

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Нижегородский государственный университет  
им. Н.И.Лобачевского»

Химический факультет

Кафедра физической химии

Квалификационная работа

**Изучение взаимодействия пирокатехина с дифенилметанолом.  
Новые стерически экранированные о-бензохиноны.**

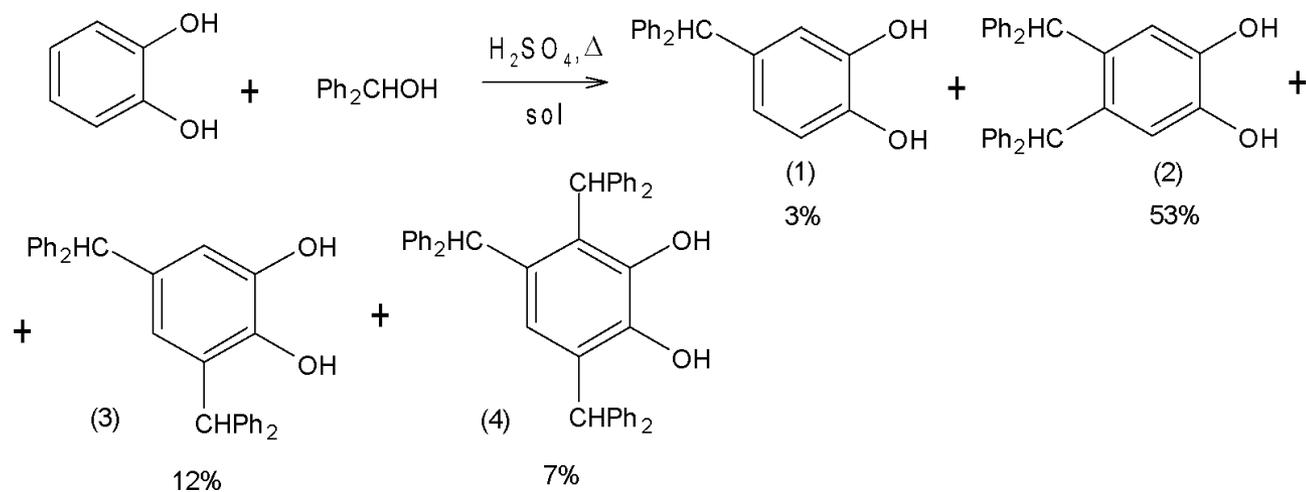
Выполнил:  
Студент II курса д/о  
магистратуры  
Кузьмичев В.В.  
Научный консультант:  
с.н.с. ИМХ РАН,  
к.х.н. Куропатов В.А.  
Научный руководитель:  
д.х.н. академик РАН,  
Абакумов Г.А.

Нижегород  
2015

## Цели работы

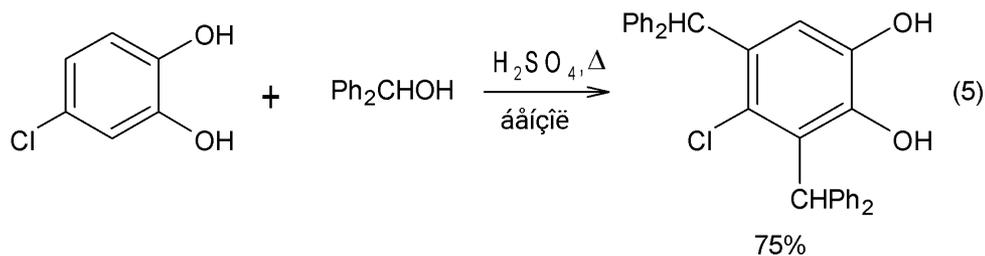
- Исследование региоселективности в реакции алкилирования пирокатехина и его хлорированных производных дифенилметанолом.
- Изучение физико-химических свойств новых о-хинонов и пирокатехинов как потенциальных редокс-активных лигандов.

## Схема алкилирования пирокатехина дифенилметанолом

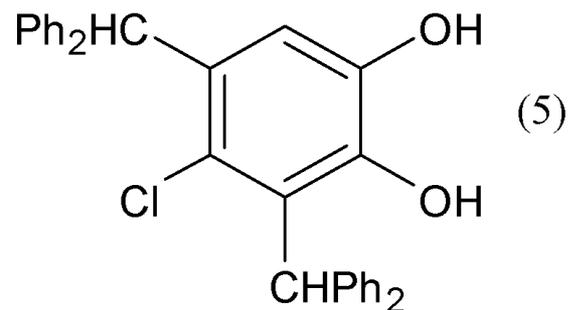
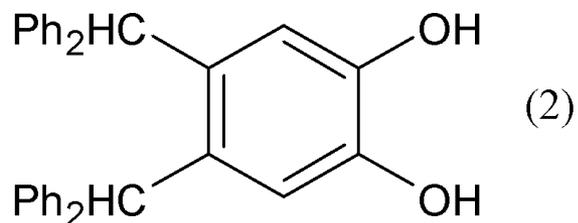
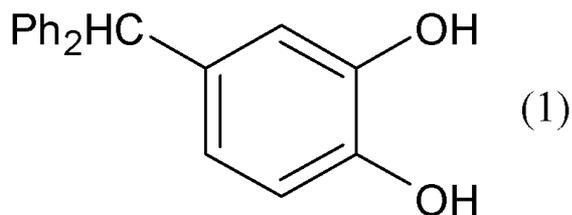


V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, A. S. Shavyrin, V. V. Kuz'michev, E. V. Baranov, I. V. Smolyaninov, V. A. Kuropatov, *Asian J. Org. Chem.* 2015, **4**, 446–451

## Схема алкилирования 4-хлор-пирокатехина дифенилметанолом

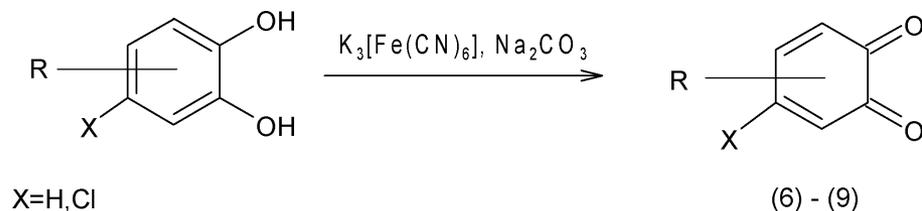


## Полученные пирокатехины



- **4-дифенилметил-пирокатехин (1):**  
 $^1\text{H ЯМР}$ , м.д.: 5.02 (с,  $\text{H}_{\text{OH-1}}$ ), 5.07 (с,  $\text{H}_{\text{OH-2}}$ ),  
5.44 (с,  $\text{H}_{3\text{-CHPh}_2}$ ), 6.54 (д,  $\text{H}_{\text{Ar-3}}$ ), 6.60 (д,  $\text{H}_{\text{Ar-5}}$ ),  
6,79 (д,  $\text{H}_{\text{Ar-6}}$ ), 6.92 (т,  $8\text{H}_{\text{M-Ph}}$ ), 7.24(м,  $8\text{H}_{\text{O-Ph}}$  и  $4\text{H}_{\text{п-Ph}}$ );
- **4,5-бис-(дифенилметил)-пирокатехин (2):**  
 $^1\text{H ЯМР}$ , м.д.: 4.89(с,  $2\text{H}_{\text{OH}}$ ), 5.47 (с,  $2\text{H}_{\text{CHPh}_2}$ ),  
6.36 (с,  $2\text{H}_{\text{Ar-3,6}}$ ), 6.92 (т,  $8\text{H}_{\text{M-Ph}}$ ),  
7.24(м,  $8\text{H}_{\text{O-Ph}}$  и  $4\text{H}_{\text{п-Ph}}$ );
- **3,5-бис-(дифенилметил)-4-хлор-пирокатехин (5):**  
 $^1\text{H ЯМР}$ , м.д.: 4.88 (с,  $\text{H}_{\text{OH-1}}$ ), 5.42 (с,  $\text{H}_{\text{OH-2}}$ ),  
5.92 (с,  $\text{H}_{3\text{-CHPh}_2}$ ), 6.24 (с,  $\text{H}_{5\text{-CHPh}_2}$ ), 6.51 (с,  $\text{H}_{\text{Q-6}}$ ),  
7.07 (дд,  $4\text{H}_{\text{M-Ph}}$ ), 7.30 (м,  $4\text{H}_{\text{M-Ph}}$ ,  $8\text{H}_{\text{O-Ph}}$  и  $4\text{H}_{\text{п-Ph}}$ ).

# Схема получения *o*-бензохинонов



- **4,5-бис-(дифенилметил)-*o*-бензохинон (6):**

$^1H$  ЯМР, м.д.: 5.19 (с,  $2H_{CHPh_2}$ ), 5.88 (с,  $2H_{Q-3,6}$ ), 6.94 (т,  $8H_{M-Ph}$ ), 7.34 (м,  $8H_{o-Ph}$  и  $4H_{п-Ph}$ );

- **3,5-бис-(дифенилметил)-*o*-бензохинон (7):**

$^1H$  ЯМР, м.д.: 4.97(с,  $H_{3-CHPh_2}$ ), 5.53 (с,  $H_{5-CHPh_2}$ ), 5.91 (т,  $H_{Q-4}$ ), 6.33 (т,  $H_{Q-6}$ ), 6.95 (дд,  $4H_{M-Ph}$ ), 7.12 (дд,  $4H_{M-Ph}$ ),  
7.20 (м,  $8H_{o-Ph}$  и  $4H_{п-Ph}$ );

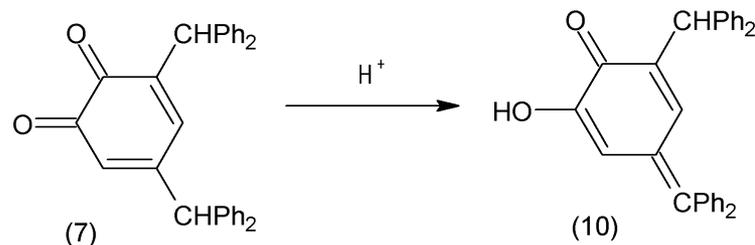
- **3,4,6-трис-(дифенилметил)-*o*-бензохинон (8):**

$^1H$  ЯМР, м.д.: 5.44 (с,  $H_{6-CHPh_2}$ ), 5.63 (с,  $H_{4-CHPh_2}$ ), 5.66 (с,  $H_{3-CHPh_2}$ ), 6.50 (с,  $H_{Q-5}$ ), 6.83 (дд,  $4H_{M-Ph}$ ), 6.90 (дд,  $4H_{M-Ph}$ ),  
7.10 (дд,  $4H_{M-Ph}$ ), 7.20 (м,  $12H_{o-Ph}$  и  $6H_{п-Ph}$ );

- **3,5-бис-(дифенилметил)-4-хлор-*o*-бензохинон (9):**

$^1H$  ЯМР, м.д.: 5.66 (с,  $H_{3-CHPh_2}$ ), 5.90 (с,  $H_{5-CHPh_2}$ ), 5.95(с,  $H_{Q-6}$ ), 7.14 (м,  $4H_{M-Ph}$ ), 7.25 (м,  $4H_{M-Ph}$ ), 7.36 (м,  $8H_{o-Ph}$  и  $4H_{п-Ph}$ ).

## Схема перехода 3,5-бис-(дифенилметил)-*o*-бензохинона в хинометидную форму

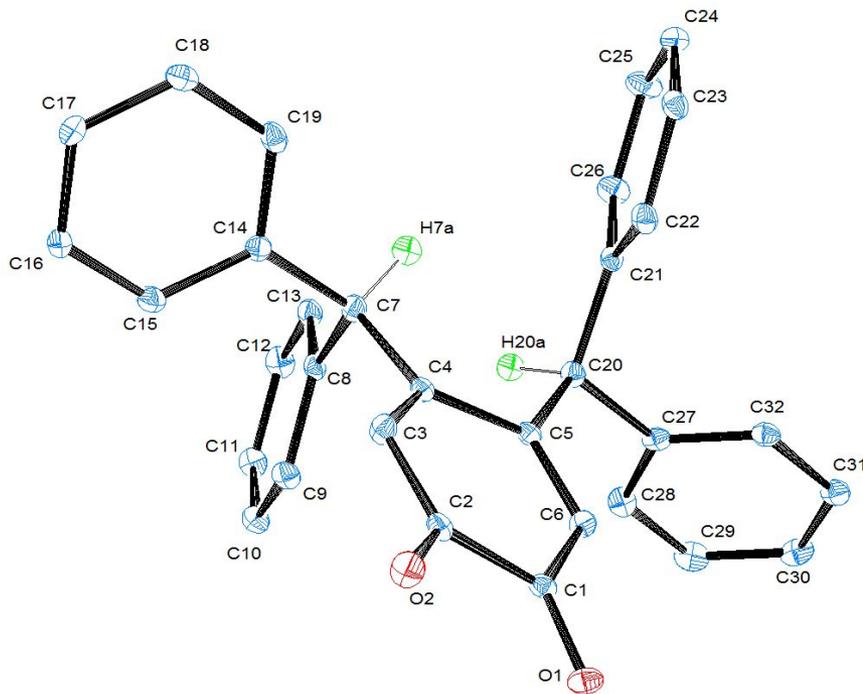


- **2-гидрокси-6-дифенилметил-4-дифенилметиленциклогекса-2,5-диен-1-он (10):**

<sup>1</sup>H ЯМР, м.д.: 5.78 (с, H<sub>CHPh<sub>2</sub></sub>), 6.78 (д, H<sub>Q-3</sub>), 6.79 (ОН), 6.85 (дд, H<sub>Q-5</sub>), 6.94 (дд, 2H<sub>м-Ph</sub>, CPh<sub>2</sub>), 7.10 (м, 4H<sub>о-Ph</sub>), 7.18 (м, 2H<sub>м-Ph</sub>, CPh<sub>2</sub> и 2H<sub>о-Ph</sub>, CPh<sub>2</sub>), 7.23 (м, 4H<sub>Ph</sub> и H<sub>п-Ph</sub>, CPh<sub>2</sub>), 7.31 (т, H<sub>п-Ph</sub>, CPh<sub>2</sub>), 7.40 (м, 3H<sub>Ph</sub>).

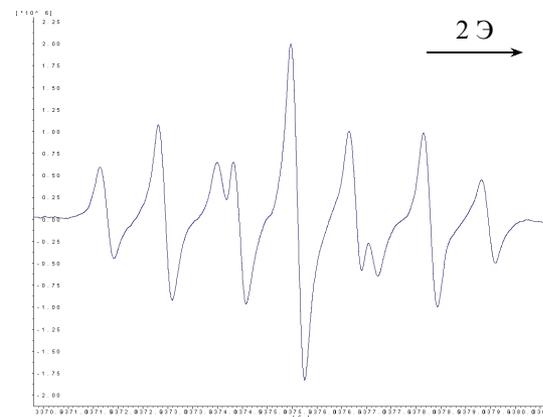
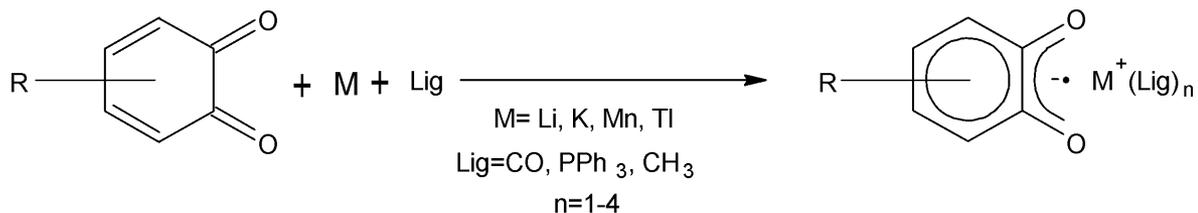
# Молекулярное строение 4,5-бис-(дифенилметил)-*o*-бензохинона (6)

Таб.1. Некоторые длины связей (Å)



Атомы	Длина связи (Å)	Атомы	Длина связи (Å)
O(1)-C(1)	1.215	C(5)-C(6)	1.338
O(2)-C(2)	1.221	C(4)-C(7)	1.531
C(1)-C(6)	1.467	C(8)-C(9)	1.403
C(1)-C(2)	1.538	C(9)-C(10)	1.380
C(3)-C(4)	1.344	C(4)-C(5)	1.486

# Получение семихиноновых комплексов 4,5-бис-(дифенилметил)-*o*-бензохинона (6)

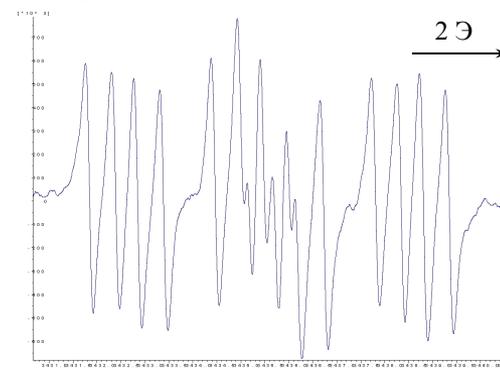
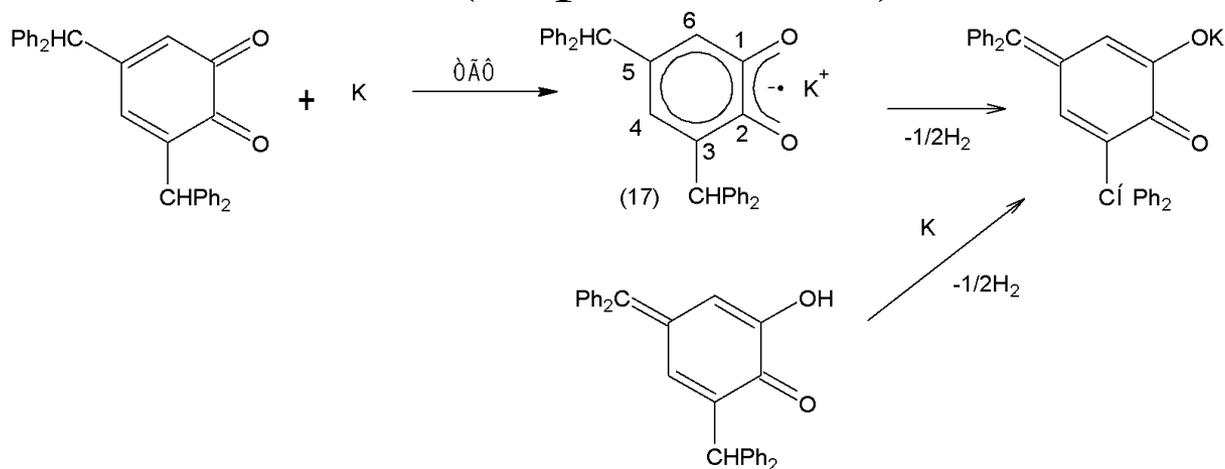


Спектр ЭПР 4,5-бис-(дифенилметил)-*o*-семихинолята калия (11)

**Таб.2. Параметры спектров ЭПР 4,5-бис-(дифенилметил)-*o*-семихинолятов**

Растворитель, номер комплекса	Металлофрагмент	g-фактор	Расщепление на металле, Э.	Расщепление на нейтральном лиганде, Э.	Расщепление на протонах в положениях 3,6, Э.	Расщепление на метиновых протонах в заместителях, Э.
ТГФ, (11)	K	2.0048	-	-	1.17	2.66
Толуол, (12)	Mn(CO) <sub>4</sub>	2.0034	7.08	-	-	2.92
Толуол, (13)	Mn(CO) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )	2.0037	10.75	32.11	-	3.45
Толуол, (14)	Tl	1.9968	56.41	-	0.65	3.28
ТГФ, (15)	Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.0053	10.75/11.64 ( <sup>63</sup> Cu / <sup>65</sup> Cu)	16.39	0.79	2.80
ТГФ, (16)	Tl(Me) <sub>2</sub>	2.0032	21.24	-	0.66	3.20

# Получение семихиноновых комплексов 3,5-бис-(дифенилметил)-*o*-бензохинона (7)

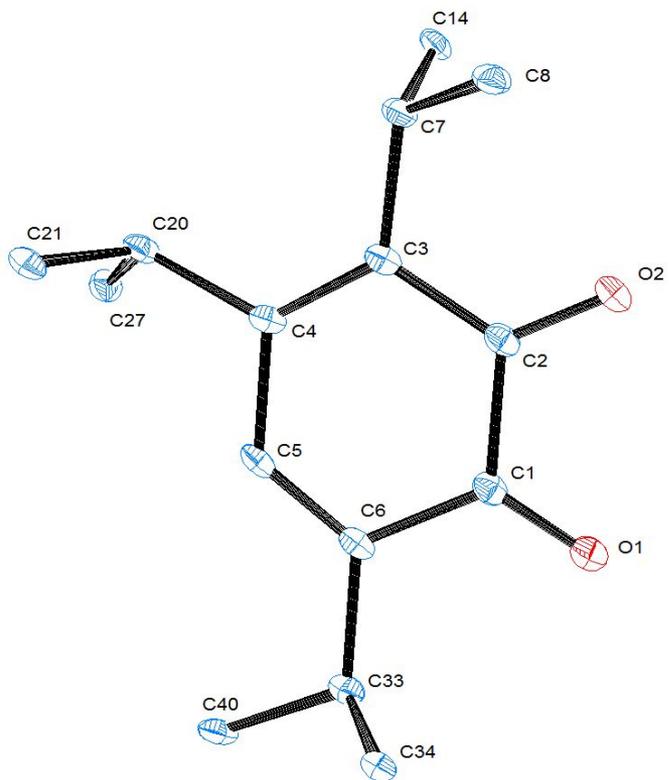


Спектр ЭПР 3,5-бис-(дифенилметил)-*o*-семихинолята калия (17)

Таб.3. Параметры спектров ЭПР 3,5-бис-(дифенилметил)-*o*-семихинолятов

Растворитель, номер комплекса	Металло-фрагмент	g-фактор	Расщепление на металле, Э.	Расщепление на нейтральном лиганде, Э.	Расщепление на протонах в положениях 4,6, Э.		Расщепление на метиновых протонах в заместителях, Э.	
					4	6	3	5
ТГФ, (17)	K	2.0042	-	-	3.34	1.00	0.54	2.62
Толуол, (18)	Mn(CO) <sub>4</sub>	2.0065	7.26	-	3.98	-	-	3.35
Толуол, (19)	Mn(CO) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )	2.0028	10.75	32.66	3.31	-	-	3.31
ТГФ, (20)	Tl	1.9981	62.20	-	3.40	-	-	3.40
ТГФ, (21)	Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.0052	10.60	16.10	3.05	-	-	3.05

# Молекулярное строение 3,4,6-трис-(дифенилметил)-*o*-бензохинона (7)



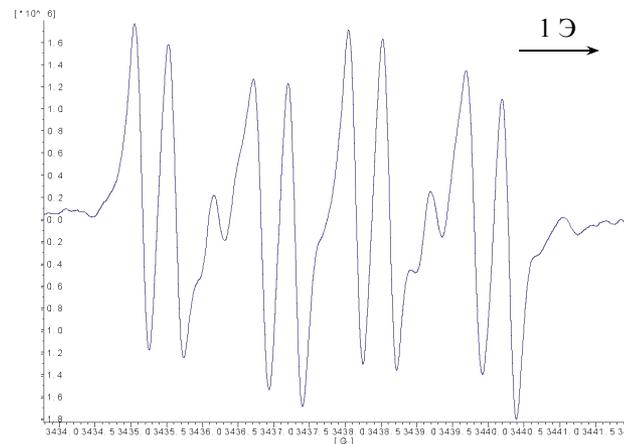
Таб.4. Некоторые длины связей (Å)

Атомы	Длина связи (Å)	Атомы	Длина связи (Å)
O(1)-C(1)	1.218	C(5)-C(6)	1.330
O(2)-C(2)	1.225	C(7)-C(14)	1.513
C(1)-C(6)	1.476	C(8)-C(9)	1.387
C(1)-C(2)	1.549	C(9)-C(10)	1.390
C(3)-C(4)	1.352	C(4)-C(5)	1.478

(фенильные кольца в заместителях не показаны)

# Получение семихиноновых комплексов 3,4,6-трис-(дифенилметил)-*o*-бензохинона (8)

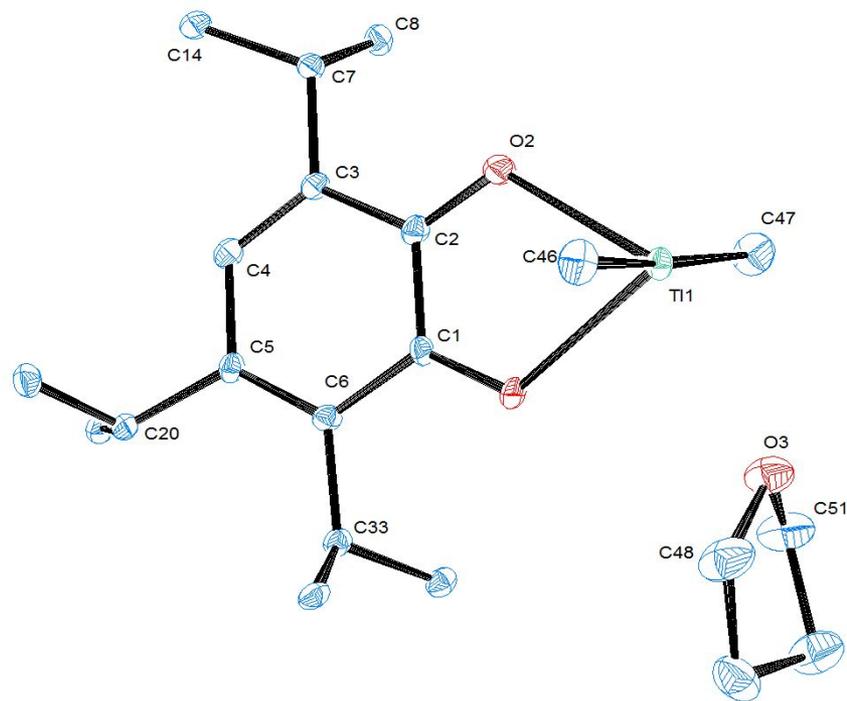
Спектр ЭПР 3,4,6-трис-(дифенилметил)-*o*-семихинолята калия (22)



**Таб.5. Параметры спектров ЭПР 3,4,6-трис-(дифенилметил)-*o*-семихинолятов**

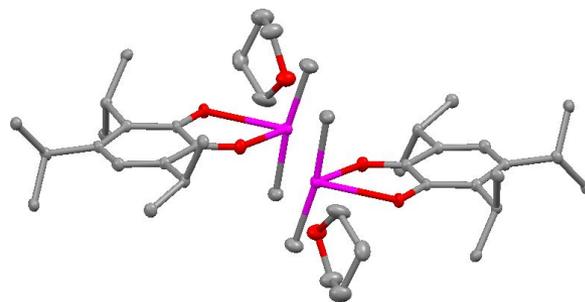
Растворитель, номер комплекса	Металло-фрагмент	g-фактор	Расщепление на металле, Э.	Расщепление на нейтральном лиганде, Э.	Расщепление на протоне в положении 5, Э.	Расщепление на метиновых протонах в заместителях, Э.		
						3	4	6
ТГФ, (22)	K	2.0048	-	-	3.00	-	1.68	0.47
Толуол, (23)	Li	2.0047	0.62	-	3.45	0.2	2.05	0.49
Толуол, (24)	Mn(CO) <sub>4</sub>	2.0032	7.45	-	3.27	-	2.15	-
Толуол, (25)	Mn(CO) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )	2.0032	7.38	33.62	3.24	-	2.12	-
Эфир, (26)	Tl(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.0029	30.63	-	3.48	-	2.04	-

# Молекулярное строение комплекса 3,4,6- трис-(дифенилметил)-*o*-семихинолята диметилталлия (26)



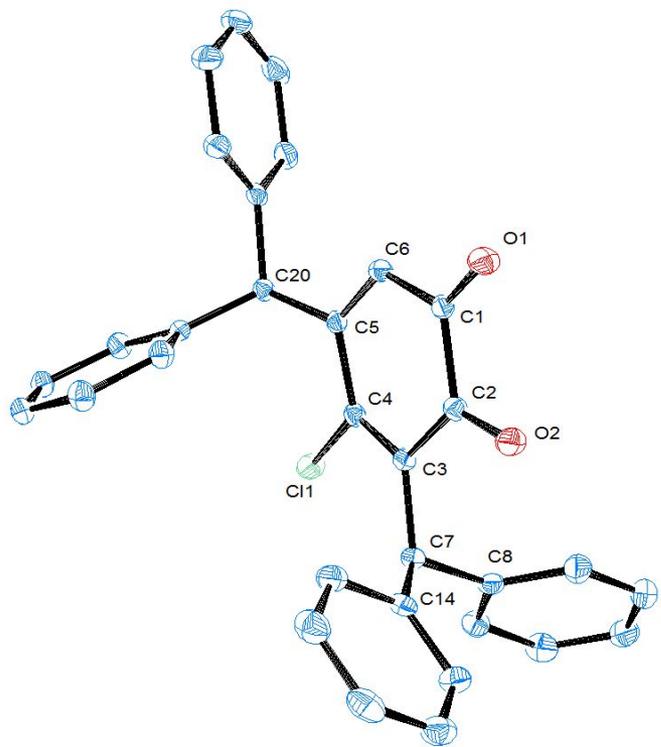
Таб.6. Некоторые длины связей (Å)

АТОМЫ	Длина связи (Å)	АТОМЫ	Длина связи (Å)
O(1)-C(1)	1.268	C(5)-C(6)	1.376
O(2)-C(2)	1.274	C(7)-C(14)	1.523
C(1)-C(6)	1.451	C(4)-C(5)	1.433
C(1)-C(2)	1.480	O(1)-Te(1)	2.448
C(3)-C(4)	1.367	O(2)-Te(1)	2.484
C(47)-Te(1)	2.122	O(3)-Te(1)	2.776
O(3)-C(48)	1.429	O(3)-C(51)	1.442



Димер в кристаллической решетке  
(фенильные кольца в заместителях не показаны)

# Молекулярное строение 3,5-бис-(дифенилметил)-4-хлор-о-бензохинона (9)

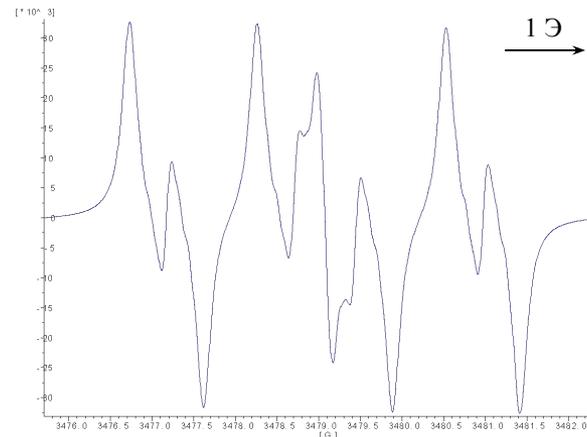


Таб.7. Некоторые длины связей (Å)

АТОМЫ	Длина связи (Å)	АТОМЫ	Длина связи (Å)
O(1)-C(1)	1.220	C(5)-C(6)	1.345
O(2)-C(2)	1.215	C(7)-C(14)	1.535
C(1)-C(6)	1.452	C(14)-C(19)	1.396
C(1)-C(2)	1.548	C(4)-C(5)	1.491
C(3)-C(4)	1.357	C(4)-Cl(1)	1.731

# Получение семихиноновых комплексов 3,5-бис-(дифенилметил)-4-хлор-*o*-бензохинона (9)

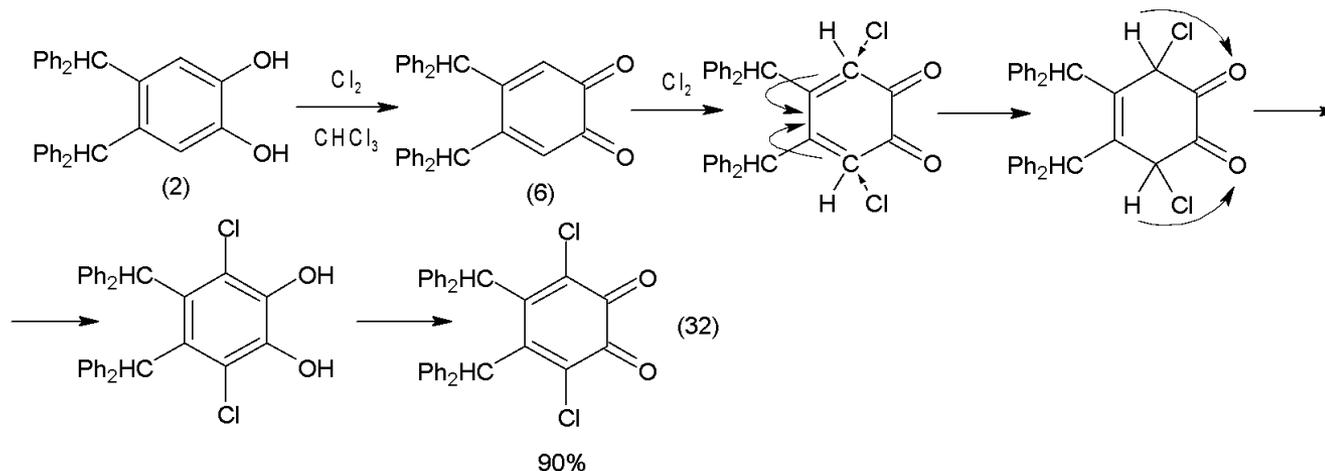
Спектр ЭПР 3,5-  
бис-(дифенилметил)-4-хлор-*o*-  
семихинолята калия (27)



**Таб.8. Параметры спектров ЭПР 3,5-бис-(дифенилметил)-4-хлор-*o*-семихинолятов**

Растворитель, номер комплекса	Металло-фрагмент	g-фак-тор	Расщепление на металле, Э.	Расщепление на нейтральном лиганде, Э.	Расщепление на атоме хлора, Э.	Расщепление на протоне в положении 6, Э.	Расщепление на метиновых протонах в заместителях, Э.	
							3	5
ТГФ, (27)	К	2.0051	-	-	0.11	1.53	0.47	2.2
Толуол, (28)	Mn(CO) <sub>4</sub>	2.0037	7.90	-	0.40	0.40	0.40	3.18
ТГФ, (29)	Mn(CO) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )	2.0040	11.90	33.60	<0.3	<0.3	<0.3	3.00
ТГФ, (30)	Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.0059	11.40	18.7	-	1.13	-	2.52
ТГФ, (31)	Tl(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.0037	22.9	-	-	0.80	0.70	2.70

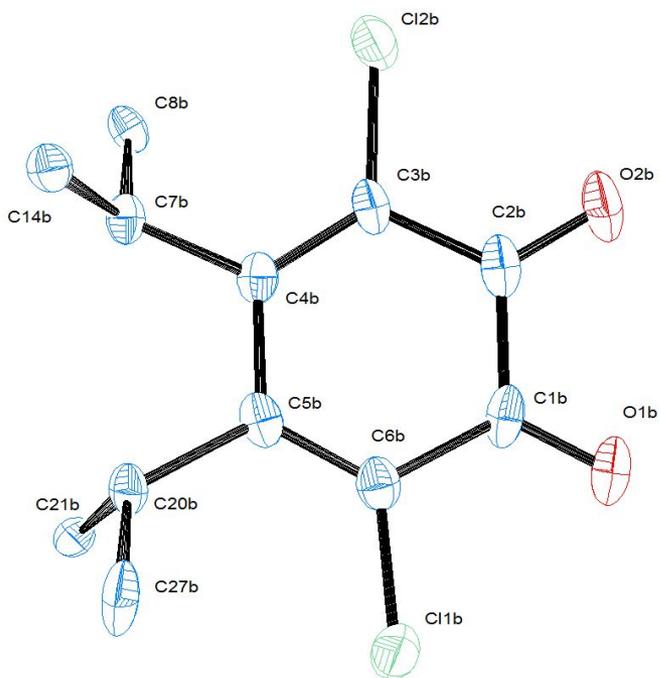
# Получение 4,5-бис-(дифенилметил)-3,6-дихлор-*o*-бензохинона



## ■ 4,5-бис-(дифенилметил)-3,6-дихлор-*o*-бензохинон (32):

$^1\text{H}$  ЯМР, м.д.: 5.68 (с,  $\text{H}_{\text{CHPh}_2}$ ), 7.03-7.05 (д,  $8\text{H}_{\text{м-Ph}}$ ), 7.28-7.36 (м,  $8\text{H}_{\text{о-Ph}}$  и  $4\text{H}_{\text{п-Ph}}$ ).

# Молекулярное строение 4,5-бис-(дифенилметил)- 3,6-дихлор-*o*-бензохинона (32)



Таб.9. Некоторые длины связей (Å)

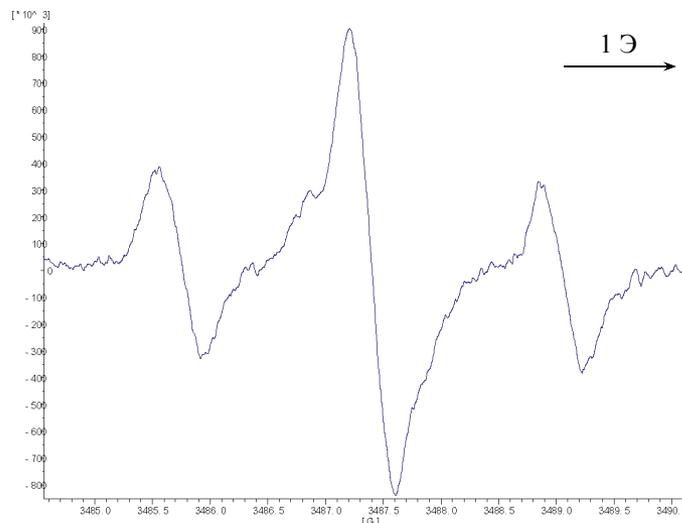
Атомы	Длина связи (Å)	Атомы	Длина связи (Å)
O(1b)-C(1b)	1.212	C(5b)-C(6b)	1.354
O(2b)-C(2b)	1.214	C(3b)-Cl(2b)	1.726
C(1b)-C(6b)	1.466	C(6b)-Cl(1b)	1.722
C(1b)-C(2b)	1.547	C(4b)-C(7b)	1.523
C(3b)-C(4b)	1.375	C(4b)-C(5b)	1.496

(фенильные кольца в заместителях не показаны)

# Получение семихиноновых комплексов

## 4,5-бис-(дифенилметил)-3,6-дихлор-о-бензохинона (32)

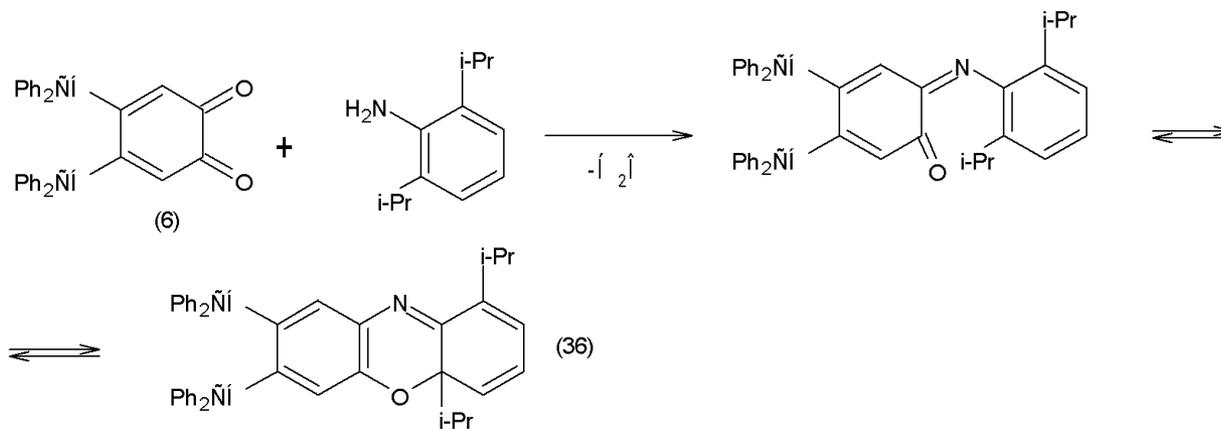
Спектр ЭПР 4,5-бис-(дифенилметил)-  
3,6-дихлор-о-семихинолята калия (33)



**Таб.10. Параметры спектров ЭПР 4,5-бис-(дифенилметил)-3,6-дихлор-о-семихинолятов**

Растворитель, номер комплекса	Металлофрагмент	g-фактор	Расщепление на металле, Э.	Расщепление на нейтральном лиганде, Э.	Расщепление на атомах хлора, Э.	Расщепление на метиновых протонах в заместителях, Э.
ТГФ, (33)	К	2.0048	-	-	<0.1	1.70
Толуол, (34)	Mn(CO) <sub>4</sub>	2.0035	8.45	-	<0.1	2.15
ТГФ, (35)	Cu(bpy)	2.1028	89.60	11.90	-	-

# Аминирование 4,5-бис-(дифенилметил)-*o*-бензохинона (6)



■ **7,8-бис-(дифенилметил)-1,4а-диизопропил-4аН-феноксазин (36):**

<sup>1</sup>H ЯМР, м.д.: 0.81 (м, 6H<sub>*i*-Pr</sub>), 1.12 (м, 6H<sub>*i*-Pr</sub>), 2.24 (м, H<sub>*i*-PrCH</sub>), 3.35 (м, H<sub>*i*-PrCH</sub>), 5.55 (2с, 2H<sub>CHPh<sub>2</sub></sub>), 5.92 (д, H<sub>Ar-2</sub>), 6.14 (д, H<sub>Ar-4</sub>), 6.28 (м, H<sub>Ar-3</sub>), 6.46 (с, H<sub>Ar-3,6</sub>), 6.95 (м, H<sub>Ph</sub>), 7.30(м, H<sub>Ph</sub>).

Таб.11. Общее количество охарактеризованных соединений

	Количество соединений
Пирокатехинов	3
<i>О</i> -бензохинонов	5
Других соединений (хинометид, феноксазин)	2
Комплексов 4,5-бис-(дифенилметил)- <i>о</i> -бензохинона	6
Комплексов 3,5-бис-(дифенилметил)- <i>о</i> -бензохинона	5
Комплексов 3,4,6-трис-(дифенилметил)- <i>о</i> -бензохинона	5
Комплексов 3,5-бис-(дифенилметил)-4-хлор- <i>о</i> -бензохинона	5
Комплексов 4,5-бис-(дифенилметил)-3,6-дихлор- <i>о</i> -бензохинона	3
Всего комплексов с <i>о</i> -бензохинонами	24
Итого	34

## Выводы

- Показано, что в реакции пирокатехина с дифенилметанолом основным продуктом является 4,5-дизамещенный пирокатехин. В качестве минорного продукта обнаружен 3,5-дизамещенный пирокатехин. Установлено, что проведение алкилирования в условиях избытка алкилирующего агента в наборе продуктов появляется 3,4,6-тризамещенное производное, выход которого увеличивается с одновременным снижением выхода 3,5-дизамещенного аддукта. Предложена схема прохождения процесса алкилирования.
- Показано, что при использовании в качестве субстрата при алкилировании хлорированных пирокатехинов процесс существенно замедляется. В случае 4-хлор-пирокатехина основным продуктом является 3,5-бис-(дифенилметил)-4-хлор-пирокатехин.
- Впервые выделены и охарактеризованы 4,5-бис-(дифенилметил)-*o*-бензохинон, 3,4,6-трис-(дифенилметил)-*o*-бензохинон, 3,5-бис-(дифенилметил)-*o*-бензохинон и 2-гидрокси-6-дифенилметил-4-дифенилметиленциклогекса-2,5-диен-1-он. Полученные соединения охарактеризованы физико-химическими методами исследования (ЯМР, ЭПР и РСА).
- Установлено, что при взаимодействии 4,5-бис-(дифенилметил)-*o*-бензохинона с 2,6-диизопропиланилином получается 7,8-бис-(дифенилметил)-1,4а-диизопропил-4аН-феноксазин, являющийся продуктом превращения первично образующегося монохинонимина.