати місце вступу нуклеофілів в молекули N-ацил- і N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів і будову кінцевих продуктів реакції. Це є дуже цінним для отримання нових продуктів на основі хінонмоноімінов та прогнозування поведінки даних хінонімінів в різних біологічних системах при використанні їх відновлених форм в якості лікарських засобів. В результаті роботи синтезовано понад 200 нових сполук, серед яких слід вести пошук нових лікарських препаратів.

Особистий внесок здобувача. Автором проведений літературний пошук та аналітичний огляд літературних даних по заданій тематиці і весь комплекс робіт експериментальної частини дослідження, а саме: розробка методик синтезів, аналіз спектральних даних, встановлення будови синтезованих сполук. Постановка завдань, обговорення результатів експериментів і висновки у дисертації зроблено спільно з науковим керівником доцентом кафедри хімії і ОП ДДМА, канд. хім. наук Коноваловою С. О. Висновки дисертації ґрунтуються на матеріалах, отриманих автором особисто.

Запис спектрів ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{13}C здійснено к.х.н. Піроженко В. В. (лабораторія спектральних досліджень ІОХ НАНУ). Д.х.н. Шишкін О. В., к.х.н. Зубатюк Р. І., к.х.н. Паламарчук Г. В. (ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАНУ) виконали РСА і брали участь в обговоренні отриманих результатів. Співавтори

к.х.н., проф. Авдєєнко А. П., к.х.н. Роженко А. Б., к.х.н., доц. Санталова Г. О., к.х.н., доц. Лудченко О. М., к.х.н., доц. Юсіна А. Л., к.х.н. Вакуленко А. В. брали участь в обговоренні теоретичних положень і результатів досліджень.

Квантово-хімічні розрахунки проводилися з використанням пакету програм Gaussian 03 д.х.н. Шишкіним О. В. і к.х.н. Паламарчуком Г. В. у відділі ОРСІКХ ДНУ НТК «ІМК» НАНУ та Українсько-американської лабораторії квантової хімії. Обговорення отриманих результатів розрахунків та висновки зроблені спільно з к.х.н., проф. Авдєєнко А. П. та к.х.н., доц. Коноваловою С. О.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідались на конференціях різного рівня, а саме: IV та VI Міжнародних науково-технічних конференціях студентів, аспірантів і молодих вчених «Хімія і сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2009, 2013 р.р.); II та III Всеукраїнських наукових конференціях студентів і аспірантів «Хімічні Каразінські Читання» (Харків, 2010, 2011 р.р.); V та VI Всеукраїнських наукових конференціях студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (Донецьк, 2011, 2012 р.р.); VI Всеукраїнській науковій конференції молодих вчених, студентів і аспірантів з актуальних питань хімії (Харків, 2008 р.); Національній науково-технічній конференції з міжнародною участю «Актуальні проблеми синтезу і створення нових біологічно активних сполук та фармацевтичних препаратів» (Львів, 2008 р.); VII Регіональній конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Дніпропетровськ, 2010 р.); IV Українській конференції «Домбровські хімічні читання – 2010» (Львів, 2010 р.); XXII Українській конференції з органічної хімії (Ужгород, 2010 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Технологія – 2012», (Сєвєродонецьк, 2012 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 22 наукові праці, у тому числі 4 статті у зарубіжних виданнях, які входять до наукометричних баз даних, 5 статей – у наукових фахових виданнях та 13 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел, що нараховує 188 найменувань та додатків. Загальний обсяг дисертації складає 285 сторінок (у тому числі 8 сторінок таблиць, 5 сторінок рисунків, 100 сторінок додатків, 21 сторінка бібліографія).

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

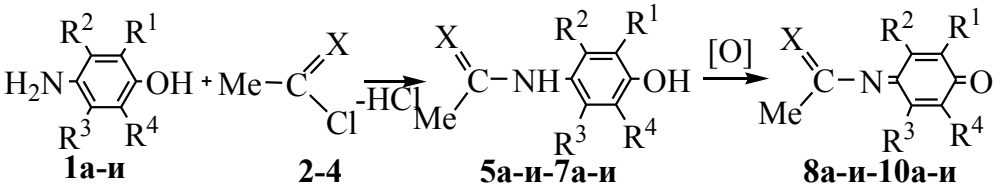
У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, визначено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів.

Перший розділ містить огляд літератури, присвячений синтезу, спектральним і структурним особливостям та реакційній здатності N-ацил- і N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів.

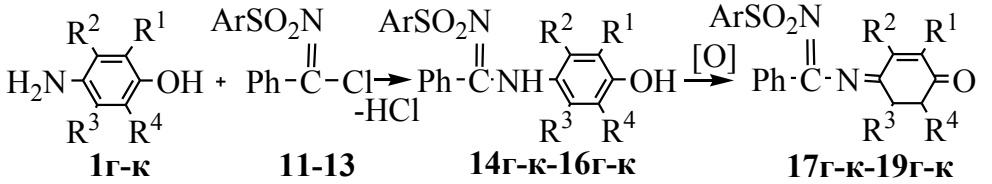
Другий розділ присвячено вдосконаленню методик синтезу нових представників та встановленню особливостей будови нових і відомих раніше N-ацил- і N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів.

У результаті ацилювання амінофенолів **(1а–и)** хлорангідридом оцтової кислоти або оцтовим ангідридом (**2**) отримано 4-ацетиламінофеноли (**5а–и)**, а при

ацилюванні амінофенолів **(1а–к)** N-арилсульфоніліміно(метил, феніл)хлоридами (**3, 4, 11–13**) – 4-аміно-N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]феноли (**6а–и, 7а–и**, **14г–к – 16г–к**), що є найбільш придатним методом їх синтезу. N-Ацетил- (**8а–и**), N-[арилсульфоніліміно(метил)метил]- (**9а–и, 10а–и**) і N-[арилсульфоніліміно(феніл)-метил]- (**17г–к,–19г–к**) 1,4-бензохінонмоноіміни отримані в результаті окиснення відповідних амінофенолів оксидом Аргентуму (I), тетраацетатом Плюмбуму або толілйодозодіацетатом в залежності від замісників в хіноїдному ядрі (схема 1).



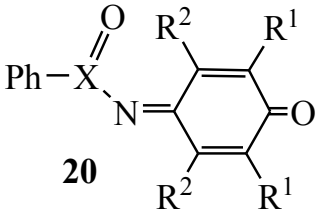
2,5,8: X = O; **3, 6, 9**: X = 4-$MeC_6H_4SO_2N$; **4, 7, 10**: X = 4-$ClC_6H_4SO_2N$



11,14,17: Ar = C_6H_5; **12,15,18**: Ar = 4-MeC_6H_4; **13,16,19**: Ar = 4-ClC_6H_4

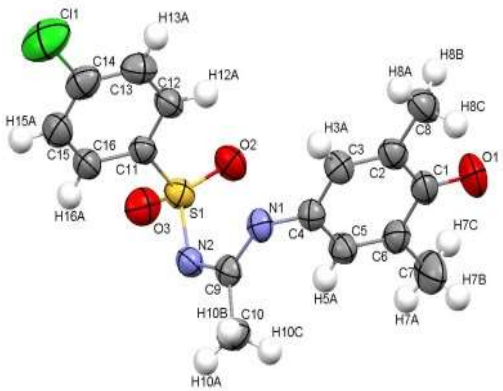
R^1=Me, R^2=R^3=R^4=H (а); R^2=Me, R^1=R^3=R^4=H (б); R^1=R^2=Me, R^3=R^4=H (в); R^1=R^3=Me, R^2=R^4=H (г); **(1)** R^3=Me, R^1=*i*-Pr, R^2=R^4=H (д); R^1=Me, R^3=*i*-Pr, R^2=R^4=H (е); R^1=R^4=Me, R^2=R^3=H (ж); R^2=R^3=Me, R^1=R^4=H (з); R^1=R^4=*i*-Pr, R^2=R^3=H (и); R^1=R^4=*t*-Bu, R^2=R^3=H (к).

Аналіз даних РСА N-[(4-хлорфенілсульфоніл)іміно(метил)метил]-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну (**10ж**) і N-[(фенілсульфоніл)іміно(феніл)метил]-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну (**17з**) (рис. 1), отриманих в даній роботі, і даних РСА хінонмоноімінів (**8ж, з, 10з, 17ж)** та N-бензоїл-1,4-бензохінонмоноімінів (**20а, б**), отриманих раніше, показав, що наявність групи $ArSO_2N$ в хінонімінах (**10, 17**) призводить до збільшення кута C^7–N=C і скорочення зв'язку C^7–N у порівнянні з хінонімінами (**8, 20**). Найбільше збільшення кута C^7–N=C до 141°C спостерігається у 3,5-диметилпохідного (**10з**) за рахунок найбільшої стерічної напруги.

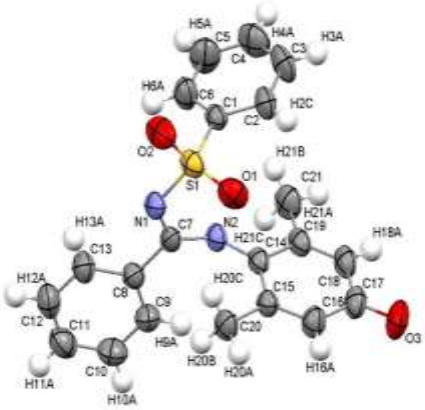


20

R^1=Me, R^2=H (а), R^1=H, R^2=Me (б).

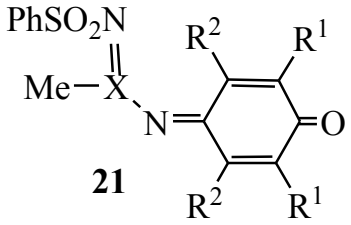


10ж



17з

Рис. 1. Структура N-[(4-хлорфенілсульфоніл)іміно(метил)метил]-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну (**10ж**) і N-[(фенілсульфоніліміно(феніл)метил]-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну (**17з**) за даними РСА.



21

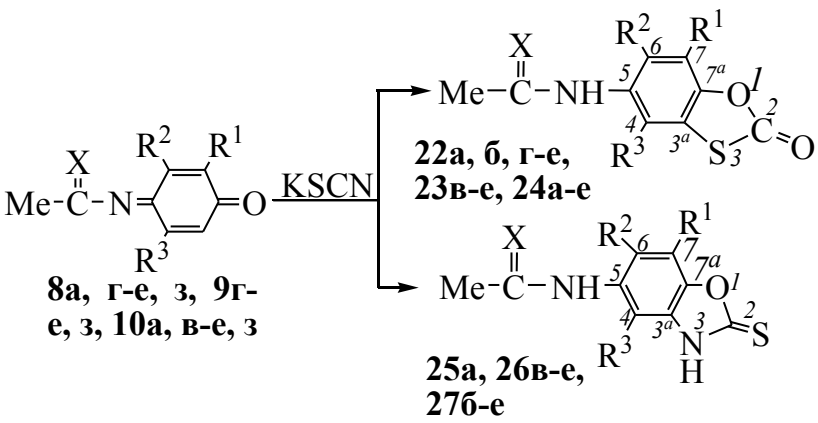
R^1=Me, R^2=H (а),
R^1=H, R^2=Me (б).

За даними квантово-хімічних розрахунків заміна атому Оксигену в N-ацил-1,4-хінонмоноімінах (**8ж, з, 20а, б**) на $ArSO_2N$ групу (хіноніміни **17ж, з, 21а, б**) призводить до збільшення енергії донорно-акцепторної взаємодії $nN \rightarrow \pi^*(C^7=N^2)$ і, відповідно, до скорочення зв'язку C^7–N^1, виявленому при аналізі даних РСА. Для хінонмоноімінів (**17ж, з, 21а, б**) характерно також підвищення енергії неподіленої пари атому Нітрогену N^1 і значне збільшення її *p*-характеру [до 80,83% у випадку хінонмоноіміна (**17з**)]. Виявлено також підвищення енергії НВМО імідоїлпохідних (**17, 21**) у порівнянні з N-ацилпохідними (**8ж, 20а**), тому слід очікувати, що для них можуть бути менш вигідні реакції, що перебігають за іон-радикальним механізмом.

Аналіз кон'югаційних взаємодій показує, що заміна атома Оксигену на групу $ArSO_2N$ (хіноніміни **8**, **20** і **17, 21,** відповідно) призводить до посилення акцепторного впливу замісника біля атому Нітрогену на хіноїдне ядро, що має сприяти кращому перебігу реакцій 1,4-приєднання за іонним механізмом. Це добре узгоджується з даними спектрів ЯМР ^{13}C – для похідних (**17, 21**) спостерігається зсув сигналів $C^{2,6}$ і $C^{3,5}$ в більш сильне поле у порівнянні з хінонмоноімінами (**8, 20**) і більші позитивні значення зарядів на атомах $C^{2,6}$ та $C^{3,5}$.

У **третьому розділі** розглянуто реакційну здатність N-ацил- та N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів по відношенню до роданіду калію, арилсульфінатам натрію, галогеноводням і галогенам.

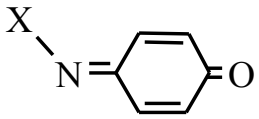
У результаті реакції N-ацетил- (**8а, г–е, з**) та N-[арилсульфоніліміно(метил)-метил]-1,4-бензохінонмоноімінів (**9г, д, е, з, 10а, в–е, з**) з роданідом калію отримані відповідні 1,3-бензоксатіол-2-они (**22а, б, г–е, 23в–е, 24а–е**) і 1,3-бензоксазол-2-тіони (**25а, 26в–е, 27б–е**) (схема 2).



8, 22, 25: X=O; **9, 23, 26**: X=4-$MeC_6H_4SO_2N$; **10, 24, 27**: X=4-$ClC_6H_4SO_2N$; **8, 9, 10**: R^1=Me, R^2=R^3=H (а); R^1=R^2=Me, R^3=H (в); R^1=R^3=Me, R^2=H (г); R^3=Me, R^1=*i*-Pr, R^2=H (д); R^1=Me, R^3=*i*-Pr, R^2=H (е); R^2=R^3=Me, R^1=H (з); **22–27**: R^1=Me, R^2=R^3=H (а); R^1=R^2=Me, R^3=H (б); R^1=R^3=Me, R^2=H (в); R^3=Me, R^1=*i*-Pr, R^2=H (г); R^1=Me, R^3=*i*-Pr, R^2=H (д); R^2=R^3=Me, R^1=H (е). **(2)**

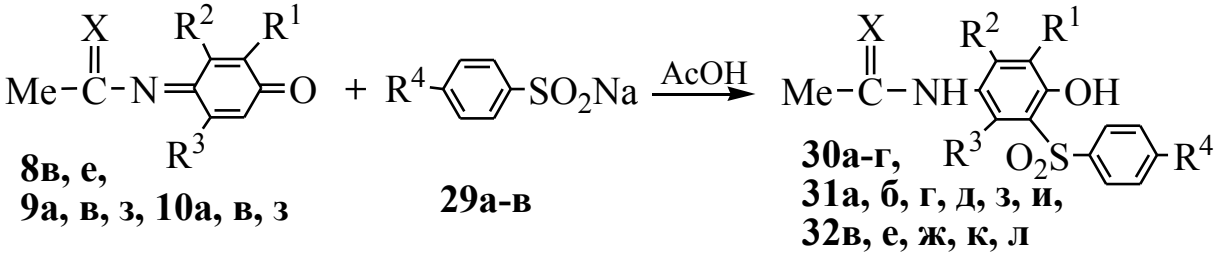
Раніше встановлено, що перша стадія роданування N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів перебігає через 1,4-приєднання роданід-іону, при чому N-толіл-1,4-бензохінонмоноімін приєднує роданід-іон тільки через атом Нітрогену, а N-(2,4-динітрофеніл)-1,4-бензохінонмоноімін – тільки через атом Сульфуру.

За допомогою квантово-хімічних розрахунків нами встановлено, що енергія НВМО N-толіл-1,4-бензохінонмоноіміну складає 324,12 кДж/моль, а N-(2,4-динітрофеніл)-1,4-бензохінонмоноіміну – 383,32 кДж/моль. Енергії НВМО модельних хінонмоноімінів (X=$PhSO_2N$=C(Me) – 360,27 кДж/моль, X=MeC(O) –366,65 кДж/моль), які є аналогами хінонмоноімінів (**8–10**), займають проміжне положення між N-толіл- та N-(2,4-динітрофеніл)-1,4-бензохінонмоноімінами, тому для них можуть реалізовуватися обидва напрямки цієї реакції – приєднання через атом Нітрогену під зарядовим контролем і через атом Сульфуру під орбітальним контролем, що цілком узгоджується з експериментом. Так, серед імідоїлпохідних 3,5-диметилзаміщені 1,4-бензохінонмоноіміни (**9ж, 10ж**) мають найбільш високе значення енергії НВМО (-341,26 кДж/моль, -341,58 кДж/моль), що повинно сприяти збільшенню долі приєднання роданід-іона атомом Нітрогену. Дійсно, при родануванні цих хінонімінів відсотковий вміст 1,3-бензоксазол-2-тіонів (**26е, 27е**) є найбільшим – 34 і 56%.



Таким чином, на основі аналізу квантово-хімічних розрахунків і результатів експерименту встановлено, що енергія НВМО є одним із основних факторів, що визначають напрямок роданування N-заміщених хінонмоноімінів, а наявність групи $ArSO_2N$ в N-[арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензохінонмоноімінах сприяє підвищенню їх енергії НВМО, що приводить до збільшення ролі зарядового контролю в реакції з роданідом калію.

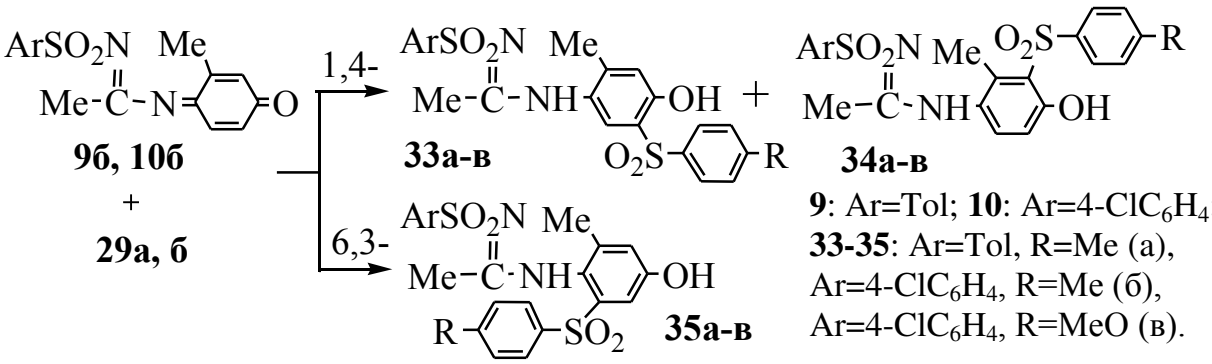
В реакції з арилсульфінатами натрію (**29а–в**) N-ацетил- (**8в, е**) і N-[арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензохінонмоноіміни (**9а, в, з, 10а, в, з**), які мають вільні 2- і/або 6-положення хіноїдного ядра, утворюють лише продукти 1,4-приєднання (**30а–г, 31а, б, г, д, з, и, 32в, е, ж, к, л**) (схема 3).



(3)

8: X=O, R^1=R^2=Me, R^3=H (в), R^1=Me, R^3=*i*-Pr, R^2=H (е); **9**: X=4-$MeC_6H_4SO_2N$; **10**: 4-$ClC_6H_4SO_2N$; R^1=Me, R^2=R^3=H (а), R^1=R^2=Me, R^3=H (в), R^2=R^3=Me, R^1=H (з); **29**: R^4=Me (а), MeO (б), Cl (в); **30**: X=O, R^1=R^2=Me, R^3=H, R^4=Me (а), MeO (б), R^1=Me, R^3=*i*-Pr, R^2=H, R^4=Me (в), MeO (г); **31**: X=4-$MeC_6H_4SO_2N$; **32**: 4-$ClC_6H_4SO_2N$; R^1=Me, R^2=R^3=H, R^4=Me (а, в), MeO (б), R^1=R^2=Me, R^3=H, R^4=Me (г, е), MeO (д, ж), R^2=R^3=Me, R^1=H, R^4=Me (з, к), MeO (и, л).

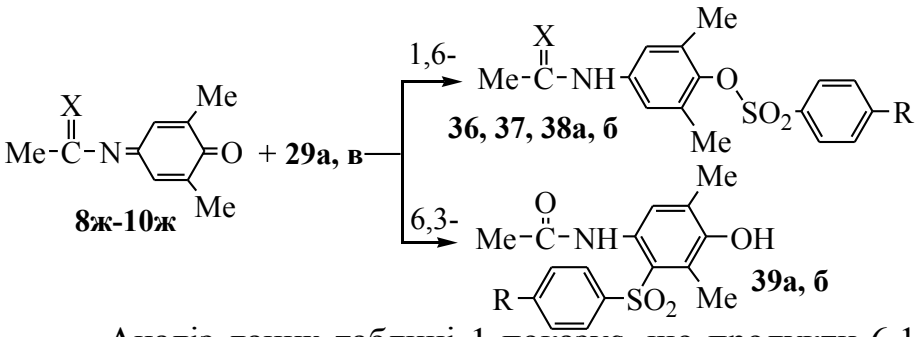
Для 3-метилпохідних (**9б, 10б**) в реакції з арилсульфінатами натрію (**29 а, б**) одержані суміші продуктів 1,4-приєднання в положення 2- (**34а–в**) або 6- (**33а–в**) хіноїдного ядра і 6,3-приєднання (**35а-в**) (схема 4).



(4)

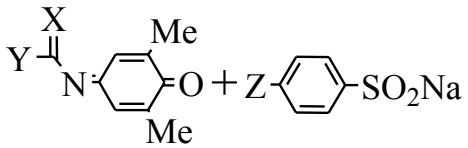
9: Ar=Tol; **10**: Ar=4-ClC_6H_4; **33-35**: Ar=Tol, R=Me (а), Ar=4-ClC_6H_4, R=Me (б), Ar=4-ClC_6H_4, R=MeO (в).

В аналогічній реакції для N-ацетил-2,6-диметилпохідного (**8ж**) одержані суміші продуктів 1,6- та 6,3-приєднання (**38а, б, 39а, б**), а для імідоїлпохідних (**9ж, 10ж**) – тільки продукти 1,6-приєднання (**36, 37**) (схема 5, табл. 1).



8: X=O; **9**: X=4-$MeC_6H_4SO_2N$; **10**: 4-$ClC_6H_4SO_2N$; **36**: X=4-$MeC_6H_4SO_2N$, R=Me; **37**: X=4-$ClC_6H_4SO_2N$, R=Me (а), Cl (б); **38**: X=O, R=Me (а), Cl (б); **39**: R=Me (а), Cl (б). **(5)**

Аналіз даних таблиці 1 показує, що продукти 6,1-приєднання одержані лише для N-ароїлпохідних (**40, 41**), а відсотковий вміст продуктів 6,3-приєднання зменшується при переході від фенілпохідних (**41, 40, 18ж**) до метилпохідних (**8ж, 9ж, 10ж**), причому для бензохінонімінів (**9ж, 10ж**) вони взагалі не отримані.



Таблиця 1

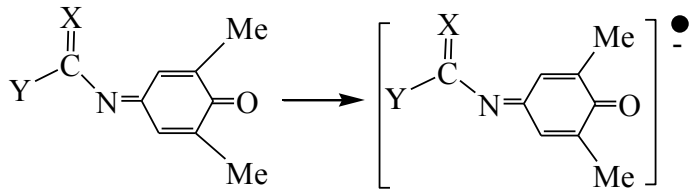
Відсоткове співвідношення продуктів реакції 1,4-бензохінонмоноімінів з арилсульфінатами натрію

Хінонімін			Сульфінат	Відсоткове співвідношення продуктів реакції , %		
Номер	X	Y	Z	**6,1-**	**6,3-**	**1,6-**
8ж	O	Me	Me	-	15 (**39а**)	85 (**38а**)
8ж	O	Me	Cl	-	10 (**39б**)	90 (**38б**)
9ж	4-$MeC_6H_4SO_2N$	Me	Me	-	-	100 (**36**)
10ж	4-$ClC_6H_4SO_2N$	Me	Cl	-	-	100 (**37б**)
40	O	4-$MeOC_6H_4$	Me	11	26	63
41	O	4-MeC_6H_4	MeO	14	34	52
18ж	4-$MeC_6H_4SO_2N$	Ph	MeO	-	5	95
18ж	4-$MeC_6H_4SO_2N$	Ph	Me	-	11	89

Примітка. Данні для хінонімінів (**18**) та (**40, 41**) наведено на основі попередніх досліджень (ЖорХ, 2009. – Т. 45. – Вип. 1. – С. 55–74.).

Таким чином, співвідношення продуктів реакції 2,6-диметилпохідних 1,4-бензохінонмоноімінів з арилсульфінатами натрію обумовлено складною конкуренцією декількох напрямків реакції: на нашу думку продукти 1,6- та 6,1-приєднання утворюються за іон-радикальним механізмом, а 6,3- – за іонним.

За даними квантово-хімічних розрахунків встановлено, що для модельних N-[фенилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів

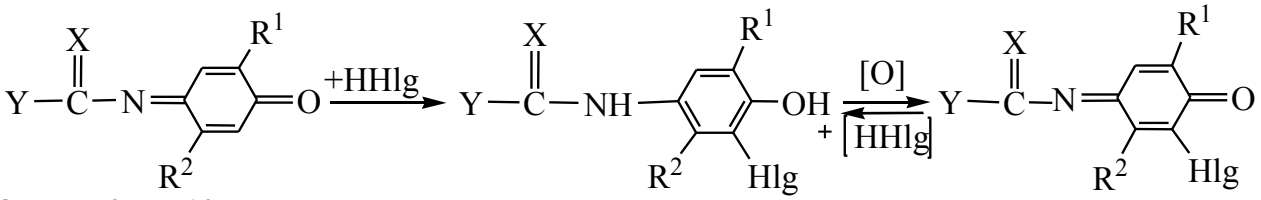


(**17ж, 21а**) утворення аніон-радикалу є більш вигідним (ΔE=93,17 кДж/моль (Y=Ph, X=$PhSO_2N$), 105,73 кДж/моль (Y=Me, X=$PhSO_2N$)), ніж для хінонімінів (**8ж, 20а**) (ΔE=113,80 кДж/моль (Y=Ph, X=O), 124,07 кДж/моль (Y=Me, X=O)), що добре узгоджується з експериментом (табл. 1). Тобто, для 2,6-диметилзаміщених 1,4-бензохінонімінів заміна атома Оксигену в ацильній групі (хіноніміни **8ж, 20а**) на групу $ArSO_2N$ (хіноніміни **21а, 17ж**) сприяє більш легкому перебігу реакції з арилсульфінатами натрію за іон-радикальним механізмом, що обумовлено зменшенням енергії ΔE утворення проміжного аніон-радикалу.

Відсутність продуктів 6,1-приєднання у випадку N-ацетилхіноніміну (**8ж**) обумовлена більшою активністю екзоциклічної карбонільної групи у порівнянні з групою C=N за рахунок меншої енергії орбіталі π*(C=O) у порівнянні з π*(C=N), а у випадку N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]похідних (**9б, ж, 10б, ж, 18ж**) – скоріш за все, стеричними перешкодами з боку об'ємних замісників біля атому Нітрогену хіноїдного зв'язку.

Для N-[арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензохінонімінів, які мають вільне 2- і/або 6-положення хіноїдного ядра (див. схеми 3, 4), переважно отримано продукти 1,4-приєднання, що обумовлено посиленням акцепторного впливу замісника біля атому Нітрогену на хіноїдне ядро.

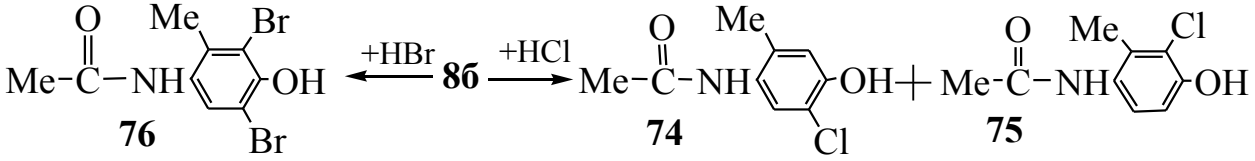
У результаті гідрогалогенування N-ацетил- (**8а, б, г–е, 42д–44д**) і N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів (**9г–е, 10г–е, 17г-е – 19г–е**) утворюються лише продукти 1,4-приєднання (**45г, 46а–в – 57а–в, 58д–60д, 61г, 62а–в–73а–в, 74, 75**) (схема 6). Ввести другу молекулу галогеноводню в хінонмоноіміни (**61–73**) не вдалося.



8а, г-е, 9г-е, 10г-е, 17г-е-19г-е, 42д-44д — **45г, 46а-в-57а-в, 58д-60д** — **61г, 62а-в-73а-в** **(6)**

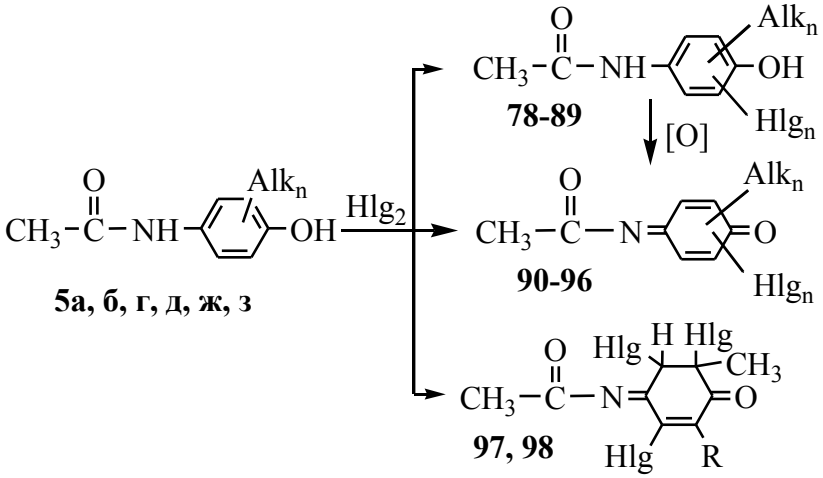
8, **42**, **45**, **46**, **49, 58**, **61**, **62, 65**: X=O, Y=CH_3; **43**, **59**: X=O, Y=4-ClC_6H_4; **44**, **60:** X=O, Y=4-$NO_2C_6H_4$; **9**, **47**, **50**, **63**, **66**: X=4-$MeC_6H_4SO_2N$, Y=CH_3; **10**, **48**, **51**, **64**, **67:** X=4-$ClC_6H_4SO_2N$, Y=CH_3; **17**, **52**, **55**, **68**, **71**: X=$C_6H_5SO_2N$, Y=C_6H_5; **18**, **53**, **56**, **69**, **72**: Ar=4-$MeC_6H_4SO_2N$, Y=C_6H_5; **19**, **54**, **57**, **70**, **73**: X=4-$ClC_6H_4SO_2N$, Y=C_6H_5; R^1=R^2=Me (а), R^1=*i*-Pr, R^2=Me (б), R^1=Me, R^2=*i*-Pr (в), R^1=Me, R^2=H (г), R^1=R^2=H (д); **45-48**, **52-54**, **58-60, 62-64**, **68-70**: Hlg=Cl; **49-52**, **55-57**, **61**, **65-67**, **71-73**: Hlg= Br.

Для 3-метил-N-ацетил-1,4-хіноніміну (**8б**) отримано 2 ізомерних продукти (**74, 75**) із співвідношенням 70:30 (схема 7), а при гідробромуванні – сполуку (**76**), яка містить 2 атоми Брому, що обумовлено бромуванням хіноніміна (**8б**) за рахунок наявності у розчині радикалів та нейтральних молекул Брому.



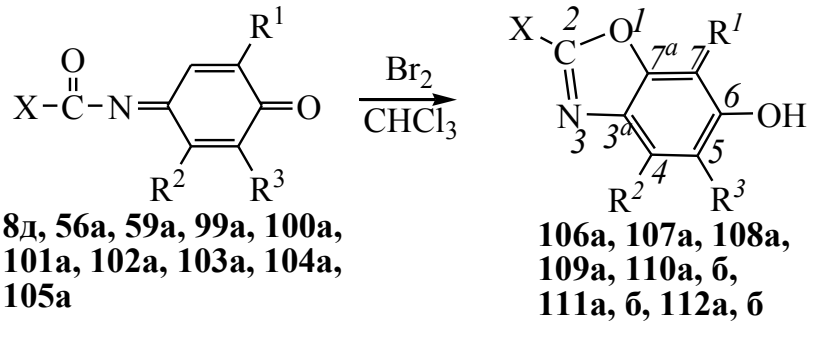
(7)

Галогенування N-ацетилпохідних (**5а, б, г, д, ж, з**) перебігає аналогічно відповідним N-ароїлпохідним – заміна арильного фрагменту на метильну групу суттєво не впливає на хід реакцій (схема 8).



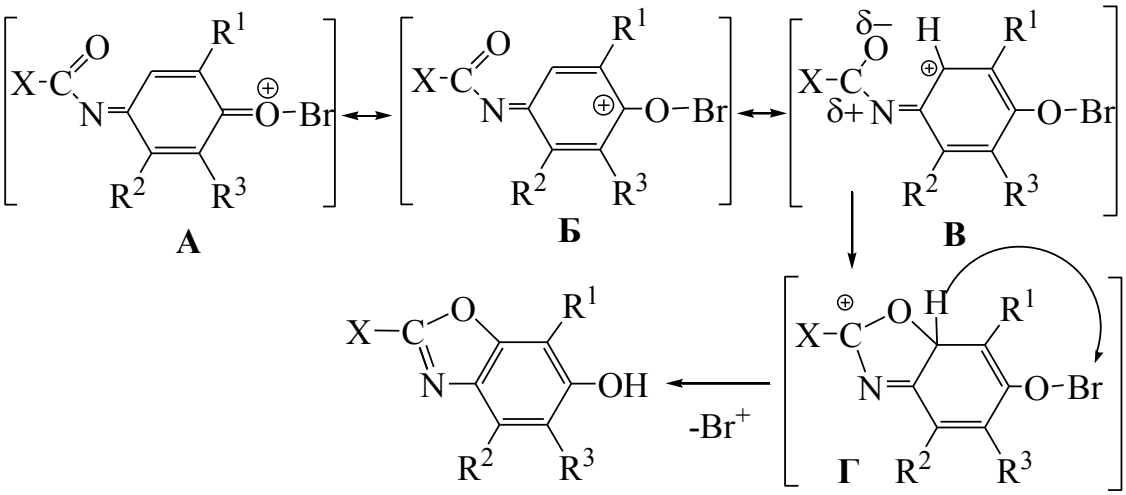
78: 2-Me, 5,6-diCl; **79**: 2-Me, 5,6-diBr; **80**: 2-Me, 3,6-diBr; **81**, **90**: 3-Me, 2,6-diCl; **82**, **91**: 3-Me, 2,6-diBr; **83**, **92**: 2,5-diMe, 6-Cl; **84**, **93**: 2,5-diMe, 6-Br; **85**: 2-i-Pr, 5-Me, 6-Cl; **86**: 2,6-diMe, 3-Br; **87**: 2,6-Me, 3,5-Br; **88**, **95**: 3,5-diMe, 2,6-Cl; **89**, **96**: 3,5-diMe, 2,6-Br; **94**: 2-i-Pr, 5-Me, 3-Br; **97**: R=Me, Hlg=Cl; **98**: R=Hlg=Br. **(8)**

При дії брому на галогеновмісні N-ацил-1,4-хінонмоноіміни, які мають одне вільне *орто*-положення по відношенню до імінного атому Карбону ($CHCl_3$, співвідношення реагент:бром 1:5) отримано 1,3-бензоксазол-6-оли (**106–112**) (схема 9), будову яких підтверджено даними РСА.

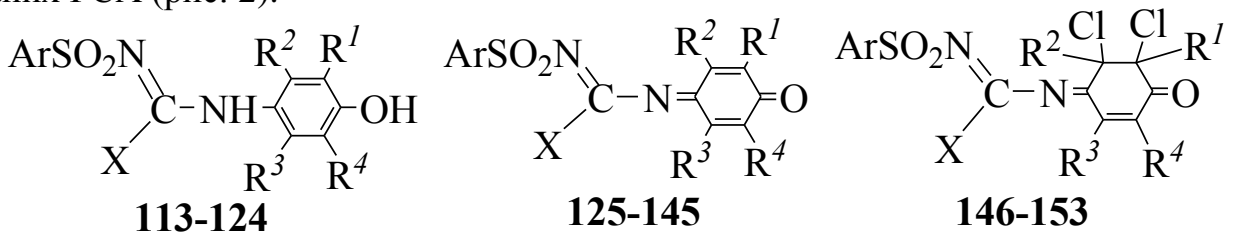


8, **56**, **59**: X=Me; **99-112**: X=Ar (а), Me (б); **8, 103**, **110**: R^1=*i*-Pr, R^2=Me, R^3=H (д); **56, 104**, **111**: R^1=*i*-Pr, R^2=Me, R^3=Cl (а); **59, 105**, **112**: R^1=*i*-Pr, R^2=Me, R^3=Br (а); **(9)**
99, **100, 106**, **107**: R^1=Me, R^2=R^3=Hlg; **101**, **102**,**108, 109**: R^2=Me, R^1=R^3=Hlg;

Ми вважаємо, що при дії брому на хінонмоноіміни спочатку утворюється інтермедіат, який може існувати у вигляді трьох межових структур **А**–**В**. Для межової структури **В** можливо замикання циклу з утворенням інтермедіату **Г**, внутрішньомолекулярне перегрупування якого призводить до утворення відповідного 1,3-бензоксазол-2-олу.



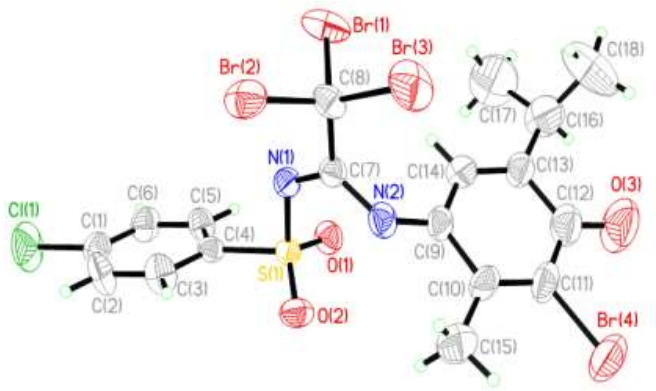
У результаті галогенування 2,5(2,6-, 3,5)-диалкіл-N-[арилсульфоніліміно-(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів (**9г–е, 10г–е, 17г–е, 18г–к, 19г–к**) і відповідних їм амінофенолів (**6г–е, 7г–е, 14г–е, 15г–к, 16г–к**) отримано продукти різного ступеня галогенування: амінофеноли з одним (**113**, **114**, **116**, **117**, **119**, **120**, **122**) і двома атомами галогену (**115**, **118**, **121**, **123**, **124**), хіноніміни з одним (**125**, **128**, **130**, **131**, **133**, **135**, **137**, **139**, **140**, **141**, **143**) і двома атомами галогену (**126**, **127**, **129**, **132**, **134**, **136**, **138**, **142**, **144**, **145**), циклогексенові сполуки (**146–153**) (схема 10). Особливістю спектрів ЯМР ^{1}H продуктів галогенування є їх складний характер, тому остаточний доказ будови сполук **135**, **138, 148, 151** отримано за допомогою даних РСА (рис. 2).



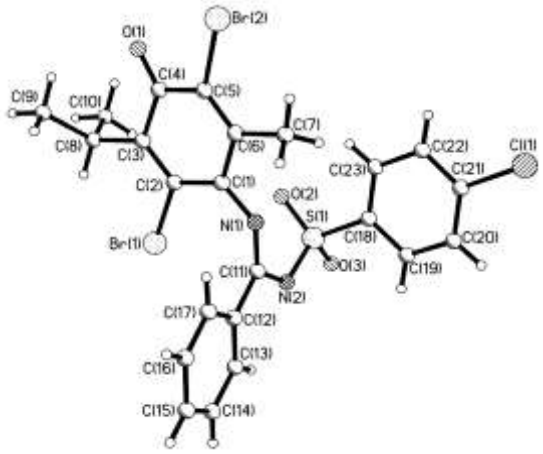
(10)

R^1=R^3=Me, R^4=Hlg, X=Me, R^2=H (**113**, **125**); X=CH_2Hlg, R^2=Hlg (**126**); X=$CHHlg_2$, R^2=Hlg (**127**); X=$CHlg_3$, R^2=Hlg (**146**); X=Ph, R^2=H (**114**, **128**), Hlg (**115**, **129**); R^1=*i*-Pr, R^3=Me, R^4=Hlg: X=Me, R^2=H (**116**, **130**); X=CH_2Hlg, R^2=H (**131**), Hlg (**132**); X=$CHHlg_2$, R^2=H (**133**), Hlg (**134**); X=$CHlg_3$, R^2=H (**135**), Hlg (**136**, **147**); X=Ph, R^2=H (**117**, **137**), Hlg (**118**, **138**); R^1=Me, R^3=*i*-Pr, R^4=Hlg: X=Me, R^2=H (**119**, **139**); X=$CHlg_3$, R^2=Hlg (**148**); X=Ph, R^2=H (**120**, **141**), Hlg (**121**, **142**, **149**); R^1=R^4=Me, R^3=Hlg: X=Ph, R^2=H (**122**, **143**), Hlg (**123**, **144**, **150**); R^2=R^3=Me, R^1=R^4=Hlg: X=Ph (**124**, **145**, **153**); R^1=R^4=*t*-Bu, R^2=Hlg: X=Ph, R^3=H (**151**); R^1=*t*-Bu, R^4=Hlg: X=Ph, R^2=R^3=H (**152**); Ar=Ph, 4-MeC_6H_4, 4-ClC_6H_4; Hlg=Cl, Br.

Для метилімідоїлпохідних вперше виявлено галогенування метильної групи імідоїльного фрагменту, що доказано даними РСА (рис. 2, сполука (**135**)). На нашу думку це обумовлено збільшенням нуклеофільності атома Нітрогену хіноїдного ядра, що призводить до можливості радикального галогенування метильної групи імідоїльного фрагменту за рахунок первісного галогенування атома Нітрогену, наступного відщеплення радикалу галогену і швидкого галогенування ним сусідньої метильної групи.



135

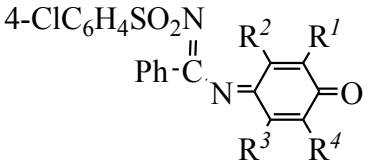


138

Рис. 2. Структура N-[4(хлорфенілсульфоніл)іміно(трибромметил)метил]-6-*ізо*-пропіл-3-метил-2-бром]-1,4-бензохінонмоноіміну (**135**), 2,5-дибром-6-*ізо*-пропіл-3-метил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноіміну (**138**) за даними РСА.

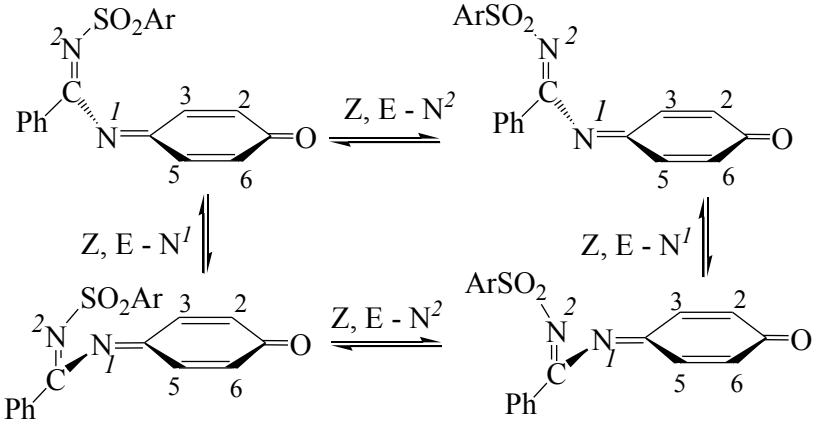
У **четвертому розділі** досліджено термічну *Z*,*E*-ізомеризацію N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]- і N-ацил-1,4-бензохінонмоноімінів.

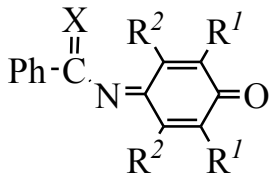
Аналіз спектральних даних N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів показав, що наявність динамічного процесу експериментально можна зареєструвати тільки у випадку хінонмоноімінів, які містять в хіноїдному ядрі *ізо*-пропільні групи. Методом аналізу повної форми лінії у спектрах ЯМР нами було визначено константи швидкості динамічного процесу, що перебігає у розчинах сполук (**19д, е, и, 138**) та на їх основі визначені активаційні термодинамічні параметри: $\Delta G^{\#}_{298}$=60,7 (**19и**), 62,5 (**19д**), 64,5 (**19е**), >100 кДж/моль (**138**). Необхідно було встановити, якому процесу відповідають ці параметри.



19: R^3=Me, R^1=*i*-Pr, R^2=R^4=H (д); R^1=Me, R^3=*i*-Pr, R^2=R^4=H (е); R^1=R^4=*i*-Pr, R^2=R^3=H (и);
138: R^1=*i*-Pr, R^2=H, R^3=Me, R^4=Cl.

N-[Арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноіміни мають 2 імінних атоми Нітрогену, для яких можуть відбуватися 2 процеси – ізомеризація (топомеризація) хінонімінного атому Нітрогену (*Z*,*E*–N^1 процес) і *Z*,*E*-ізомеризація атому Нітрогену імідоїльної групи (*Z*,*E*–N^2 процес).





17: X=$PhSO_2N$, R^1=Me, R^2=H (ж), R^1=H, R^2=Me (з), R^1=R^2=H (л);
20: X=O, R^1=Me, R^2=H (а), R^1=H, R^2=Me (б), R^1=R^2=H(в).

За допомогою квантово-хімічних розрахунків (метод DFT B3LYP) основних і перехідних станів процесу *Z,E*–N^2-ізомерізації за інверсійним механізмом для хінонмоноімінів (**17ж, з, л**) встановлено, що величини бар'єрів даного процесу ΔE^1 знаходяться у межах, доступних для дослідження методом ЯМР, але значна різниця заселеностей *Z*- і *E*-ізомерів основних станів (співвідношення заселеностей при температурі 298К, розрахованих за допомогою рівняння Гіббса, становить 1:99), не дозволяє зареєструвати сигнал мінорного *Z*-ізомеру в спектрах ЯМР (табл. 2).

Одержані теоретичні значення величин бар'єрів *Z,E*–N^2-ізомерізації за інверсійним механізмом ΔE^2 є малими (табл. 2) і узгоджуються з фактом, що даний процес не проявляється в спектрах ЯМР.

Таблиця 2

Теоретичні бар'єри процесів ізомеризації хінонімінів (**17ж, з, л**)

Сполука	Енергія, кДж/моль			
	ΔE^1	ΔE^2	ΔE^3	ΔE^4
17ж	69,68	31,76	54,08	79,04
17з	73,87	16,62	101,98	154,77
17л	71,08	33,26	54,33	79,96

Примітка. ΔE^1 – теоретичні бар'єри інверсії атому Нітрогену N^2, ΔE^2 – теоретичні бар'єри інверсії атому Нітрогену N^1; ΔE^3, ΔE^4 – теоретичні бар'єри обертання навколо зв'язку =N^1–C=.

Квантово-хімічні розрахунки теоретичних бар'єрів обертання навколо зв'язку =N^1–C= для ізомерів хінонмоноімінів (**17ж, з, л**) показали, що бар'єри обертання ΔE^3, ΔE^4 становлять більше 54 кДж/моль (табл. 2), що дозволяє зареєструвати їх методами спектроскопії ЯМР. Внаслідок симетричної будови досліджених сполук даний процес не проявляється в спектрах ЯМР. Для хінонмоноіміну (**17з**) величини бар'єрів ΔE^3, ΔE^4 перевищують 100 кДж/моль, що не дозволяє зареєструвати їх методами спектроскопії ЯМР. Високе значення бар'єру (більше 100 кДж/моль) обумовлено неможливістю обертання через стеричні перешкоди.

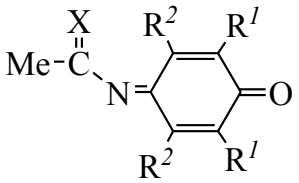
Можливість зареєструвати процес обертання навколо зв'язку =N^1–C= з'являється лише у випадку несиметрично заміщених в хіноїдному ядрі хінонмоноімінів (**19д, е, и, 138**), які містять діастереотопні *ізо*-пропільні групи в хіноїдному ядрі. Зростання бар'єру ізомеризації зі збільшенням об'єму замісників в положенні 3(5) хінонімінного кільця цих сполук є доказом обертальної природи даного процесу.

Теоретичні бар'єри активації процесу *Z,E*-ізомеризації за інверсійним

механізмом відносно зв'язку C=N хіноїдного ядра N-ароїл-1,4-бензохінонмоноімінів [процес, аналогічний топомеризації (Z,E–N^1) хінонмоноімінів (**17ж, з, л**)] складають 27,7 кДж/моль (**20б),** 45,4 кДж/моль (**20а**) і 46,1 кДж/моль (**20в**), що більше величин бар'єрів в імідоїлпохідних (**17ж, з, л**).

Згідно з розрахунками, введення групи $ArSO_2N$ замість атому Оксигену призводить до зменшення різниці енергій НЕП атомів Нітрогену між перехідними і основними станами в N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінах і, як наслідок, до зменшення їх теоретичних бар'єрів інверсії відносно відповідних N-ароїлпохідних.

Аналогічні дослідження ми провели і для N-[арилсульфоніліміно-(метил)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів. Методом аналізу повної форми лінії у спектрах ЯМР нами було визначено константи швидкості динамічного процесу, що перебігає у розчинах сполук (**10д-и**), та на їх основі розраховано активаційні термодинамічні параметри $\Delta G^{\#}_{298}$ (табл. 3).



8: X=O, R^1=Me, R^2=H (ж), R^1=H, R^2=Me (з), R^1=R^2=H (к);
10: X=4-$ClC_6H_4SO_2N$, R^1=H, *i*-Pr, R^2=H, Me (д), R^1=Me, H, R^2=H, *i*-Pr (е), R^1=Me, R^2=H (ж); R^2=Me, R^1=H (з); R^1=*i*-Pr, R^2=H (и);
21: X=$PhSO_2N$, R^1=Me, R^2=H (а), R^1=H, R^2=Me (б), R^1=R^2=H (в).

З метою визначення процесу, якому відповідають отримані значення $\Delta G^{\#}_{298}$, ми виконали квантово-хімічні розрахунки (метод DFT B3LYP) основних і всіх можливих перехідних станів хінонмоноімінів (**21а–в**), які показали, що для N-[арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензо-хінонмоноімінів також можлива Z,E-ізомеризація (топомеризація) хінонімінного атому Нітрогену (Z,E–N^1-процес) і Z,E-ізомеризація атому Нітрогену імідоїльної групи (Z,E–N^2-процес).

Таблиця 3

Експериментальні активаційні термодинамічні параметри процесу Z,E-ізомеризації хінонмоноімінів (**10д-и**) (процес Z,E–N^2)

Сполука	Розчинник	$\Delta G^{\neq}_{298K}$, кДж/моль	
10д	$CDCl_3$	68,50 (E→Z)	65,5 (Z→E)
10е	$CDCl_3$	67,8 (E→Z)	64,5 (Z→E)
10ж	$CDCl_3$	69,10 (E→Z)	65,8 (Z→E)
10з	$CDCl_3$	65,4 (E→Z)	60,3 (Z→E)
10и	$CDCl_3$	67,69 (E→Z)	65,16 (Z→E)

Згідно розрахункам заміна фенільного фрагменту в N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінах (**17ж, з, л**) на метильну групу (хіноніміни (**21а–в**)) значно зрівнює заселеності основних станів їх *E*- і *Z*-ізомерів, так як різниця енергій між основними станами зменшується і складає від 0,63 до 6,23 кДж/моль (табл. 4). Теоретичні величини бар'єрів інверсії атома Нітрогену N^2 для сполук (**21а, в**) передбачають наявність в спектрах ЯМР цих сполук обох ізомерів, що цілком відповідає експерименту.

Таблиця 4

Теоретичні бар'єри процесів ізомеризації хінонмоноімінів (**21а, б, в**)

Сполука	R^1	R^2	Енергія, кДж/моль				
			ΔE^2	ΔE^3 (Z)	ΔE^4 (E)	ΔE^5 (Z)	ΔE^6 (E)
21а	Me	H	74,39	47,25	28,29	20,50	41,90
21б	H	Me	78,63	28,24	15,21	59,40	73,51
21в	H	H	77,78	49,16	32,06	21,20	41,22

Примітка. ΔE^2 – теоретичні бар'єри інверсії атому Нітрогену N^2, ΔE^3, ΔE^4 – теоретичні бар'єри інверсії атому Нітрогену N^1; ΔE^5, ΔE^6 – теоретичні бар'єри обертання навколо зв'язку $=N^1–C=$.

У зв'язку з тим, що в спектрах ЯМР хінонмоноімінів (**21а–в**) присутні *E*- і *Z*-ізомери відносно екзоциклічного зв'язку $C=N^2$, подальші дослідження процесів *Z*,*E*–ізомеризації проводились для обох ізомерів.

Згідно з розрахунками барєри інверсії атому Нітрогену N^1 (ΔE^3, ΔE^4 (табл. 4)) для хінонмоноімінів (**21а–в**) (*Z*,*E*–N^1-процес) є відносно малими, що не дозволяє зареєструвати їх в спектрах ЯМР.

Для хінонмоноімінів (**21а–в**) також можливий процес загальмованого обертання навколо зв'язку $=N^1–C=$, про що свідчить наявність двох відповідних стабільних перехідних станів. Квантово-хімічні розрахунки теоретичних бар'єрів цього процесу показали значне збільшення бар'єру для 3,5-диметилзаміщеного хінонмоноіміну (**21б**) у порівнянні з хінонмоноімінами (**21а, в**) (табл. 4), що обумовлено ускладненням обертання через стеричні перешкоди.

Крім того, для хінонмоноімінів (**21а-в**) можливий процес інверсії атому Нітрогену N^2 (ΔE^2, табл. 4). Не зважаючи на те, що теоретичні значення бар'єрів ізомерізації ΔE^2, ΔE^5 і ΔE^6 для хінонмоноіміну (**21б**) і експериментальні бар'єри процесу *Z*,*E*–N^2-ізомеризації хінонмоноімінів (**10д-и**, табл. 4) достатньо близькі між собою, ми дійшли до висновку, що останні відповідають активаційним параметрам процесу інверсії атому Нітрогену N^2, так як лише в цьому випадку значення бар'єрів *Z*,*E*-ізомеризації для *E*- і *Z*-ізомерів будуть приблизно однаковими і не будуть значно залежити від типу замісників в 3- і 5-положеннях хінонімінного кільця, як для хінонмоноімінів (**21а-в**).

Для N-ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів (**8ж, з, к**), які є структурними аналогами N-[арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів (**21а, в**), бар'єр активації процесу *Z*,*E*-ізомеризації відносно зв'язку C=N хіноїдного ядра [процес, аналогічний топомеризації (*Z*,*E*–N^1) хінонмоноімінів (**21а, в**)] складає 26,02 (**8з**), 42,38 (**8ж**) і 42,64 (**8к**) кДж/моль. Зниження бар'єрів *Z*,*E*-ізомеризації N-[арилсульфоніл-іміно(метил)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів (**21а-в**) порівняно з відповідними N-ацетил-1,4-бензохінонмоноімінами (**8ж, з, к**), вірогідно обумовлено збільшенням π-електроноакцепторної здатності $PhSO_2N$ групи порівняно з карбонільною групою, внаслідок більшої електронегативності групи $PhSO_2N$ порівняно з атомом Оксигену.

Отримані результати добре узгоджуються з даними енергії НЕП атому Нітрогену

N^1 в перехідному і основному станах хінонмоноімінів (**8ж, з, к**) і *Z*- і *E*-ізомерів хінонмоноімінів (**21а–в**). Збільшення або зменшення різниці енергії НЕП атому Нітрогену N^1 в перехідному і основному станах приводить до зміни (збільшенню або зменшенню) бар'єру *Z*,*E*-ізомеризації. Це знаходиться у відповідності з твердженням про залежність бар'єру *Z*,*E*-ізомеризації від енергетичної щілини між атомними орбіталями НЕП атому Нітрогену в перехідному і основному станах 1,4-бензохінонмоноімінів.

У п'ятому розділі представлено експериментальну частину попередніх трьох розділів: описано методики проведення експериментів, умови отримання спектрів ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ІЧ та даних РСА.

У додатку наведено таблиці з основними характеристиками отриманих сполук, елементний аналіз, дані РСА, спектрів ЯМР ^{1}H, ^{13}C.

ВИСНОВКИ

У результаті досліджень досягнута основна мета дисертаційної роботи – на основі експериментальних даних і квантово-хімічних розрахунків виявлені основні закономірності впливу властивостей замісників біля атому Нітрогену в N-ацил- і N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінах на їх реакційну здатність та *Z*,*E*-ізомеризацію. Встановлено основні закономірності перебігу реакцій N-ацил- і N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів з роданідом калію, арилсульфінатами натрію, галогеноводнями і галогенами.

1. Введення групи $ArSO_2N$ замість атому Оксигену в N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінах приводить до збільшення електроноакцепторності замісників біля хінонімінного атому Нітрогену і підвищенню енергії НВМО у порівнянні з N-ацил-1,4-бензохінонмоноімінами. Для хінонмоноімінів, які мають вільне 2- і/або 6-положення хіноїдного ядра, це приводить до збільшення внеску зарядового контролю в реакції з роданідом калію і сприяє утворенню 1,3-бензоксазол-2-тіонів, а також нуклеофільному приєднанню арилсульфінатів натрію, а в разі 2,6-диметилзаміщених похідних – до збільшення внеску іон-радикального механізму в останній реакції.

2. Напрямок гідрогалогенування N-ацил- і N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів визначається енергією перехідного стану, що утворюється в ході реакції: при наявності в молекулі хіноніміну вільного 2- і/або 6-положення хіноїдного ядра реалізується тільки 1,4-приєднання, 6,3-приєднання можливо тільки для 2,6-дизаміщених хінонмоноімінів.

3. Знайдено новий метод синтезу похідних 1,3-бензоксазол-6-олу при дії брому на N-ацил-1,4-бензохінонмоноіміни, що перебігає через атаку атомом Брому атома Оксигену групи C=O хіноїдного ядра і подальше внутрішньомолекулярне перегрупування.

4. При галогенуванні N-[арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів вперше виявлено галогенування метильної групи імідоїльного фрагменту, яке перебігає через первісне галогенування атому Нітрогену зв'язку C=N

хіноїдного ядра, подальше відщеплення радикалу галогену і наступне галогенування сусідньої метильної групи.

5. Розраховано теоретичні бар’єри процесів ізомерізації, що протікають у розчинах N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів: швидкої ізомеризації (топомерізації) відносно хінонімінного зв'язку C=N, ізомеризації відносно екзоциклічного зв'язку C=N, а також атропоізомерії – загальмованого обертання навколо σ-зв'язку =N–C=, що з'єднує два імінних фрагмента.

6. N-[Арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноіміни мають нижчі бар'єри інверсії хінонімінного атому Нітрогену порівняно з N-ацил-1,4-бензохінонмоноімінами, що обумовлено зменшенням різниці енергії НЕП атому Нітрогену між перехідними і основними станами. В спектрах ЯМР ^{1}H N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]похідних спостерігається обертання навколо зв'язку =N–C=, що з'єднує два імінних фрагмента, а у разі N-[арилсульфоніліміно(метил)метил]похідних – інверсія атому Нітрогену екзоциклічного зв'язку C=N, активаційні параметри яких визначено експериментально.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Гидрогалогенирование N-ацетил(ароил)-1,4-бензохинонмоноиминов / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, О. Н. Лудченко, **О. П. Леденёва**, А. В. Вакуленко // Журнал органической химии. – 2011. – Т. 47, Вып. 2. – С. 223–237.

2. Гидрогалогенирование алкизамещённых в хиноидном ядре N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, В. В. Пироженко, **О. П. Леденёва**, А. А. Санталова // Журнал органической химии. – 2011. – Т. 47, Вып. 7. – С. 1020–1028.

3. 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 // Журнал органической химии. – 2011. – Т. 47, Вып. 10. – С. 1482–1487.

4. 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. Леденёва**, А. А. Санталова, В. В. Пироженко, Г. В. Паламарчук, О. В. Шишкин // Журнал органической химии. – 2012. – Т. 48, Вып. 7. – С. 933–942.

5. Взаимодействие N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, **О. П. Леденёва**, А. Л. Юсина // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 3. – С. 9–19.

6. 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 // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 4. – С. 9–15.

7. Взаимодействие N-ацетил и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, **О. П. Леденёва**, А. А. Санталова // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 6. – С. 22–30.

8. 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 // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 1. – С. 9–20.

9. *Z,E*-изомеризация N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов / В. В. Пироженко, А. Б. Роженко, С. А. Коновалова, А. П. Авдеенко, **О. П. Леденёва** // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 3. – С. 14–19.

10. Бромирование N-(N-арилсульфонилметилимидоил)-3-метил-6-изопропил-1,4-бензохинонмоноиминов / А. П. Авдеенко, В. В. Пироженко, С. А. Коновалова, **О. П. Леденёва** // VI Всеукраїнська конференція молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії, 3–6 червня 2008 р.: тези допов. – Харків, 2008. – С. 63.

11. Авдєєнко А. П. N-(N-арилсульфонілметилімідоїл)-1,4-бензохінонмоноіміни та їх похідні / А. П. Авдєєнко, С. О. Коновалова, **О. П. Лєдєньова** // Національна науково-технічна конференція з міжнародною участю «Актуальні проблеми синтезу і створення нових біологічно активних сполук та фармацевтичних препаратів», 15–18 жовтня 2008 р.: тези допов. – Львів, 2008. – С. 31.

12. Авдеенко А. П. Галогенирование N-(N-арилсульфонилбензимидоил)-2,5-диалкил-1,4-бензохинониминов / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, **О. П. Леденёва** // IV International conference of chemistry and modern technology for students and post-graduatestudents, 22–24 квітня 2009 р.: тези допов. – Дніпропетровськ, 2009. – С. 161.

13. Авдеенко А. П. Некоторые особенности бромирования N-ацетил(ароил)-1,4-бензохинонмоноиминов / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, **О. П. Леденёва** // Хімічні Каразінські Читання – 2010: II Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів, 19–22 квітня 2010 р.: тези допов. – Харків, 2010. – С. 125–126.

14. Коновалова С. А. Гидрогалогенирование 2,5-диалкил-N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов / С. А. Коновалова, **О. П. Леденёва** // VII Регіональна конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 17–19 травня 2010 р.: тези допов. – Дніпропетровськ, 2010. – С. 23.

15. Особенности конформационных превращений в N-[N-(арилсульфонил)-бензимидоил]-1,4-бензохинониминах / В. В. Пироженко, А. Б. Роженко, А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, **О. П. Леденёва**, А. А. Санталова // XXII Українська конференція з органічної хімії, 20–25 вересня 2010 р.: тези допов. – Ужгород, 2010. – С. 288.

16. Авдеенко А. П. Гидрогалогенирование N-ацетил(ароил)-1,4-бензохинонмоноиминов / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, **О. П. Леденёва** // Українська

конференція з органічної хімії, 20–25 вересня 2010 р.: тези допов. – Ужгород, 2010. – С. 71.

17. Авдеенко А. П. Галогенирование N-[N-(арилсульфонил)метилимидоил]-2,5-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, **О. П. Леденёва** // Хімічні проблеми сьогодення: П'ята Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, 14–17 березня 2011 р.: тези допов. – Донецьк, 2011. – С. 94.

18. **Леденёва О. П.** Взаимодействие N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино-(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия / **О. П. Леденева**, А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова // Хімічні Каразінські Читання – 2011: III Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів, 18–21 квітня 2011 р.: тези допов. – Харків, 2011. – С. 95.

19. Авдеенко А. П. Синтез новых N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино-(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов / А. П. Авдеенко, **О. П. Леденёва** // Технологія – 2012: Міжнародна науково-технічна конференція, 6–7 квітня 2012 р.: тези допов. – Сєвєродонецьк, 2012. – С. 66–68.

20. Авдеенко А. П. Взаимодействие N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, **О. П. Леденёва** // Хімічні проблеми сьогодення: Шоста Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, 12–15 березня 2012 р.: тези допов. – Донецьк, 2012. – С. 92.

21. Синтез 6-гидрокси-2-метил(арил)-1,3-бензоксазолов / В. И. Скрипец, А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, **О. П. Леденёва** // XV Молодёжная школа-конференция по органической химии, 31 мая–2 июня 2012 г.: тезисы докладов – Уфа, 2012. – С. 233–234.

22. Коновалова С. А. Роданирование N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов / С. А. Коновалова, А. П. Авдеенко, **О. П. Леденёва** // VI-nd International conference of chemistry and modern technology for students and post-graduate students, 24–26 квітня 2013 р.: тези допов. – Дніпропетровськ, 2013. – С. 40.

АНОТАЦІЯ

Лєдєньова О. П. Синтез, структура та реакційна здатність N-ацил- і N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія. ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, 2016.

Дисертацію присвячено дослідженню особливостей просторової будови, *Z,E*-ізомеризації і реакційної здатності N-ацил- і N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів по відношенню до роданіду калію, арилсульфінатам натрію, галогеноводням і галогенам.

Знайдено, що наявність групи $ArSO_2N$ в N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінах призводить до збільшення електроноакцепторності замісників хінонімінного атома Нітрогену і підвищенню

енергії НВМО у порівнянні з N-ацил-1,4-бензохінонмоноімінами, що сприяє збільшенню ролі зарядового контролю в реакції з роданідом калію та вкладу нуклеофільного 1,4-приєднання в реакції з арилсульфінатами натрію.

При галогенуванні N-[арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів вперше виявлено галогенування метильної групи імідоїльного фрагменту, яке перебігає через первісне галогенування атому Нітрогену зв'язку C=N хіноїдного ядра, подальше відщеплення радикалу галогену і наступне галогенування сусідньої метильної групи.

При дії брому на N-ацил-1,4-бензохінонмоноіміни одержано похідні 1,3-бензоксазол-6-олу, які утворюються через атаку атомом Брому атома Оксигену групи C=O хіноїдного ядра і подальше внутрішньомолекулярне перегрупування.

Встановлено, що для N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів можливі процеси *Z,E*-ізомеризації відносно хінонімінного зв’язку C=N та екзоциклічного зв’язку $C=N^2$ і загальмоване обертання навколо зв’язку $=N^1–C=$. Розраховано теоретичні бар’єри цих процесів. В спектрах ЯМР ^1H N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів можливий прояв тільки обертання навколо зв'язку $=N^1–C=$, що з'єднує два імінних фрагмента, а у разі N-[арилсульфоніліміно(метил)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів – інверсія атому Нітрогену екзоциклічного зв'язку $C=N^2$, активаційні параметри яких визначено експериментально.

Ключові слова: N-ацетил-, N-[арилсульфоніліміно(метил, феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноіміни, зарядовий контроль, іон-радикальний механізм, *Z,E*-ізомеризація, квантово-хімічні розрахунки.

АННОТАЦИЯ

Леденёва О. П. Синтез, структура и реакционная способность N-ацил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия. ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровск, 2016.

Диссертация посвящена выявлению особенностей пространственного строения, *Z,E*-изомеризации и реакционной способности N-ацил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов по отношению к роданиду калия, арилсульфинатам натрия, галогеноводородам и галогенам, а также выявлению закономерностей влияния свойств заместителей у атома азота хиноидного ядра на реакционную способность данных хинониминов.

На основе усовершенствованных методик синтезированы новые алкилзамещенные в хиноидном ядре N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины, получены продукты их реакций с роданидом калия, арилсульфинатами натрия, галогеноводородами и галогенами, которые являются потенциальными биологически активными веществами.

Найдено, что наличие группы $ArSO_2N$ в N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминах приводит к увеличению акцепторности заместителя у атома азота хиноидного ядра, повышению энергии НСМО по сравнению с N-ацил-1,4-бензохинонмоноиминами. Для хинонмоноиминов, которые имеют свободное 2- и/или 6-положения хиноидного ядра, это способствует повышению роли зарядового контроля в реакции с роданидом калия и доли нуклеофильного 1,4-присоединения в реакции с арилсульфинатами натрия, а в случае 2,6-диметилпроизводных приводит к повышению вклада ион-радикального механизма в последней реакции.

Направление гидрогалогенирования N-ацил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов определяется энергией переходного состояния, которое образуется в ходе реакции: при наличии в молекуле хинонимина свободного 2- и/или 6-положения хиноидного ядра реализуется только 1,4-присоединение, 6,3-присоединение возможно только для 2,6-дизамещенных хинонмоноиминов.

При галогенировании N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов впервые выявлено галогенирование метильной группы имидоильного фрагмента, что обусловлено увеличением нуклеофильности атома азота хиноидного ядра, а при действии брома на N-ацил-1,4-бензохинонмоноимины получены производные 1,3-бензоксазол-6-ола, что является простым и удобным методом синтеза новых потенциально биологически активных гетероциклических соединений.

Выявлено, что в растворах N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов присутствуют быстрая изомеризация (топомеризация) относительно хинониминной связи C=N, более медленная изомеризация относительно экзоциклической связи $C{=}N^2$ и заторможенное вращение вокруг связи $=N^1{-}C=$, соединяющей два иминных фрагмента. Определены теоретические барьеры этих процессов. В спектрах ЯМР ^{1}H N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов возможно проявление только вращения вокруг связи $=N^1{-}C=$, а в случае N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов – *Z*,*E*-изомеризация относительно связи $C{=}N^2$, активационные параметры которых определены экспериментально.

Ключевые слова: N-ацетил-, N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины, зарядовый контроль, ион-радикальный механизм, *Z*,*E*-изомеризация, квантово-химические расчеты.

SUMMARY

Ledeneva O. P. Synthesis, structure and reactivity of N-acyl- and N-[aryl-sulfonylimino(methyl, phenyl)methyl]-1,4-benzoquinonemonoimines. – Manuscript.

Thesis for a candidate degree on speciality 02.00.03 – organic chemistry. Ukrainian State Chemical Technology University, Dnepropetrovsk, 2016.

In this thesis the structural features, *Z,E*-isomerization, and reaction ability of N-acyl- and N-[arylsulfonylimino(methyl, phenyl)methyl]-1,4-benzoquinonemonoimines

have been studied. It has been synthesized the new N-acetyl- and N-[arylsulfonylimino-(methyl)methyl]-1,4-benzoquinonemonoimines alkylsubstituted in the quinoid ring and the products of their reactions with potassium thiocyanate, sodium arylsulfinite, hydrogen halides and halogens, which are potential bioactive compounds.

It was found the presence of $ArSO_2N$ group in N-[arylsulfonylimino(methyl)-methyl]-1,4-benzoquinonemonoimines leads to increase of electron-acceptor properties of substituent near nitrogen atom of quinoid ring and to increase in LUMO energy. That leads to growth of role of charge control in the reaction with potassium thiocyanate and of nucleophilic 1,4-addition in reaction with sodium arylsulfinite in comparison with N-acyl-1,4-benzoquinonemonoimines

In halogenation of N-[arylsulfonylimino(methyl)methyl]-1,4-benzoquinone-monoimines the halogenation of methyl group of imidoyl fragment was first revealed, and in bromine action on N-acyl-1,4-benzoquinonemonoimines the derivatives of 1,3-benzoxazol-6-ol were obtained which were potential bioactive heterocyclic compounds.

The presence of *Z,E*-isomerizations relative to quinoneimine C=N bond, exocyclic $C=N^2$ bond and rotation around $=N^1–C=$ bond in solutions of N-[arylsulfonylimino(methyl, phenyl)methyl]-1,4-benzoquinonemonoimines have been revealed. The theoretical barriers of these processes have been found. The experimental barriers of *Z,E*-isomerization relative to exocyclic $C=N^2$ bond for N-[arylsulfonylimino(methyl)methyl]-1,4-benzoquinonemonoimines and rotation around $=N^1–C=$ bond for N-[arylsulfonylimino(phenyl)methyl]-1,4-benzoquinonemonoimines have been determined.

Key words: N-acetyl-, N-[arylsulfonylimino(methyl, phenyl)methyl]-1,4-benzoquinonemonoimines, charge control, ion-radical mechanism, *Z,E*-isomerization, quantum-chemical calculations.

Підписано до друку 13.05.2016 р.
Формат 60×84 1/16. Ум. др. арк. 0,9.
Папір офсетний. Гарнітура Times New Romen.
Наклад 100 прим. Зам. № 229.

Віддруковано у ФОП Бутко.
84178, Донецька обл., Слов'янський р-н, с. Мирне, вул. Садова, 11.
Свідоцтво про державну реєстрацію фізичної особи –
підприємця, серія ВОО № 182179 від 05.07.2005 р.,
видано Слов'янською районною державною
адміністрацією Донецької області

Тел.: (06262) 3-80-32, (095) 291-16-83, e-mail: pechdvorl@ukr.net

---