

УДК 541.64:539.3:547.562

ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫЕ ФЕНОЛЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ В ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЗМОВ ОРГАНОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, СТИМУЛИРУЕМЫХ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

© 2004 г. В. Б. Вольева*, А. Ю. Кармилов**, И. С. Белостоцкая*,
Н. Л. Комиссарова*, А. И. Прокофьев***

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

***Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 17.09.2003 г.
Принята в печать 23.10.2003 г.

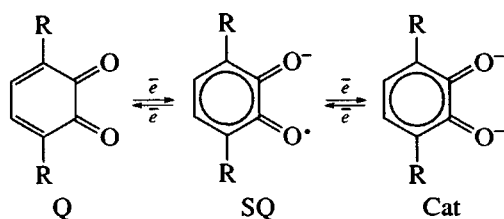
Обобщены данные об использовании 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона в исследовании особенностей твердофазных органических реакций, стимулируемых высоким давлением и деформацией сдвига на аппаратуре типа наковален Бриджмена и в условиях модифицированной экструзии. Показано, что 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон является “деформационно чувствительным” соединением, с помощью которого удается проследить изменение стерических эффектов, кислотно-основных и редокс-соотношений в условиях высокого давления и сдвиговых деформаций. Его применение позволило обнаружить ряд необычных редокс-превращений, в том числе лигандное вытеснение кислорода из стабильных кислородных соединений металлов (Cr_2O_3 , Na_2CrO_4 и т.п.), на базе которых разработан метод твердофазного синтеза координационных соединений металлов с хинонными лигандами. С помощью этого соединения установлена возможность твердофазного генерирования карбенов и илидов, доказан одноэлектронный механизм ряда твердофазных превращений.

Применение пространственно затрудненных фенолов и их производных для исследования специфики твердофазных превращений в условиях высокого давления и сдвиговых деформаций (ВД + СД) было начато по инициативе академика Н.С. Ениколопова в 1980-е годы в Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН в отделе полимеров и композиционных материалов совместно с лабораторией синтеза антиоксидантов, руководимой профессором В.В. Ершовым. В качестве аппаратуры использованы наковальни Бриджмена. В дальнейшем исследования в этом направлении параллельно развивались в Инсти-

туте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова в условиях модифицированной твердофазной экструзии реагентов.

Пространственно затрудненные фенолы обнаружили свойства “деформационно-чувствительных” соединений, с помощью которых удалось проследить изменения стерических эффектов, кислотно-основных и редокс-соотношений при воздействии ВД + СД. Особенно плодотворным оказалось применение в качестве объекта исследования 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона (Q). Это обусловлено легкостью электронных переходов в триаде хинон–семихинон–катехолат ($\text{Q} \rightleftharpoons \text{SQ} \rightleftharpoons \text{Cat}$):

E-mail: karmilov@ispm.ru (Кармилов Андрей Юрьевич).

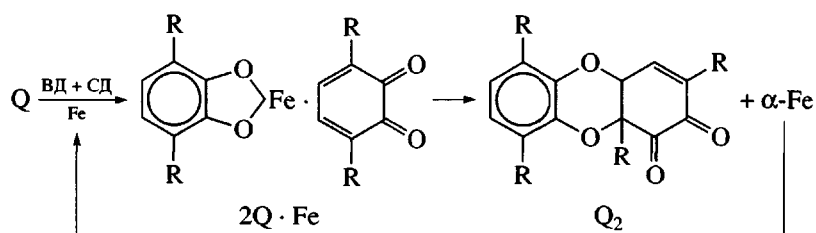


(R = C-(CH₃)₃), стерической ситуацией у симметрично экранированных *орто*-карбонильных (гидроксильных) групп, хелатирующей способностью, ярко выраженной тенденцией к координационному взаимодействию, простотой идентификации происходящих превращений.

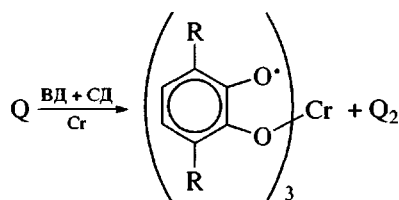
Начало твердофазной химии Q положено работой [1], где под воздействием ВД + СД на наковальнях Бриджмена наблюдалась дильз-альдеровская димеризация Q с образованием аддукта Q₂. В обычных условиях подобный процесс блокируется объемистыми *трет*-бутильными группами, что обеспечивает Q стабильность и коренным образом отличает его от родоначального незаме-

щенного *о*-бензохинона, имеющего короткое время жизни и регистрируемого лишь в очень разбавленных растворах. Наблюдаемое подавление стерической защиты Q позволяет рассматривать ВД + СД как один из методов преодоления стерических препятствий для осуществления желаемых превращений.

При исследовании на наковальнях Бриджмена обнаружено, что процесс твердофазного превращения Q неиндифферентен к материалу наковален, и при использовании стальных наковален помимо аддукта Q₂ зафиксировано образование металлокомплекса с железом брутто-состава 2Q · Fe. Комплекс обладает ограниченной стабильностью, его термическая деструкция приводит к образованию Q₂ и выделению α-Fe. Этот процесс исследован методом ЯГР. Выдвинуто предположение, что наблюдаемый результат указывает на возможность образования Q₂ в каталитическом цикле



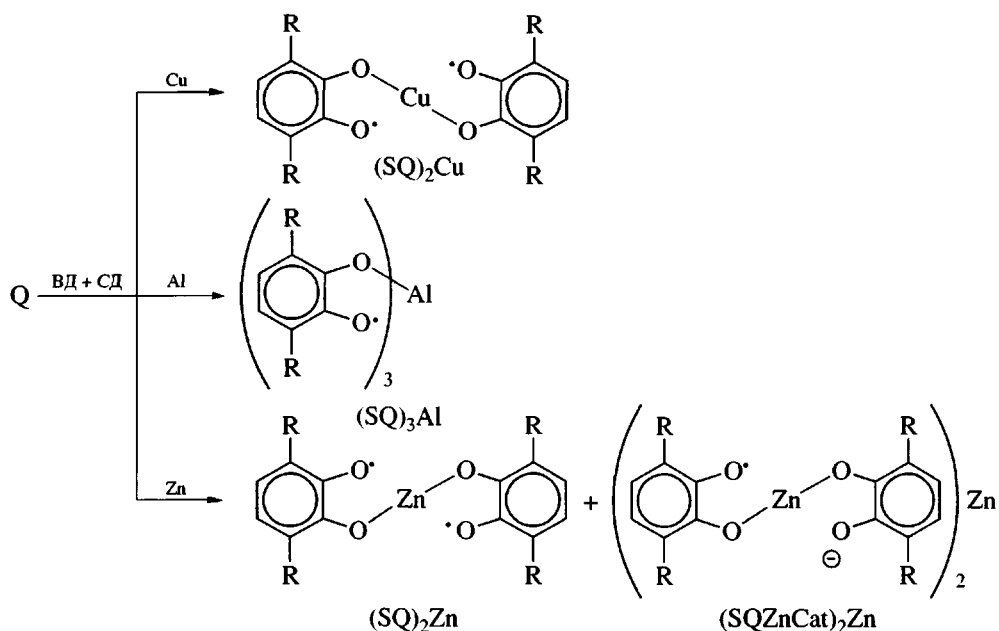
Участие металла наковален в превращении Q подтверждено также на наковальнях с хромированными рабочими поверхностями, где наряду с Q₂ наблюдается образование *трис*-семихинолята хрома (SQ)₃Cr:



Осуществлен целенаправленный синтез (SQ)₃Cr воздействием ВД + СД на бинарную смесь Q с порошком Cr [2].

Помимо Cr для покрытия рабочих поверхностей наковален были использованы медь, цинк, алюминий. В обычных условиях они не вступают в прямое взаимодействие с Q. В случае Cu это

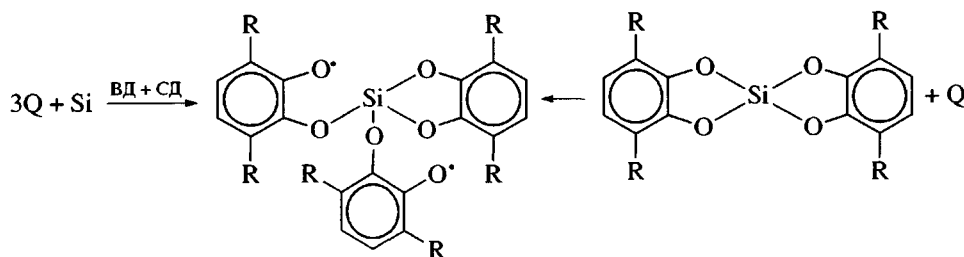
объясняется неблагоприятным соотношением окислительно-восстановительных потенциалов реагентов. Zn и Al являются эффективными восстановителями, однако они не существуют в виде однозарядных ионов и не способны поэтому к передаче одного электрона. В редокс-реакциях Q определяющая роль принадлежит актам одноэлектронного переноса, вследствие чего Zn и Al в обычных условиях индифферентны по отношению к Q. В условиях ВД + СД все три металла при взаимодействии с Q образуют металлокомплексы, идентифицированные методом ЭПР. Комплекс с Cu имеет структуру *бис*-семихинолята (SQ)₂Cu [3]; при взаимодействии с Al методом ЭПР зарегистрировано образование трирадикала (SQ)₃Al [4]. В случае Zn обнаружены два типа металлокомплексов – *бис*-семихинолят цинка (SQ)₂Zn и ион-радикальная соль (SQZnCat)₂.



Представленные результаты свидетельствуют о том, что под воздействием ВД + СД происходит увеличение степени донорно-акцепторных взаимодействий с изменением редокс-характеристик веществ. Возрастает также вероятность осуществления кооперативных взаимодействий, реализации многомoleкулярных процессов.

Не менее важен прикладной аспект исследованных превращений, на базе которых развит

метод прямого синтеза комплексов различных элементов с хинонными лигандами. Помимо перечисленных выше проведены твердофазные реакции Q с V, Mo, Si с образованием $(SQ)_3V$, $(SQ)_3Mo$, $(SQ)_2CatSi$. Комплекс с Si идентифицирован как бирадикал, параметры ЭПР которого соответствуют структуре, полученной независимым путем из Q и бис-пирока-техата кремния [5]:



Образующиеся в твердой фазе металлокомплексы обладают высокой стабильностью и не претерпевают изменений при длительном хранении. Парамагнитные соединения, например $(SQ)_3Al$, могут быть использованы в качестве зондов при исследовании твердофазных процессов в условиях ВД + СД. Их можно генерировать в исследуемой системе *in situ*. В качестве примера нами осуществлено совместное измельчение ПЭНП и алюминиевой фольги в присутствии Q методом твердофазной модифицированной экструзии, со-

гласно работе [6]. В полученном композиционном порошке зарегистрировано образование $(SQ)_3Al$, сигнал ЭПР которого оставался неизменным в течение нескольких месяцев.

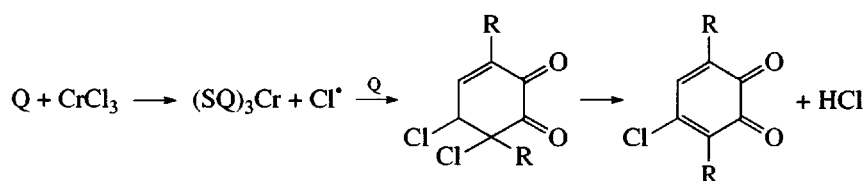
К координационному взаимодействию с металлами способно подавляющее большинство органических соединений, поэтому возможность "вынужденного" в условиях ВД + СД участия металла следует учитывать при исследовании твердофазных органохимических превращений с ис-

пользованием аппаратуры, допускающей прямой контакт вещества с металлом.

Отметим, что образованию металлокомплексов Q в условиях ВД + СД не мешает наличие на металлах оксидных пленок. Более того, оказалось, что в синтезе металлокомплексов металлы могут быть с успехом заменены оксидами, а также солями – галогенидами, карбоксилатами. Свойства Q и родственного QH₂ как активного комплексона, способного к образованию легко идентифицируемых координационных соединений при твердофазном взаимодействии с соединениями металлов в различных степенях окисления, могут быть использованы в аналитических целях. Например, при исследовании превращений QH₂,

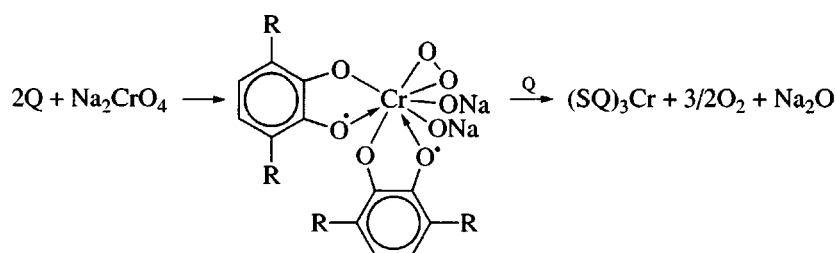
адсорбированного на SiO₂, воспроизводимость результатов на различных образцах SiO₂ нам удалось связать с наличием микропримесей ионов Ti и Mn, зарегистрированных методом ЭПР в виде парамагнитных комплексов этих металлов с SQ-лигандами [7].

Одним из интересных аспектов взаимодействия Q с соединениями металлов является возможность твердофазного генерирования радикальных частиц из связанных с металлом лигандов. Так, в реакции Q с CrCl₃ на образование Cl[•] указывает наличие среди продуктов превращения 4-хлорзамещенного Q



Однако наиболее удивительно, что образование (SQ)₃M в условиях ВД + СД происходит и при взаимодействии Q с соединениями металлов в максимальной степени окисления, например с Na₂CrO₄. Индивидуальные хроматы щелочных металлов в условиях ВД + СД устойчивы, поэтому для объяс-

нения наблюдаемого в системе Q–Na₂CrO₄ превращения остается допустить генерирование гипервалентного комплекса nQ–Cr^{VI} и последующее окисление в нем кислородных лигандов. Промежуточные стадии этого процесса могут включать появление пероксидных групп при атоме металла:



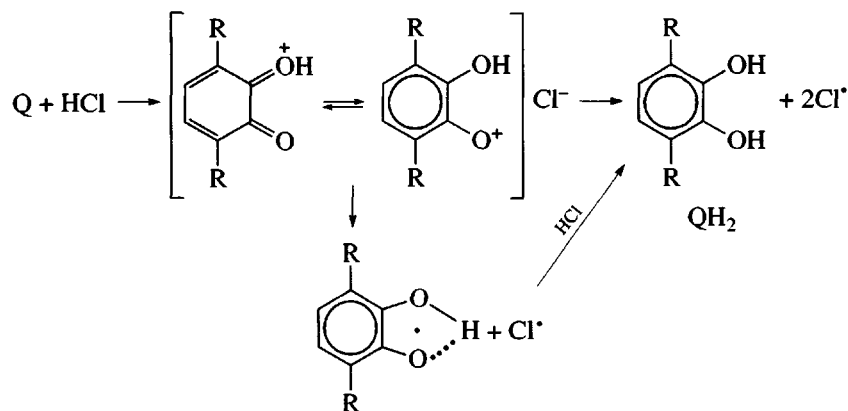
Помимо Na₂CrO₄ в твердофазном взаимодействии с Q опробованы NaVO₃, Na₂WO₄, Na₂MoO₄. Во всех случаях наблюдается возникновение трехлигандных комплексов (SQ)₃M, идентичных синтезированным из Q и порошков металлов.

Гипотеза о возможности генерирования гипервалентных координационных соединений с участием Q в качестве экстралиганда получила принципиальное подтверждение в ходе проводимого

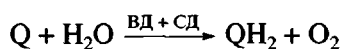
параллельно исследования жидкофазных превращений Q на примере взаимодействия последнего с SiF₄. Оказалось, что система Q–SiF₄ проявляет свойства сильного окислителя, способного, в частности, к дегидрированию ацетона [8]. Поскольку индивидуальные Q и SiF₄ сильными окислителями не являются, за наблюдаемый редокс-процесс должен отвечать гипервалентный комплекс Q · SiF₄.

Таким образом, на основе Q и соединений элементов, имеющих большое сродство к кислороду и находящихся в максимальной степени окисления, возможно молекулярное конструирование сильных

окислителей. Простейшим примером такого рода системы следует, по-видимому, считать протонированный Q-QH⁺. Участием QH⁺ мы объясняли наблюдавшееся ранее восстановление Q под действием HCl [9]



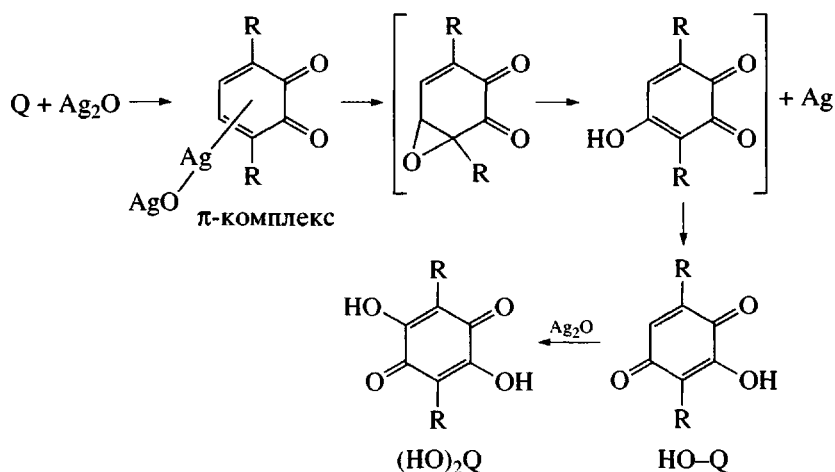
Мы предполагаем, что аналогичный процесс, приводящий к образованию QH₂, осуществляется в условиях ВД + СД при взаимодействии Q с H₂O:



Этот необычный пример иллюстрирует одновременное изменение кислотно-основных и редокс-соотношений в условиях ВД + СД.

Большинство из исследованных нами превращений Q под воздействием ВД + СД в значитель-

ной степени определяется хелатирующей способностью *орто*-карбонильных групп. Однако для Q возможна альтернативная направленность координации – по связям C=C кольца, что осуществляется, по-видимому, при взаимодействии Q с Ag₂O, приводящем к образованию моно- и дигидрокси-хинонов HO-Q и (HO)₂Q, свидетельствующих о высокой вероятности промежуточного металло-комплекса с координацией Ag по двойной углерод-углеродной связи Q

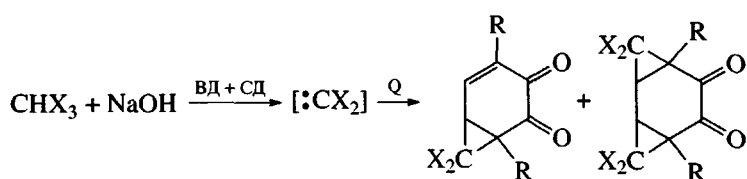


Такой механизм дезоксигенерирования Ag₂O в присутствии Q согласуется с хорошо известной ролью соединений серебра при эпексидировании связей C=C [10].

Система сопряженных связей C=O и C=C, обуславливающая высокую координирующую способность Q, обеспечивает также его чувствительность по отношению к таким особым соединениям угле-

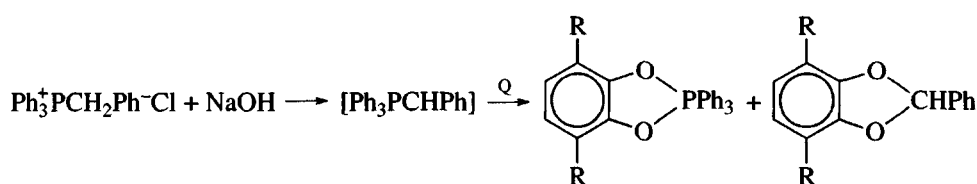
рода, как карбены, радикалы, илиды, что позволяет использовать Q в качестве ловушки для этих активных частиц. Примером является твердофазное пре-

вращение в системе Q-CHX₃-NaOH (X = Br, J), где на промежуточный синтез дигалокарбена указывает образование его аддуктов с Q



Аддукты идентичны возникающим в двухфазной каталитической системе Q-CHX₃-50% водный NaOH-Bu₄NX (X = Cl, Br) [11].

О генерировании илида фосфора в системе Q-Ph₃PCH₂PhCl-NaOH в условиях ВД + СД свидетельствует образование циклических фосфорана и бензилиденевого эфира [12]



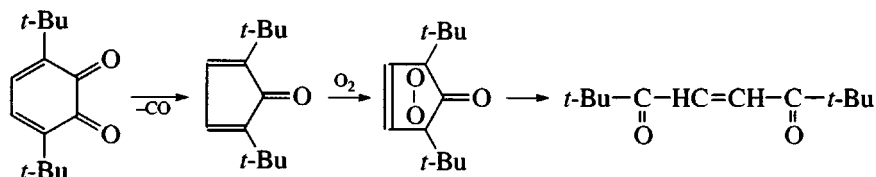
Принципиально важный результат получен с использованием Q и его производных в качестве ловушек активных частиц при исследовании механизма активирующего действия NaCl, обнаруженного для твердофазного окисления пространственно затрудненных фенолов в условиях модифицированной экструзии [13]. Эффект NaCl может иметь комплексный характер, от увеличения и изменения свойств поверхности до возникновения высоковозбужденных состояний с диссоциацией на атомы. Доказать осуществление подобного процесса, как правило, трудно из-за спонтанной рекомбинации с возвращением к исходному NaCl. Применив в качестве ловушек атомов Na и Cl хинон Q и ортокремниевый эфир QH₂-Cat₂Si, мы наблюдали возникновение парамагнитных аддуктов атомов Na с Q-(SQNa) и атомов Cl с Cat₂Si-(Cat₂SiCl[•]), что является прямым свидетельством в пользу диссоциативного механизма участия NaCl в твердофазном процессе.

наковальных Бриджмена при избранных нами в качестве стандартных величинах давления (2 ГПа) и угла поворота наковален (500°), так и в условиях модифицированной экструзии. Это открывает реальную перспективу практического использования твердофазного илидного синтеза.

Отметим, что высокие выходы (до 80%) продуктов, синтезированных в результате поэтапного процесса с генерированием илида в многокомпонентной системе, указывают на интенсивность массопереноса, достаточную для перемешивания вещества на молекулярном уровне. Следует также отметить, что илидные реакции одинаково успешно осуществляются как на

Перечисленные примеры превращений Q не исчерпывают всех возможностей его применения в качестве "тестера" происходящих твердофазных процессов, но намечают пути дальнейших исследований, результаты которых могут быть полезным вкладом в создание теории реакционной способности в условиях "сдвиг под давлением".

Недавно начато исследование фотооксигенолиза Q в растворах и на адсорбентах. Основной аспект этого исследования – доказательство ауто-сенсibilизированной хиноном Q и его производными конверсии кислорода в синглетную форму и участия синглетного кислорода в синтезе продуктов фотооксигенолиза. На такую возможность указывает наличие среди продуктов фото-превращения дивалилэтилена, наиболее вероятный механизм образования которого включает в качестве интермедиата циклический пероксид, возникающий при взаимодействии синглетного кислорода с продуктом фотодекарбонилирования Q-ди-трет-бутилциклопентадиеном



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вольева В.Б., Христюк А.Л., Жорин В.А., Архипов И.Л., Стукан Р.А., Ершов В.В., Ениколопан Н.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 2. С. 476.
2. Вольева В.Б., Жорин В.А., Ершов В.В., Ениколопан Н.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 6. С. 1437.
3. Вольева В.Б., Прокофьева Т.И., Иванова Е.В., Жорин В.А., Ершов В.В., Ениколопан Н.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 9. С. 2159.
4. Вольева В.Б., Прокофьев А.И., Прокофьева Т.И., Иванова Е.В., Жорин В.А., Ершов В.В., Ениколопан Н.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 12. С. 2800.
5. Prokofiev A.I., Prokofieva T.I., Belostotskaya I.S., Vubnov N.N., Solodovnikov S.P., Ershov V.V., Kabachnik M.I. // Tetrahedron. 1979. V. 35. P. 2471.
6. Акопян Е.Л., Кармилов А.Ю., Никольский В.Г., Хачатрян А.М., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 1. С. 133.
7. Вольева В.Б., Прокофьев А.И., Кармилов А.Ю., Комиссарова Н.Л., Белостоцкая И.С., Прокофьева Т.И., Ершов В.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 10. С. 1975.
8. Чекалов А.К., Гвазава Н.Г., Вольева В.Б., Прокофьева Т.И., Прокофьев А.И., Ершов В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 5. С. 1105.
9. Белостоцкая И.С., Вольева В.Б., Комиссарова Н.Л., Ершов В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 3. С. 709.
10. Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl). 1965. V. VI/3. T. 3. S. 403.
11. Вольева В.Б., Прокофьева Т.И., Новикова И.А., Белостоцкая И.С., Ершов В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 7. С. 1632.
12. Вольева В.Б., Жорин В.А., Христюк А.Л., Ершов В.В., Ениколопан Н.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 2. С. 444.
13. Вольева В.Б., Прокофьев А.И., Белостоцкая И.С., Кармилов А.Ю., Комиссарова Н.Л., Прокофьева Т.И., Ершов В.В. // Журн. орган. химии. 2000. Т. 36. № 6. С. 879.

Sterically Hindered Phenols and Their Derivatives in Studying the Mechanisms of High-Pressure- and Shear-Deformation Enhanced Organic Chemical Reactions

V. B. Vol'eva*, A. Yu. Karmilov**, I. S. Belostotskaya*, N. L. Komissarova*, and A. I. Prokof'ev***

*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

**Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

***Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—Data on the use of 3,6-ditert-butyl-*o*-benzoquinone in studying the behavior of organic chemical reactions stimulated by high pressure and shear deformation in a Bridgman anvil-type device and under modified extrusion conditions are reported. It was shown that 3,6-ditert-butyl-*o*-benzoquinone is a deformation-sensitive compound that makes it possible to monitor a change in the steric effects and acid–base and redox relationships under high-pressure and shear-deformation conditions. Its application allowed some unusual redox transformations to be revealed, including the ligand displacement of oxygen from stable metal oxide compounds (Cr₂O₃, Na₂CrO₄, etc.); based on these transformations, a procedure was developed for the solid-state synthesis of metal coordination compounds with quinone ligands. Using this probe molecule, the feasibility of solid-state generation of carbenes and ylides was established and the one-electron mechanism of some solid-state reactions was proved.