

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»



АВДЄЄНКО АНАТОЛІЙ ПЕТРОВИЧ

УДК 547.567.5

**АКТИВОВАНИЙ СТЕРИЧНО НАПРУЖЕНИЙ ЗВ'ЯЗОК C=N
В N-ЗАМІЩЕНИХ п-ХІНОНІМІНАХ**

02.00.03 – Органічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Дніпро – 2020

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі хімії та охорони праці Донбаської державної машинобудівної академії Міністерства освіти і науки України, м.Краматорськ.

Науковий консультант: доктор хімічних наук, професор
Бурмістров Костянтин Сергійович
Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний
університет» МОН України, м.Дніпро
провідний інженер кафедри фармації та технології
органічних речовин

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Обушак Микола Дмитрович,
Львівський національний університет імені Івана
Франка МОН України, м.Львів
завідувач кафедри органічної хімії

доктор хімічних наук, професор
Оковитий Сергій Іванович,
Дніпровський національний університет імені
Олеса Гончара МОН України, м.Дніпро
проректор з наукової роботи

доктор хімічних наук, професор
Циганков Олександр Валерійович,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»
МОН України, м.Харків
завідувач кафедри органічної хімії, біохімії,
лакофарбових матеріалів та покриттів

Захист дисертації відбудеться «29» грудня 2020 р. о 13.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.03 при ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: Україна, 49005, м.Дніпро, просп. Гагаріна, 8, к.220.

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

Автореферат розісланий «25» листопада 2020 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д.08.078.03,
кандидат хімічних наук, доцент



К.В.Янова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сполуки хінонімінної будови зустрічаються в природі і є біологічно активними речовинами. *Пара*-хіноніміни знайшли використання як аналітичні реагенти, хімічні і біологічні сенсори, фармакологічні препарати, пестициди, барвники, вулканізуючі і модифікуючі агенти каучуків, в кольоровій фотографії, в фарбах для волосся, в молекулярних комп'ютерах тощо. Такий спектр областей використання *пара*-хінонімінів обумовлює велику увагу, що приділяється хімії N-заміщених *n*-хінонімінів. Багатьма дослідниками вивчалась і вивчається в теперішній час реакційна здатність N-заміщених *n*-хінонімінів.

Для N-заміщених *n*-хінонімінів є характерним широкий спектр хімічних реакцій. Реакції 1,4-, 6,3-, 6,1- та 1,6-нуклеофільного приєднання, що приводять до переходу хіноїдної структури в бензоїдну. Рухомою силою процесу є окисно-відновний потенціал: чим вище ОВП, тем більша схильність хінонімінів до таких реакцій. В реакціях 1,2- і 6,5-приєднання утворюються продукти хінолідної будови, 1,2- і 6,5-приєднання-елімінування – продукти хіноїдної будови. В реакціях 3,4- або 4,3-приєднання за зв'язком C=C хіноїдного ядра (окремий випадок – циклоприєднання) утворюються циклогексенові структури. Відомі також реакції з розривом зв'язку N–R – індофенольна та індоанілінова реакції С.І.Бурмістрова. Слід відзначити, що реакція 1,2-приєднання за зв'язком C=N спостерігається дуже рідко. Одним із факторів, що впливає на напрямок перебігу реакцій N-заміщених *n*-хінонімінів є стеричний вплив, який, як правило, перешкоджає перебігу реакцій за просторово утрудненим реакційним центром. Винятком є деякі реакції N-ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміну, що відбуваються за схемою 1,2-приєднання, незважаючи на стеричне блокування атома Нітрогену. Такий незвичний перебіг реакції представляє значний інтерес для відкриття нових напрямків реакцій, в тому числі і дуже рідкісних реакцій 1,2-приєднання з утворенням продуктів хінолідної будови. В цьому випадку стерично утруднений зв'язок C=N стає одночасно активованим.

З урахуванням окресленого вище, вивчення теоретичних засад незвичного перебігу реакцій N-заміщених *n*-хінонімінів з об'ємними замісниками в хіноїдному ядрі в обох *орто*-положеннях до імінного атома Карбону, що дає можливість отримувати сполуки хінолідної будови, є науково обґрунтованим та актуальним.

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи полягала у вивченні явища стеричної активації імінного зв'язку в N-заміщених *n*-хінонімінах і полігалоїдних циклогексенових (напівхіноїдних) сполуках, включно з прогнозуванням активованого стерично напруженого зв'язку C=N (ACHЗ), незвичного напрямку реакцій нуклеофільного приєднання до N-заміщених *n*-хінонімінів з ACHЗ C=N з утворенням сполук хінолідної будови та встановленні закономірностей структурних, спектральних та фізико-хімічних характеристик розглянутих сполук.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати наступні завдання:

- Дослідити гідрогалогенування N-заміщених 1,4-хінонімінів. Квантово-хімічними методами визначити орієнтацію входження атома галогену в хіноїдне ядро за розподілом електронної густини на атомах Карбону.

- Вивчити галогенування N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів з урахуванням присутності різних процесів, а саме: приєднання молекули галогену за зв'язком C=C хіноїдного ядра з утворенням циклогексенових структур; дегідрогалогенування циклогексенових структур з відновленням хінонімінної структури; приєднання молекули галогеноводня до хінонімінів, що утворюються; прототропного перегруповання циклогексенових структур з відновленням бензоїдного ядра.

- Вивчити особливості бромовання N-заміщених 1,4-бензохінонімінів і їх відновлених форм.

- Дослідити роль процесів дегідрогалогенування при галогенуванні N-заміщених *p*-хінонмоноімінів.

- Дослідити реакційну здатність циклогексенових полігалоїдних сполук, отриманих на основі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів.

- Спрогнозувати присутність активованого стерично напруженого зв'язку C=N в N-заміщених *p*-хінонмоно- і діїмінах за величиною валентного кута C=N–X.

- Визначити структурні особливості, а також особливості спектрів ПМР і ЯМР ¹³C N-заміщених *p*-хінонімінів з АСНЗ C=N. Дослідити *Z,E*-ізомерізацію N-заміщених *p*-бензохінонмоноімінів та вплив присутності АСНЗ C=N на процес *Z,E*-ізомерізації.

- Вивчити взаємодію N-заміщених *p*-хінонімінів з АСНЗ C=N зі спиртами.

- Дослідити вплив присутності АСНЗ C=N на напрямок реакцій з ароматичними амінами, гідразинами, азидною кислотою, діалкілфосфітами, фосфінітами.

- Вивчити вплив присутності АСНЗ C=N на окисно-відновні потенціали N-заміщених *p*-хінонімінів.

- Визначити характерні особливості поведінки N-арилсульфоніл-*p*-хінонмоно- і діїмінів в умовах мас-спектрометричних досліджень.

- Визначити загальні закономірності в прояві АСНЗ C=N в N-заміщених *p*-хінонімінах.

- Встановити присутність АСНЗ C=N в напівхіноїдних полігалоїдних сполуках на основі N-заміщених *p*-хінонімінів та його вплив на їх хімічні властивості.

Об'єкт дослідження – N-заміщені 1,4-хіноніміни та напівхіноїдні сполуки на основі N-заміщених 1,4-хінонімінів з активованим стерично напруженим зв'язком C=N.

Предмет дослідження – прогнозування присутності активованого стерично напруженого зв'язку C=N в N-заміщених *p*-хінонімінах та напівхіноїдних сполуках на їх основі, відмінність реакційної здатності хінонімінів з АСНЗ C=N від інших хінонімінів, особливості будови, спектральних характеристик та фізико-хімічних характеристик хінонімінів з АСНЗ C=N.

Методи дослідження – органічний синтез, спектроскопія ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C, ³¹P, ¹⁹F, ІЧ-спектроскопія, мас-спектрометрія, квантово-хімічні розрахунки, тонкошарова хроматографія, вольт-амперометричні вимірювання окисно-відновних потенціалів, рентгеноструктурний та елементний аналіз.

Наукова новизна отриманих результатів:

- вперше виявлено незвичний напрямок перебігу реакцій N-заміщених *p*-хінонімінів з двома замісниками в *орто*-положенні до імінного атому Карбону;

- вперше здійснено прогнозування присутності активованого стерично напруженого зв'язку в N-заміщених *p*-хінонімінах. Показано, що АСНЗ C=N проявляється в N-заміщених *p*-хінонімінах за присутності в молекулі валентного кута C=N–X більше 130 град згідно прецизійних атомно-молекулярних моделей “Tartu Models”;

- вперше проведено квантово-хімічні розрахунки, що дозволили визначати орієнтацію входження атому галогену в хіноїдне ядро, та досліджено гідрогалогенування деяких N-заміщених *n*-хінонімінів;

- вперше вивчено галогенування N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів з врахуванням присутності різних процесів, а саме: приєднання молекули галогену за зв'язком C=C хіноїдного ядра з утворенням циклогексенових структур; дегідрогалогенування циклогексенових структур з відновленням хінонімінної структури; приєднання молекули галогеноводню, що утворюється при дегідрогалогенуванні циклогексенових структур; прототропного перегрупування циклогексенових структур з відновленням бензоїдного ядра;

- виявлені особливості бромовання N-заміщених 1,4-бензохінонімінів і їх відновлених форм;

- вперше виявлені структурні особливості, а також особливості спектрів ПМР і ЯМР ^{13}C N-заміщених *n*-хінонімінів з АСНЗ C=N та досліджено *Z,E*-ізомерізацію N-заміщених *n*-хінонмоноімінів, вплив присутності АСНЗ C=N на процес *Z,E*-ізомерізації;

- вперше вивчено взаємодію N-заміщених *n*-хінонімінів з АСНЗ C=N зі спиртами з утворенням продуктів хінолідної будови;

- вперше досліджено вплив присутності АСНЗ C=N на напрямок реакцій N-арилсульфоніл-*n*-хінонімінів з ароматичними амінами, гідразинами, азидною кислотою, діалкілфосфітами, фосфінітами;

- вперше досліджено вплив присутності АСНЗ C=N на окисно-відновні потенціали N-заміщених *n*-хінонімінів;

- вперше визначені характерні особливості поведінки N-арилсульфоніл-*n*-хінонмоно- і діімінів в умовах мас-спектрометричних досліджень;

- вперше визначені загальні закономірності в прояві АСНЗ C=N в N-заміщених *n*-хінонімінах;

- вперше встановлена присутність АСНЗ C=N в напівхіноїдних полігалоїдних сполуках на основі N-заміщених *n*-хінонімінів та вплив на їх хімічні властивості.

Практичне значення отриманих результатів. Збагатилася синтетична органічна хімія. Виявлені нові напрямки перебігу реакції N-заміщених *n*-хінонімінів з АСНЗ C=N з утворенням продуктів хінолідної будови, що є біологічно активними речовинами. Серед досліджуваних N-заміщених *n*-хінонімінів виявлені кислотно-основні індикатори, агенти вулканізації та модифікації каучуків. Виявлені корисні властивості деяких продуктів реакції N-арилсульфоніл-1,4-хінонімінів, а саме: продукти реакції з піридинами є ефективними інгібіторами кислотної корозії, продукти реакції з діалкілфосфітами мають високі протизносні та протизадирні властивості, що дозволило розробити на їх основі середньо- та високотемпературні мастила для високонавантажених вузлів тертя кочення та ковзання, мастильно-охолоджуючі рідини та технологічні середовища для лезової обробки важкооброблюваних металів та сплавів.

Особистий внесок здобувача включає систематизацію літературних джерел з теми, висунення ідей, постановки завдань, обговорення результатів, узагальнення експериментальних та розрахункових даних, написання статей. Рентгеноструктурні дослідження виконані д.х.н. О.В.Шишкіним та к.х.н. С.В.Шишкіною в ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України (м.Харків). Запис спектрів ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F , мас-спектрів виконано к.х.н. В.В.Піроженко (ІОХ НАН України, м.Київ). Окисно-відновні потенціали виміряні д.х.н. К.С.Бурмістровим (УДХТУ, м.Дніпро).

Квантово-хімічні розрахунки виконано спільно з к.х.н. Шишкіною С.В., к.х.н. Паламарчуком Г.В. у відділі ОРСІКХ ДНУ НТК «ІМК» НАНУ та Українсько-американській лабораторії квантової хімії (м.Харків, Україна–Джонсон, США).

Спектри потенційної біологічної активності синтезованих сполук отримані за допомогою програми PASS, розробленої у лабораторії структурно-функціонального конструювання ліків ІБМХ РАМН.

В роботі приймали участь аспіранти Євграфова Н.І., Величко Н.В., Юсіна Г.Л., Глиняна Н.М., Менафова Ю.В., Гончарова С.А., Коновалова С.О., Марченко І.Л., Романьков Д.А., Санталова Г.О., Лудченко О.М., Михайличенко О.М., Леденьова О.П., Міхеєнко В.М., Лисенко О.М.

В обговоренні теоретичних положень дисертаційної роботи приймали участь д.х.н. К.С.Бурмістров та д.х.н. О.В.Присяник (УДХТУ, м.Дніпро).

Апробація результатів дисертації. Результати роботи представлені на українських і міжнародних конференціях та симпозиумах: Українських конференціях з органічної хімії XVII (Харків, 1995), XVIII (Дніпропетровськ, 1998), XIX (Львів, 2001), XX (Одеса, 2004), XXI (Чернігів, 2007), XXII (Ужгород, 2010), XXV (Луцьк, 2019); на Симпозиумі з органічної хімії (Санкт-Петербург, 1995), XII Міжнародній конференції з хімії фосфорних сполук (Київ, 1999), V Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Дніпропетровськ, 2007), IV Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2009), IV Українській конференції «Домбровські хімічні читання-2010» (Львів, 2010), X Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних читань хімії (Харків, 2012), XVII Науковій конференції «Львівські хімічні читання-2019» (Львів, 2019).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 59 статей у спеціалізованих журналах, зокрема 47 статей у закордонних журналах, що індексуються міжнародними наукометричними базами WoS, SCOPUS, 2 монографії, 26 тез на міжнародних та національних конференціях та 8 патентів України.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 7 розділів (перший розділ – огляд літератури, сьомий розділ – експериментальна частина) основних висновків, списку використаних джерел та додатків. Обсяг роботи складає 377 сторінок. Робота містить 196 схем, 169 таблиць та 70 рисунків. Список використаних джерел складає 474 бібліографічних посилання.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

Перший розділ містить історичну довідку та огляд літератури, присвячений реакційній здатності N-заміщених *n*-хінонімінів. Розглянута класифікація реакцій нуклеофільного приєднання, розглянуті реакції приєднання O, S, N, Hlg і P-нуклеофілів, а також реакції нуклеофільного заміщення. Відзначено, що окисно-відновні потенціали є мірою реакційної здатності хінонімінів. Розглянуто квантово-хімічні підходи до опису реакційної здатності хінонімінів. Наведені також сфери використання N-заміщених *n*-хінонімінів.

Другий розділ. При гідрогалогенуванні N-заміщених *n*-хінонімінів утворюються галогензаміщені *n*-амінофеноли, які при окисненні утворюють відповідні N-заміщені *n*-хіноніміни. Зазвичай атом галогену вступає в положення 2 або 6 хіноїдного ядра за правилом Р.Адамса. Для ряду N-арил-1,4-бензохінонімінів К.С.Бурмістровим і М.В.Торопіним було показано, що атоми галогену можуть вступати в положення 3 та 5. Саме такі N-заміщені *n*-хіноніміни з двома замісниками можуть мати АСНЗ $C=N$. Тому в цьому розділі розглянуті процеси гідрогалогенування з огляду на можливість отримання 3,5-дигалогензаміщених *n*-хінонімінів.

Квантово-хімічні розрахунки напівемпіричним квантово-хімічним методом PM3 пакету програм MORAS6 одного з механізмів гідрогалогенування N-заміщених *n*-хінонімінів, в якому аніон хлору реагує з непротонованим хіноніміном в апротонному розчиннику, дозволяють прогнозувати місце входження атому галогену в хіноїдне ядро без використання значень ОВП хінонімінів.

Встановлена залежність густини локалізації НВМО на атомах C^2 і C^3 N-арил-1,4-бензохінонімінів **1а–ж** від природи замісників в ароматичному ядрі (рис.1). Аніони Cl^- і Br^- атакують атоми з більш високою одноелектронною густиною на НВМО – C^2 у разі N-4-нітрофеніл-1,4-бензохіноніміну, **1ж** та C^3 у разі хінонімінів **1а–в**; хіноніміни **1г–е** утворюють суміш ізомерів, що повністю відповідає експериментальним даним.

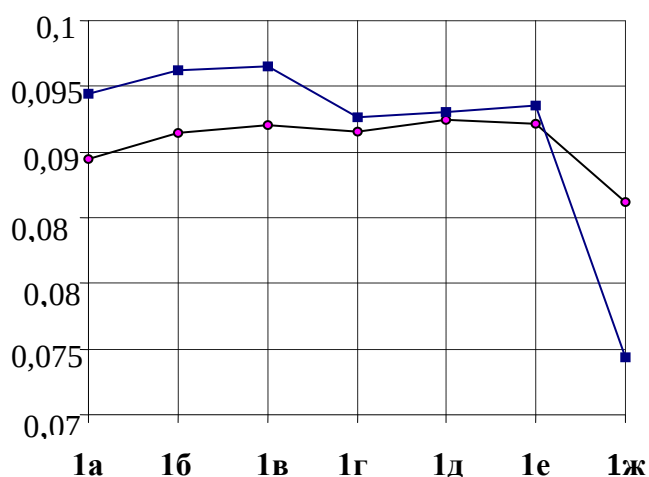
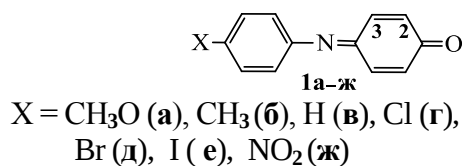


Рис. 1. Одноелектронні густини атомів C^2 і C^3 (НВМО) N-арил-1,4-бензохінонімінів **1а–ж**, що розраховані методом PM3.

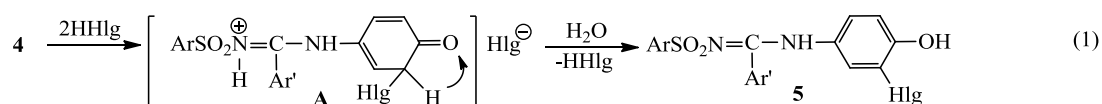


—●— для атома C^2 —■— для атома C^3

Достовірність такого підходу підтверджена розрахунками одноелектронних густин атомів C^2 і C^3 N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінів, для яких досліджені реакції гідрогалогенування (рис.2). Приєднання галогеноводнів до хінонімінів **2а–г,е** має перебігати лише за схемою 1,4-приєднання, що повністю відповідає експериментальним даним. В разі N-ацетил-1,4-бензохіноніміну **3**, з огляду на близькі значення НВМО на атомах C^2 і C^3 , можливе утворення двох ізомерів.

Згідно з розрахунками НВМО в N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонімінах **4а–ж** (рис.2), гідрогалогенування має проходити за схемою 1,4-приєднання, що відповідає експериментальним даним. Характерним явищем при гідрогалогенуванні N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів **4** є початкове утворення порівняно стійких інтермедіатів. У переважній більшості випадків їх час життя складає від 5 до 20 хв.

Найбільш ймовірно, що інтермедіат має структуру **A** (схема 1):



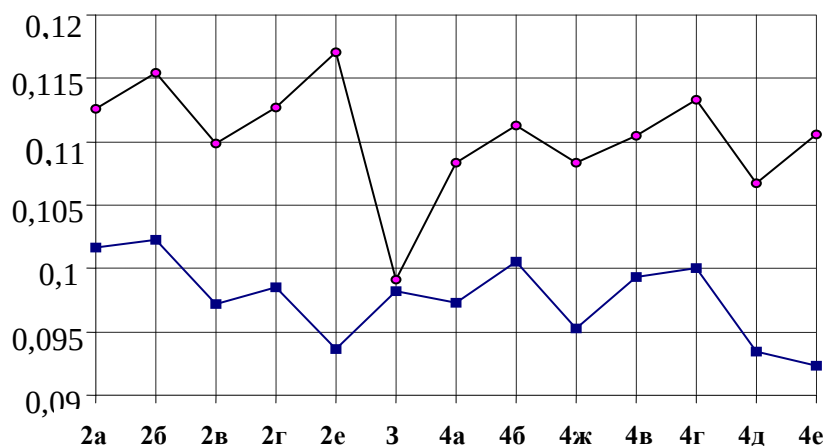
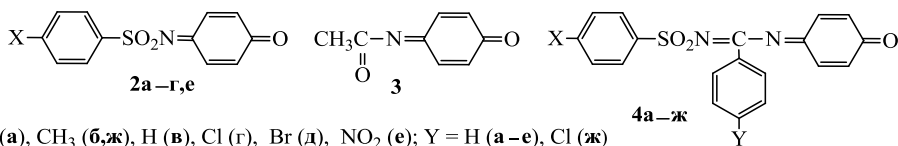
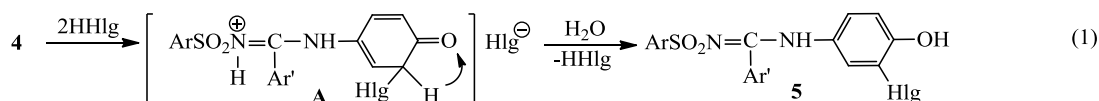


Рис.2. Одноелектронні густини атомів C² і C³ (НВМО) N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів **2а-г,е**, N-ацетил-1,4-бензохіноніміну **3** і N-(N-арилсульфоніл-арилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів **4а-ж**, що розраховані методом РМЗ

—●— для атома C²
—■— для атома C³



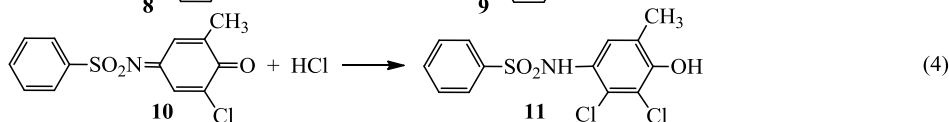
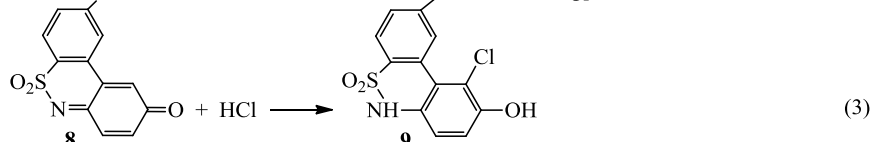
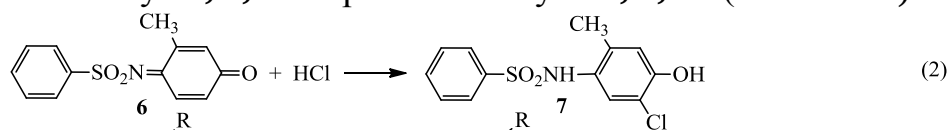
Найбільш ймовірно, що інтермедіат має структуру **A** (схема 1):



Очевидно, відносна стійкість структури **A** обумовлена присутністю позитивного заряду на атомі Нітрогену N-арилсульфоніл-арилімідоїльного залишку. При дії води сіль руйнується і проміжна структура в результаті прототропного перегрупування перетворюється в бензоїдну з утворенням 2-галоген-1,4-амінофенолу **5** (схема 1). Виділення галогеноводню підтверджено експериментальним шляхом. У двох випадках вдалося виділити інтермедіати **A**.

Запропонований спосіб визначення місця входження атома галогену в хіноїдне ядро адекватно описує напрямок приєднання HCl і HBr до хінонімінів різної будови з різними замісниками як біля атома Нітрогену, так і в хіноїдному ядрі і не протирічить прогнозуванню за величинами окисно-відновних потенціалів.

Гідрохлоруванням сполук **6, 8, 10** отримані сполуки **7, 9, 11** (схеми 2–4).



Слід зазначити, що місце входження атому Хлору при гідрохлоруванні вищенаведених хінонімінів з використанням величин ОВП не можливе.

На рисунку 3 представлено розподіл одноелектронних густин для сполук **6, 8, 10**, отриманих в результаті розрахунків методом РМЗ. Наведені значення густин на атомах Карбону хіноїдного ядра пояснюють напрямки приєднання аніонів галогену при гідрогалогенуванні – аніон галогену завжди атакує атом Карбону хіноїдного ядра з найбільшим значенням одноелектронної густини на НВМО, що повністю відповідає експериментальним даним. Порівняння даних квантово-хімічних розрахунків і

експериментальних даних приводять до висновку, що метод РМЗ дозволяє прогнозувати місце входження атомів галогенів в реакціях гідрогалогенування N-заміщених *p*-хінонімінів.

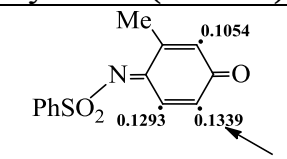
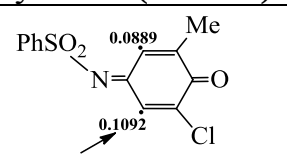
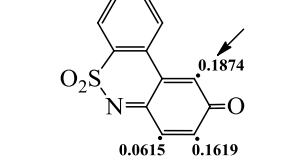
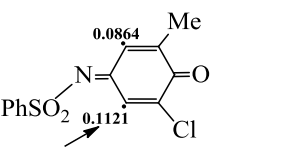
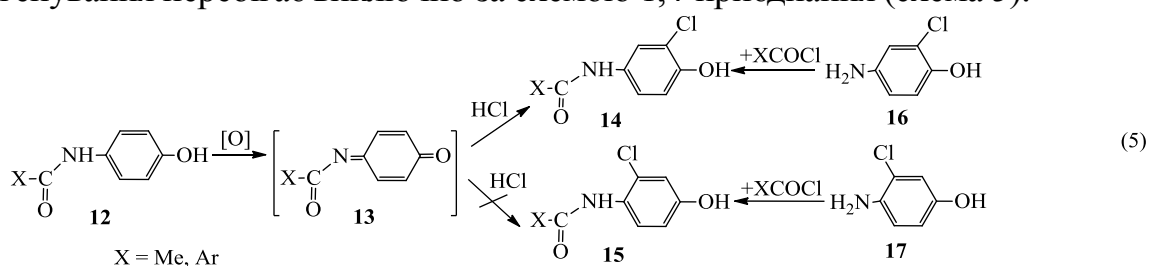
Сполуки	Одноелектронні густини (НВМО)	Сполуки	Одноелектронні густини (НВМО)
6		10a	
8		10б	

Рис.3. Одноелектронні густини (НВМО) для хінонімінів **6**, **8**, **10а,б**, що отримані в результаті оптимізації методом РМЗ (стрілками вказано переважне місце атаки нуклеофілом)

Згідно даних розрахунків одноелектронні густини атомів C^2 і C^3 в молекулі N-ацетил-1,4-бензохіноніміну мають близькі значення (рис.2), але з більшою густиною на атомі C^2 хіноїдного ядра, як і для N-ароїл-1,4-бензохінонімінів. В дійсності в обох випадках, а також для N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів процес гідрогалогенування перебігає виключно за схемою 1,4-приєднання (схема 5).



В третьому розділі досліджено галогенування незаміщених та алкілзаміщених в хіноїдному ядрі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів і їх відновлених форм з огляду на можливість отримання 3,5-дигалогензаміщених *p*-хінонімінів, що можуть мати АСНЗ $C=N$.

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 продуктів – від моно- до тетрагалогензаміщених 1,4-аміно(фенолів)нафтолів і 1,4-хінонімінів, а також циклогексенові «напівхіноїдні» сполуки різного ступеню галогенування – від N-ациліміно-2,3-дихлор- 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 *p*-аміно(фенолу)нафтолу або *p*-хіноніміну (S_{EAr}) з утворенням моноклорпохідних; процес є найбільш характерним для процесу бромовання;

- окиснення N-заміщених *p*-аміно(фенолів)нафтолів з утворенням *пара*-хінонімінів. В процесі визначальну роль відіграє співвідношення величин ОВП хінонімінів і галогенів;

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

- приєднання молекули галогеноводню до *p*-хінонімінів;

- дегідрогалогенування циклогексенових структур з утворенням хінонімінів;

– прототропного перегрупування циклогексенових структур з відновленням бензоїдного ядра.

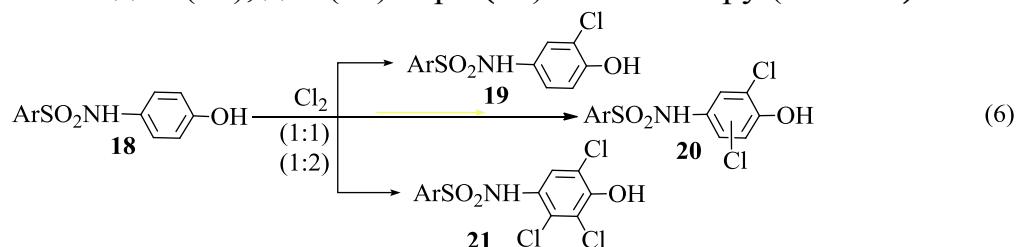
В залежності від природи галогену, ацильного залишку, розчинника і температури можливі різні поєднання перерахованих вище процесів. На будові продуктів галогенування позначається регіоспецифічність процесу галогенування і регіоселективність процесу дегідрогалогенування. Істотним чинником, що впливає на подальше перетворення циклогексенових структур є їх стійкість.

Галогенування N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів і N-арилсульфоніл-1,4-амінофенолів здійснювали хлором і бромом в CHCl_3 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, ДМФА– $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (1:5), ДМФА за різних температур, різних співвідношеннях вихідна речовина–галоген і різних концентрацій вихідних речовин.

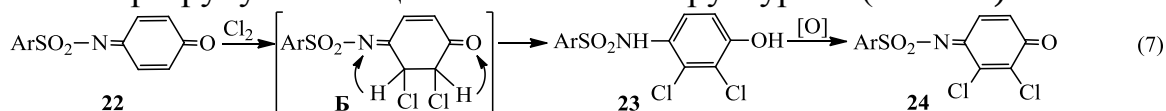
При галогенуванні незаміщених в хіноїдному ядрі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів послідовно відбувається приєднання молекули галогену до зв'язку $\text{C}=\text{C}$ хіноїдного ядра, дегідрогалогенування або прототропне перегрупування, приєднання наступної молекули Hlg_2 , дегідрогалогенування і т.д. При бромуванні були виділені продукти приєднання однієї молекули броду до вихідного *n*-хіноніміну – 4-арилсульфоніліміно-5,6-дибром-2-циклогексен-1-они.

З метою встановлення процесів, що перебігають на початкових стадіях хлорування *n*-хінонімінів і *n*-амінофенолів, виконано хлорування за різних співвідношень вихідна речовина–хлор (1:1, 1:2, 1:3).

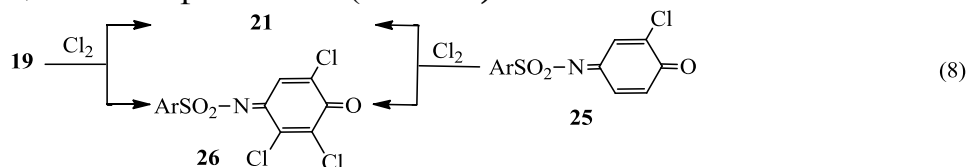
При хлоруванні N-арилсульфоніл-1,4-амінофенолів **18** за співвідношень вихідна речовина–хлор (1:1, 1:2) встановлено, що серед продуктів присутні амінофеноли, що містять один (**19**), два (**20**) і три (**21**) атоми Хлору (схема 6).



При хлорування N-арилсульфоніл-1,4-хінонімінів **22** за співвідношень вихідна речовина–хлор (1:2, 1:3) у всіх розчинниках основними продуктами є N-арилсульфоніл-2,3,6-трихлор-1,4-амінофеноли **21**. При хлоруванні *n*-хіноніміну **22** ($\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$) за співвідношенням вихідна речовина–хлор (1:1) виділено амінофенол **23** з атомами Хлору в положеннях 2 і 3, утворення якого пояснюється лише прототропним перегрупуванням циклогексенової структури **Б** (схема 7).

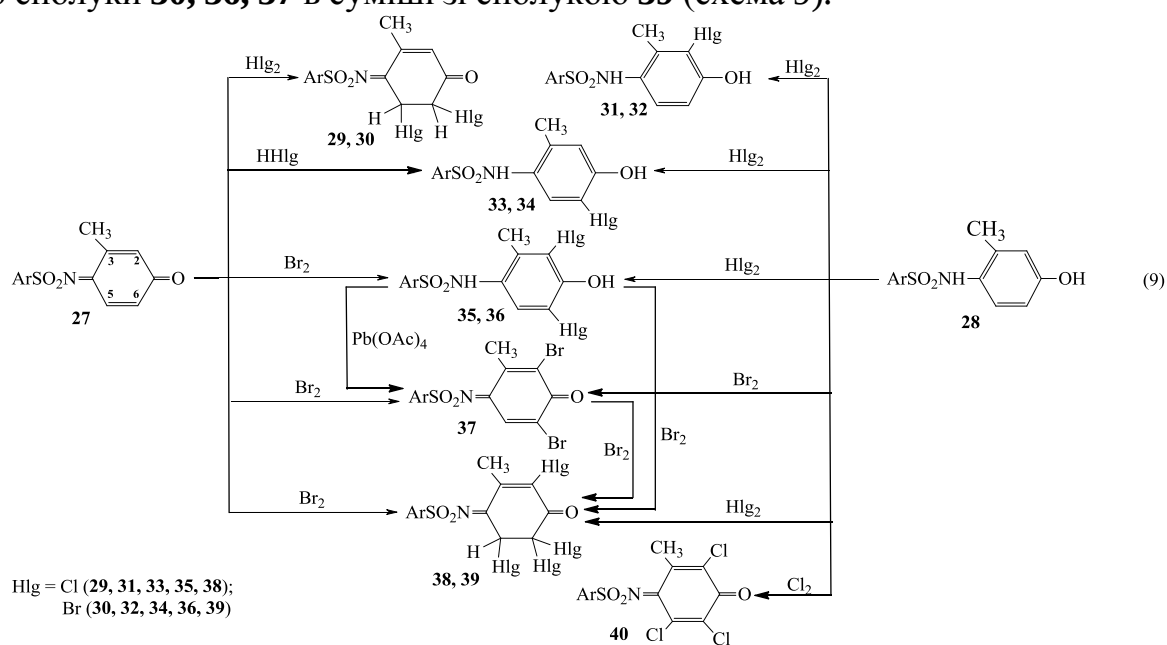


При хлоруванні N-арилсульфоніл-2-хлор-1,4-амінофенолів **19** та 1,4-бензохінонімінів **25** при співвідношеннях вихідна речовина–хлор (1:1, 1:2, 1:3) основними продуктами реакції є амінофеноли **21** (схема 8).



Таким чином, хлорування *n*-хінонімінів **22** і амінофенолів **18** дозволило встановити, що основним процесом на ранніх стадіях є приєднання молекули Cl₂ за зв'язком C=C хіноїдного ядра з подальшим прототропним перегрупуванням.

При хлоруванні N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-бензохінонімінів **27** у всіх розчинниках і за будь-яких співвідношень вихідна речовина–хлор отримані стійкі 4-арилсульфоніліміно-3-метил-5,6-дихлор-2-циклогексен-1-они **29** (схема 9). Процес бромовання хінонімінів **27** більшою мірою залежить від природи розчинника – отримано сполуки **30, 36, 37** в суміші зі сполукою **39** (схема 9).



Таким чином, при галогенуванні хінонімінів **27** приєднання першої молекули галогену відбувається регіоспецифічно лише за вільним зв'язком C⁵=C⁶ хіноїдного ядра.

Розрахунки, виконані методом РМЗ, показують, що вільний *сін*-зв'язок C⁵=C⁶ в хіноніміні **27** є менш поляризованим, ніж зв'язок C²=C³, що має замісник CH₃ ($q(C^2) = -0,179$, $q(C^3) = -0,0361$, $q(C^5) = -0,139$, $q(C^6) = -0,138$; $\Delta q(C^2=C^3) = 0,143 > \Delta q(C^5=C^6) = 0,001$). Тобто зв'язок C⁵=C⁶ є більш активним та більш доступним в просторовому відношенні. Відповідно, обидва чинники – електронний і просторовий – діють узгоджено і приєднання галогенів відбувається суворо регіоспецифічно.

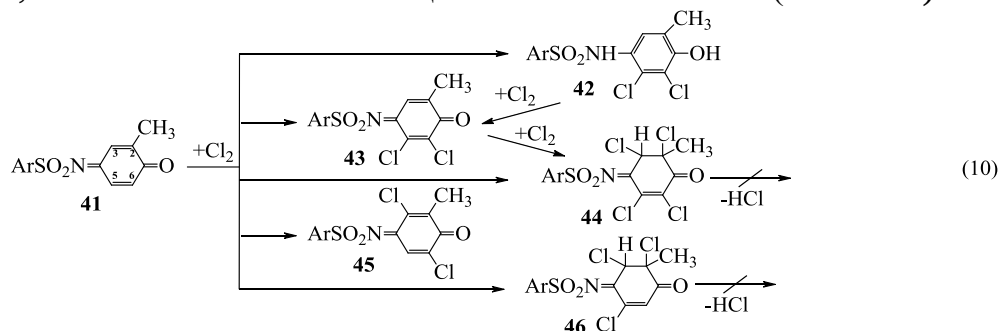
При галогенуванні амінофенолів **28** в залежності від розчинника, температури, концентрації вихідної речовини за різних співвідношень вихідна речовина–галоген при хлоруванні отримано сполуки **31, 33, 35, 38, 40**, а при бромованні – сполуки **32, 34, 36, 37, 39** (схема 9). При цьому з амінофенолів **28** амінофеноли **31–34** утворюються в результаті послідовних процесів: окиснення – приєднання NHlg, що підтверджується гідрогалогенуванням хінонімінів **27**. Амінофеноли **31, 32** утворюються з амінофенолів **28** внаслідок електрофільного заміщення в *орто*-положення по відношенню до електронодонорної групи CH₃.

Розрахунки, виконані методом РМЗ, підтверджують це припущення. Завдяки найбільшому частковому негативному заряду, на атомі Карбону C² електрофільне заміщення в амінофенолі **28** відбувається за рахунок утворення більш стабільного σ-комплексу.

Таким чином, при галогенуванні амінофенолів **28** можливий перебіг відразу декількох процесів: електрофільне заміщення – окиснення – приєднання NHlg,

окиснення – приєднання Hg_2 – дегідрогалогенування. Перевага того чи іншого напрямку залежить від умов проведення експерименту.

При хлоруванні хінонімінів **41** отримано сполуки **42–44**, при значному надлишку хлору – 1,4-бензохіноніміни **45** і 2-циклогексен-1-они **46** (схема 10).



4-Арилсульфоніліміно-2-метил-5,6-дихлор-2-циклогексен-1-они, що утворюються на першій стадії хлорування, зазнають прототропного перегрупування в *n*-амінофеноли **42**, що окиснюються молекулою Cl_2 до бензохінонімінів **43**, які, в свою чергу, приєднують молекулу Cl_2 з утворенням 2-циклогексен-1-онів **44**, стійких до дегідрохлорування.

Утворення сполук **45** і **46** також пояснюється початковим утворенням 4-арилсульфоніліміно-2-метил-5,6-дихлор-2-циклогексен-1-онів, які піддаються регіо-селективному дегідрохлоруванню з отриманням ізомерних хінонімінів: *N*-арилсульфоніл-2-метил-6-хлор-1,4-бензохінонімінів **47** і *N*-арилсульфоніл-2-метил-5-хлор-1,4-бензохінонімінів. Останні приєднують молекулу Cl_2 з утворенням стійкої циклогексенової структури **46**, а хіноніміни **47** приєднують другу молекулу Cl_2 і піддаються подальшому дегідрохлоруванню до хінонімінів **45**.

Широкий спектр продуктів хлорування хінонімінів **41** пояснюється початковим утворенням сполук напівхіноїдної будови в результаті приєднання молекули Cl_2 за вільним зв'язком $\text{C}=\text{C}$ хіноїдного ядра. Розрахунки, виконані методом РМЗ, показують, що у хінонімінах **41** менш поляризованим є зв'язок $\text{C}^2=\text{C}^3$ (*Z*-ізомер) або $\text{C}^5=\text{C}^6$ (*E*-ізомер) (рисунок 4). Оскільки в розчинах хінонімінів **41** спостерігається швидкий процес *Z,E*-ізомеризації відмінність в поляризації зв'язків $\text{C}^2=\text{C}^3$ і $\text{C}^5=\text{C}^6$ в разі хінонімінів **41** не повинна впливати на селективність галогенування, що і показує експеримент. Приєднання галогенів здійснюється суворо за вільним, більш доступним в просторовому відношенні зв'язком $\text{C}^5=\text{C}^6$.

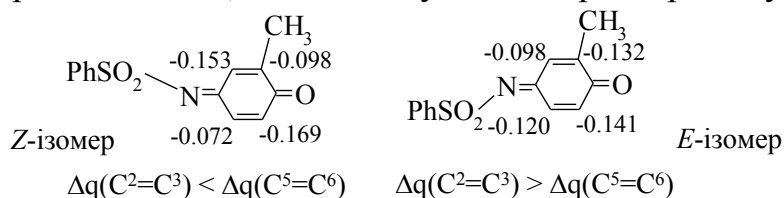
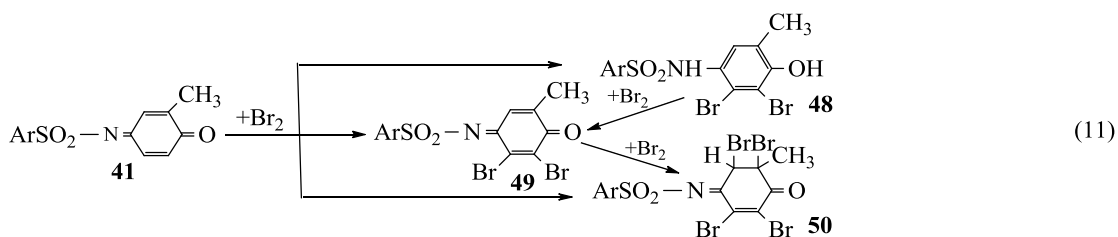


Рис.4. Заряди на атомах Карбону хіноніміну **41a** ($\text{Ar}=\text{Ph}$), які отримано методом РМЗ

Таким чином встановлено, що при приєднанні галогенів до подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$ хіноїдного ядра *n*-хінонімінів утворюються циклогексенові сполуки. Вони можуть бути стійкими, як у випадку 4-арилсульфоніліміно-5,6-дигалоген-3-метил-2-циклогексен-1-онів **29, 30**, і тоді вони є основними продуктами реакції, або нестійкими, що приводить до наведених вище подальших перетворень.

Бромування сполук **41** залежно від умов приводить до сполук **48–50** (схема 11).

На першій стадії відбувається приєднання молекули Br_2 за вільним зв'язком $\text{C}=\text{C}$ хіноїдного ядра. Циклогексенові структури, що утворюються, в залежності від умов проведення експерименту можуть піддаватись прототропному перегрупуванню або дегідрогалогенуванню, причому процес дегідрогалогенування не є регіоспецифічним.



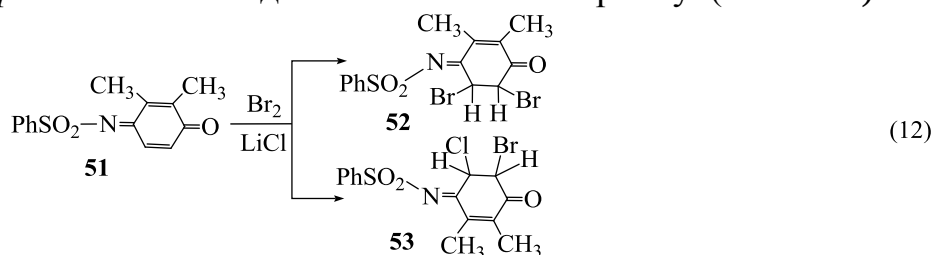
Для визначення впливу просторового чинника на напрямок процесу галогенування використані 2,5-діалкілзаміщені (Me, *i*-Pr) N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни та галогени з різним атомним радіусом (Cl_2 , Br_2). Завдяки присутності алкільної групи Me (*i*-Pr) в *орто*-положенні до імінного атома Карбону сполуки існують у вигляді одного ізомеру.

При галогенуванні N-арилсульфоніл-2,5-диметил-1,4-бензохінонімінів напрямок приєднання молекули галогену визначається, в основному, об'ємом самого атома галогену. Молекула хлору приєднується до подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$, що має замісник в *орто*-положенні до карбонільного атома Карбону, тобто до *сін*-зв'язку, з утворенням N-арилсульфоніл-3,6-диметил-5,6-дихлор-2,5-циклогексен-1-онів. Молекула бромиду приєднується до *анти*-зв'язку $\text{C}=\text{C}$, що має замісник в *орто*-положенні до імінного атома Карбону, тобто до більш доступного в просторовому відношенні зв'язку $\text{C}=\text{C}$ хіноїдного ядра з утворенням відповідних 5,6-дибром-2,5-циклогексен-1-онів (*сін*-зв'язок $\text{C}=\text{C}$ хіноїдного ядра містить метильну групу і екранований групою ArSO_2).

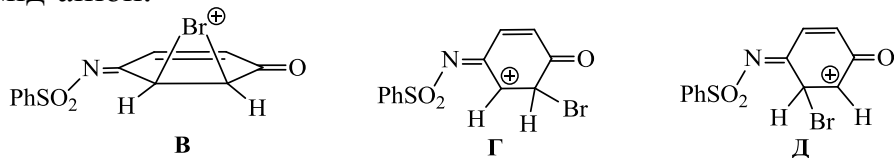
Таким чином, місце приєднання визначається атомним радіусом галогену. Розрахунки, виконані методом РМЗ, показують, що різниця в поляризації зв'язків $\text{C}^2=\text{C}^3$ і $\text{C}^5=\text{C}^6$ виражена слабо. У зв'язку з цим молекула хлору приєднується до менш поляризованого, більш активного зв'язку $\text{C}^2=\text{C}^3$, а молекула бромиду – до більш доступного в просторовому відношенні зв'язку $\text{C}^5=\text{C}^6$, тобто стеричний фактор має визначальний вплив на регіоселективність приєднання галогенів до хінонімінів.

За однакових розмірів замісників біля обох зв'язків $\text{C}=\text{C}$ хіноїдного ядра місце приєднання галогену визначається розподілом зарядів в хіноїдному ядрі.

З метою встановлення механізму галогенування N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів виконано бромовання хіноніміну **51** в присутності LiCl. В результаті отримана суміш ізомерів **52** і **53** в співвідношенні 45:55; важливо, що атом Хлору входить в *орто*-положення до імінного атома Карбону (схема 12).



Відповідно до класичної теорії приєднання молекули бромиду за зв'язком $\text{C}=\text{C}$ N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **22** на першій стадії відбувається утворення π -комплекс з переходом в бромонієвий катіон **В**, який або безпосередньо взаємодіє з бромід-аніоном, або перетворюється в карбокатиони **Г** або **Д**, які приєднують бромід-аніон.



Оптимізація геометрій катіонів **В**–**Д** методом РМЗ з приєднаним катіоном брому за *сін*-зв'язком С=С хіноїдного ядра відносно замісника біля атома Нітрогену (катіон **В**₁) має меншу ентальпію утворення, ніж альтернативний катіон **В**₂ з приєднаним атомом Бром у за *анти*-зв'язком С=С (рис. 5). Це добре узгоджується з експериментом – приєднання галогенів відбувається в основному за *сін*-зв'язком С=С.

Оптимізація бромонієвого катіону **В** приводить в кінцевому підсумку до катіону **Г**. Порівняння ентальпій утворення катіонів **В**–**Д** свідчить про те, що з енергетичної точки зору катіон **Г** є найбільш вигідним, а його будова відповідає кінцевому продукту реакції.

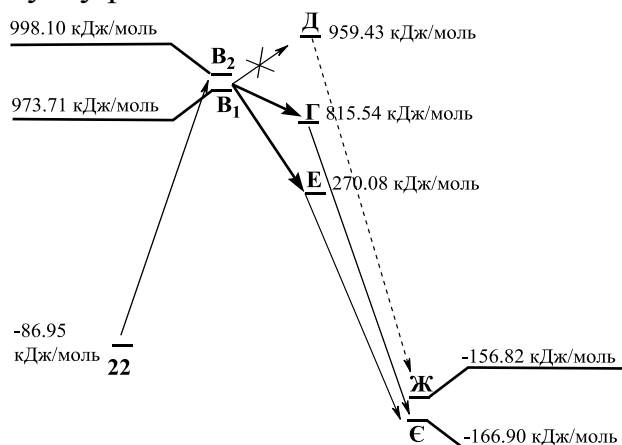
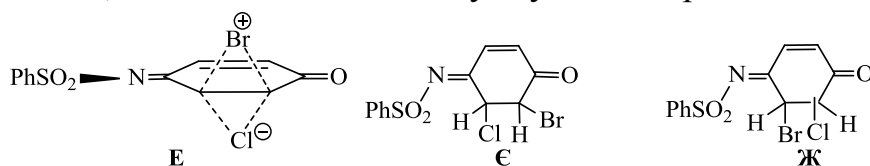


Рис. 5. Енергетична діаграма процесу бромовання N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **22** в присутності іонів Cl[⊖]

Однак, проміжна структура **Е** має ще меншу ентальпію утворення з розглянутих частинок, а її оптимізація в підсумку також приводить до сполуки **Є**.



Можливість перебігу бромовання через проміжний катіон **Д** є найменш ймовірною, а сполука **Ж**, яка повинна бути отримана при цьому, при бромованні не виділена.

Таким чином, основними закономірностями взаємодії галогенів з N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінами є:

1) *n*-хінонмоноіміни, що існують у вигляді одного ізомеру внаслідок неможливості інверсії атома Нітрогену за просторовими причинами, приєднують молекулу галогену переважно за *сін*-зв'язком С=С хіноїдного ядра; введення об'ємного замісника (групи *i*-Pr) до цього зв'язку не блокує реакцію за ним;

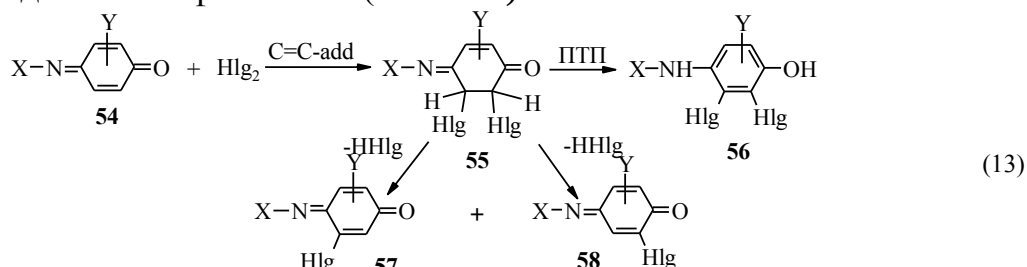
2) несиметричнозаміщені *n*-хінонмоноіміни, в яких спостерігається інверсія атома Нітрогену, приєднують молекулу галогену регіоспецифічно, виключно за менш просторово утрудненим зв'язком С=С хіноїдного ядра;

3) введення різних за своєю природою замісників (донор і акцептор) в хіноїдне ядро *n*-хінонмоноімінів приводить до приєднання галогенів за зв'язком, що містить донорний замісник;

4) стабільність циклогексенових структур критично залежить від конфігураційної стійкості атома Нітрогену: конфігураційно стійкі сполуки є стабільними, конфігураційно нестійкі – лабільними;

5) встановлено постадійність взаємодії галогенів з *n*-хінонмоноімінами.

В четвертому розділі визначена роль дегідрогалогенування при процесах галогенування N-заміщених *n*-хінонімінів **54** ($X = \text{ArSO}_4$, ArCO). Циклогексенові структури **55**, що утворюються, можуть дегідрогалогенуватися з відходом атома галогену з *орто*-положень як до карбонільного, так і до імінного атомів Карбону з утворенням відповідних хінонмоноімінів **57** і **58** або за наявності двох атомів Гідрогену біля двох sp^3 -гібридних атомів Карбону – прототропному перегрупуванню (ПТП) з утворенням відповідних амінофенолів **56** (схема 13).



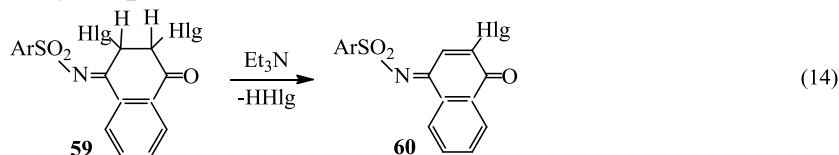
ПТП можливе лише за присутності атомів Гідрогену в положеннях 2 і 3 циклогексенових структур, тому має місце лише на першій стадії галогенування і лише за відсутності замісників біля одного зі зв'язків $\text{C}=\text{C}$ хінонімінного фрагменту. Дегідрогалогенування можливе як на початкових, так і на проміжних стадіях галогенування, тому значно впливає на його глибину і на різноманіття продуктів.

Хінонмоноіміни **57**, **58** надалі приєднують молекулу галогену або галогеноводню. Амінофеноли **56** поряд з можливим електрофільним галогенуванням окиснюються галогенами до хінонмоноімінів. Надалі можливе приєднання галогену або галогеноводню за одним з двох зв'язків $\text{C}=\text{C}$ хіноїдного ядра. В цьому і полягає відмінність в процесах галогенування хінонімінів і їх відновлених форм.

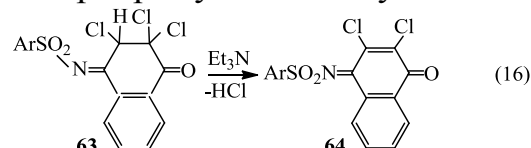
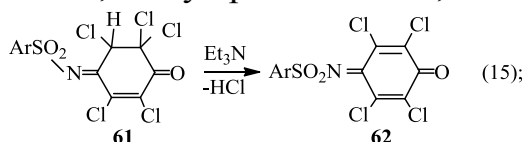
Циклогексенові структури можуть бути: 1) стійкими до дегідрогалогенування – вони є кінцевими продуктами реакції і не піддаються примусовому дегідрогалогенуванню; 2) дуже нестійкими – їх виділення неможливе через довільний процес дегідрогалогенування, однак їх утворення підтверджується будовою продуктів реакцій при подальших перетвореннях; 3) проміжної стійкості – за одних умов вони не виділяються, за інших – можливе їх виділення і примусове дегідрогалогенування.

У зв'язку з вищесказаним виявлені чинники, що впливають на стабільність, а отже, і на напрямок дегідрогалогенування галогенвмісних циклогексенових структур.

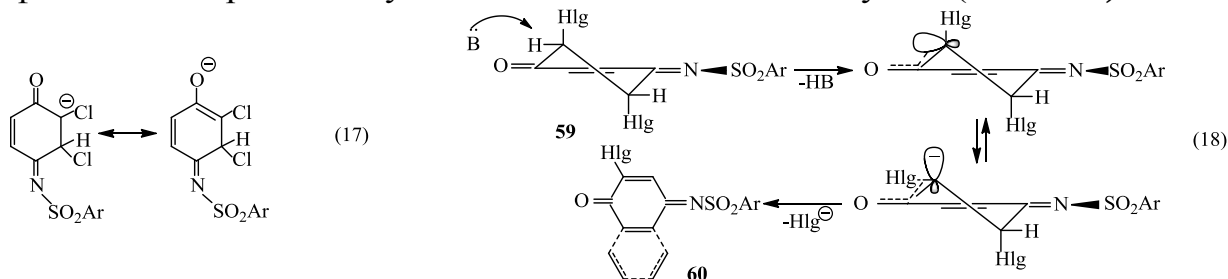
На схемі 14 наведено примусове дегідрогалогенування *E*-ізомерів продуктів галогенування N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів **59** – елімінування молекули NHlg з відходом атома Гідрогену, що знаходиться в *орто*-положенні відносно карбонільного атома Карбону, з утворенням хінонімінів (схема 14).



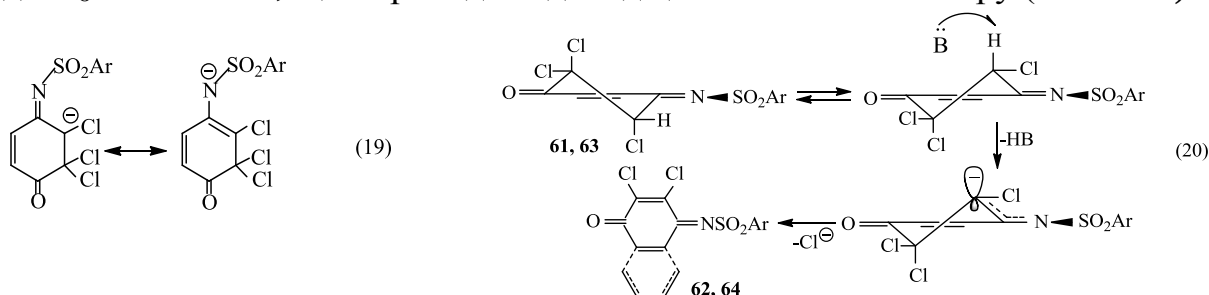
Якщо ж атом Гідрогену знаходиться лише біля sp^3 -гібридного атома Карбону в *орто*-положенні відносно імінного атома Карбону, то дегідрогалогенування відбувається тільки для хлорпохідних **61** і **63** (схеми 15 і 16). Це може бути пов'язано з електроноакцепторними властивостями атомів Хлору, так як протон, що відходить, є більш "кислим", ніж у бромпохідних, для яких дегідробромовування відсутнє.



Дегідрогалогенування циклогексенових сполук, ймовірно, здійснюється за механізмом E_{1CB} . Відрив протону відбувається з *орто*-положення до карбонільної групи, так як аніон, що утворюється, стабілізується спряженням з карбонільною групою (схема 17). Реалізується *транс*-діаксіальне розташування атома хлору, що відходить, і неподіленої пари електронів карбаніону, що приводить до регіоспецифічного дегідрогалогенування циклогексенових сполук **59** (схема 18).



Дещо по іншому здійснюється дегідрогалогенування циклогексенових структур **61, 63**. При екваторіальному розташуванні α -Гідрогену відносно імінного атома Карбону атака триетиламіном – основою, що має значний об'єм – утруднюється *цис*-розташованою арилсульфонільною групою. Відповідно, стає неможливим відрив протону від атома Карбону C^5 . Ймовірно, в цьому випадку відриву протону сприяє конверсія циклу з утворенням термодинамічно менш вигідної конформації з *транс*-діекваторіальним розташуванням атомів галогену з можливим підходом основи не в площині, як в попередньому випадку, а зверху (знизу) площини циклу. Карбаніон, що утворюється, стабілізується спряженням з сусіднім зв'язком $C=N$ (схема 19). Неподілена пара електронів атома C^5 знаходиться в аксіальному положенні по відношенню до одного з двох зв'язків $C-Cl$ атома Карбону C^6 , чим досягається взаємодія $n_C \rightarrow \sigma^*C-Cl$, що і приводить до відщеплення аніона хлору (схема 20).



Встановлено, що дегідрогалогенування циклогексенових структур – похідних N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів відбувається в випадку розташування атома Гідрогену в *орто*-положенні до карбонільного атома Карбону. Якщо атом Гідрогену знаходиться в *орто*-положенні до імінного атома Карбону, дегідрогалогенується лише *Z*-ізомер. При цьому реалізується взаємодія $n\sigma N \rightarrow \sigma^*CH_e$, що сприяє відриву протону. При існуванні циклогексенової структури лише у вигляді *E*-ізомеру дегідрохлорування відбувається лише для сполук з атомами Хлору біля sp^3 -гібридних атомів Карбону внаслідок більшої поляризації зв'язку $C-H$.

У разі похідних N-ароїл-1,4-бензохінонімінів замісник біля атома Нітрогену є значно більш електроноакцепторним, ніж у сульфонілпохідних, що сприяє більшій поляризації зв'язку $C-H$ sp^3 -гібридного атома Карбону. Внаслідок цього атом Гідрогену стає більш «кислим», а дегідрохлорування відбувається значно легше, що приводить лише до полігалогеновмісних продуктів. Дегідробромовання бромпохідних не відбувається внаслідок менших електроноакцепторних властивостей атомів Брому.

На підставі вищевикладеного можна зробити наступні висновки:

1) довільне дегідрогалогенування циклогексенових структур обумовлено домінуючою взаємодією $n_{\text{O}} \rightarrow \sigma^* \text{C}-\text{H}_{\text{e}}$ і мінорною $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma^* \text{C}-\text{H}_{\text{e}}$, тому за присутності двох атомів Гідрогену завжди відщеплюється атом Гідрогену з *орто*-положення до карбонільного атома Карбону;

2) низька стійкість галогенвмісних циклогексенових структур – похідних N-ароїл-1,4-бензохінонмоноімінів в порівнянні з ArSO_2 -похідними обумовлена більшими електроноакцепторними властивостями ArCO групи і, відповідно, більшою $\text{C}-\text{H}$ кислотністю протонів в *орто*-положенні до імінного атома Карбону;

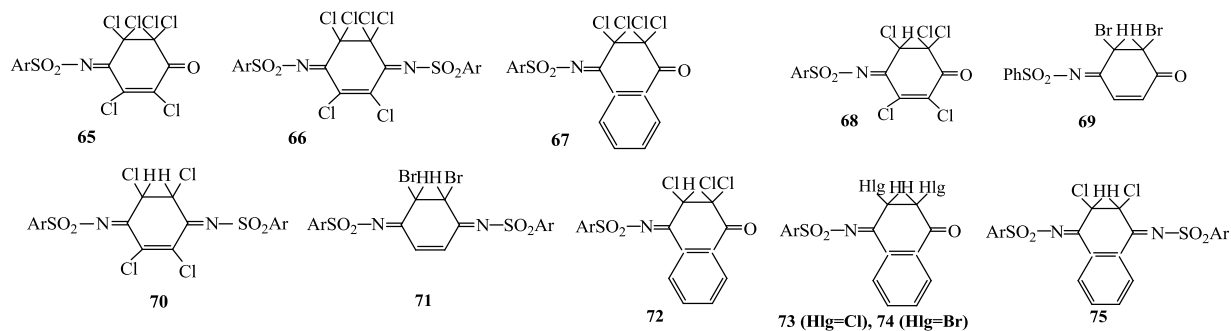
3) у зв'язку з тим, що дегідрогалогенування можливо лише при *цис*-розташуванні замісника біля атома Нітрогену відносно зв'язку $\text{C}=\text{C}$ циклогексенового ядра, на хід дегідрогалогенування галогенвмісних циклогексенових структур впливає можливість їх *Z,E*-ізомеризації: в разі похідних N-ароїл-1,4-бензохінонімінів, для яких значення бар'єру інверсії атома Нітрогену значно менше, ніж для сульфонілпохідних, процес дегідрогалогенування відбувається значно легше;

4) для циклогексенових структур – похідних N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів – дегідрогалогенування можливе лише для *Z*-ізомерів, коли реалізується взаємодія $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma^* \text{C}-\text{H}$, яка послаблює зв'язок $\text{C}-\text{H}$ в *орто*-положенні до імінного атома Карбону. В разі *E*-ізомерів дегідрогалогенування відбувається лише для хлорвмісних структур за відсутності алкільних замісників біля sp^3 -гібридного атома Карбону;

5) на процес дегідрогалогенування впливає електронний характер і положення замісників в хіноїдному ядрі; в разі арилсульфонілпохідних дегідрогалогенування відбувається лише за присутності в циклогексеновій структурі донорних замісників в *орто*-положенні відносно карбонільного атома Карбону. Атом Гідрогену, що відходить, повинен розташовуватися екваторіально, просторове розташування галогену, що відходить, принципового значення не має;

6) галогенвмісні циклогексенові структури стабільні лише за відсутності сильних вищевказаних взаємодій.

В п'ятому розділі розглянута реакційна здатність циклогексенових полігалогідних сполук **65–75** на основі N-арилсульфоніл-1,4-хінонімінів:



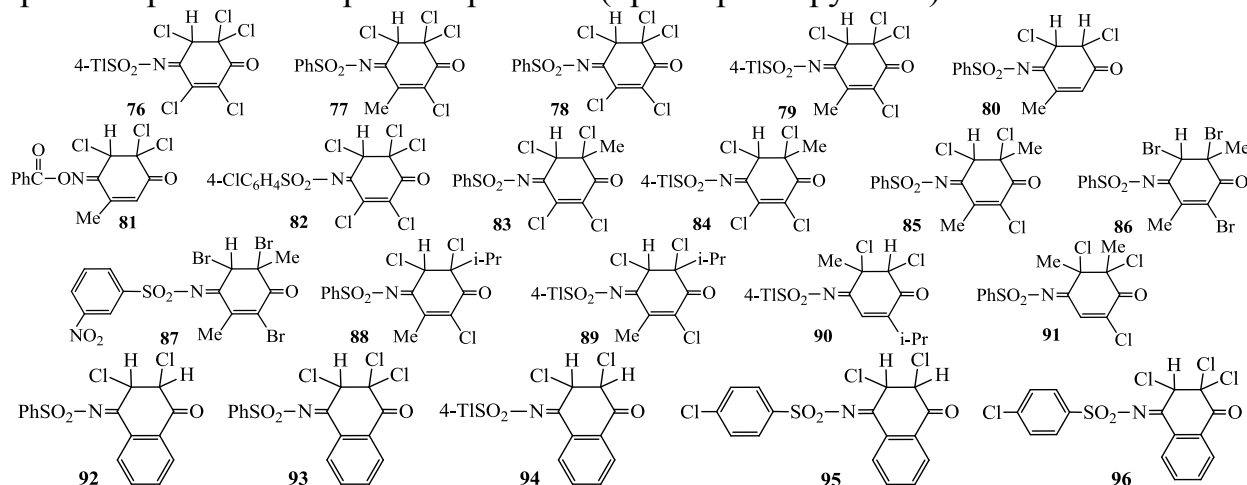
Очевидно, циклогексенові структури $\text{X}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{Y}$ повинні володіти характерними властивостями, що відрізняють їх як від хіноїдних структур $\text{X}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{Y}$, так і від ненасичених нециклічних спряжених систем $\text{X}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{Y}$.

Вивчено реакції відновлення циклогексенових структур **65–75**, взаємодія сполук **65, 66** з бензотриазолом, морфоліном, піперидином і піридином, сполук **65, 67, 69, 72, 73, 75** з арилсульфіновими кислотами, сполук **65–69, 72–75** з тозилгідразином, сполук **65–68, 70, 72, 74** з азидною кислотою, сполук **65–67** з діалкілфосфітами і триметилсилілдіалкілфосфітами. В результаті встановлено, що характерними реакціями

вищевказаних структур є реакції відновлення бензоїдного ядра; утворення хіноїдного ядра, нуклеофільного заміщення атома Хлору при sp^2 -гібридному атомі Карбону, дегідрогалогенування з утворенням хінонімінів, елімінування атомів Хлору від sp^3 -гібридних атомів Карбону з проміжним утворенням хіноїдного ядра і подальшою взаємодією отриманих хінонімінів за реакціями 1,6- та 1,2-приєднання і нуклеофільного заміщення, термінального (1,6-приєднання) за системою спряжених зв'язків.

На підставі отриманих експериментальних даних запропоновано полігалоїдні циклогексенові структури називати напівхіноїдними сполуками.

Завдяки присутності sp^3 -гібридних атомів Карбону в циклогексеновому кільці напівхіноїдні сполуки містять в своїй структурі один або два хіральних центри, а отже, можуть проявляти оптичну активність. Рацемічні суміші цих сполук при вирошуванні кристалів в ахіральних розчинниках (CHCl_3 , CCl_4 , *n*-гептані) за кімнатної температури здатні до спонтанного поділу на оптичні ізомери (діастеомери і навіть енантіомери!), які кристалізуються у вигляді конгломератів. Оптичні активності виміряні для циклогексенових структур **76–79**, **82**, **86**, **92**, **96**. Рентгеноструктурний аналіз деяких з них виявив наявність в кристалах або одного енантіомеру, або переважання одного з них. За даними РСА циклогексенові структури **76**, **86** утворюють центросиметричні гомохіральні кристали (просторова група $P1$).



З метою виявлення причини оптичної активності описаних сполук кілька монокристалів циклогексенової структури **76** були розділені на дві частини. Для однієї частини кожного кристалу були виміряні оптичні активності, другі частини оптично активних кристалів були використані для рентгеноструктурного аналізу [**76** (1) і **76** (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 **3:II** конформаціями напівкрісла. Однак, заселеність цих конформацій в зразку **76** (1) становить 44:56% (**3:II**), а в зразку **76** (3) 57:43% (**3:II**). Будову зразків **76** (1) і **76** (3) представлено на рисунку 6.

Відповідно оптична активність сполуки **76** обумовлена присутністю в кристалі двох конформацій, які і є енантіомерами. Різне процентне співвідношення їх в кристалі приводить до право- або лівообертальної оптичної активності зразків **76** (1) і **76** (3).

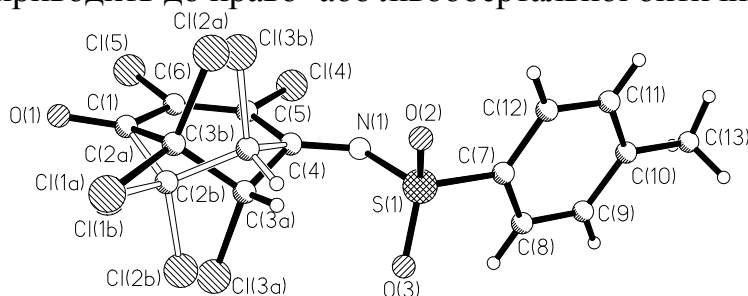


Рис. 6. Будова 4-*para*-толіль-сульфоніліміно-2,3,5,6,6-пентахлор-2-циклогексен-1-ону **76** за даними РСА
Конформація **3** – C(2a)–C(3a)
Конформація **II** – C(2в)–C(3в)

Циклогексенові сполуки, отримані при галогенуванні N-ацил-1,4-бензохінонімінів і естерів *n*-хіноноксимів, являють собою новий клас сполук, здатних до спонтанного поділу на оптичні ізомери. Так як енантіомери показують більшу біологічну активність, ніж відповідні рацемати, виявлена властивість цих сполук робить їх більш привабливими для пошуку нових лікарських препаратів.

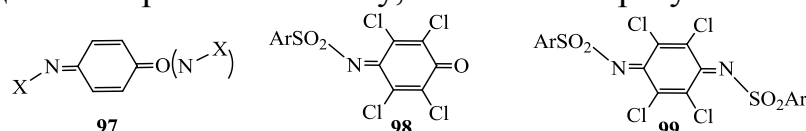
В шостому розділі спрогнозована присутність $\text{ACH}_3 \text{C}=\text{N}$ і вивчені особливості його прояву в реакційній здатності N-заміщених *n*-хінонімінів.

В зв'язку з незвичним напрямком перебігу реакцій 1,2-нуклеофільного приєднання до N-ацетил-3,5-диметил(2,3,5,6-тетрахлор)-1,4-бензохінонімінів зроблено припущення, що присутність в N-заміщених *n*-хінонмоно- і діїмінах об'ємних замісників в обох *орто*-положеннях відносно імінного атома Карбону приводить до стерично перевантажених молекул, що повинно позначитися на їх властивостях. Особливо це стосується зв'язку $\text{C}=\text{N}$, електронна будова якого може відрізнятися від такої для сполук, що не містять замісників в обох α -положеннях відносно іміногрупи. Передбачалося, що присутність таких замісників приводить до значного збільшення валентного кута $\text{C}=\text{N}-\text{X}$. Такий зв'язок $\text{C}=\text{N}$ запропоновано називати $\text{ACH}_3 \text{C}=\text{N}$.

Для прогнозування присутності $\text{ACH}_3 \text{C}=\text{N}$ в будь-яких N-заміщених *n*-хінонмоно- і діїмінах, що пов'язано з аномальним значенням валентного кута $\text{C}=\text{N}-\text{X}$, в першу чергу, вдалося визначитися зі стеричним впливом атомів і груп в *орто*-положеннях до імінного атома Карбону та замісників X біля атома Нітрогену за допомогою прецизійних об'ємних атомно-молекулярних моделей "Tartu Models".

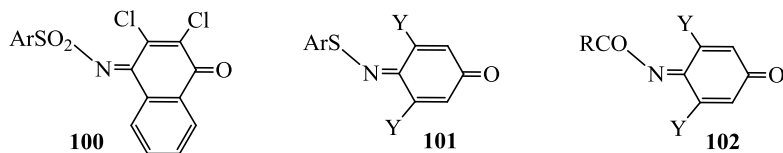
В якості замісників біля атома Нітрогену *пара*-хінонімінів розглянуті RSO_2 , RS, CH_3CO , ArCO, C_6H_5 , Cl, Br, а в якості замісників в *орто*-положеннях відносно зв'язку $\text{C}=\text{N}$ – атоми H, Cl, Br і групи CH_3 , C_2H_5 , *ізо*- C_3H_7 , *трет*- C_4H_9 .

У незаміщених в хіноїдному ядрі хінонімінах **97**, згідно з "Tartu Models", кут $\text{C}=\text{N}-\text{X}$ становить 120 град. Для тетрахлорпохідних N-арилсульфоніл-1,4-хінонмоно- **98** та діїмінів **99**, згідно з "Tartu Models", цей кут становить 133 град, що є значним збільшенням кута відносно нормального стану, і ми маємо справу з $\text{ACH}_3 \text{C}=\text{N}$.



Природньо, "Tartu Models" не враховують деформування електронних орбіталей та відповідні зміни кутів і довжин зв'язків. Таким чином, в РСА слід очікувати менші значення кутів $\text{C}=\text{N}-\text{X}$, ніж ті, що спрогнозовані.

Для N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонімінів **100** стеричний вплив протону біля атома Карбону C^5 нафталінового кільця і атома Хлору біля атома Карбону C^3 на групу SO_2 є практично однаковим (кути $\text{C}=\text{N}-\text{X}$ дорівнюють 133 град), і, отже, сполуки **100** повинні вести себе як хіноніміни з $\text{ACH}_3 \text{C}=\text{N}$, що і спостерігається надалі. В зв'язку з тим, що в *пері*-положенні нафталінового ядра завжди знаходиться атом Гідрогену, при введенні навіть дуже об'ємних замісників в *орто*-положення відносно зв'язку $\text{C}=\text{N}$ у всіх нафтохінонімінах кут $\text{C}=\text{N}-\text{X}$ залишається рівним 133 град і, відповідно, проявляється $\text{ACH}_3 \text{C}=\text{N}$. В зв'язку з цим стає зрозумілою більша доступність N-арилсульфоніл-2,3-дибром-1,4-нафтохінонімінів ніж N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохінонімінів.



Знайдена для N-сульфеніл- (**101**, Y = Cl; CH₃) і N-ацил-*n*-хінонімінів (**102**, Y=Cl, CH₃) величина кута в 130 град визначена як нижня гранична межа існування АСНЗ С=N. Наприклад, N-арилсульфеніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонмоноіміни не вступають в характерну для хінонімінів з АСНЗ С=N реакцію зі спиртами, а N-ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонімін **102** (R, Y = CH₃) реагує з метанолом, етилмеркаптаном і аніліном за схемою 1,2-приєднання з утворенням продуктів хінолідної будови. Експериментально встановлено, що N-заміщені *n*-хіноніміни з кутом С=N–Х менше 130 град не мають активованого імінного зв'язку.

Верхня гранична межа існування АСНЗ С=N в N-заміщених *n*-хінонімінах визначається термодинамічною стійкістю останніх. Відповідно, дуже велике значення кута С=N–Х мало ймовірне. В цьому випадку синтез хінонімінів стає практично неможливим. Так, вичерпне хлорування 1,4-амінофенолу або N-хлор-1,4-бензохіноніміну не приводить до 2,3,5,6-тетрахлор-N-хлор-1,4-бензохінонмоноіміну з прогнозованим кутом С=N–Cl в 143 град. При бромованні N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоно- і діімінів з малим виходом вдалося виділити тільки 2,3,5,6-тетрабром-N-*n*-толїлсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімін з прогнозованим кутом С=N–S в 150 град. Таким чином, величина кута С=N–Х більша за 145–150 град зумовлює термодинамічну нестійкість N-заміщених *n*-хінонімінів.

Достовірність прогнозування кута С=N–Х в хінонімінах підтверджена РСА 3,5-диметил-N-*n*-хлорфенілсульфоніл-1,4-бензохіноніміну **103**, для якого валентний кут С=N–S становить 132,7 град, а за Tartu Models” – 135 град (рисунок 7).

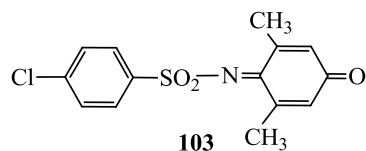
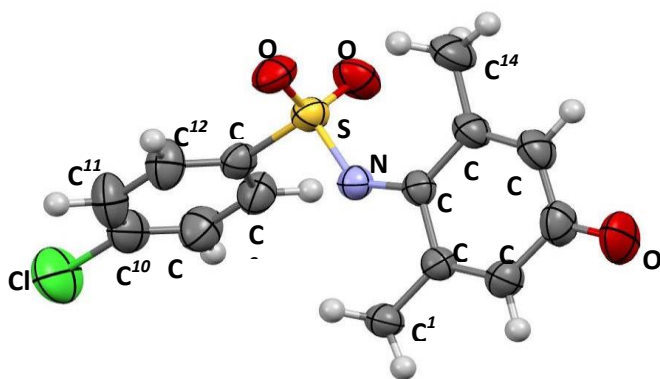
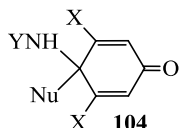


Рис. 7. Будова молекули N-4-хлорфенілсульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміну **103** за даними РСА

В результаті реакції приєднання за зв'язком С=N повинні утворюватися хінолідні структури зі стерично ненавантаженим тетрагональним атомом Карбону.

За допомогою "Tartu Models" вивчена просторова будова хінолідних структур, що повинні утворюватись в реакціях 1,2-приєднання *n*-хінонімінів з АСНЗ С=N; в іншому випадку реакції можуть бути не здійсненні або перебігати в інших напрямках. Встановлено, що при будь-якому заміснику Y в хінолідній структурі **104** стерична напруга не виникає.

Аналіз стеричної ситуації біля *sp*³-гібридного атома Карбону хінолідної структури **104** дозволяє визначити коло можливих реагентів HNu для N-заміщених *n*-хінонімінів з АСНЗ С=N в залежності від об'єму замісників X в *орто*-положенні відносно зв'язку С=N. Так, 3,5-диметил(етил,пропіл)похідні N-заміщених *n*-хінонімінів повинні реагувати з первинними і вторинними спиртами за схемою 1,2-приєднання з утворенням хінолідних структур, з третинними спиртами реакція мало ймовірна.



X = Me, Et, Pr; Y = RSO₂, RS, Ar, CH₃CO, ArCO і ін.,
Nu = MeO, EtO, *i*-PrO, *t*-BuO

Для багатьох інших реагентів – арилсульфінових кислот, арилсульфонілідразинів, ацилідразинів, ароматичних амінів, діалкілфосфітів реакція 1,2-приєднання можлива для будь-яких N-заміщених *n*-хінонімінів з АСНЗ С=N. За прогнозом при введенні атомів Брому в обидва *орто*-положення до імінного атома Карбону АСНЗ С=N буде проявлятися для більшого кола замісників біля атома Нітрогену хіноніміну. З огляду на це, досліджені процеси **бромовання N-заміщених 1,4-бензохінонімінів** і їх відновлених форм. При цьому утворення 2,3,5,6-тетрабромпохідних хінонімінів має бути ускладненим.

Найбільшою відмінністю бромовання від хлорування N-бензоїл-1,4-амінофенолу є утворення, поряд з іншими продуктами бромовання, 2-ароїл(ацетил)-3,5,6-трибром-1,4-бензохінонів, хоча за певних жорстких умов вдається отримати дуже нестійкі N-ароїл-(ацетил)-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохіноніміни. Структуру 2-ароїл-(ацетил)-3,5,6-трибром-1,4-бензохінонів встановлено РСА (рисунок 8).

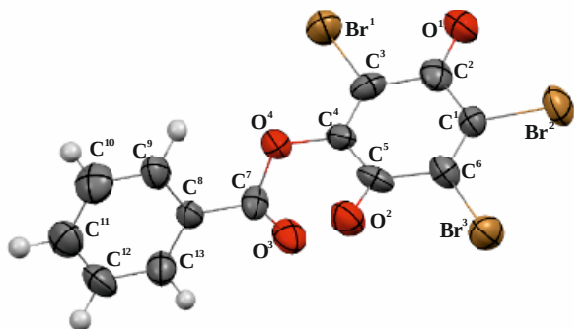
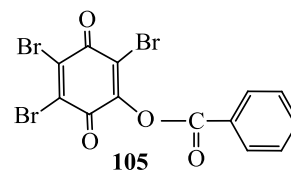
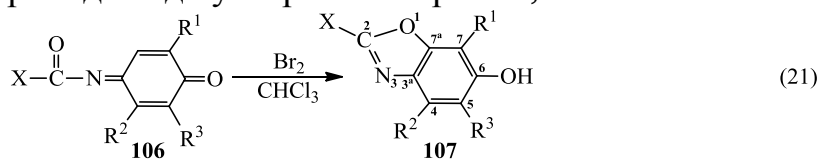


Рис. 8. Будова молекули 2-бензоїл-окси-3,5,6-трибром-1,4-бензохінону **105** за даними РСА



Взаємодія брому з N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінами з вільним *орто*-положенням відносно імінного атома Карбону **106**, які містять від одного до трьох атомів галогену в хіноїдному ядрі в хлороформі за співвідношенням хінонімін–бром 1:5 приводить до утворення бензоксазолів **107** (схема 21). Бромовання в інших розчинниках (ДМФА, АсОН, суміш ДМФА–АсОН) з іншим співвідношенням реагентів приводить до утворення 5-ароїл-1,4-бензохінонів **105**.



Будову отриманих сполук підтверджено РСА бензоксазолу **107** (рисунок 9).

В зв'язку з тим, що при бромованні хінонмоноімінів в присутності LiCl, атом брому входить в *орто*-положення по відношенню до карбонільного атома Карбону, можна припустити, що при бромованні хінонмоноімінів **106** спочатку відбувається утворення бромонієвого іону **I**, який може переходити в таутомерну форму **K** і катіон **L**, для якого в хлороформі більш вигідним стає замикання циклу з утворенням проміжної структури **И**, ніж приєднання аніона брому (схема 22). Структура **M** в результаті прототропного перегрупування і відщеплення аніона брому перетворюється в кінцевий бензоксазол. У полярних протонвмісних розчинниках, більш вигідним є приєднання аніона брому з утворенням похідних хінонмоноімінів і амінофенолів більшого ступеню бромовання.

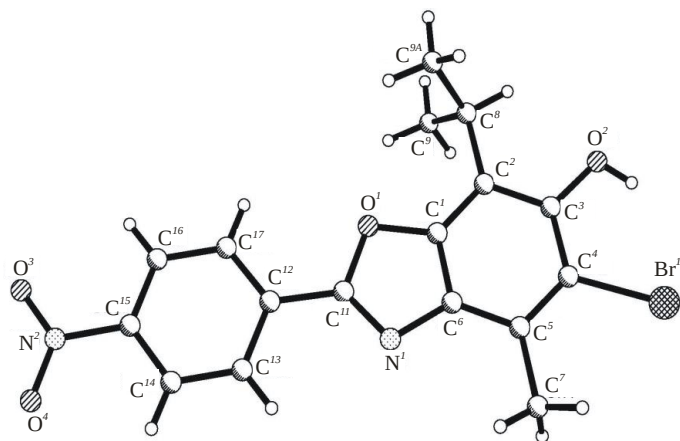
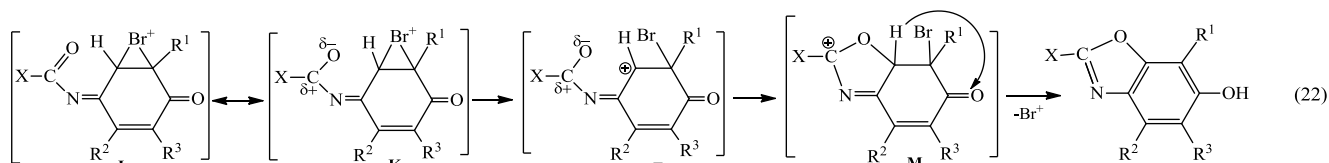
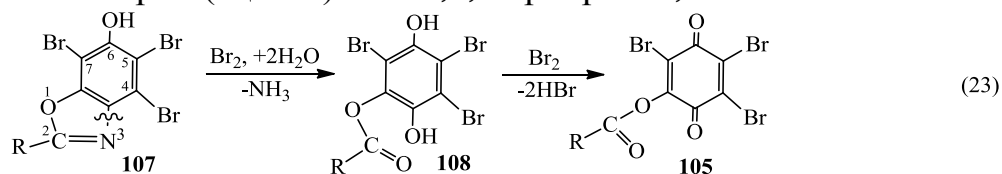


Рис. 9. Молекулярна структура 5-бром-6-гідрокси-7-ізопропіл-4-метил-2-(4-метилфеніл)-1,3-бензоксазолу **107** за даними РСА



В жорстких умовах бромовання можливе розкриття бензоксазольного циклу 2-арил-6-гідроксибензоксазолів з утворенням ароїлокси-1,4-бензохінонів. Ймовірно, цей процес пов'язаний зі стійкістю бензоксазольного циклу. Найбільш нестійкими, очевидно, є 2-арил(метил)-4,5,7-трибром-6-гідроксибензоксазоли, які в умовах бромовання утворюють в 5-ароїл(ацетил)окси-3,5,6-трибром-1,4-бензохінони **105**:



Спектр продуктів бромовання N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-1,4-бензохінонімінів в основному збігається з таким для відповідних N-арилсульфонілпохідних. При цьому також утворюються тетрабромпохідні хінонімінів, що узгоджується з прогнозом АСНЗ $C=N$. N-(N-Арилсульфонілбензімідоїл)-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохіноніміни, що за “Tartu Models” мають кут $C=N-C$ 143 град, є відносно стійкими сполуками, однак при дії води розкладаються з утворенням броманілу. Згідно з даними РСА для N-(N-4-толілсульфонілбензімідоїл)-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохіноніміну кут $C=N-C$ становить 136,6 град.

Порівняння величин бар'єрів інверсії атома Нітрогену зі структурними параметрами бензохінонімінів вказує на антибатність змін величин $\Delta G^\ddagger$ та валентних кутів $C=N-X$ (таблиця 1).

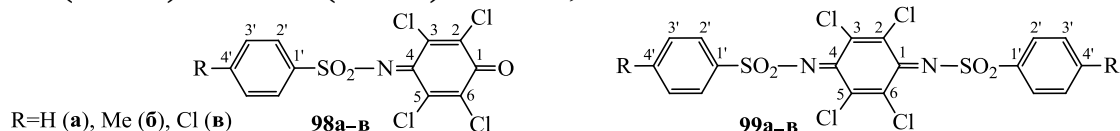
Таблиця 1

Значення валентного кута $C=N-X$ і енергії активації інверсії атома Нітрогену в N-заміщених пара-бензохінонмоноімінах

N-Заміщений пара-бензохінонмоноімін	Кут $C=N-X$, град	$\Delta G^\ddagger$, кДж/моль	N-Заміщений пара-бензохінонмоноімін	Кут $C=N-X$, град	$\Delta G^\ddagger$, кДж/моль
	113–114	>101		~120	70–84
	120–123	75–90		126–128	65–80

Наведені літературні дані з енергій активації процесу інверсії атома Нітрогену відносяться в основному до 2,6-дизаміщених *n*-бензохінонмоноімінів. У розчинах *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоно- і дііміни (кут $C=N-S$ 122,6–126,3 град) існують у вигляді рівноважної суміші *Z*- і *E*-ізомерів ($\Delta G^\ddagger$ 65–80 кДж/моль). *N*-Арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоно- і дііміни за присутності лише одного замісника в *орто*-положенні до іміногрупи в розчинах існують у вигляді *E*-ізомеру.

Аналіз спектрів ЯМР ^{13}C 2,3,5,6-тетрахлорпохідних *N*-арилсульфоніл-*n*-хінонмоно-(**98a–в**) і діімінів(**99a–в**) показав, що введення однакових замісників в



обидва α -положення до іміногрупи приводить до зниження енергії активації інверсії атома Нітрогену – ядра атомів Карбону стають магнітно-еквівалентними (таблиця 2). Процес інверсії залишається швидким в шкалі часу ЯМР ^{13}C до температури 210 К внаслідок збільшення валентного кута $C=N-X$. Зв'язок $C=N$ є стерично напруженим та активованим, що повинно позначитись на реакційній здатності бензохінонімінів.

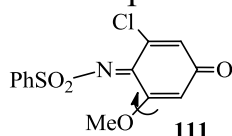
Таблиця 2

Сpektри ЯМР ^{13}C *N*-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонмоноімінів **98a–в** ($CDCl_3$) і *N,N'*-діарилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондіімінів **99a–в** ($DMSO-d_6$), 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)
98a	169,16	139,88	139,84	150,11	141,78	126,87	129,10	133,38	–
98б	169,21	139,91	139,69	149,83	138,88	126,93	129,69	144,37	21,68
98в	169,06	140,05	139,69	150,42	140,27	128,34	129,42	139,93	–
99a	151,13	138,49	138,49	151,13	141,96	127,18	129,23	133,31	–
99б	150,91	138,80	138,80	150,91	143,77	131,05 д	135,00 д	144,85	26,57
99в	151,05	138,79	138,79	151,05	143,24	133,00 д	134,91 д	146,48	–

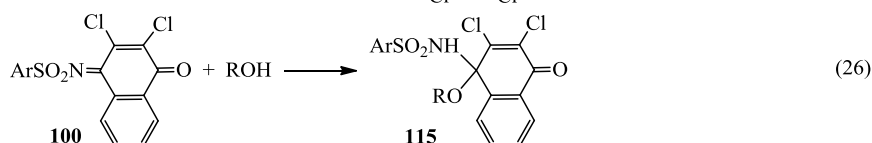
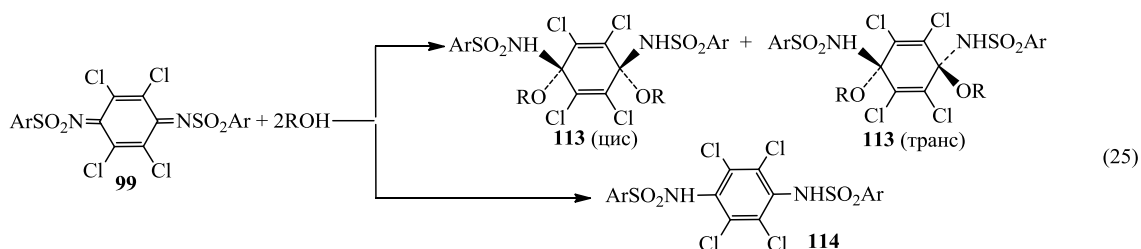
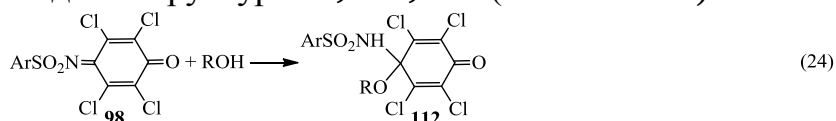
В спектрах ЯМР 1H *N*-арилсульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінів **109** протони хіноїдного ядра H^2 і H^6 та груп CH_3 в положеннях 3 і 5 хіноїдного ядра є магнітно еквівалентними, що пояснюється великою швидкістю інверсії атома Нітрогену в шкалі часу ЯМР 1H . В *N*-арилсульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонімінах **110** відсутній ACH_3 $C=N$, тому вони поведуться як і незаміщені в ядрі бензохіноніміни – в спектрах ЯМР 1H спостерігається нееквівалентність хіноїдних протонів H^3 і H^5 та груп CH_3 .

В спектрах ЯМР ^{13}C хінонімінів **109** атоми C^2 і C^6 та C^3 і C^5 також є магнітно еквівалентними, як і атоми Карбону метильних груп в положеннях 3 і 5 хіноїдного ядра на відміну від *N*-арилсульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонімінів **110**, для яких спостерігається нееквівалентність атомів C^3 і C^5 та C^2 і C^6 та атомів Карбону метильних груп. Таким чином, для хінонімінів **98**, **99**, **109** характерна велика швидкість інверсії атомів Нітрогену викликана присутністю ACH_3 $C=N$. В 1,4-бензохінонімініні **111**, незважаючи на наявність об'ємних замісників в *орто*-положеннях до імінного атома Карбону, відсутній ACH_3 $C=N$ з-за вільного обертання метоксигрупи.



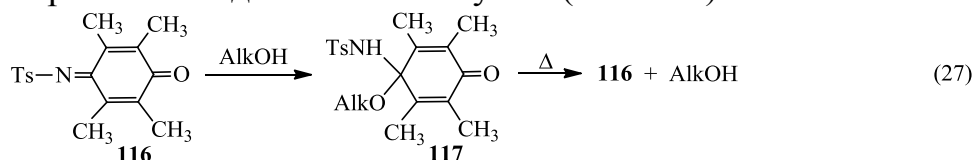
Реакція *N*-заміщених *n*-хінонімінів зі спиртами є найбільш показовою, вона демонструє відмінність в поведінці сполук з ACH_3 $C=N$ і відбувається за схемою 1,2-

приєднання. Взаємодія N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонмоно-імінів **98**, N,N'-діарилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондіімінів **99** і N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонмоноімінів **100** з первинними і вторинними спиртами приводить до формування хінолідних структур **112**, **113**, **115** (схеми 24–26).



В разі бензохінондіімінів **99** реакція проходить одночасно за обома АСНЗ С=N з утворенням суміші двох ізомерів – *цис*- і *транс*-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-діарилсульфоніламідобензолів **113**; крім того, спостерігається відновлення бензохінондіімінів **99** до діарилсульфоніламідобензолів **114**.

Бензохінонімін **116** зі спиртами реагує також за схемою 1,2-приєднання з утворенням продуктів хінолідної структури **117**. Для останніх спостерігається процес дезалкоксилування з утворенням вихідного хіноніміну **116** (схема 27).

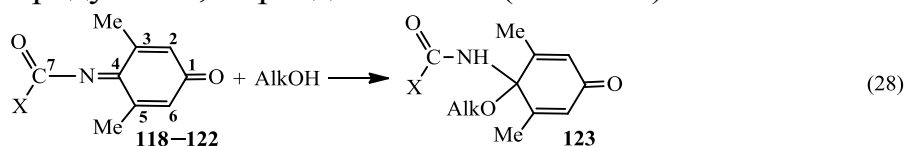


За схемою 1,2-приєднання реагують спирти і з N-алкілсульфоніл- та N-трифторметилсульфоніл-1,4-бензохінонімінами з АСНЗ С=N. В той же час хіноніміни з АСНЗ С=N не реагують з *трет*-бутанолом в зв'язку зі стеричною напругою, що виникає при утворенні хінолідної структури. Подібні відмінності в перебігу реакцій зі спиртами встановлені і для N-[арилсульфонілфеніл(метил)]імідоїл-1,4-бензохінон-моноімінів.

N-Арилсульфоніл- і N-арилсульфеніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміни зі спиртами не реагують (кут С=N–S становить 130 град і менше).

Таким чином, реакційна здатність хінонімінів по відношенню до спиртів залежить лише від величини кута С=N–X. Аналіз даних РСА показує, що в ряду $\text{ArS} \rightarrow \text{ArSO} \rightarrow \text{MeSO}_2 \rightarrow \text{ArSO}_2$ значення валентного кута С=N–S збільшується і стає вище за 130 град вже для MeSO_2 -похідного – в результаті проявляється АСНЗ С=N.

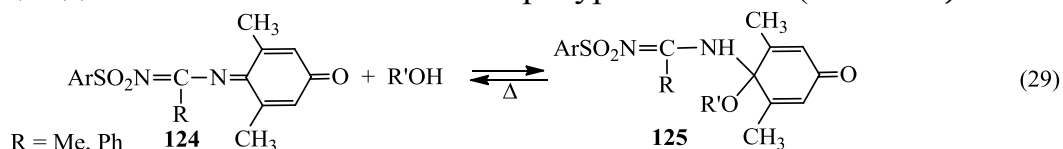
N-Ацилпохідні 1,4-бензохіноніміни – N-ацетил(**118**)-, N-аройл(**119**), N-арил-ацетил(**120**)-, N-феноксіацетил(**121**), N-бензиліденацетил(**122**)-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміни, що, згідно з “Tartu Models”, мають кут С=N–С 130 град, реагують зі спиртами з утворенням продуктів 1,2-приєднання **123** (схема 28).



Згідно з даними РСА у всіх розглянутих 3,5-диметилзаміщених хінон-моноімінах **118**, **119** ($X=Ph$), **120** ($X=PhCH_2$), **121** і **122** валентний кут $C^4=N-C^7$ знаходиться в межах 130,4–132,8 град і лише для хіноніміну **121** – 124,1 град. 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 $C^7-N=C^4$ відбувається значне зкручування подвійного зв'язку $C=N$ – торсійний кут $C^3-C^4=N-C^7$ становить 22,8(5) град. При цьому спостерігається значне подовження зв'язку C^7-N^1 .

Отже, введення замісників в положення 3 і 5 хіноїдного ядра хінонмоноімінів, що містять біля атома Нітрогену групу $C=O$, приводить до виникнення стеричної напруги в вузлі $C=N-C$, що викликає або збільшення валентного кута $C=N-C$ більше 130 град або зкручування подвійного зв'язку $C=N$. Однак, обидва ці чинники враховуються "Tartu Models".

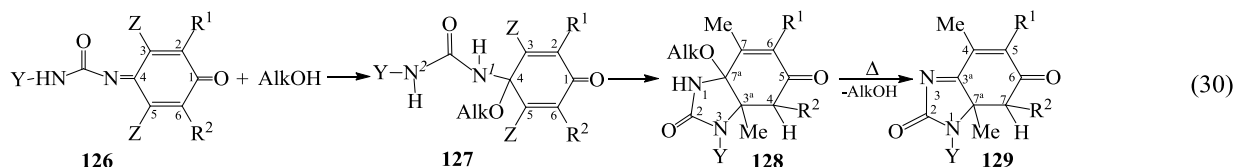
N-[N-Арилсульфонілфеніл(метил)імідоіл]-1,4-бензохіноніміни **124**, в яких за даними РСА ($R=Me$, $Ar=4-ClC_6H_4$) кут $C=N-C$ становить 140,8 град, в м'яких умовах реагують зі спиртами CH_3OH , C_2H_5OH , C_3H_7OH і $(CH_3)_2CHOH$ за схемою 1,2-приєднання з утворенням продуктів хінолідної структури **125**, для яких є характерним процес дезалкоксилування за температур плавлення (схема 29).



Як і у випадку N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів, хіноніміни **124** не реагують з *трет*-бутиловим спиртом.

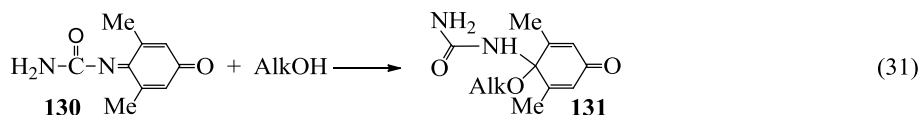
Згідно з даними РСА N-феніламінокарбоніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімін має кут $C=N-C$ 126,3 град (за даними "Tartu Models" цей кут становить 130 град). В спектрах ЯМР 1H 3,5-диметил-N-алкіл(арил)амінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів, на відміну від 2,6-диметилзаміщених, протони $H^{2,6}$ проявляються у вигляді синглету, що свідчить про високу швидкість інверсії атома Нітрогену в шкалі часу ЯМР і, отже, про присутність АСНЗ $C=N$ та можливість перебігу реакції 1,2-приєднання зі спиртами, що і підтверджено експериментально.

N-Алкіл(арил)амінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміни **126** із замісниками Me або Cl в положеннях 3 і 5 хіноїдного ядра реагують зі спиртами (схема 30).



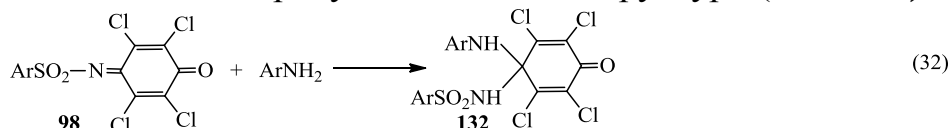
N-Алкіл(циклогексил)амінокарбоніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміни **126** при взаємодії із спиртами утворюють лише продукти 1,2-приєднання **127**, а N-арил-амінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміни **126** – дигідро-1H-бензімідазол-2,6-діони **129**. Структура циклічних сполук **128** і **129** підтверджена РСА.

N-Карбамоіл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімін **130**, що має за даними РСА валентний кут $C=N-C$ в 129,3 град, приєднує спирти за зв'язком $C=N$ (схема 31).



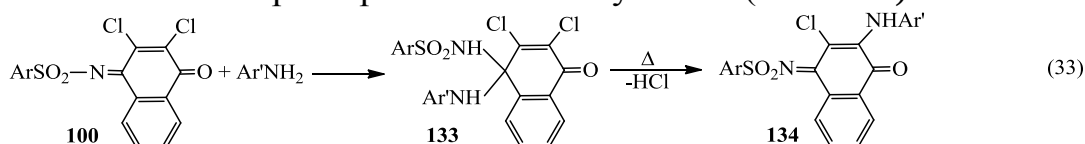
N-Арилсульфоніл-*n*-хіноніміни без АСНЗ C=N в багатьох випадках реагують з **первинними ароматичними амінами** за схемою 1,2-приєднання-елімінування, хоча відомі реакції 1,4-приєднання, 6,3-приєднання і нуклеофільного заміщення атома Хлору в *орто*-положенні до карбонільної групи.

Для N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінів **98** в реакції з ароматичними амінами виділені стійкі продукти хінолідної структури (схема 32).

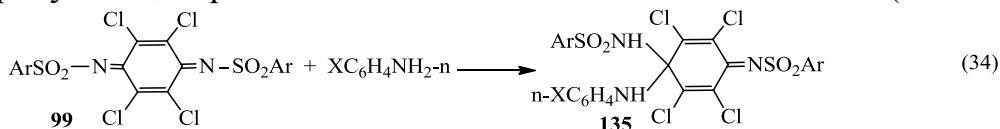


Аналогічно реагує N-*n*-толілсульфоніл-3,5-диметил-2,6-дихлор-1,4-бензохінонімін.

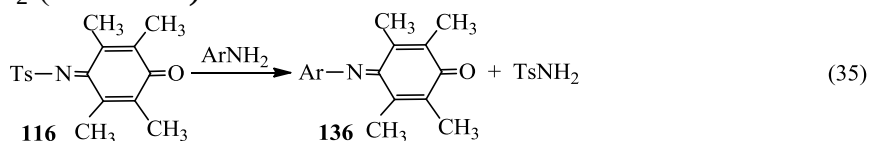
Для N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонімінів реакція відбувається за схемою 1,2-приєднання з утворенням похідних 1,4-дигідронафталін-1-онів **133**, які в результаті C⁴-C² міграції ариламіногрупи з одночасним нуклеофільним заміщенням атома Хлору в положенні 2 перетворюються в сполуки **134** (схема 33).



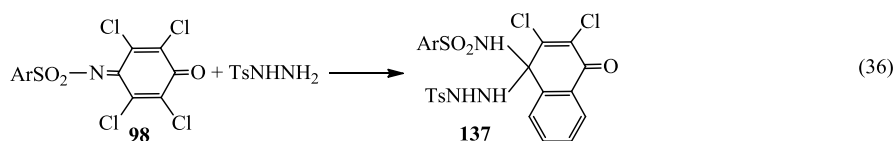
Взаємодії *пара*-заміщених анілінів з N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінами **99** приводять до продуктів 1,2-приєднання лише за одним зв'язком C=N **135** (схема 34).



N-Тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохінонімін **116** реагує з ароматичними амінами за схемою 1,2-приєднання-елімінування з утворенням N-арил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохінонімінів **136**, оскільки проміжна хінолідна структура є нестійкою і елімінує TsNH₂ (схема 35).

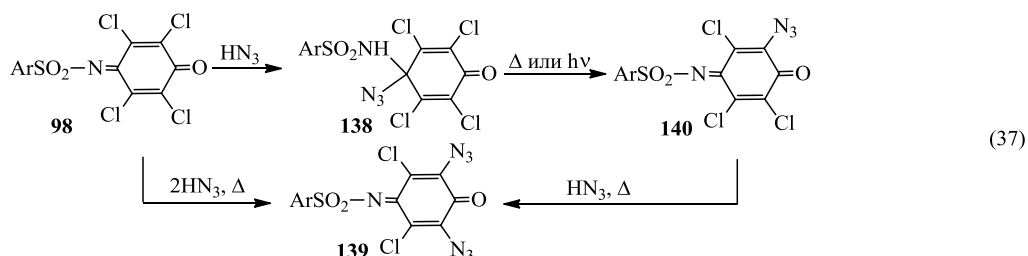


Хіноніміни **98**, на відміну від хінонімінів, що не мають АСНЗ C=N, в реакції з **тозилгідразином** утворюють стійкі продукти 1,2-приєднання за зв'язком C=N **137** (схема 36).



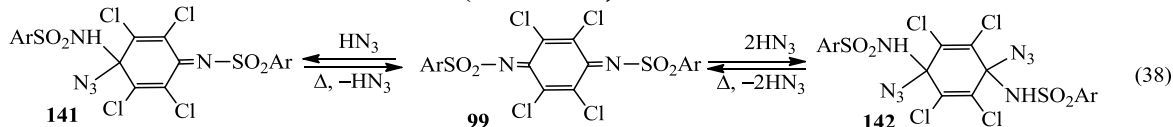
Азидна кислота взаємодіє з N-заміщеними *n*-хінонімінами в більшості випадків за схемою 1,4-приєднання аналогічно хлоридній кислоті. За присутності в хіноїдному ядрі атомів Хлору в активних положеннях поряд з 1,4-приєднанням спостерігається конкуруюче нуклеофільне заміщення атома Хлору азидогрупою.

Для N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінів **98** за кімнатної температури відбувається лише реакція за схемою 1,2-приєднання з утворенням продуктів хінолідної структури **138**, а при 90–100°C – лише нуклеофільне заміщення атомів Хлору в α -положеннях відносно карбонільної групи з утворенням бензохінонімінів **139**. При кип'ятінні в бензені сполук **139** виділені 1,4-бензохіноніміни **140** в результаті C^4 – C^2 -міграції азидогрупи з одночасним нуклеофільним заміщенням атома Хлору (схема 37).



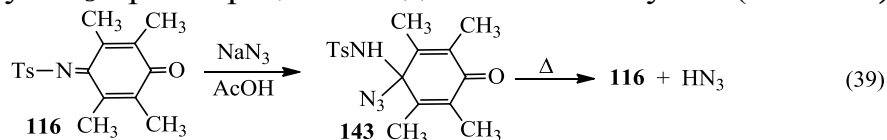
За присутністю в N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінах з АСНЗ $C=N$ хоча б одного активного α -положення відносно карбонілу за кімнатної температури спостерігається 1,4-приєднання HN_3 , як і в разі хінонімінів без АСНЗ $C=N$.

N-Арилсульфоніл-3,5-диметил-2,6-дихлор-1,4-бензохіноніміни реагують з HN_3 за схемою 1,2-приєднання з утворенням нестійких хінолідів, які перетворюються на світлі або при кип'ятінні в бензені в 2-азидо-N-арилсульфоніл-3,5-диметил-6-хлор-1,4-бензохіноніміни в результаті C^4 – C^2 -міграції азидогрупи з нуклеофільним заміщенням атома Хлору. N,N'-Діарилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондііміни **99** приєднують одну або дві молекули HN_3 з утворенням продуктів 1,2-приєднання **141** або **142**, відповідно. При нагріванні відбувається елімінування з утворенням вихідних хінондіімінів **99** (схема 38).



Незважаючи на присутність АСНЗ $C=N$ в N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонімінах, реакція з HN_3 відбувається аналогічно реакції з нафтохінонімінами без АСНЗ $C=N$ за схемою нуклеофільного заміщення атома Хлору в α -положенні відносно карбонільної групи.

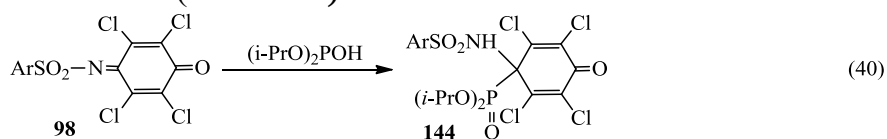
Азидна кислота реагує з N-тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохіноніміном **116** за схемою 1,2-приєднання з утворенням нестійкої хінолідної структури **143**, яка при нагріванні втрачає молекулу HN_3 з регенерацією вихідного хіноніміну **116** (схема 39).



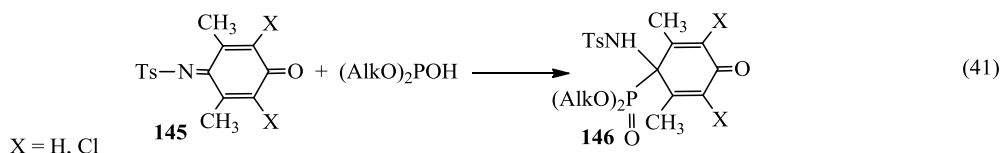
Хіноніміни з АСНЗ $C=N$, які мають вільні положення 2 та/або 6 хіноїдного ядра, приєднують азидну кислоту за схемою 1,4-приєднання. Таким чином, щоб N-заміщені *n*-хіноніміни, що мають АСНЗ $C=N$, взаємодіяли з HN_3 за схемою 1,2-приєднання, необхідно, щоб активні положення в хінонімінах були зайнятими.

N-Арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни з діалкілфосфітами можуть реагувати за чотирма напрямками: 1,4-, 6,3-, 1,6- і 1,2-приєднання в залежності від природи замісників в хіноїдному ядрі, їх розташування і від природи Alk в діалкілфосфіті.

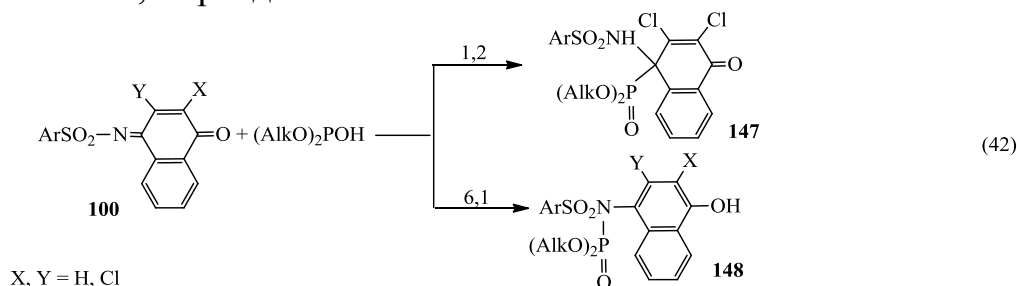
Реакція 1,2-приєднання спостерігається лише у разі діізопропілфосфіту з N-арилсульфоніл-2,6-дихлор-1,4-бензохінонімінами та з N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінами **98** (схема 40).



Для N-*n*-толілсульфоніл-1,4-бензохінонімінів **145** з АСНЗ C=N, що мають порівняно низькі ОВП, з діалкілфосфітами відбувається реакція 1,2-приєднання з утворенням продуктів хінолідної структури **146** (схема 41).



Реакція N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів **100** (X = H, Cl, Y = H), з діалкілфосфітами відбувається за двома напрямками: за схемою 1,2-приєднання з утворенням хінолідної структури **147** та за схемою 6,1-приєднання з утворенням сполуки **148** (схема 42). У всіх досліджених випадках спостерігається переважний перебіг реакції за схемою 1,2-приєднання.



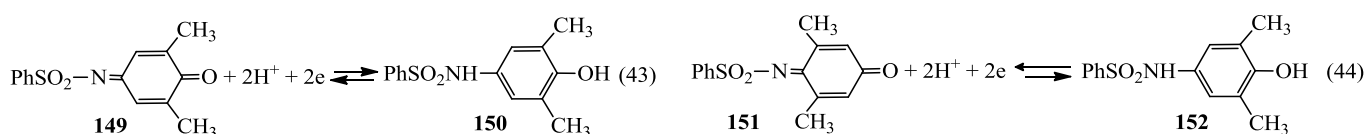
Для 2,3-дихлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів **100** (X=Y=Cl), що мають АСНЗ C=N, спостерігається зміна співвідношення продуктів **147:148** на користь продуктів хінолідної структури **147**.

Підсумовуючи дослідження реакційної здатності N-заміщених *n*-хінонімінів з АСНЗ C=N, слід зазначити, що показником присутності АСНЗ C=N є реакція 1,2-приєднання і, в першу чергу, реакція зі спиртами.

Окисно-відновний потенціал (ОВП), що характеризує константу рівноваги реакції, в результаті якої хіноїдна структура переходить в бензоїдну, є дуже важливою фізичною характеристикою для оцінки реакційної здатності хіноїдних сполук.

Слід 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.

Досліджені системи **149–150** (схема 43) і **151–152** (схема 44), тобто окиснені і відновлені форми хінонімінів, що не мають (**149**) і мають АСНЗ C=N (**151**).



Вольтамперограми цих сполук представлені на рисунку 10.

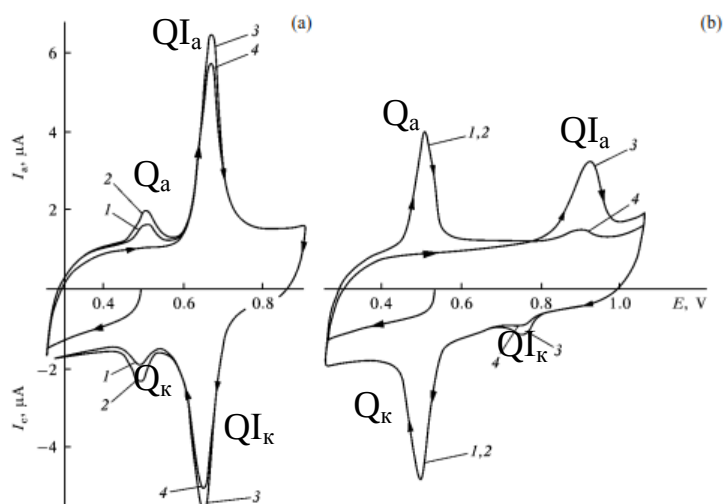


Рис. 10. Циклічні вольтамперограми хінонімінів **149**, **151**

а – 2,6-диметил-N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонімін **149**,
pH = 1.50; $m = 2.2 \times 10^{-9}$ моль/см²;
 $\Gamma = 1$ мВ/с;

б – 3,5-диметил-N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонімін **151**,
pH = 1.49; $m = 2.2 \times 10^{-9}$ моль/см²;
 $\Gamma = 1$ мВ/с;

QI – піки редокс-перетворень хіноніміну;

Q – піки редокс-перетворень хінону.

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. Система **149–150** конвертується зворотньо, піки анодного (QI_a) і катодного (QI_c) процесів є симетричними за формою і мають однакові площі. Незворотність (різниця потенціалів піків QI_a і QI_c) не перевищує 15–45 мВ у всьому дослідженому інтервалі. Значення нормального окисно-відновного потенціалу при pH = 0 (E^0) дорівнює $0,748 \pm 0,003$ В, що відповідає очікуваному. В процесі циклювання хінонімін **149** піддається гідролізу, що проявляється у вигляді пари піків зворотнього окиснення-відновлення 2,6-диметил-1,4-бензохінону. Продуктом гідролізу хіноніміну **149** є 2,6-диметил-1,4-бензохінон з $E^0 = 0,587$.

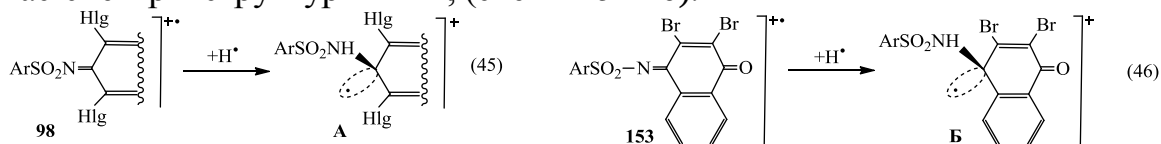
Зовсім інша картина спостерігається в разі системи **151–152**. Електрохімічні перетворення хіноніміну перебігають з великим ступенем незворотності. Піки окиснення і відновлення є несиметричними за формою і помітно розсунутими за потенціалом. Незворотність процесу становить 140–180 мВ при pH < 3.5 і зменшується до 43 мВ при pH = 5,74. При цьому окиснена форма (сполука **151**) практично повністю гідролізує до 2,6-диметил-1,4-бензохінону вже в першому циклі. Тому пік QI_c 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: $E^0 = 0,912 \pm 0,011$ В. При цьому потенціал процесу окиснення (схема 44) при pH = 0 становить 0,971 В, а процесу відновлення – 0,829 В.

Присутність АСНЗ C=N приводить до підвищення електрофільності хіноїдного ядра і, як наслідок, до підвищення окисно-відновного потенціалу і реакційної здатності в процесах приєднання нуклеofilів, так як реакційною часткою в цих реакціях є протонувана форма хіноніміну. Незворотність піків окиснення хіноніміну **151** з АСНЗ C=N пов'язана з тим, що в широкому діапазоні pH має місце суттєва частка протонуваної форми хіноніміну, яка активно атакується нуклеофільними компонентами розчину в напрямку, перпендикулярному хіноїдному циклу. Характер продукту, що утворюється, обумовлюється зазвичай атакою нуклеофілом атома Карбону C² хіноїдного ядра в орто-положенні до групи C=O (реакція 1,4-приєднання) або атома Карбону C⁴ іміногрупи (реакція 1,2-приєднання або 1,2-приєднання-елімінування). Так як атака імінного атома Карбону приводить до утворення тетраедричного стану, в якому за рахунок sp^3 -гібридного Карбону знижуються стеричні утруднення, то для таких сполук реакції 1,2-приєднання або 1,2-приєднання-елімінування (гідроліз хіноніміну до відповідного бензохінону) є переважними, що і спостерігається в експерименті

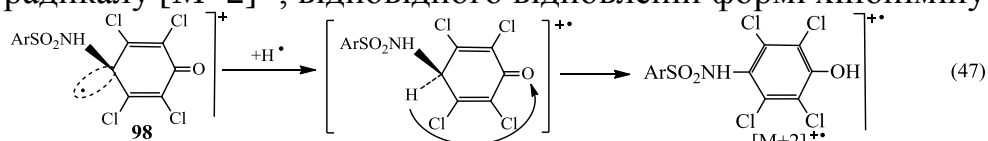
Специфічною особливістю **мас-спектрів** N-арилсульфоніл-1,4-бензо(нафто)-хінонмоно(ді)імінів є істотне збільшення інтенсивності піків іонів $[M+2]^{+•}$ в порівнянні з очікуваним в розрахунку на природну поширеність ізотопів. Інтенсивності піків $[M+2]^{+•}$ залежать, в першу чергу, від величин окисно-відновних потенціалів хінонімінів. Найбільш інтенсивні піки $[M+2]^{+•}$ спостерігаються для N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондімінів, в окремих випадках вони стають максимальними в спектрі.

В мас-спектрах N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінів **98** з АСНЗ $C=N$ спостерігаються піки іонів $[M+1]^+$, що утворюються в результаті приєднання одного атома Гідрогену. Для N-арилсульфоніл-2,3-дибром-1,4-нафтохінонімінів **153** в мас-спектрах відсутні піки молекулярних іонів, а також піки іонів $[M+2]^{+•}$, однак присутні малоінтенсивні піки іонів $[M+1]^+$, що свідчить про присутність процесу приєднання одного атома Гідрогену до молекулярного іону.

Для всіх хінонімінів з АСНЗ $C=N$ найбільш характерним процесом для молекулярних іонів, очевидно, повинен бути процес приєднання одного атома Гідрогену, в результаті чого усувається стерична напруга зв'язку $C=N$ за рахунок утворення стерично ненавантаженого іону хінолідної структури. При цьому найбільш ймовірними структурами іону $[M+1]^+$ повинні бути порівняно стабільні в умовах запису мас-спектрів структури **А** і **Б**, (схеми 45 і 46).



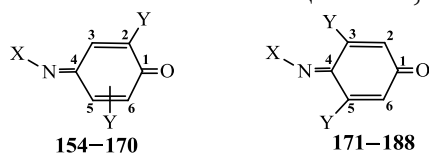
Далі частинки **А** і **Б** піддаються приєднанню ще одного атома Гідрогену з утворенням катіон-радикалу $[M+2]^{+•}$, відповідного відновленій формі хіноніміну.



Випадки прояву АСНЗ $C=N$ в N-заміщених *n*-хінонімінах, коли кут $C=N-X$ за даними РСА має величину, меншу за 130 град, змусили провести пошук інших структурних критеріїв, що вказують на присутність АСНЗ $C=N$.

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 зкручування подвійного зв'язку $C=N$ і розуплощення хіноїдного циклу.

На підставі даних РСА проведено глибокий **аналіз структурних особливостей хінонімінів 154–188**, а також пошук загального критерію, за допомогою якого можна було б оцінити присутність АСНЗ $C=N$ в N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінах.



X = $PhSO_2$ (**154**, **172**), $4-ClC_6H_4SO_2$ (**171**), $4-NO_2C_6H_4SO_2$ (**155**), $MeSO_2$ (**156**, **173**), CF_3SO_2 (**157**, **179**), $4-CH_3OC_6H_4SO$ (**175**), $4-NO_2C_6H_4SO$ (**158**), $4-CH_3C_6H_4S$ (**176**), $4-NO_2C_6H_4S$ (**159**), $PhCO$ (**160**, **177**), $4-ClC_6H_4CO$ (**161**), $MeCO$ (**162**, **179**), $PhNHCO$ (**163**, **180**), NH_2CO (**164**, **181**), $PhCH_2CO$ (**165**, **182**), $PhOCH_2CO$ (**166**, **183**), $PhCH=CHCO$ (**167**, **184**), $4-NO_2C_6H_4CONH$ (**168**, **185**), $PhSO_2N=C(Ph)$ (**169**, **186**), $4-CH_3C_6H_4SO_2N=C(Ph)$ (**187**), $4-ClC_6H_4SO_2N=C(CH_3)$ (**170**, **188**); Y = 2,6-(Me)₂ (**154**, **156**, **157**, **160**, **162–167**, **164**), 3,5-(Me)₂ (**171**, **173–177**, **179–186**, **188**), 2,6-(*t*-Bu)₂ (**155**, **158**, **159**, **161**), 5-Me, 2-*i*-Pr (**168**), 2,3,5,6-Cl₄ (**172**), 2,3,5,6-Br₄ (**187**)

Варіювання замісників біля атома Нітрогену – ArSO_2 (**154, 155, 171, 172**), MeSO_2 (**156, 173**), CF_3SO_2 (**157, 174**), ArSO (**158, 175**), ArS (**159, 176**), ArCO (**160, 161, 177, 178**), MeCO (**162, 179**), ArNHCO (**163, 180**), NH_2CO (**164, 181**), ArCH_2CO (**165, 182**), ArOCH_2CO (**166, 183**), ArCH=CHCO (**167, 184**), ArCONH (**168, 185**), $\text{ArSO}_2\text{N}=\text{C}(\text{Ph})$ (**169, 186, 187**) і $\text{ArSO}_2\text{N}=\text{C}(\text{Me})$ (**170, 188**) дозволяє оцінити їх різний стеричний вплив на фрагмент $\text{C}=\text{N}-\text{X}$.

З цією метою для хінонмоноімінів **154–188** методом M052X/CC-PVTZ виконана оптимізація основних станів за всіма геометричними параметрами. Результатів розрахунків задовільно відповідають даним РСА. У зв'язку з тим, що однією з основних причин прояву АСНЗ $\text{C}=\text{N}$ є стерична напруга у фрагменті $\text{C}=\text{N}-\text{X}$, в рамках методу NBO розрахована сумарна енергія стеричних відштовхувань в молекулах хінонімінів **154–188**.

Згідно з "Tartu Models" в N-сульфонілзаміщених *n*-хінонмоноімінах з замісниками в положеннях 2 і 6 або без таких, кут $\text{C}=\text{N}-\text{S}$ становить 120 град, стерична напруга у фрагменті $\text{C}=\text{N}-\text{S}$ є відсутньою. Згідно з даними РСА кут $\text{C}=\text{N}-\text{S}$ знаходиться в межах 120,8–123,1 град. За присутності замісників (Me або Cl) в положеннях 3 і 5 (сполуки **171–174**) згідно з "Tartu Models" кут $\text{C}=\text{N}-\text{S}$ становить близько 133 град, що добре узгоджується з даними РСА (130,1–132,7 град).

Квантово-хімічні розрахунки кутів $\text{C}=\text{N}-\text{S}$ як в 2,6-дизаміщених **154–157**, так і в 3,5-дизаміщених **171, 173, 174** 1,4-бензохінонімінах ($\text{X}=\text{RSO}_2$) також добре узгоджуються з даними РСА.

У N-4-метоксифенілсульфініл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміні **175** кут $\text{C}=\text{N}-\text{S}$ 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 $\text{C}=\text{N}$ не є АСНЗ.

Аналогічна ситуація для N-арилсульфенілпохідних 1,4-бензохінонмоноімінів.

У 2,6-дизаміщених N-ацилхінонімінах **160–167** прогнозований за «Tartu Models» кут $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ становить 120 град. За даними РСА цей кут знаходиться в інтервалі 118,0–124,6 град. Розрахункові величини кута $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ добре узгоджуються з даними РСА і з прогнозом за «Tartu Models».

Для N-ацилхінонімінів **177–184**, що мають 2 метильні групи в положеннях 3 і 5 хіноїдного циклу за прогнозом «Tartu Models» кут $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ становить 130 град. За даними РСА для хінонімінів **177, 179, 182** і **184** кути $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ знаходяться в інтервалі 130,4–132,8 град, що відповідає АСНЗ $\text{C}=\text{N}$. В той же час для хінонімінів **180, 181** і **183** ці кути відповідно становлять 126,3, 129,3 і 127,0 град. Але й для цих хінонімінів характерні реакції 1,2-приєднання за зв'язком $\text{C}=\text{N}$. Ці неспівпадіння пояснюються порушеннями інших структурних параметрів – зкручуванням зв'язку $\text{C}=\text{N}$, відхиленням атомів N і C(O) від середньо-квадратичної площини хіноїдного циклу та збільшенням валентного кута $\text{C}^3-\text{C}=\text{N}$. Дані квантово-хімічних розрахунків хінонімінів **177–184** співпадають з даними РСА.

У реакцію зі спиртами за схемою 1,2-приєднання вступають N-арилсульфонілфеніл(метил)імідоїл-3,5-дизаміщені 1,4-бензохінонмоноіміни **186–188**. Величини прогнозованих кутів $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ для 3,5-диметилпохідних **186, 188** становлять

137 і 135 град, відповідно, а для 3,5-дибромпохідного **187** – 145 град. За даними РСА в сполуках **186–188** кути $C=N-C$ становлять 136,1–140,9 град зі збереженням інших структурних параметрів. Значення кутів $C=N-C$ за даними квантово-хімічних розрахунків для хінонімінів **186–188** становлять 134,9–136,8 град.

У всіх розглянутих випадках за даними РСА величини кутів $C=N-X$ в 2,6-дизаміщених хінонімінах **154–170** становлять 118,0–126,0 град і співпадають з даними розрахунків – 119,2–126,0 град.

Таким чином, зв'язок $C=N$ проявляє властивості АСНЗ в хінонімінах з двома замісниками в *орто*-положенні до іміногрупи, якщо величина валентного кута $C=N-X$ знаходиться в інтервалі 130–145 град.

Аналіз даних РСА показав, що тільки за величиною кута $C=N-X$ неможливо визначити прояв властивостей АСНЗ $C=N$ в хіноніміні, необхідно враховувати інші вищеперераховані геометричні параметри молекул. Визначити інтегральну характеристику з даних РСА, що дозволяє однозначно відповісти на питання чи є даний зв'язок $C=N$ активованим зі стеричним напруженням з усіма наслідками цього, неможливо.

Аналогічний висновок зроблено і в результаті аналізу величин кутів $C=N-X$, визначених за даними квантово-хімічних розрахунків.

Сумарні енергії стеричних відштовхувань в молекулах 3,5-дизаміщених хінонмоноімінів, визначені в рамках методу натуральних орбіталей, що знаходяться в інтервалі 57,4–205,6 кДж/моль, не можуть бути використаними для визначення появи властивостей АСНЗ $C=N$, так як вони 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 в порівнянні з відповідними 2,6-диметилзаміщеними хінонімінами.

Згідно з квантово-хімічними розрахунками збільшення стеричної напруги у фрагменті $C=N-X$ приводить до зниження енергії π -розпушуючої орбіталі зв'язку $C=N$ і підвищення енергії неподіленої пари атома Нітрогену, що співвідноситься зі зростанням активності зв'язку $C=N$ 3,5-дизаміщених хінонмоноімінів в реакціях нуклеофільного приєднання. Ці параметри, ймовірно, можна використовувати для прогнозування можливості реакцій 1,2-приєднання в даних сполуках.

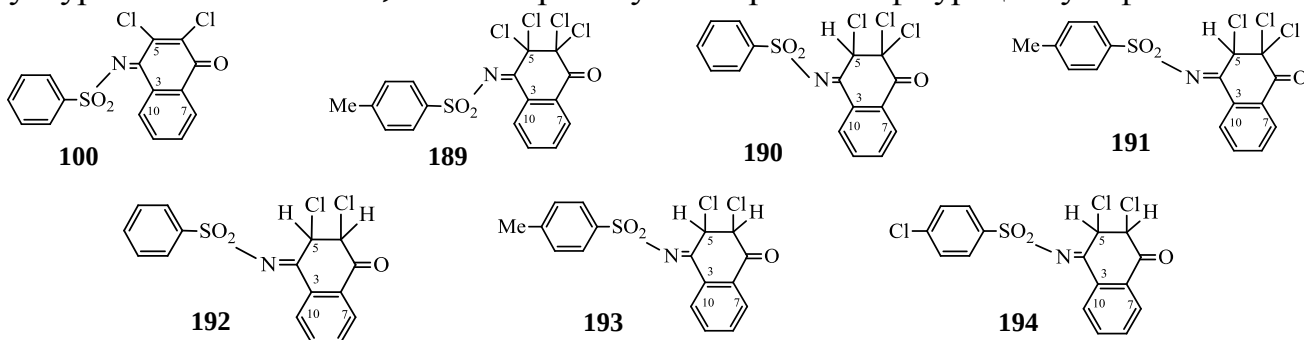
Іншим ключовим фактором прояву АСНЗ $C=N$ є утворення в результаті 1,2-приєднання хінолідних структур, в яких знімається стерична напруга у фрагменті $C=N-X$.

Таким чином, слід 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 величиною кута $C=N-X$.

У реальних структурах на основі даних РСА та квантохімічних розрахунків присутність властивостей АСНЗ $C=N$ можливо приблизно оцінити лише на підставі комплексного аналізу ряду геометричних параметрів.

Проведено **рентгено-структурні дослідження циклогексенових полігалоїдних сполук**, отриманих на основі N-заміщених *n*-хінонімінів на предмет присутності в них АСНЗ $C=N$.

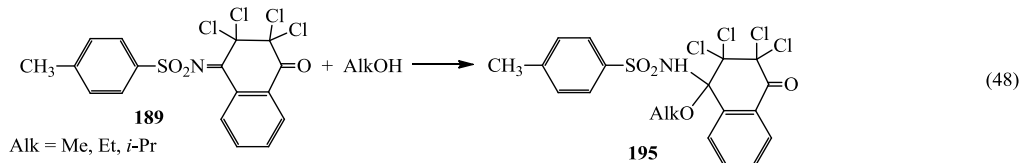
В хлорзаміщених N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінах і напівхіноїдних структурах на їх основі **100**, **189–194** реалізуються різні конфігурації: сульфонільна



група знаходиться в *транс*-положенні відносно атомів Хлору в α -положенні в молекулах **100** і **189**, але в *цис*-положенні в молекулах **190–194**. В хіноніміні **100** присутність зв'язку C^5-H зумовлює екваторіальне розташування атома Хлору, що утруднює утворення *цис*-ізомеру. Присутність двох атомів Хлору при sp^3 -гібридному атомі C^5 в сполуці **189** приводить до такого ж результату, незважаючи на відхилення атома C^5 від площини циклу.

Інша ситуація виявлена для напівхіноїдних структур **190–194**, що містять в α -положенні один атом Хлору при sp^3 -гібридному атомі Карбону. Аксиальна орієнтація останнього поряд з відхиленням α -атому від площини циклу приводить до меншого стеричного відштовхування замісника біля атома Нітрогену від групи $CHCl$, ніж від *пері*-протону (C^{10}) нафталінового кільця.

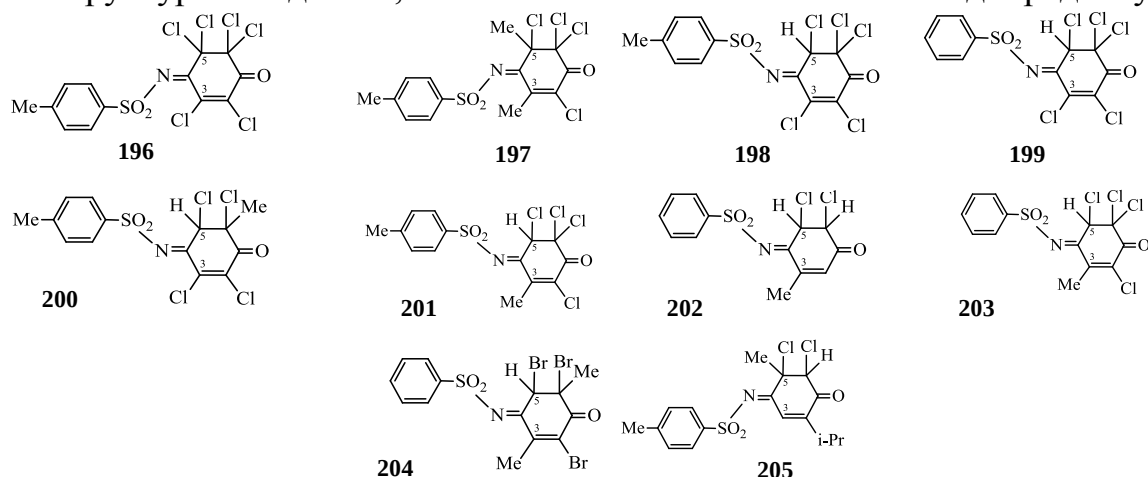
За прогнозом «Tartu Models» стеричний вплив *пері*-протону і атома Хлору в α -положенні хіноїдного ядра на групу SO_2 має бути практично однаковим і приводити до збільшення валентного кута $C=N-S$ до 133 град. За уточненими даними величина кута $C=N-S$ становить 133 град, якщо SO_2 -група розвернута в бік Хлору (*цис*-ізомер), і 132 град, якщо вона розвернута в бік конденсованого бензольного кільця (*транс*-ізомер). Між тим, за даними PCA кут $C=N-S$ дорівнює 129,4 град в N-фенілсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонмоноіміні **100** і 127,5 град в 4-(4-толілсульфоніл)іміно-2,2,3,3-тетрахлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідронафталіні **189**, що помітно менше модельного значення. Однак при цьому в сполуках **100** і **189** спостерігається значне відхилення атома S від площини спряженої системи, яке становить 1,16 і 1,44 Å, відповідно. Таким чином, реалізується один зі згаданих способів компенсації напруги, а саме зміна торсійних кутів в спряженій хінонімінній або напівхіноїдній системі. Слід зауважити, що цей спосіб також збільшує реакційну доступність зв'язку $C=N$ і може розглядатися як її стерична активація. Напівхіноїдна структура **189** проявляє АСНЗ $C=N$ – взаємодіє зі спиртами за схемою 1,2-приєднання з утворенням хінолідної сполуки **195** (схема 48).



Ідеалізоване значення кута $C=N-S$ в стерично ненапружених структурах **190–194** становить за «Tartu Models» 124 град. Діапазон кутів $C=N-S$ за даними PCA є близьким до модельних значень, при цьому триада $C=N-S$ знаходиться переважно в площині π -

системи напівхіноїдного фрагменту. Природньо, АСНЗ С=N при цьому не повинен існувати. Дійсно, для сполук **192–194** виявлена відсутність 1,2-приєднання спиртів.

Структура похідних 1,4-бензохінонмоноімінів **196–205** підпорядковується



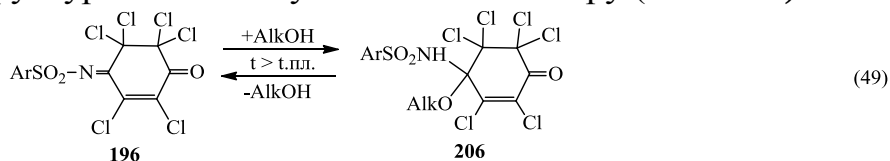
закономірностям, що спостерігаються для похідних нафтохінонімінів **189–194**. У всіх випадках реалізується ізомер з найменшим ступенем відштовхування між сульфонільною групою і замісником при α -атомі Карбону відносно подвійного зв'язку С=N. Стерична напруга, що спостерігається, переважно компенсується відхиленням атомів N і S від площини зв'язку С=N і тільки в N-фенілсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонмоноімініні **172** вона приводить до збільшення валентного кута С=N–S до величини 132,5 град. У циклогексенових структурах **196** і **197** ці кути, за даними РСА, є істотно меншими – 125,7 і 124,7 град, відповідно. У разі хіноніміну **98** є очевидним сильний вплив спряження π -зв'язку групи С=N з π -системою хіноїдного циклу, який перешкоджає відхиленню зв'язку С=N від площини і сприяє компенсації стеричної напруги за рахунок збільшення валентного кута С=N–S. Спряження в напівхіноїдних сполуках **196** і **197** є значно слабкішим і тут спостерігається значне відхилення зв'язку С=N від площини С¹–С⁴.

Аналіз молекулярної геометрії 4-(4-толїлсульфоніл)іміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1-ону **196** показує, що стеричне відштовхування сульфонільного фрагменту від групи ССl₂ більше, ніж від групи ССl. В даному випадку реалізується ізомер з *транс*-розташуванням сульфонільної і дихлорметильної груп відносно зв'язку С=N. В 4-(4-толїлсульфоніл)іміно-3,5-диметил-2,5,6,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-оні **197** реалізується подібний сценарій, проте за участю метильної групи і атома Хлору в екваторіальному положенні. Метильна група має суттєвий стеричний об'єм і відштовхується від сульфонільного фрагменту приблизно в тій же мірі, що і атом Хлору в екваторіальному положенні.

Кут С=N–S, що спостерігався в напівхіноїдній структурі **196**, за даними РСА (125,7 град) є значно меншим прогнозованого (133 град), проте в молекулі спостерігаються значні відхилення атомів С⁵, N, S від середньоквадратичної площини С¹–С⁴, а також великий торсійний кут С³–С⁴=N–S (10,1 град). Відповідно, напівхіноїдна структура **196** повинна мати АСНЗ С=N.

Близькі результати спостерігаються для 4-(4-толїлсульфоніл)іміно-3,5-диметил-2,5,6,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-ону **197**: прогнозований кут С=N–S становить 133 град, кут С=N–S за даними РСА – 124,7 град при значних відхиленнях атомів С⁵, N, S від середньо-квадратичної площини С¹–С⁴ і великому торсійному куті С³–С⁴=N–S.

Спирти приєднуються до циклогексену **196** за схемою 1,2-приєднання з утворенням хінолідної структури без елімінування атомів Хлору (схема 49).



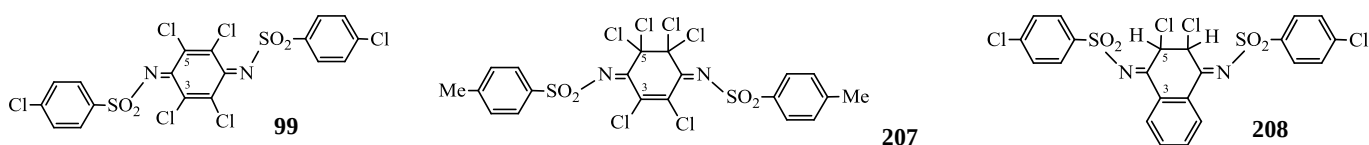
В напівхіноїдних структурах **198–204** в α -положеннях циклогексенового ядра є атом Cl або група Me в екваторіальному положенні при sp^2 -гібридному атомі Карбону і група CHNlg з атомом галогену в аксіальному положенні при sp^3 -гібридному атомі Карбону. У структурах реалізується *цис*-розташування сульфонільного фрагменту і групи CHNlg , як найменш стерично утруднене. Зв'язок $\text{C}=\text{N}$ не виявляє властивостей ACH_3 , за прогнозом "Tartu Models" кут $\text{C}=\text{N}-\text{S}$ становить 124 град (128 град для бромпохідного **204**), за даними PCA – 121,4 – 125,4 град.

В 4-фенілсульфоніліміно-3,5-диметил-2,5,6-трибром-2-циклогексен-1-оні **204** біля sp^3 -гібридного атома Карбону C^5 знаходиться атом Брому, який більший за атом Хлору в сполуках **198–203**. Відповідно кут $\text{C}=\text{N}-\text{S}$, прогнозований за «Tartu Models», становить 128 град, а за даними PCA – 122,9 град; $\text{ACH}_3 \text{ C}=\text{N}$ є відсутнім.

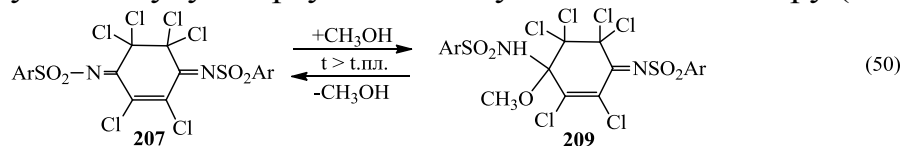
Природньо, що в 4-(4-толілсульфоніл)іміно-5-метил-2-ізопропіл-5,6-дихлор-2-циклогексен-1-оні **205**, у якому відсутній замісник в α -положенні біля зв'язку $\text{C}=\text{N}$, реалізується *транс*-конфігурація сульфонільного і хлорметильного фрагментів. При цьому стерична напруга в фрагменті $\text{C}=\text{N}-\text{S}$ є відсутньою, кут $\text{C}=\text{N}-\text{S}$ за даними PCA дорівнює 120,4 град, що відповідає ідеальному значенню 120 град.

Особливості реалізації стеричної напруги в молекулі N,N'-ди(4-хлорфенілсульфоніл)-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондііміну **99** з групами ArSO_2 , що знаходяться в *транс*-положеннях, принципово подібні до структури **98**. Стерична напруга за даними PCA викликає збільшення кутів $\text{C}=\text{N}-\text{S}$ до 133,1 град при прогнозованому за «Tartu Models» куті в 133 град, що приводить до прояву $\text{ACH}_3 \text{ C}=\text{N}$.

В циклогексені **207** реалізується ізомер з *транс*-положенням сульфонільних і



дихлорметильних груп. Кути $\text{C}=\text{N}-\text{S}$ за даними PCA становлять 129,7 град (прогнозоване значення – 133 град), при цьому весь фрагмент $\text{C}=\text{N}-\text{S}$ відхиляється від площини π -системи (відхилення атомів Сульфуру від площини – 1,36 Å). Реалізується змішаний тип компенсації стеричної напруги – невелике збільшення валентного кута $\text{C}=\text{N}-\text{S}$ при одночасному відхиленні від площини зв'язку $\text{C}=\text{N}$. Сполука **207** приєднує молекулу спирту без елімінування атомів Хлору (схема 50).



Слід зазначити, що на відміну від 2,3,5,6-тетрахлор-N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів, які приєднують дві молекули спирту за двома зв'язками $\text{C}=\text{N}$, напівхіноїдні структури **207** приєднують тільки одну молекулу спирту.

В тетрагідронафталіні **208** реалізується ізомер з *цис*-розташуванням сульфонільної і хлорметильної груп. Прогнозовані кути $C=N-S$ становлять 124 град, за даними PCA – 121,1 град. АСНЗ $C=N$ не проявляється.

Таким чином, стерична напруга в N-арилсульфонілпохідних 1,4-бензо(нафто)-хінонмоно- і діімінах і в напівхіноїдних структурах на їх основі приводить до ряду структурних змін, що підкорюються системним закономірностям. При синтезі завжди утворюється ізомер, в якому мінімізована стерична напруга між сульфонільною групою і замісником при α -атомі Карбону хіноїдного циклу відносно імінного зв'язку. Найбільше відштовхування забезпечує присутність в α -положенні об'ємного замісника (атом Хлору або метильна група) в екваторіальній орієнтації, причому відштовхування від дихлорметильної або метилхлоридної груп при sp^3 -гібридному атомі Карбону є більшим, ніж від арилхлоридної або арилметильної груп. Конденсований бензольний цикл в нафторяду викликає істотне стеричне утруднення, однак менше, ніж перераховані вище замісники. Присутність монохлорметильної групи в α -положенні при sp^3 -гібридному атомі Карбону з аксіальним положенням Хлору не викликає помітного відштовхування – його величина незначно більша від атома Гідрогену у відповідному положенні.

Стеричне утруднення в сполуках з об'ємними екваторіально розташованими замісниками в обох α -положеннях проявляється двома шляхами – відхиленням фрагменту $C=N-S$ від площини циклу (при цьому значення торсійних кутів $C^2=C^3-C^4=N$ може досягати 36 град, відхиленням атома Сульфуру від площини до 1,69 Å) або/та збільшенням валентного кута $C=N-S$ до величин, близьких до передбачених за «Tartu Models» (132–133 град). Останній шлях реалізується рідше, і основною причиною є присутність значного спряження в хінонімінному циклі, що перешкоджає зкручуванню π -системи з відхиленням її від площини.

ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційного дослідження відкрито явище стеричної активації імінного зв'язку в N-заміщених *n*-хінонімінах з двома замісниками в *орто*-положеннях до імінного атома Карбону та в полігалоїдних циклогексенових (напівхіноїдних) сполуках на їх основі, незвичний напрямок перебігу реакцій нуклеофільного приєднання до *n*-хінонімінів з активованим стерично напруженим зв'язком (АСНЗ) $C=N$, встановлені основні структурні, хімічні, фізико-хімічні та спектральні закономірності розглянутих сполук.

1. Розроблено методи прогнозування присутності АСНЗ $C=N$ в N-заміщених *n*-хінонімінах за прецизійними атомно-молекулярними моделями «Tartu Models» та квантово-хімічними розрахунками. Встановлено, що в N-заміщених *n*-хінонімінах АСНЗ $C=N$ проявляється коли валентний кут атома Нітрогену ($C=N-X$) становить більше 130 град; при валентному куті більше 145–150 град хіноніміни стають термодинамічно нестійкими і їх отримання є неможливим.

2. Рентгеноструктурний аналіз N-заміщених *n*-хінонімінів з об'ємними замісниками в обох *орто*-положеннях до імінного атома Карбону встановив, що АСНЗ $C=N$ може спостерігатись при куті $C=N-X$ меншим за 130 град у випадку значного торсійного кута $X-C=N-C^{3(5)}$ при зкручуванні імінного зв'язку внаслідок відхилення атома X від середньоквадратичної площини хіноїдного циклу та

збереженні стеричної напруги у вузлі $C=N-X$. Таким чином, стеричне напруження у фрагменті $C=N-X$ здатне компенсуватись за рахунок збільшення валентного кута $C=N-X$ та/або зкручення зв'язку $C=N$.

3. Показано, що величина сумарної енергії стеричного відштовхування між замісником біля атома Нітрогену і замісниками в *орто*-положеннях до імінного атома Карбону не може бути використана для визначення присутності АСНЗ $C=N$. Таким чином, простим і надійним методом виявлення АСНЗ $C=N$ в *N*-заміщених *n*-хінонімінах та напівхіноїдних структурах на їх основі є використання атомно-молекулярних моделей "Tartu Models".

4. Вперше квантово-хімічними розрахунками за розподілом густини НВМО встановлена безумовна орієнтація входження атома галогену в хіноїдне ядро при гідрогалогенуванні *N*-заміщених *n*-хінонімінів.

5. Вперше доведено, що галогенування *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів відбувається шляхом початкового приєднання молекули галогену за $C=C$ зв'язком хіноїдного ядра з утворенням напівхіноїдних циклогексенових структур, подальшим дегідрогалогенуванням останніх з відновленням хінонімінної структури, наступним приєднанням молекули галогеноводню та прототропного перегруповання циклогексенових структур, що утворюються, з відновленням бензоїдного ядра. Спостерігаються також процеси окиснення відповідних амінофенолів, що утворюються, до хінонімінів. Виявлено особливості бромовання *N*-заміщених 1,4-бензохінонімінів з двома замісниками в *орто*-положеннях до імінного атома Карбону, з точки зору явища АСНЗ $C=N$. Показано, що при бромованні виникають утруднення при отриманні хінонімінів з двома атомами Броду в положеннях 3 і 5 хінонімінного ядра, на відміну від хлорування.

6. Встановлено, що присутність АСНЗ $C=N$ змінює напрямок реакції *N*-арилсульфоніл-*n*-хінонімінів з ароматичними амінами, гідразинами, азидною кислотою, діалкілфосфітами, фосфінітами – незважаючи на стеричні утруднення, реакції переважно відбуваються за схемами 1,2-нуклеофільного приєднання (1,2-приєднання-елімінування) до активованого зв'язку $C=N$. Взаємодія *N*-заміщених *n*-хінонімінів з АСНЗ $C=N$ зі спиртами відбувається за схемою 1,2-приєднання з утворенням сполук хінолідної будови.

7. Встановлено, що присутність АСНЗ $C=N$ приводить до значного зростання окисно-відновних потенціалів *N*-заміщених *n*-хінонімінів.

8. Встановлено, що для вперше отриманих при галогенуванні *N*-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів *N*-арилсульфонілпохідних циклогексенових полігалоїдних напівхіноїдних сполук характерними є реакції відновлення, регіоспецифічного дегідрогалогенування та нуклеофільного заміщення *N*-вмісними гетероциклами, тозилгідразином, арилсульфінновими та азидною кислотами. Циклогексенові полігалоїдні напівхіноїдні сполуки виявляють оптичну активність і здатні до спонтанного поділу на енантіомери.

9. Знайдено, що для напівхіноїдних полігалоїдних сполук на основі *N*-заміщених *n*-хінонімінів з АСНЗ $C=N$ типовим є 1,2-приєднання нуклеофільних реагентів.

10. Визначено характерні особливості поведінки молекул *N*-арилсульфоніл-*n*-хінонмоно- і діімінів з АСНЗ $C=N$ в умовах мас-спектрометричних досліджень, які полягають в присутності процесів монопротонування молекулярних іонів на відміну від *N*-арилсульфоніл *n*-хінонмоно- і діімінів без АСНЗ $C=N$.

11. Встановлено, що *N*-заміщені *n*-хіноніміни з АСНЗ $C=N$ мають аномально низькі бар'єри інверсії атома Нітрогену і їм властивий швидкий процес *Z,E*-ізомеризації.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Монографії:

1. **Авдєєнко А. П.**, Коновалова С. О. Хіноніміни: від протиракових препаратів до молекулярних комп'ютерів. Монографія, Краматорськ, 2018. – 516 с. (*Основний внесок здобувача: написання розділів 1, 4, 6, 8, 10, 11*).
2. **Авдєєнко А. П.** Масс-спектры пара-хинониминов и пара-хиноноксимов. Монография, Краматорск, 2011. – 248 с.

Статті:

1. **Авдєєнко А.П.**, Юсина А.Л., Менафова Ю.В., Пироженко В.В. Активированная стерически напряженная связь $C=N$ в N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминах. I. Реакция со спиртами // ЖОрХ, 1995. – Том 31. – Вып.10. – С.1530–1535. (*Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті*). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
2. Пироженко В.В., **Авдєєнко А.П.** Исследование процессов топомеризации N-ароил-п-бензохинонмоноиминов методом ЯМР // ЖОрХ, 1995 – Том 31. – Вып.11. – С. 1686–1691. (*Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті*). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
3. **Авдєєнко А.П.**, Менафова Ю.В. Активированная стерически напряженная связь $C=N$ в N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминах. II. Реакция 2,3-дихлор-N-арилсульфонил-1,4-нафтохинонмоноиминов с тозил- и арилгидразинами // ЖОрХ, 1996. – Том 32. – Вып. 10. – С. 1540–1544. (*Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті*). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
4. **Авдєєнко А.П.**, Менафова Ю.В., Жукова С.А. Активированная стерически напряженная связь $C=N$ в N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминах. III. Реакция с азотистоводородной кислотой // ЖОрХ, 1998. – Том 34. – Вып.2.– С.237–247. (*Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті*). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
5. **Авдєєнко А.П.**, Жукова С.А. Некоторые реакции новых полухиноидных структур на основе N-арилсульфонил-п-хинониминов // ЖОрХ, 1998. – Том 34. – Вып.10. – С.1547–1554. (*Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті*). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
6. **Авдєєнко А.П.**, Жукова С.А. Синтез полигалоидных полухиноидных структур на основе N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминов, содержащих атомы водорода у sp^3 -гибридизованных атомов углерода // ЖОрХ, 1999. – Том 35. –

Вып.3. – С.412–420. *(Планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).*

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

7. **Авдеенко А.П.,** Жукова С.А. Исследование реакции со спиртами полигалоидных полухиноидных соединений, содержащих протоны у sp^3 -гибридизованных атомов углерода, на основе N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминов // ЖОрХ, 1999. – Том 35. – Вып.3. – С.447–451. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).*

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

8. **Авдеенко А.П.,** Юсина А.Л., Жукова С.А. Реакция полихлорпроизводных полухиноидных структур на основе N-арилсульфонил-п-хинониминов с N-содержащими гетероциклами // ЖОрХ, 1999. – Том 35. – Вып.4. – С.610–615. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).*

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

9. **Авдеенко А.П.,** Менафова Ю.В., Юсина А.Л., Дементий Л.В. Активированная стерически напряженная связь $C=N$ в N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминах. IV. Прогнозирование и некоторые реакции // ЖОрХ, 1999. – Том 35. – Вып.6. – С.902–912. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).*

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

10. **Авдеенко А.П.,** Менафова Ю.В. Активированная стерически напряженная связь $C=N$ в N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминах. V. Реакция с диалкилфосфитами // ЖОрХ, 1999. – Том 35. – Вып.6. – С.913–919. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).*

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

11. **Авдеенко А.П.** Реакция N-арилсульфонил-1,4-бензохинониминов и полухиноидных структур на их основе с бис(п-диметиламинофенил)фосфинитом // ЖОрХ, 1999. – Том 35. – Вып.8. – С.1209–1217.

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

12. **Авдеенко А.П.,** Менафова Ю.В. Активированная стерически напряженная связь $C=N$ в N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминах. VI. Реакция с первичными ароматическими аминами // ЖОрХ, 2000. – Том 36. – Вып.2. – С.267–275. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).*

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

13. **Авдеенко А.П.** Активированная стерически напряженная связь $C=N$ в N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминах. VII. Спектры ЯМР 1H и ЯМР ^{13}C N-арил-

сульфонил-п-хинонмоно- и дииминов // ЖОрХ, 2000. – Том 36. – Вып.4. – С.547–552.

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

14. Kostyanovsky R.G., **Avdeenko A.P.**, Konovalova S.A., Kadorkina G.K., Prosyaniuk A.V. Spontaneous Resolution of New Conglomerates in the Series of 4-Arenesulfonylimino-2-cyclohexene-1-ones // Mendeleev Communication, 2000. – № 1. – P.16–18. (*Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті*).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

15. **Авдеев А.П.**, Жукова С.А., Менафова Ю.В., Юсина А.Л. Реакция N-арил-сульфонил-п-хинониминов и полухиноидных соединений на их основе с арилсульфиновыми кислотами // ЖОрХ, 2000. – Том 36. – Вып.6. – С.842–846. (*Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті*).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

16. **Авдеев А.П.**, Жукова С.А. Реакция полухиноидных соединений на основе N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминов с тозилгидразином // ЖОрХ, 2000. – Том 36. – Вып.6. – С.850–853. (*Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті*).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

17. **Авдеев А.П.**, Жукова С.А. Реакция полухиноидных соединений на основе N-арилсульфонил-п-хинониминов с азотистоводородной кислотой // ЖОрХ, 2000. – Том 36. – Вып.7. – С.1042–1044. (*Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті*).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

18. **Авдеев А.П.** Активированная стерически напряженная связь C=N в N-арил-сульфонил-п-хинонмоно- и дииминах. VIII. Масс-спектры N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминов // ЖОрХ, 2000. – Том 36. – Вып.8. – С.1214–1226.

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

19. **Авдеев А.П.**, Марченко И.Л., Коновалова С.А. Гидрохлорирование и гидробромирование N-(N-арилсульфониларилимидоил)-1,4-бензохинониминов // ЖОрХ, 2001. – Том 37. – Вып.1. – С.82–91. (*Планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті*). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

20. **Авдеев А.П.**, Пироженов В.В., Ягупольский Я.М., Марченко И.Л. Синтез, рентгеноструктурный анализ и спектры ЯМР ¹³C N-[N-арилсульфонил-арил(метил)имидоил]-1,4-бензохинониминов – производных N-ароил(ацетил)-1,4-бензохинониминов // ЖОрХ, 2001. – Том 37. – Вып.7. – С.1043–1051. (*Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація*

спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

21. **Авдеенко А.П.,** Юсина А.Л., Ягупольский Л.М. 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 // ЖОрХ, 2001. – Том 37. – Вып.8. – С.1183–1188. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).*
Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
22. **Авдеенко А.П.,** Марченко И.Л. Активированная стерически напряженная связь $C=N$ в N-замещенных пара-хинонмоно- и дииминах. X. Реакция N-[N-арилсульфонил-фенил(метил)имидоил]-3,5-диметил-1,4-бензохинониминов со спиртами // ЖОрХ, 2001. – Том 37. – Вып.11. – С.1661–1665. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).*
Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
23. **Авдеенко А.П.,** Петрова С.А., Колодяжний М.В., Бурмистров К.С. 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 // ЖОрХ, 2002. – Том 38. – Вып.1. – С.36–40. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).*
Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
24. **Авдеенко А.П.,** Коновалова С.А. Галогенирование N-арилсульфонил-3-метил-1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм. Журнал «Вопросы химии и хим. технологии», Днепропетровск. 2001. – № 6. – С.31–35. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).*
25. **Авдеенко А.П.,** Коновалова С.А. Хлорирование N-арилсульфонил-2-метил-1,4-бензохинониминов // Журнал «Вопросы химии и хим. технологии», Днепропетровск. 2002. – № 1. – С.20–23. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).*
26. **Авдеенко А.П.,** Коновалова С.А. Галогенирование N-арилсульфонил-2,5-диметил(6-изопропил-3-метил, 5-изопропил-2-метил)-1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм // Журнал «Вопросы химии и хим. технологии», Днепропетровск. 2002. – № 2. – С.27–31. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).*
27. **Авдеенко А.П.,** Коновалова С.А. Галогенирование N-арилсульфонил-2,6(3,5)-диметил-1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм // Журнал «Вопросы химии и хим. технологии», Днепропетровск. 2002. – № 2. – С.32–36. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація*

спектральних даних, участь в написанні статті).

28. **Авдеенко А.П.,** Коновалова С.А. Галогенирование N-арилсульфонил-2-метил-1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм // Журнал «Вопросы химии и хим. технологии», Днепропетровск. 2002. – № 4. – С.26–28. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).*
29. **Авдеенко А.П.,** Коновалова С.А. Галогенирование N-арилсульфонил-2,3-диметил-1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм // Журнал «Вопросы химии и хим. технологии». Днепропетровск. 2002. – № 4. – С.29–32. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).*
30. Пироженко В.В., **Авдеенко А.П.,** Юсина А.Л., Коновалова С.А. Синтез и спектры ЯМР ^{13}C N-замещенных пара-хинониминов. II. N-арилтио- и N-арилсульфонил-1,4-бензохинониминины с повышенным электроноакцепторным характером хиноидного ядра // ЖОрХ, 2002. – Том 38. – Вып.8. – С.1192–1199. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).*
Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
31. **Авдеенко А.П.,** Коновалова С.А., Бурмистров К.С., Торопин Н.В., Вакуленко А.В. Квантово-химические исследования строения N-замещенных п-хинониминов и их реакций с галогеноводородами // ЖОрХ, 2004. – Том 40. – Вып.7. – С.1003–1006. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).*
Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
32. Пироженко В.В., **Авдеенко А.П.,** Юсина А.Л., Коновалова С.А. Синтез и спектры ЯМР ^{13}C N-замещенных пара-хинониминов. III. N-арилтио- и N-арилсульфонил-1,4-бензохинониминины с повышенным электронодонорным характером хиноидного ядра // ЖОрХ, 2004. – Том 40. – Вып.8. – С.1169–1176. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).*
Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
33. **Авдеенко А.П.,** Коновалова С.А., Лудченко О.Н., Паламарчук Г.В. Галогенирование N-арилсульфонил-2,6-диизопропил-1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм // Журнал «Вопросы химии и хим. технологии», Днепропетровск, 2005. – № 2. – С.53–56. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).*
34. **Авдеенко А.П.,** Марченко И.Л., Юсина А.Л., Коновалова С.А., Лудченко О.Н. Активированная стерически напряженная связь $\text{C}=\text{N}$ в N-замещенных п-хинонмоно- и дииминах. XII. Бромирование N-ацил-4-аминофенолов // ЖОрХ, 2005. – Том 41. – Вып. 12. – С.1824–1829. *(Основний внесок здобувача: планування*

наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

35. **Avdeenko A.P.**, Pirozhenko V.V., Konovalova S.A., Santalova A.A., Vakulenko A.V. Synthesis and structure investigations of N-arylsulfinyl-1,4-benzoquinonemonoimines // Regional Issue "Organic chemistry in Ukraine", Arkivoc, 2005. – Part VIII. – P.60–71. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

36. **Авдеенко А.П.**, Коновалова С.А. Галогенирование N-замещенных пара-хинониминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. IV. Хлорирование и бромирование N-арилсульфонил-2-метил(2-хлор)-1,4-бензохинонмоноиминов // ЖОрХ, 2006. – Том 42. – Вып.3. – С.364–378. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

37. **Авдеенко А.П.**, Менафова Ю.В. Реакционная способность N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов. Взаимодействие с азотистоводородной кислотой // ЖОрХ, 2006. – Том 42. – Вып.3. – С.415–417. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

38. **Авдеенко А.П.**, Коновалова С.А. Галогенирование N-замещенных пара-хинониминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. V. Хлорирование и бромирование диалкилзамещенных N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов // ЖОрХ, 2006. – Том 42. – Вып.5. – С.689–701. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

39. **Авдеенко А.П.**, Коновалова С.А., Лудченко О.Н. Галогенирование N-замещенных пара-хинониминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. VI. Хлорирование и бромирование алкилзамещенных в хиноидном ядре N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов // ЖОрХ, 2006. – Том 42. – Вып.5. – С.702–707. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

40. **Авдеенко А.П.**, Марченко И.Л. Реакция N-ацил-, N-[N-арилсульфонилбенз-(метил)имидоил]-1,4-бензохинонмоноиминов с азотистоводородной кислотой // ЖОрХ, 2006. – Том 42. – Вып.6. – С.894–899. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

41. **Авдеенко А.П.**, Коновалова С.А., Лудченко О.Н., Санталова А.А., Вакулен-

ко А.В. Гидрохлорирование и гидробромирование некоторых N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов // Журнал «Вопросы химии и хим. технологии», 2007. – № 1. – С.19–24. (*Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті*).

42. Pirozhenko V.V., Rozhenko A.B., **Avdeenko A.P.**, Konovalova S.A., Santalova A.A. Z,E-Isomerization mechanism for N-arylthio-1,4-benzoquinonimines: DNMR and DFT investigations // Magnetic Resonance in Chemistry, 2008. – Vol.46. – № 9, P.811–817. (*Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті*).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

43. **Авдеев А.П.**, Коновалова С.А., Сергеева А.Г., Паламарчук Г.В., Шишкин О.В. Взаимодействие N-алкил(арил)аминокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов со спиртами // ЖОрХ, 2009. – Том 45. – Вып.5. – С.692–698. (*Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті*).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

44. **Авдеев А.П.**, Коновалова С.А., Сергеева А.Г., Боровая М.В. Взаимодействие N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов с азидом натрия // Журнал «Вопросы химии и хим. технологии», 2010. – № 6. – С.9–12. (*Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті*).

45. **Авдеев А.П.**, Коновалова С.А., Лудченко О.Н., Леденева О.П., Вакуленко А.В. Гидрогалогенирование N-ацетил(ароил)-1,4-бензохинонмоноиминов // ЖОрХ, 2011. – Том 47. – Вып. 2. – С.223–237. (*Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті*).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

46. **Авдеев А.П.**, Коновалова С.А., Пироженов В.В., Леденева О.Н., Санталова А.А. Гидрогалогенирование алкилзамещенных в хиноидном ядре N-[N-арил-сульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов // ЖОрХ, 2011. – Том 47. – Вып. 7. – С.1020–1028. (*Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті*).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

47. **Авдеев А.П.**, Коновалова С.А., Леденёва О.П., Лудченко О.Н., Паламарчук Г.В., Зубатюк Р.И., Шишкин О.В. Галогенирование N-замещенных пара-хинонмоноиминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. XIII. Некоторые особенности бромирования N-ацетил(ароил)-1,4-бензохинонмоноиминов // ЖОрХ, 2011. – Том 47. – Вып.10. – С.1482–1487. (*Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті*).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

48. **Авдеєнко А.П.**, Коновалова С.А., Михайличенко О.Н., Шеляженко С.В., Пироженко В.В. Взаимодействие N-метил(трифторметил,арил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с азидом натрия // Журнал «Вопросы химии и хим. технологии», 2011. – № 6. – С.9–19. *(План Основний внесок здобувача: планування ування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).*
49. **Авдеєнко А.П.**, Коновалова С.А., Михайличенко О.Н. Взаимодействие N-метил(трифторметил,арил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с арил(алкил,арил)гидразинами // Журнал «Вопросы химии и хим. технологии», 2012. – № 1. – С.9–13. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).*
50. **Авдеєнко А.П.**, Коновалова С.А., Михайличенко О.Н., Санталова А.А., Паламарчук Г.В., Шишкин О.В. Активированная стерически напряженная связь C=N в N-замещенных п-хинонмоно- и дииминах. XIII. Реакция N-алкил(арил,трифторметил)сульфонил-, N-арилсульфинил- и N-арилсульфанил-1,4-бензохинонмоноиминов со спиртами // ЖОрХ, 2012. – Том 48. – Вып. 5. – С.647–654. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).* Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
51. **Авдеєнко А.П.**, Коновалова С.А., Леденева О.П., Санталова А.А., Пироженко В.В. Паламарчук Г.В., Шишкин О.В. 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 // ЖОрХ, 2012. – Том 48. – Вып. 7. – С.933–942. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).* Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
52. **Авдеєнко А.П.**, Коновалова С.А., Васильева В.М. Взаимодействие N-фенил(бензилиден, фенокси)ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия и азидом натрия // Журнал «Вопросы химии и хим. технологии», 2012. – № 6. – С.17–22. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).*
53. **Авдеєнко А.П.**, Коновалова С.А., Васильева В.М., Паламарчук Г.В., Баумер В.Н., Шишкин О.В. Активированная стерически напряженная связь C=N в N-замещенных п-хинонмоно- и дииминах. XIV. Взаимодействие некоторых 3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов со спиртами // ЖОрХ, 2013. – Том 49. – Вып. 1. – С.59–68. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).* Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
54. Коновалова С.А., **Авдеєнко А.П.**, Сергеева А.Г., Марченко И.Л. Взаимодействие N-карбамоил-1,4-бензохинониминов с азидом натрия // ЖОрХ, 2014.

– Том 50. – Вып.3. – С.357–361. (*Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті*).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

55. Коновалова С.А., **Авдеєнко А.П.**, Васильева В.М., Гончарова С.А. Взаимодействие N-фенил(бензилиден, фенокси)ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов с азидом натрия // ЖОрХ, 2014. – Том 50. – Вып.3. – С.362–365. (*Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті*).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

56. Коновалова С.А., **Авдеєнко А.П.**, Полищук М.В., Лысенко Е.Н., Баумер В.Н., Омельченко И.В., Гончарова 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 // ЖОрХ, 2015. – Том 51. – Вып. 12. – С.1772–1777. (*Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті*).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

57. Коновалова С.А., **Авдеєнко А.П.**, Гончарова С.А., Дьяконенко В.В., Шишкина С.В. Взаимодействие N-сульфонилпроизводных 1,4-бензохинонмоноимина с замещенными гидразинами // ЖОрХ, 2016. – Том 52. – Вып.5. – С.659–664. (*Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті*).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

58. **Авдеєнко А.П.**, Коновалова С.О., Шишкина С.В. Активированная стерически напряженная связь C=N в N-замещенных п-хинонмоно- и дииминах. XVI. Закономерности в ее проявлении // ЖОрХ, 2018. – Том 54. – Вып.1 – С.66–81. (*Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті*).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

59. **Авдеєнко А.П.**, Коновалова С.О., Шишкина С.В., Омельченко И.В. Активированная стерически напряженная связь C=N в N-замещенных п-хинонмоно- и дииминах. XVII. Циклогексеновые полигалогеновые структуры на основе N-арилсульфонил-п-хинониминов // ЖОрХ, 2018. – Том 54. – Вып.5. – С.671–686. (*Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті*).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

Запатентовані технічні рішення:

1. **Авдеєнко А.П.**, Коновалова С.О. Адукти N-ацил-1,4-бензо(нафто)хінонімінів зі спиртами – 4-ациламідо-4-алкокси-2,5-циклогексادیєн-1-они. Патент України на корисну модель № 130252. Заявл. 23.06.2018, опубл.26.11.2018. Бюл. № 22. (*Основний внесок здобувача: запропонована формула винаходу, планування та участь в експерименті, обговорення результатів наукового дослідження та участь в написанні патенту*).

2. **Авдєєнко А.П.,** Авдєєнко Є.А. Захисно-технологічне середовище для лезвійної обробки важкооброблюваних жароміцних нікелевих сплавів і високоміцних термічно оброблених сталей. Патент України на корисну модель № 85984. Заявл. 03.06.2013, опубл. 10.12.2013. Бюл. № 23. *(Основний внесок здобувача: запропонована формула винаходу, планування та участь в експерименті, обговорення результатів наукового дослідження та участь в написанні патенту).*
3. **Авдєєнко А.П.,** Авдєєнко Є.А. Спосіб стабільного стружкодроблення при лезвійній обробці важкооброблюваних жароміцних сплавів і високоміцних термічно оброблених сталей. Патент України на корисну модель № 84240. Заявл. 07.05.2013, опубл. 10.10.2013. Бюл. № 19. *(Основний внесок здобувача: запропонована формула винаходу, планування та участь в експерименті, обговорення результатів наукового дослідження та участь в написанні патенту).*
4. **Авдєєнко А.П.,** Коновалова С.О., Безверхий М.П. Кислотно-основний індикатор. Патент України на корисну модель № 84243. Заявл. 07.05.2013, опубл. 10.10.2013. Бюл. № 19. *(Основний внесок здобувача: запропонована формула винаходу, планування та участь в експерименті, обговорення результатів наукового дослідження та участь в написанні патенту).*
5. **Авдєєнко А.П.,** Федорінов В.А., Беліцька О.Я., Авдєєнко Є.А. Середньотемпературне мастило для важконавантажених вузлів тертя кочення та ковзання. Патент України на корисну модель № 63811. Заявл. 02.03.2011, опубл. 25.10.2011. Бюл. № 20. *(Основний внесок здобувача: запропонована формула винаходу, планування та участь в експерименті, обговорення результатів наукового дослідження та участь в написанні патенту).*
6. **Авдєєнко А.П.,** Поляков О.Є., Чередніченко П.Г. Високотемпературне пластичне мастило. Патент України на винахід № 27393. Заявл. 27.12.1993, опубл. 15.09.2000. Бюл. № 4. *(Основний внесок здобувача: запропонована формула винаходу, планування та участь в експерименті, обговорення результатів наукового дослідження та участь в написанні патенту).*
7. **Авдєєнко А.П.** Мастило для вузлів тертя ковзання. Патент України на винахід № 15484А. Заявл. 25.03.1994, опубл. 30.06.1997. Бюл. № 3.
8. **Авдєєнко А.П.** Високотемпературне мастило для важконавантажених вузлів тертя ковзання. Патент України на винахід № 12342А. Заявл. 13.12.1995, опубл. 28.02.1997. Бюл. № 1.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. Юсіна Г.Л., **Авдєєнко А.П.,** Величко Н.В., Менафова Ю.В. Реакція N-арилсульфоніл-п-хінонімінів з активованим C=N зв'язком з аліфатичними спиртами / XVII Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Харків, 1995. – С.40. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).*
2. **Avdeenko A.P.** New derivatives of quinoid compounds class. / Symposium on organic chemistry. May 21-24. Saint Petersburg, 1995. – P.5–6.
3. Менафова Ю.В., **Авдєєнко А.П.** Незвичайний напрямок реакції заміщених в α -положенні до C=N зв'язку N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів з тозилгідразином / XVII Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Харків, 1995. – С.37. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).*

4. **Авдєєнко А.П.** Активований стерично напружений зв'язок в N-заміщених п-хінонімінах / XVIII Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Частина I. Дніпропетровськ, 1998. – С.28.
5. **Avdeenko A.P.** The peculiarity of reaction of dialkylphosphites with N-aryl-sulfonyl-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.
6. Пироженко В.В., **Авдєєнко А.П.**, Юсіна Г.Л. Конформаційна стабільність N-арилтіо-1,4-бензохінонімінів / XIX Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Львів, 2001. – С.122. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).*
7. Шишкіна С.В., Шишкін О.В., **Авдєєнко А.П.** Релаксація стеричної напруги у похідних нафтохіноніміну / XIX Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Львів, 2001. – С.132. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).*
8. Пироженко В.В., **Авдєєнко А.П.**, Юсіна Г.Л., Коновалова С.О. Спектри ЯМР ^{13}C заміщених N-арилтіо- та N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів / XIX Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Львів, 2001. – С.178. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).*
9. **Авдєєнко А.П.** Природа активованого стерично напруженого зв'язку $\text{C}=\text{N}$ в N-заміщених п-хінонімінах з двома замісниками в орто-положенні до імінного атома карбону / XIX Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Львів, 2001. – С.212.
10. **Авдєєнко А.П.**, Коновалова С.О. Прогнозування процесу гідрогалогенування N-заміщених пара-хінонімінів / XIX Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Львів, 2001. – С.215. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).*
11. **Авдєєнко А.П.**, Коновалова С.А. Закономерности галогенирования N-замещенных п-хинонимининов / XX Українська конференція з органічної хімії, присвячена 75-річчю з дня народження академіка О.В.Богатського. Тези доповідей. Частина I. Одеса, 2004. – С.97. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).*
12. **Авдєєнко А.П.**, Коновалова С.А., Румянцева А.Г. Некоторые реакции N-арил-аминокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов / V Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. Тези доповідей. Дніпропетровськ, 2007. – С.40. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).*
13. **Авдєєнко А.П.**, Коновалова С.А., Санталова А.А., Шишкін О.В., Зубатюк Р.И., Паламарчук Г.В. Бромирование N-(N-арилсульфониларилимидоил)-1,4-бензохинонмоноиминов / V Всеукраїнська конференція молодих вчених та

- студентів з актуальних питань хімії. Тези доповідей. Дніпропетровськ, 2007. – С. 41. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).*
14. **Авдеєнко А.П.**, Коновалова С.А., Лудченко О.Н., Шишкін О.В., Зубатюк Р.И., Паламарчук Г.В. Особенности бромирования N-ароил-1,4-бензохинон-моноиминов / XXI Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Чернігів, 2007. – С.81. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).*
 15. **Авдеєнко А.П.**, Коновалова С.А., Лудченко О.Н. Дегидрогалогенирование галогенпроизводных N-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов / XXI Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Чернігів, 2007. – С.83. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).*
 16. **Авдеєнко А.П.**, Пироженко В.В., Коновалова С.А., Санталова А.А., Шишкін О.В., Зубатюк Р.И., Паламарчук Г.В. Бромирование N-(N-арилсульфонил-бензимидаил)-1,4-бензохинонмоноиминов / XXI Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Чернігів, 2007. – С.84. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).*
 17. **Авдеєнко А.П.**, Коновалова С.А., Румянцева А.Г. Синтез и реакции N-арил-аминокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов / XXI Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Чернігів, 2007. – С.85. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).*
 18. **Авдеєнко А.П.**, Коновалова С.А., Михайличенко О.Н. Взаимодействие N-алкилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с роданином калия и спиртами / Тези доповідей IV Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». Дніпропетровськ, 2009. – С.165. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).*
 19. Васильєва В.М., **Авдеєнко А.П.**, Коновалова С.А. Взаимодействие N-фенил-ацетил- и N-бензилиденацетил-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия и спиртами / IV Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення». Тези доповідей. Донецьк, 2010, С.131. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).*
 20. **Авдеєнко А.П.**, Коновалова С.О., Васильєва В.М., Леденєва О.П., Сергєєва О.Г., Паламарчук Г.В., Шишкін О.В. Реакція N-заміщених 3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів зі спиртами / IV Українська конференція «Домбровські хімічні читання 2010». Тези доповідей. Львів, 2010. – С.35. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).*
 21. **Авдеєнко А.П.**, Коновалова С.О., Леденева О.П. Гидрогалогенирование N-ацетил(ароил)-1,4-бензохинонмоноиминов / XXII Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Ужгород, 2010. – С.71. *(Основний внесок*

- здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).
22. **Авдеєнко А.П.**, Коновалова С.А., Васильєва В.М. Синтез N-феноксиацетил-1,4-бензохинонимінов и их реакции со спиртами / XXII Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Ужгород, 2010. – С.75. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).*
 23. **Авдеєнко А.П.**, Коновалова С.А., Васильєва В.М., Шишкин О.В., Паламарчук Г.В., Баумер В.Н. Структурные особенности N-ацил-2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноимінов / X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. Збірник тез. Харків, 2012. – С.7. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).*
 24. **Авдеєнко А.П.**, Коновалова С.А., Васильєва В.М., Шишкин О.В., Паламарчук Г.В., Баумер В.Н. Структурные особенности N-ацил-3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимінов / X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. Збірник тез. Харків, 2012. – С.8. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).*
 25. **Авдеєнко А.П.**, Коновалова С.О. Активований стерично напружений зв'язок $C=N$ в N-заміщених п-хінонімінах / XVII Наукова конференція «Львівські хімічні читання-2019». Збірник наукових праць, Львів, 2019. – С.120 (01). *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).*
 26. **Авдеєнко А.П.**, Коновалова С.О. Активований стерично напружений зв'язок $C=N$ в циклогексенових структурах на основі N-заміщених п-хінонімінів / 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. *(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).*

АНОТАЦІЯ

Авдеєнко А.П. Активований стерично напружений зв'язок $C=N$ в N-заміщених п-хінонімінах. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 «Органічна хімія» – ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, 2020.

Дисертаційна робота присвячена встановленню хімічних властивостей, і фізико-хімічних та спектральних характеристик N-заміщених п-хінонімінів, що мають активований стерично напружений зв'язок $C=N$ (ACHЗ) внаслідок присутності замісників в обох орто-положеннях до нього. Такі хіноніміни виявляють ряд особливостей за рахунок присутності ACHЗ $C=N$. В результаті збільшення валентного кута $C=N-X$ до 130 град і вище стерично утруднений зв'язок

$C=N$ одночасно стає активованим. Реакції нуклеофільного приєднання переважно перебігають за схемою 1,2-приєднання з утворенням сполук хінолідної будови.

Новизна роботи полягає у відкритті явища стеричної активації імінного зв'язку в N -заміщених n -хінонімінів з двома замісниками в *орто*-положеннях до імінного атома Карбону, незвичного напрямку перебігу реакцій нуклеофільного приєднання до n -хінонімінів з $ACH_3 C=N$, що переважно відбуваються за схемою 1,2-приєднання з утворенням сполук хінолідної будови та встановленні їх основних закономірностей.

Показано, що активований стерично напружений зв'язок $C=N$ проявляється в N -заміщених n -хінонмоно- і діімінах з двома замісниками в *орто*-положенні до імінного атома Карбону при валентному куту $C=N-X$ від 130 до 145 град за прецизійними атомно-молекулярними моделями "Tartu Models". При валентних кутах $C=N-X$ більше 145–150 град хіноніміни стають термодинамічно нестійкими і їх отримання стає неможливим.

Встановлено, що присутність $ACH_3 C=N$ впливає на процеси Z,E -ізомеризації атома Нітрогену та на окисно-відновні потенціали N -заміщених n -хінонімінів.

Ключові слова: N -заміщені n -хіноніміни, активований стерично напружений зв'язок $C=N$, Z,E -ізомеризація атома Нітрогену, нуклеофільне приєднання, спирти, ароматичні аміни, гідразини, азидна кислота, діалкілфосфіти, окисно-відновні потенціали, мас-спектри, квантово-хімічні розрахунки, прецизійні атомно-молекулярні моделі "Tartu Models".

АННОТАЦІЯ

Авдеенко А.П. Активированная стерически напряженная связь $C=N$ в N -замещенных n -хинонимах. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия» – ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепр, 2020.

Диссертационная работа посвящена установлению химических свойств, и физико-химических и спектральных характеристик N -замещенных n -хинонимининов, которые имеют активированную стерически напряженную связь $C=N$ (ACH_3) вследствие присутствия заместителей в обоих *орто*-положениях к нему. Такие хинониминины выявляют ряд особенностей за счет наличия $ACH_3 C=N$. В результате увеличения валентного угла $C=N-X$ до 130 град и выше стерически затрудненная связь $C=N$ одновременно становится активированной. Реакции нуклеофильного присоединения преимущественно проходят по схеме 1,2-присоединения с образованием соединений хинолидного строения.

Новизна работы заключается в открытии явления стерической активации иминной связи в N -замещенных n -хинонимининах с двумя заместителями в *орто*-положениях к иминному атому углерода, необычного направления протекания реакций нуклеофильного присоединения к n -хинониминам с $ACH_3 C=N$, которое происходит по схеме 1,2-присоединения с образованием соединений хинолидного строения и установления их основных закономерностей.

Показано, что активированная стерически напряженная связь $C=N$ проявляется в N -замещенных p -хинонмоно- и дииминах с двумя заместителями в *орто*-положении к иминному атому углерода при валентном угле $C=N-X$ от 130 до 145 град по прецизионным атомно-молекулярным моделям “Tartu Models”. При валентных углах $C=N-X$ больше 145–150 град хинонимины становятся термодинамически нестойкими и их получение становится невозможным.

Установлено, что наличие АНС $C=N$ влияет на процессы Z,E -изомеризации атома азота и на окислительно-восстановительные потенциалы N -замещенных p -хинониминов.

Ключевые слова: N -замещенные p -хинонимины, активированная стерически напряженная связь $C=N$, Z,E -изомеризация атома азота нуклеофильное присоединение, спирты, ароматические амины, гидразины, азотистоводородная кислота, диалкилфосфиты, окислительно-восстановительные потенциалы, масс-спектры, квантово-химические расчеты, прецизионные атомно-молекулярные модели “Tartu Models”.

SUMMARY

Avdeenko A.P. Activated sterically strained $C=N$ bond in N -substituted p -quinoneimines. – Qualification scientific work with the manuscript copyright.

The thesis for a doctor of chemical science degree in speciality 02.00.03 “Organic chemistry”. – Ukrainian State University of Chemical Technology (USUCT), Dnipro, 2020.

In this dissertation the chemical properties, as well as the physicochemical and spectral characteristics of N -substituted p -quinoneimines with substituents in the both *ortho*-positions towards to the imine carbon atom have been studied. These quinoneimines have a few features due to the presence of activated sterically strained $C=N$ bond (ASSB). The increase in the $C=N-X$ valence angle up to 130 degrees and above activates sterically strained $C=N$ bond. The nucleophilic addition reactions preferably proceed under 1,2-addition scheme with formation of quinolide structure.

The novelty of this work is detection of unusual direction in reactions of N -substituted p -quinoneimines with two substituents in the *ortho*-positions towards to the imine carbon atom.

Characteristic features of the activated sterically strained $C=N$ bond in N -substituted p -quinoneimines have been detected, that makes it possible to predict it. With help of precision atomic-molecular models of “Tartu Models” the activated sterically strained $C=N$ bond is shown to appear in N -substituted p -quinoneimines with substituents in the both *ortho*-positions towards to the imine carbon atom when the $C=N-X$ valence angle is equal 130 degrees and above. ASSB $C=N$ is observed up to 145 degrees of the $C=N-X$ valence angle. Quinoneimines with higher $C=N-X$ valence angle are thermodynamically unstable and cannot be obtained.

As result of study of halogenation of some N -substituted p -quinoneimines and quantum-chemical calculations, it is established the orientation of enter of a halogen atom into quinoid ring in hydrohalogenation of N -substituted p -quinonimines can be determined by the LUMO density on the Carbone atom in quinoid ring.

It has been established there are a several process in the halogenation of N -arylsulfonyl-1,4-benzoquinimines, namely: the addition of a halogen molecule to $C=C$ bond in quinoid ring with formation of cyclohexene structures; the dehydrohalogenation of cyclohexene structures with reduction of the quinonimine structure; the addition of

hydrohalogen molecule formed in dehydrohalogenation of cyclohexene structures; prototropic rearrangement of cyclohexene structures with the reduction of a benzoic ring.

The thermodynamically unstable quinone imines have a valence $C=N-X$ angle of 145° and more. They are found to form in bromination of N-substituted 1,4-benzoquinonimines and their reduced forms with the entry of two large bromine atoms into *ortho*-positions toward the imine carbon atom.

In the halogenation of N-substituted *p*-quinonimines the process of dehydrohalogenation are proven to play a significant role.

Cyclohexene polyhaloid (half-quinoid) compounds obtained in the halogenation of N-arylsulfonyl-1,4-benzoquinone imines are characterized by reduction and dehydrohalogenation reactions, reactions with N-containing heterocycles, tosylhydrazine, arylsulfinic and hydrogen nitrid acid. The regiospecificity of the dehydrohalogenation reaction of half-quinoid compounds was established. The cyclohexene polyhaloid (half-quinoid) compounds are found to have the optical activity. The spontaneous separation of the enantiomers is observed and as a result the optical isomers were obtained.

The presence of activated sterically strained $C=N$ bond in N-substituted *p*-quinone mono- and diimines has been predicted using precision atomic molecular models of "Tartu Models" by the value of the $C=N-X$ valence angle.

Structural features of N-substituted *p*-quinone imines with ASSB $C=N$ were determined by the results of X-ray diffraction analysis, as well as the features of their 1H and ^{13}C NMR spectra.

The influence of the presence of ASSB $C=N$ in N-substituted *p*-benzoquinone monoimines on the process of *Z,E*-isomerization has been established.

It is established the interaction of N-substituted *p*-quinone imines with ASSB $C=N$ with alcohols occurs according under 1,2-addition scheme with the formation of compounds having quinolide structure.

It was found that ASSB $C=N$ influences on the direction in reactions of N-arylsulfonyl-*p*-quinone imines with aromatic amines, hydrazines, nitric acid, dialkylphosphites, phosphinites. Despite steric $C=N$ bonding difficulties, nucleophilic addition reactions occur predominantly under 1,2-addition or 1,2-addition-elimination scheme.

It is established the presence of ASSB $C=N$ influences on the redox potentials of N-substituted *p*-quinone imines.

The characteristic features of the behavior of N-arylsulfonyl-*p*-quinonemono- and diimines in the conditions of mass spectrometric studies, where there are the processes of mono- and diprotonation of molecular ions, are determined.

Quantum-chemical calculations have determined the general regularities in the appearance of ASSB $C=N$ in N-substituted *p*-quinone imines.

It has been found the half-quinoid polyhalogen compounds obtained from N-substituted *p*-quinone imines can have ASSB $C=N$, which influence on their chemical properties.

The synthetic organic chemistry was enriched in result of this study. New directions in reaction of N-substituted *p*-quinone imines were found. That are 1,2-addition reactions, which make it possible to obtain quinolide structure compounds, which are bioactive compounds.

The acid-base indicators, vulcanizing and modifying agents of rubbers were found among N-substituted *p*-quinone imines. Useful properties of some reaction products of N-arylsulfonyl-1,4-benzoquinoneimines have been revealed, namely: products in reaction

with pyridines are effective corrosion inhibitors, products of reaction with dialkylphosphites have high antiwear and anti-scuff properties. As result the medium- and high-temperature greases for heavy-duty rolling and sliding friction units, the lubricants and technological media for blade treatment of heavy metals and alloys were developed.

Keywords: N-substituted *p*-quinone imines, activated sterically strained C=N bond (ASSB), Z,E-isomerization of nitrogen atom nucleophilic addition, alcohols, aromatic amines, hydrazines, hydrogen nitrid acid, dialkylphosphites, redox potentials, mass spectra, quantum chemical calculations, precision atomic-molecular models “Tartu Models”.

Підп.до друку 18.11.2020. Формат 60x84/16
Ум. друк. арк. 3,1. Обл.-вид. арк. 3,1
Тираж 120 прим. Зам. № 55

Донбаська державна машинобудівна академія
84313, м.Краматорськ, вул.. Академічна, 72
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 1633 від. 24.12.2003