

Всероссийский конкурс учебно-исследовательских работ старшекласников
по политехническим, естественным, математическим дисциплинам
для учащихся 9-11 классов

Химия

**Дикетоны и хиноны: синтез, исследование спектров
ЯМР, квантово-химические расчеты и
взаимодействие с 2,4-динитрофенилгидразином**

Егоров Виктор Эдуардович,
Зорин Михаил Юрьевич,
11 «и», МБОУ Лицей №1, г. Пермь

Бердников Роман Александрович,
учитель

Пермь. 2018.

Содержание

1. Введение.	3
Цели и задачи	4
2. Обзор литературы.	5
2.1. Хиноны: методы синтеза.	5
2.2. Хиноны: строение.	8
2.3. Некоторые свойства хинонов.	8
3. Экспериментальная часть.	12
3.1. Синтез хинонов.	12
3.1.1. Синтез 1,4-добензохинона.	12
3.1.2. Синтез 2,5-дибром-1,4-добензохинона.	15
3.1.3. Синтез нафтахинона.	19
3.1.4. Синтез 2,4-динитрофенилгидразонов антрахинона и димедона.	19
Выводы	22
4. Методики синтезов.	23
Список литературы	24
Приложение 1	25

1. Введение.

В настоящее время одним из важнейших направлений синтетической органической химии является получение биологически активных соединений с полезными свойствами. Многие представители класса хинонов обладают выраженной биологической активностью (рис. 1). В связи с этим представляют интерес как методы синтеза хинонов, так и их химическая активность в качестве непредельных (ароматических) дикарбонильных соединений.

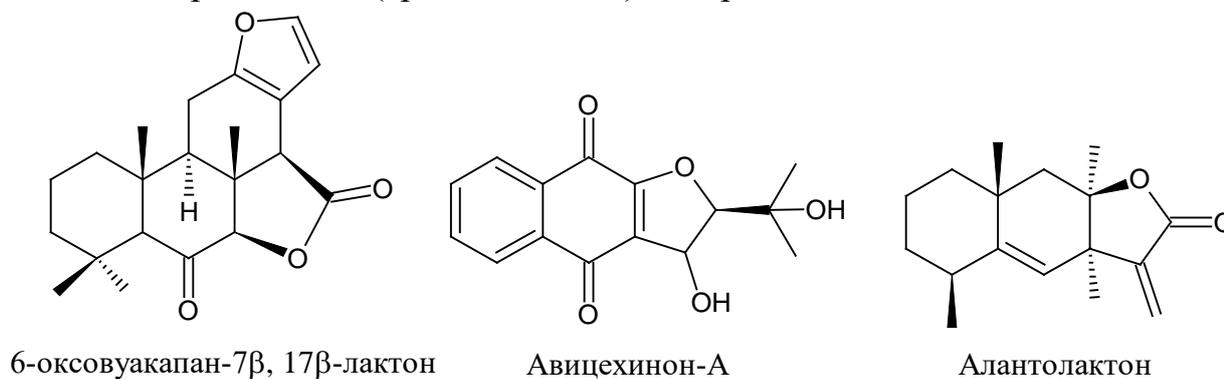


Рис. 1.

Цели и задачи

Цель:

Исследовать методы синтеза хинонов, физико-химические характеристики и дальнейшие превращения синтезированных соединений.

Задачи:

- 1) Синтезировать хинон, дибромхинон, нафтахинон.
- 2) Исследовать взаимодействие синтезированных хинонов, а также взятых в готовом виде димедона и антрахинона, с 2,4-динитрофенилгидразином.
- 3) Исследовать полученные соединения методами ИК- ЯМР-спектроскопии и методами квантовой химии.

2. Обзор литературы.

2.1. Хиноны: методы синтеза.

Наиболее распространенный метод синтеза хинонов - окисление одно- и двухатомных фенолов. Так, окисление фенола солью Фреми (нитрозодисульфатом калия) в системе вода-ацетон позволяет получить 1,4-бензохинон с хорошим выходом (схема 1) [1]:

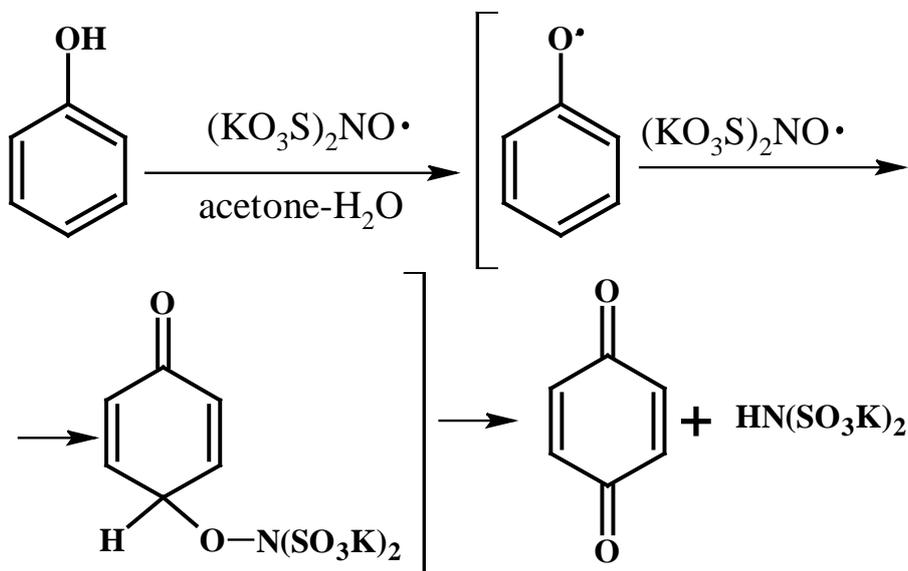


Схема 1

К 1,4-бензохинону также приводит окисление гидрохинона (схема 2). Чаще всего в качестве окислителя применяются дихромат калия (натрия) в разбавленной серной кислоте (реагент Килиани) [1], бромата калия [2] и др.

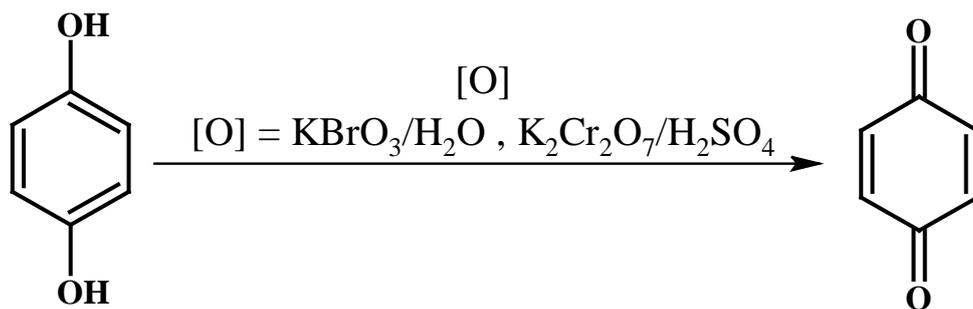


Схема 2

Окисление *o*-метиланилина реагентом Килиани приводит к замещенному 1,4-бензохинону (схема 3).

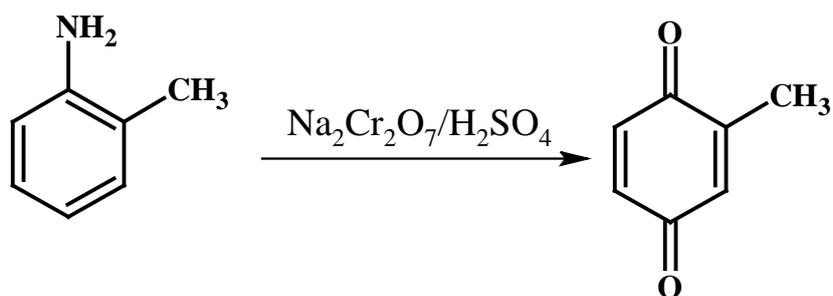


Схема 3

1,2-бензохиноны можно получить окислением одно- и 1,2-двухатомных фенолов с помощью карбоната серебра и селенсодержащими реагентами соответственно (схемы 4,5):

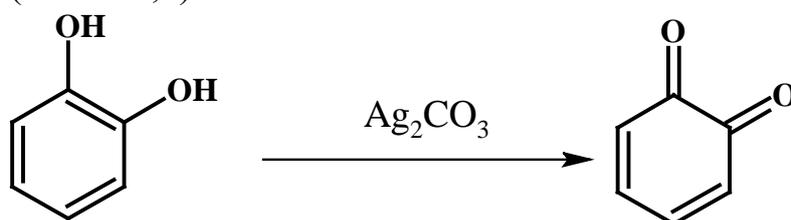


Схема 4

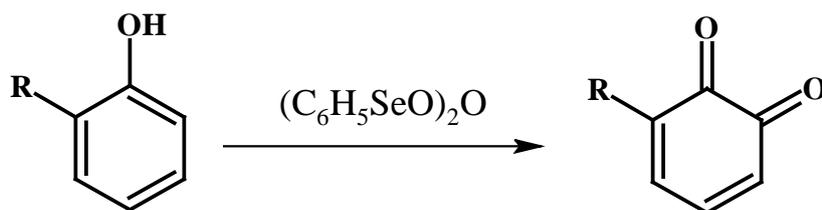


Схема 5

Окисление фенола хлором в смеси серной и хлорсульфоновой кислот приводит к получению 2,3,5,6-тетрахлорбензохинона - т. наз. *хлоранила* [3] (схема 6).

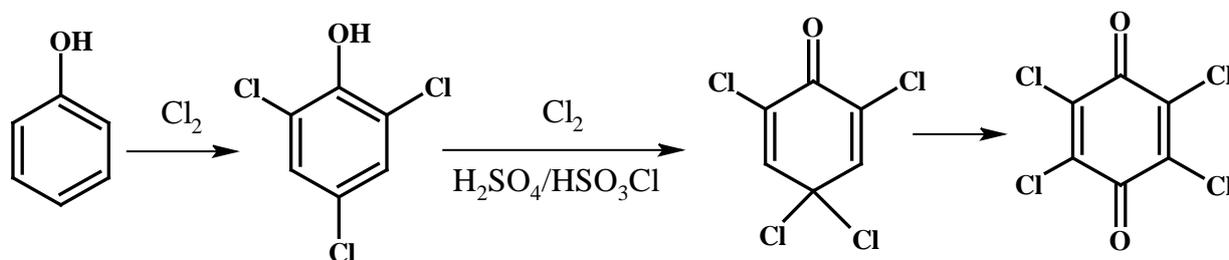
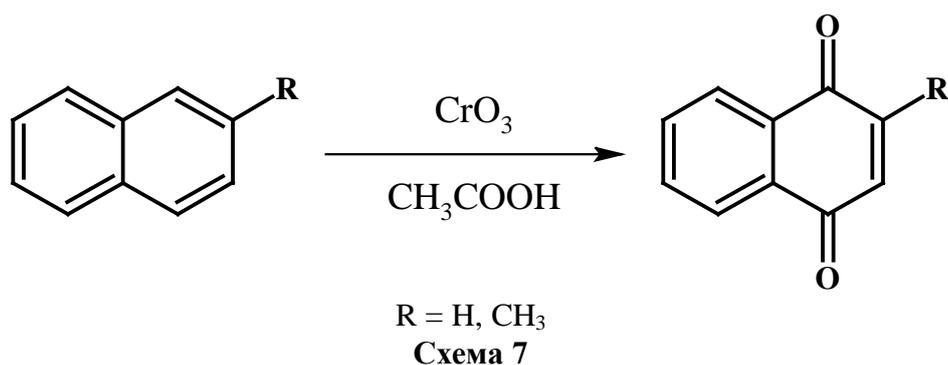
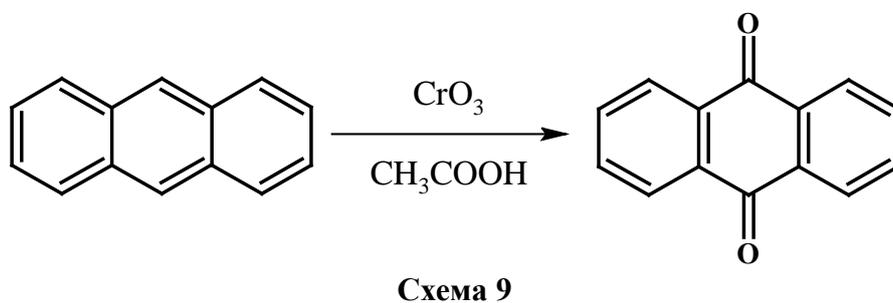
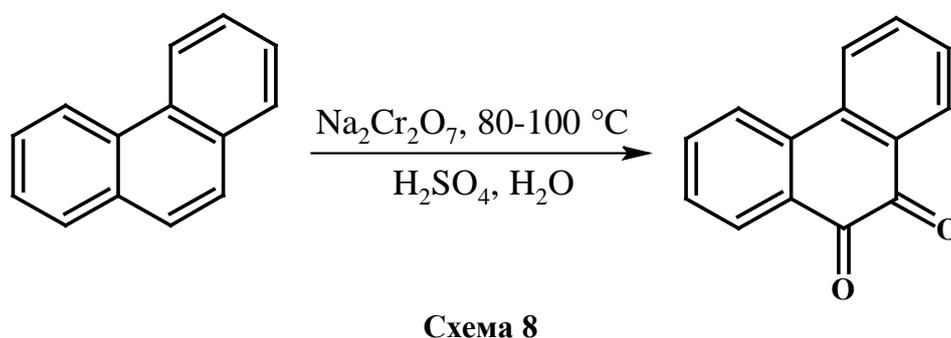


Схема 6

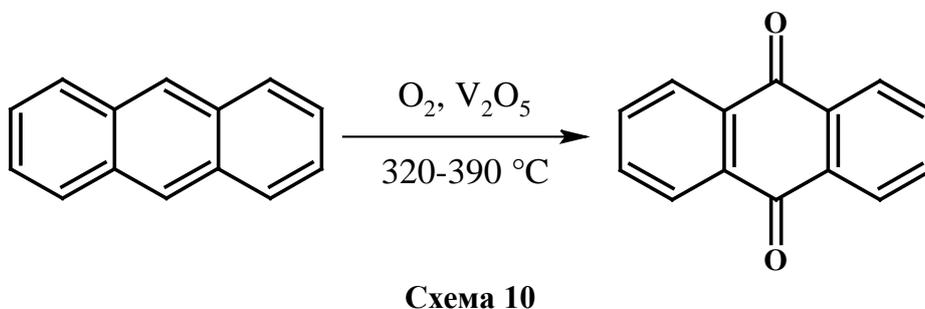
1,4-нафтахинон может быть получен окислением нафталина с помощью хромового ангидрида в уксусной кислоте (схема 7) [2]:



Аналогичными способами могут быть получены 9,10-фенантренхиноны (схема 8), 9,10-антрахиноны (схема 9)



В промышленности антрахиноны и фенантренхиноны получают окислением антрацена с помощью кислорода на ванадиевом катализаторе (схема 10).



2.2. Хиноны: строение.

С одной стороны, бензохинон возможно считать ароматическим соединением, поскольку 6 π -электронов распределены по шестичленному плоскому карбоциклу и формально правило Хюккеля выполняется. Однако длины связей в хинонах значительно отличаются и они оказываются ближе к ненасыщенным дикетонам

2.3. Некоторые свойства хинонов.

- Восстановление.

Хиноны, как сильные окислители, легко восстанавливаются сульфитом натрия, йодоводородом и другими восстановителями до дигидроксибензолов (схема 11) [3].

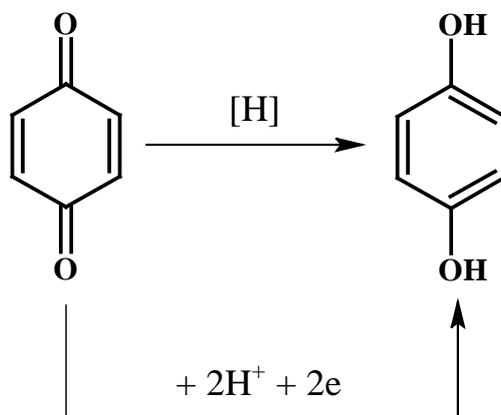


Схема 11

Реакцию восстановления 1,4-бензохинона до дигидроксибензола затрудняет образование *хингидрона* - аддукта состава 1:1 между 1,4-бензохиноном и 1,4-дигидроксибензолом. Хингидрон может быть подвергнут как окислению, так и восстановлению (схема 12) [1].

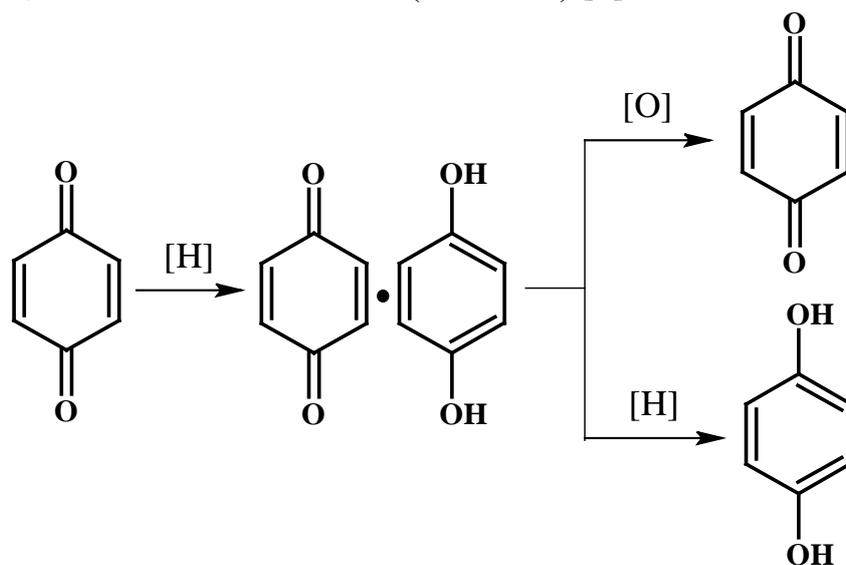


Схема 12

Восстановление 9,10-антрахинона дитионитом натрия приводит к 9,10-антрагидрохинону (схема 13).

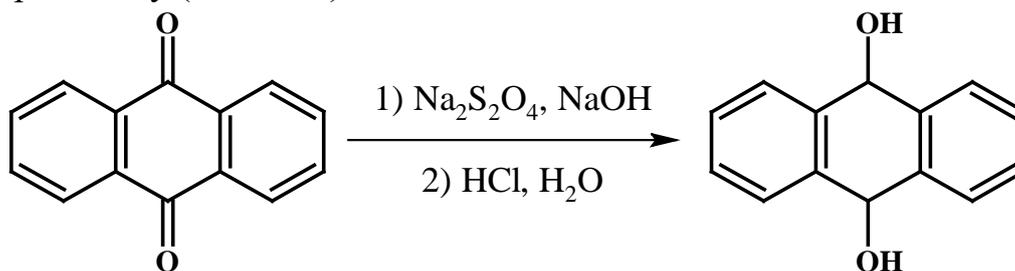


Схема 13

При восстановлении 9,10-антрахинона оловом в смеси соляной и уксусной кислот образуется **антрон** (схема 14).

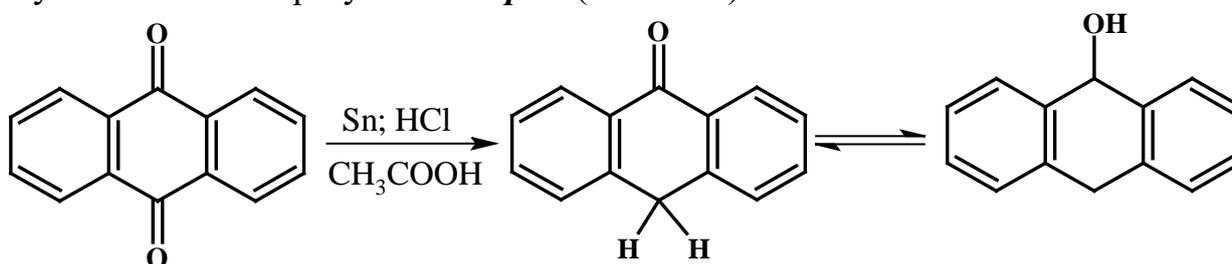


Схема 14

- 1,2- и 1,4-присоединение.

Хиноны в качестве ненасыщенных дикетонов вступают в реакции 1,2- и 1,4-присоединения. При этом присоединение 1 моль галогена протекает как 1,2-присоединение (схема 14), а галогеноводороды - как 1,4-присоединение с последующей ароматизацией продукта (схема 15).

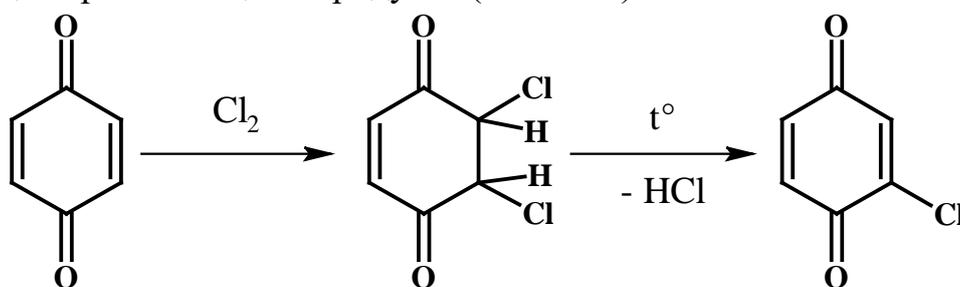


Схема 14

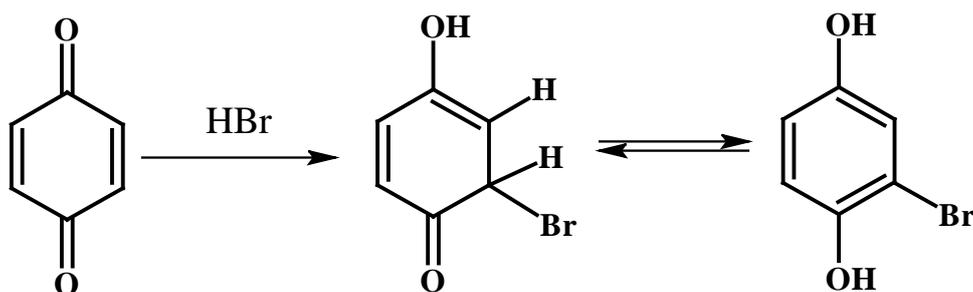


Схема 15

Сказанное справедливо для присоединения спиртов (схема 16) и аминов (схема 17).

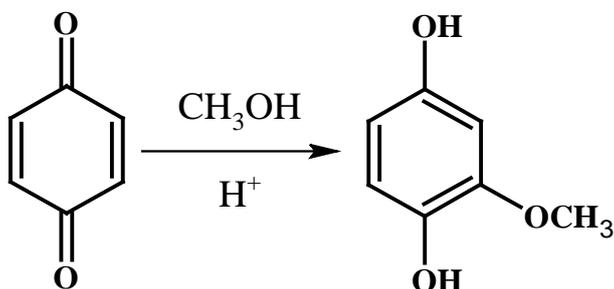


Схема 16

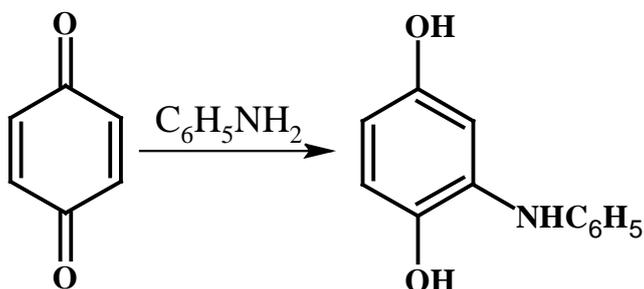


Схема 17

- Присоединение по C=O связи.

Сильные нуклеофильные реагенты способны вступать в реакции Ad_N с хинонами. Например, взаимодействие с гидроксиламином приводит к получению оксимов (схема 18).

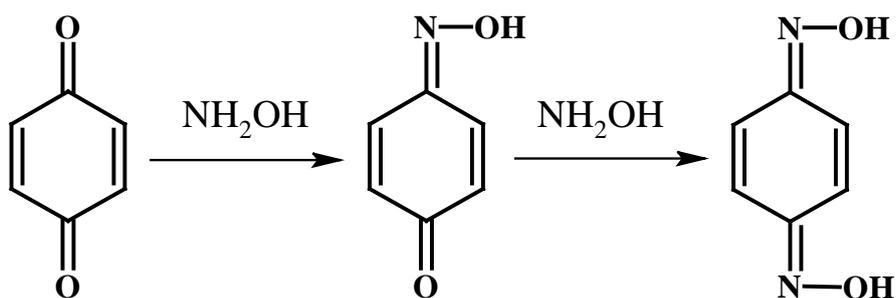


Схема 18

- Реакция Дильса-Альдера.

1,4-бензохинон является сильным диенофилом и вступает в реакцию Дильса-Альдера с диенами (схема 19).

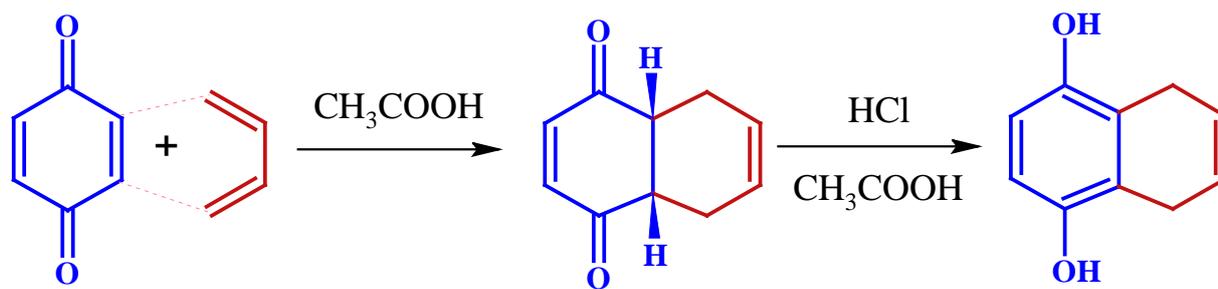


Схема 19

3. Экспериментальная часть.

3.1. Синтез хинонов.

3.1.1. Синтез 1,4-дibenзохинона.

1,4-бензохинон **2** синтезировали окислением гидрохинона **1**. Реакцию проводили перемешиванием и нагреванием водной суспензии бромата калия и гидрохинона при периодическом добавлении небольших количеств серной кислоты (схема 20).

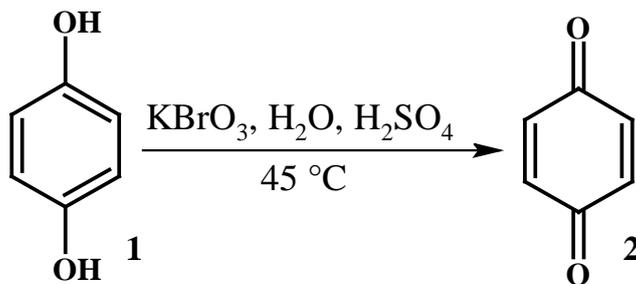


Схема 20

Полученный 1,4-бензохинон **2** представляет собой желтое кристаллическое вещество, трудно растворимое в воде, хорошо растворимое в щелочах и органических растворителях.

Квантово-химический расчет оптимизированной геометрии соединения **2** (пакет программ МОРАС, приближение РМ7) дал вполне предсказуемую картину плоской шестичленной карбоциклической системы (рис. 2).

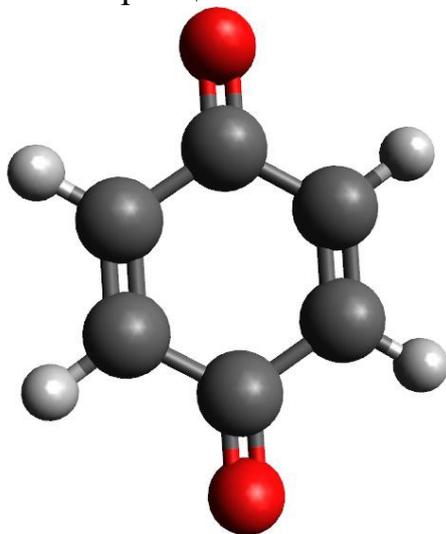


Рис. 2. Оптимизированная геометрия соединения **2**

ЯМР ^1H -спектр соединения **2** (рис. 3) содержит только один сигнал - синглет 6.77 м.д., соответствующий четырем эквивалентным протонам хинона. Симулированный в программе MestReNova спектр соединения **2** (рис. 4) согласуется с реальным и содержит один синглет 6.62 м.д.

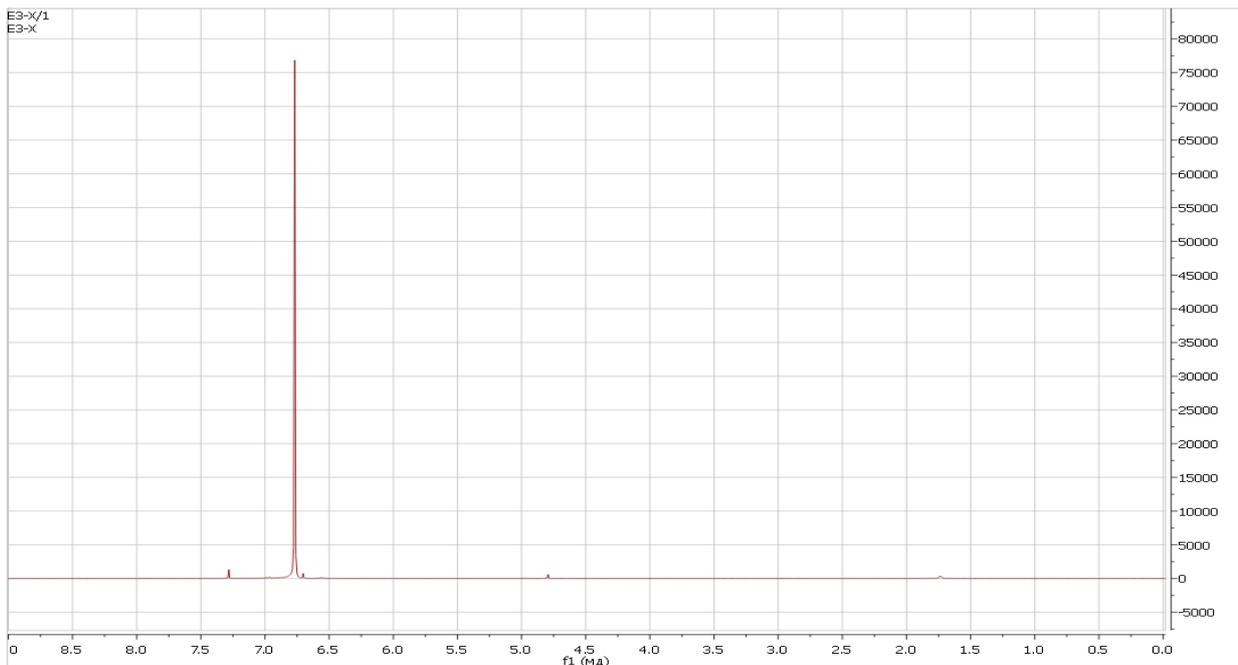


Рис. 3. ЯМР ^1H -спектр соединения 2

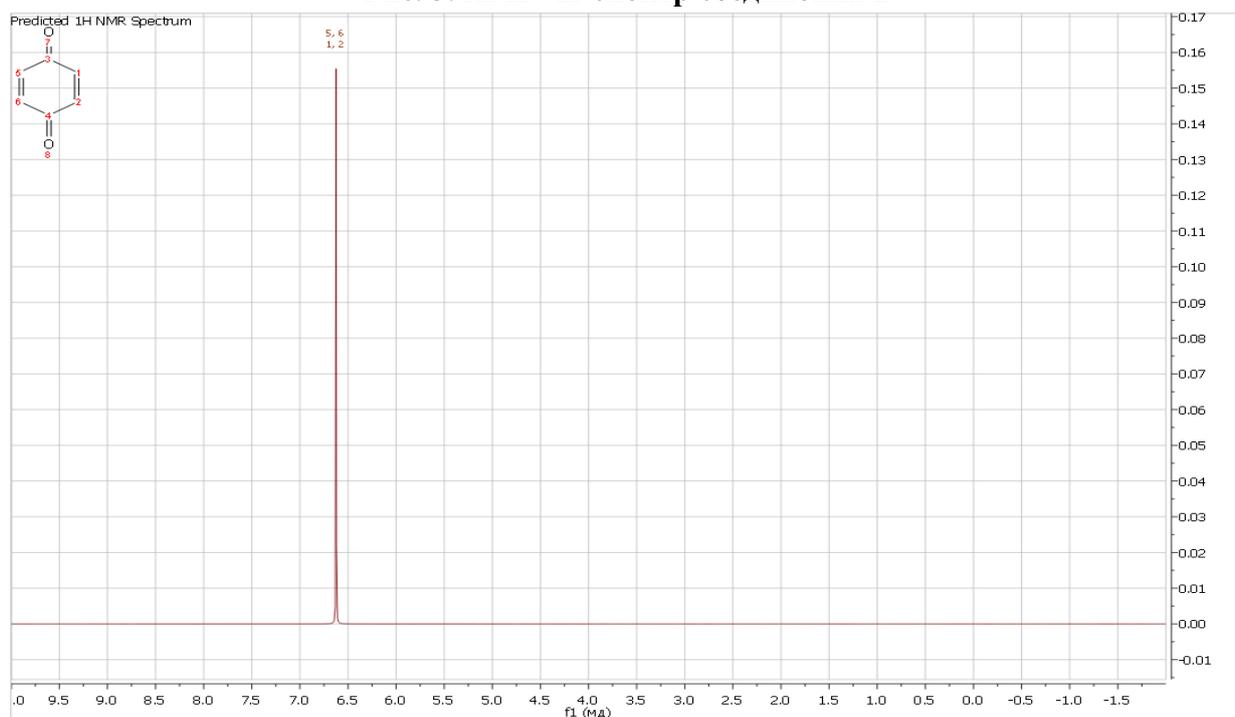


Рис. 4. Симулированный ЯМР ^1H -спектр соединения 2

ЯМР ^{13}C -спектр соединения 2 (рис. 5) содержит два сигнала, один из которых соответствует атомам углерода при двойной связи $\text{C}=\text{C}$, другой - атомам углерода карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$.

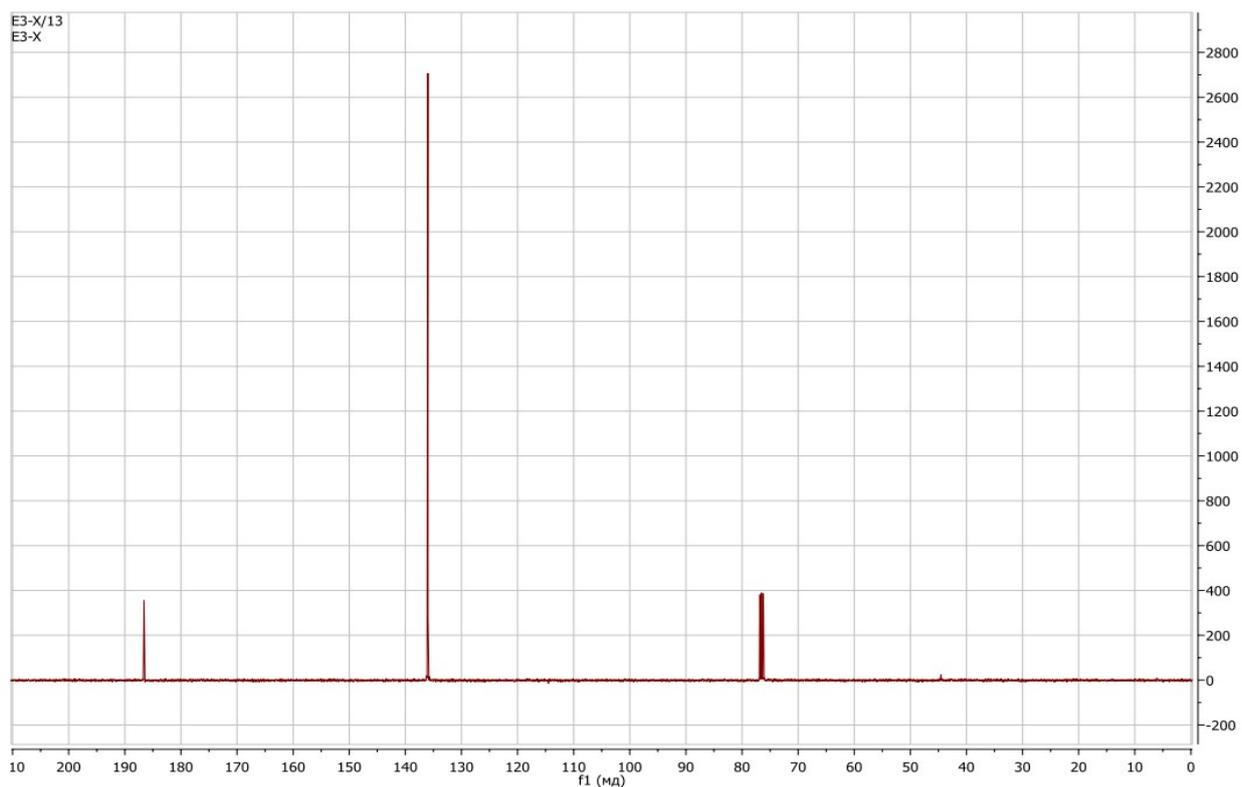


Рис. 5. ЯМР ^{13}C -спектр соединения 2

В ИК-спектре соединения 2 (рис. 6) карбонильная группа, по всей видимости, проявляется в виде полосы 1714 см^{-1} , полоса 3056 см^{-1} отвечает наличию двойных $\text{C}=\text{C}$ связей, пики 3306 см^{-1} и 3253 см^{-1} могут относиться к колебаниям гидроксильных групп енольных форм бензохинона (если таковые возможны) или к остаточному непрореагировавшему гидрохинону.

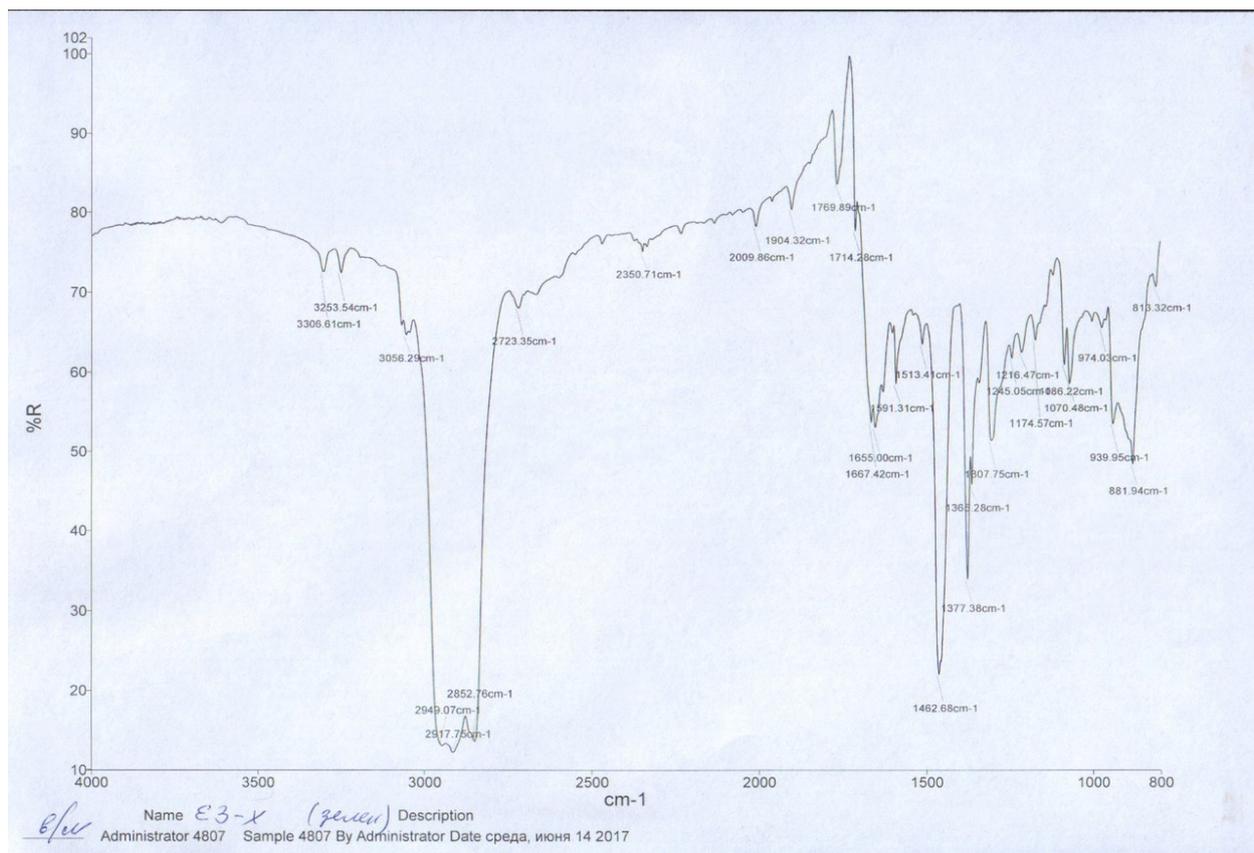


Рис. 6. ИК-спектр соединения 2.

3.1.2. Синтез 2,5-дибром-1,4-дигидроксинона.

2,5-дибром-1,4-дигидроксинон **4** синтезировали путем последовательного бромирования гидрохинона **1** с дальнейшим окислением полученного дибромгидрохинона **3** в дибромхинон (схема 21) [5].

Бромирование осуществляли путем прикапывания жидкого брома в уксусной кислоте к суспензии гидрохинона в уксусной кислоте.

Окисление дибромгидрохинона **3** проводили прикапыванием к его кипящей водной суспензии раствора хлорида железа (III) в течение 15 минут, образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола.

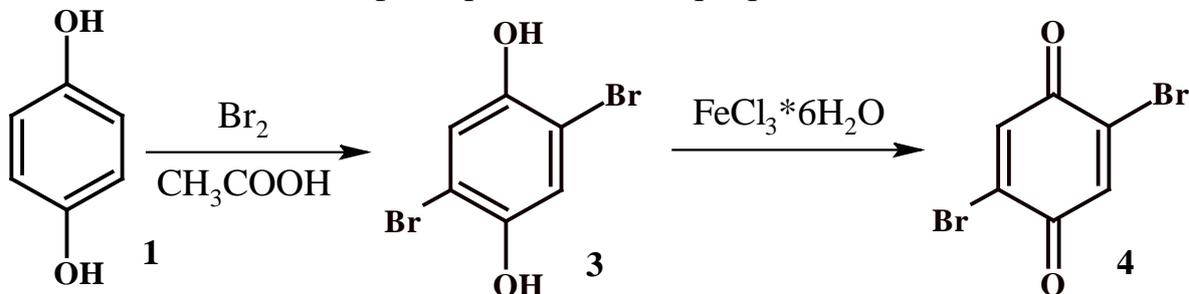


Схема 21

Квантово-химический расчет оптимизированной геометрии соединений **1**, **3** и **4** (пакет программ MORAC, приближение PM7) дал вполне предсказуемую

картину плоской шестичленной карбоциклической системы, все атомы молекул находятся в одной плоскости (рис. 7).

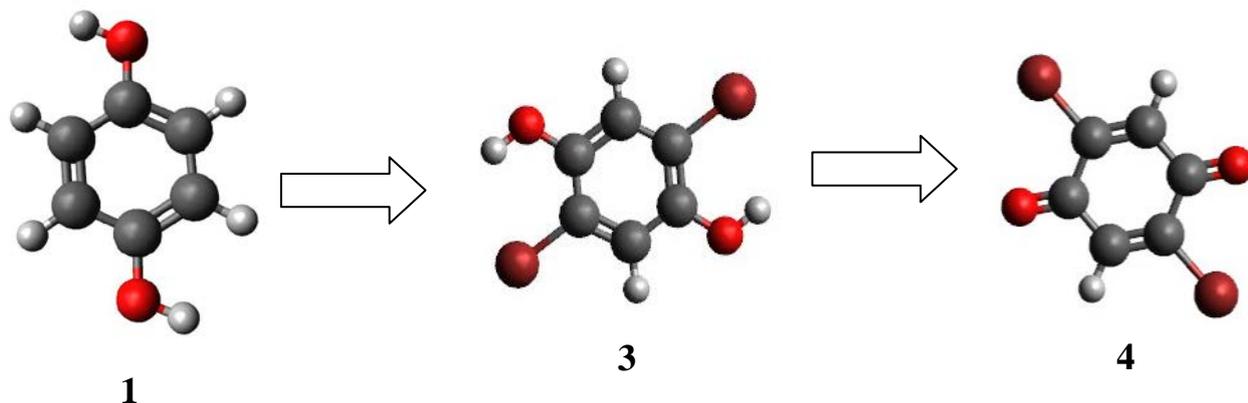


Рис. 7. Оптимизированная геометрия молекул 1,3,4

ЯМР ^1H -спектр соединения 3 (рис. 8) содержит синглет 7.05 м.д., соответствующий двум эквивалентным ароматическим протонам. Уширенный синглет гидроксильной группы становится заметен при увеличении участка 3.00-6.00 м.д. спектра (рис. 9).

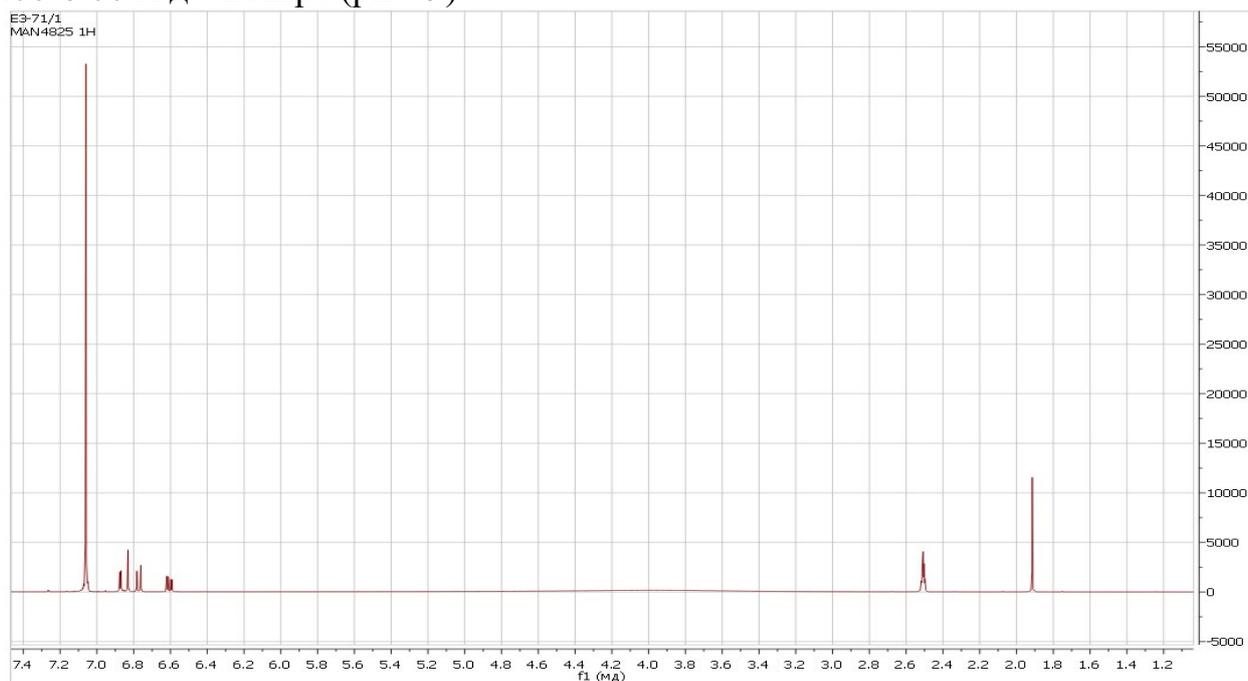


Рис. 8. ЯМР ^1H -спектр соединения 3

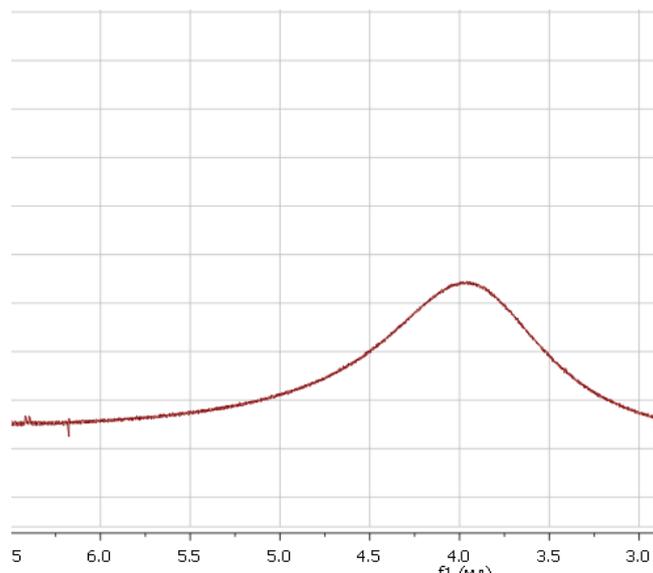


Рис. 9. Увеличение участка 3.00-6.00 м.д. ЯМР ^1H -спектра соединения 3

ЯМР ^1H -спектр соединения 4 (рис. 10) содержит синглет 7.48 м.д., соответствующий двум эквивалентным протонам в положениях 3 и 6 хинона.

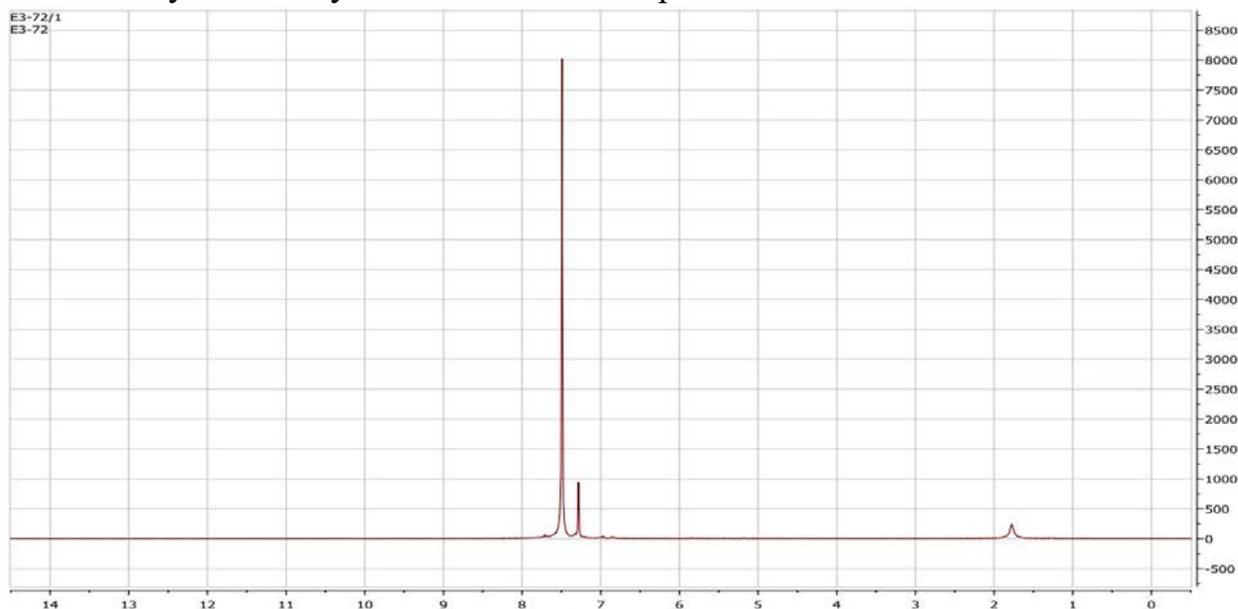


Рис. 10. ЯМР ^1H -спектр соединения 4

ЯМР ^{13}C -спектр соединения 4 (рис. 11) содержит три сигнала: 176.39 м.д., 137.25 м.д., 136.55 м.д., первый из которых соответствует атомам углерода карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$, остальные - атомам углерода при двойной связи $\text{C}=\text{C}$.

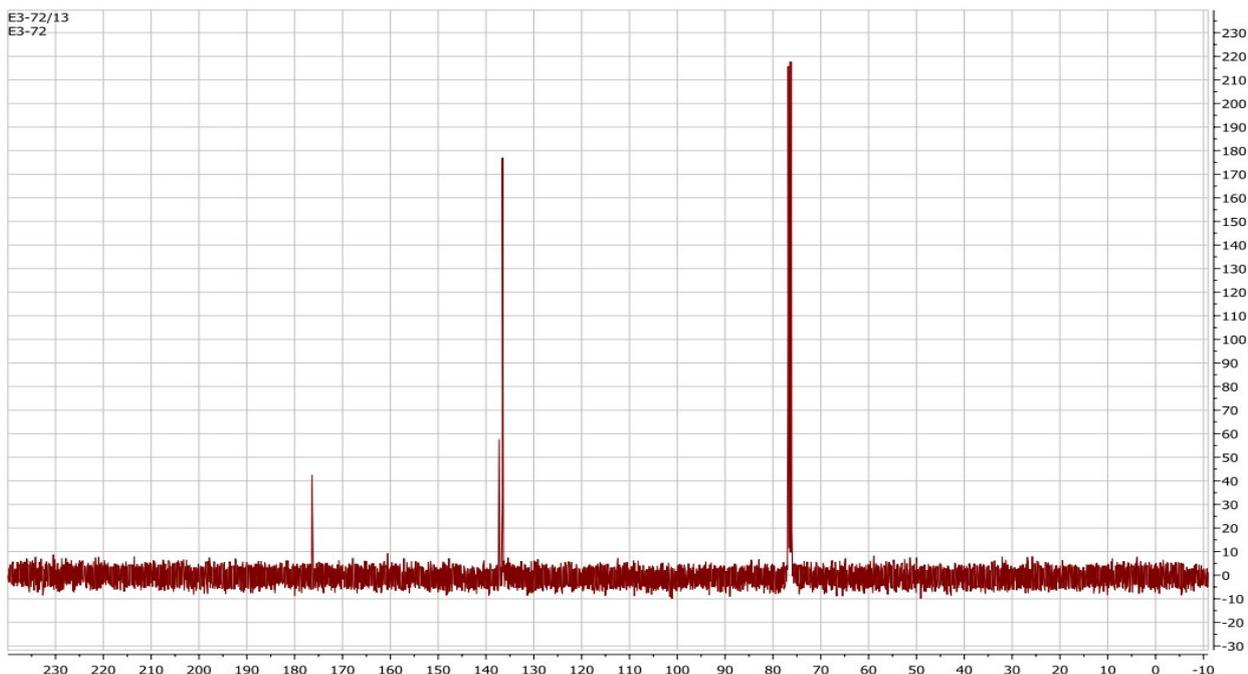


Рис. 11. ЯМР ^{13}C -спектр соединения 4

В ИК-спектре соединения 4 (рис. 12) карбонильная группа, по всей видимости, проявляется в виде полосы 1770 см^{-1} , полоса 3058 см^{-1} отвечает на наличие двойных $\text{C}=\text{C}$ связей, пик 3301 см^{-1} может относиться к колебаниям гидроксильных групп енольных форм (если таковые возможны) или к остаточному непрореагировавшему гидрохинону.

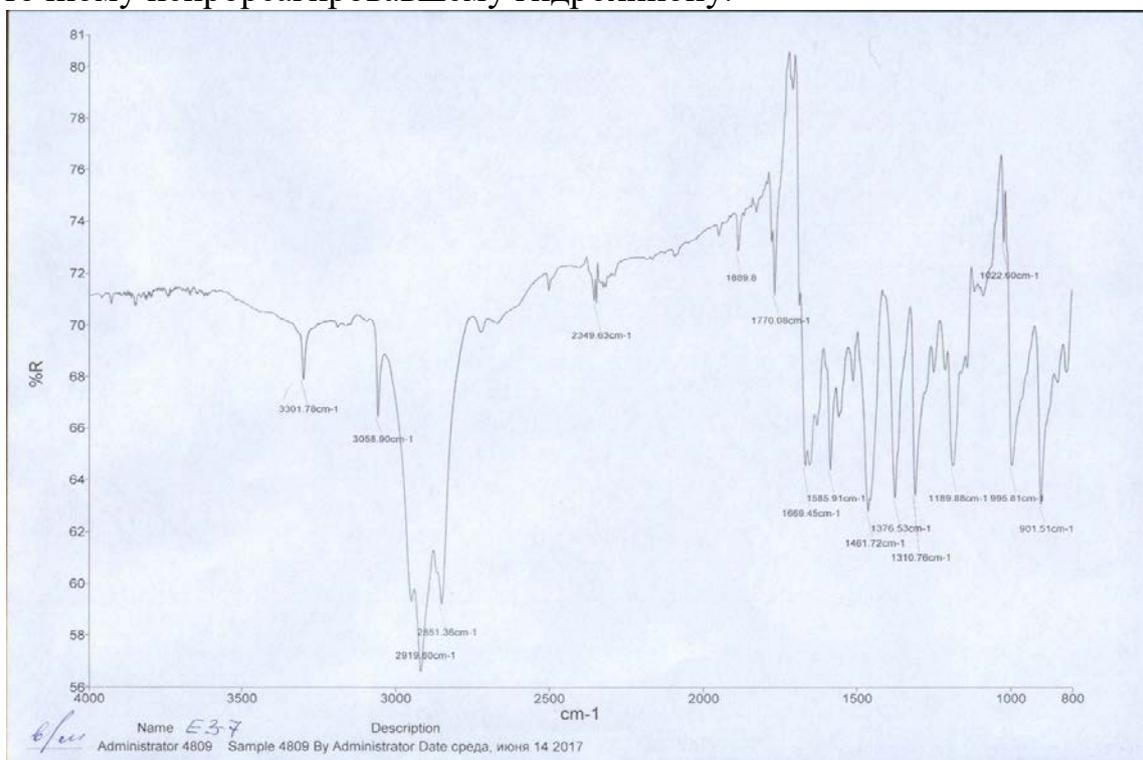


Рис. 12. ИК-спектр соединения 4.

3.1.3. Синтез нафтахинона.

Нафтахинон **6** синтезировали окислением нафталина **5**. Реакцию проводили путем приливания суспензии нафталина в уксусной кислоте к охлажденному льдом раствору хромового ангидрида в уксусной кислоте, после чего смесь оставляли стоять при комнатной температуре в течение 3-х дней (схема 22).

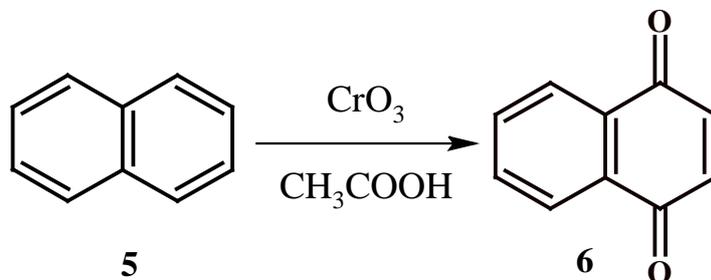


Схема 22

Квантово-химический расчет оптимизированной геометрии соединения **2** (пакет программ МОРАС, приближение РМ7) дал вполне предсказуемую картину плоской карбоциклической системы (рис. 13).

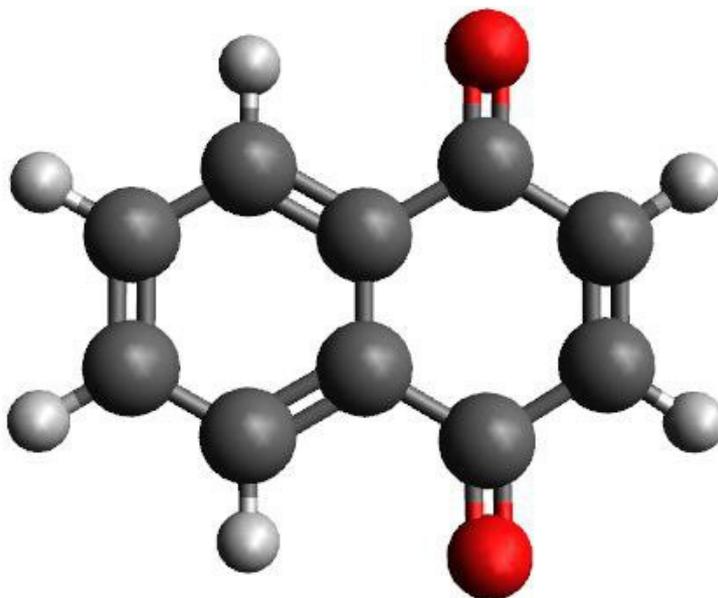


Рис. 13. Оптимизированная геометрия соединения **4**.

3.1.4. Синтез 2,4-динитрофенилгидразонов антрахинона и димедона.

Реакция карбонильных соединений с 2,4-динитрофенилгидразином (далее - ДНФГ) является качественной и приводит к образованию желтых осадков гидразонов [4].

Реакцию димедона и антрахиноном с ДНФГ (схемы 23 и 24) проводили в следующих условиях:

№	Димедон	Антрахинон
1	Кипячение в толуоле с насадкой Дина-Старка.	Кипячение в толуоле с насадкой Дина-Старка.
2	Кипячение в толуоле с насадкой Дина-Старка. Катализатор - 1 мл. CH ₃ COOH	Кипячение в толуоле с насадкой Дина-Старка. Катализатор - 1 мл. CH ₃ COOH
3	Кипячение в толуоле с насадкой Дина-Старка. Катализатор - 1 мл. H ₂ SO ₄	-
4	Комнатная температура Раствор ДНФГ в этаноле с H ₂ SO ₄ конц (Реактив Брэди)	-

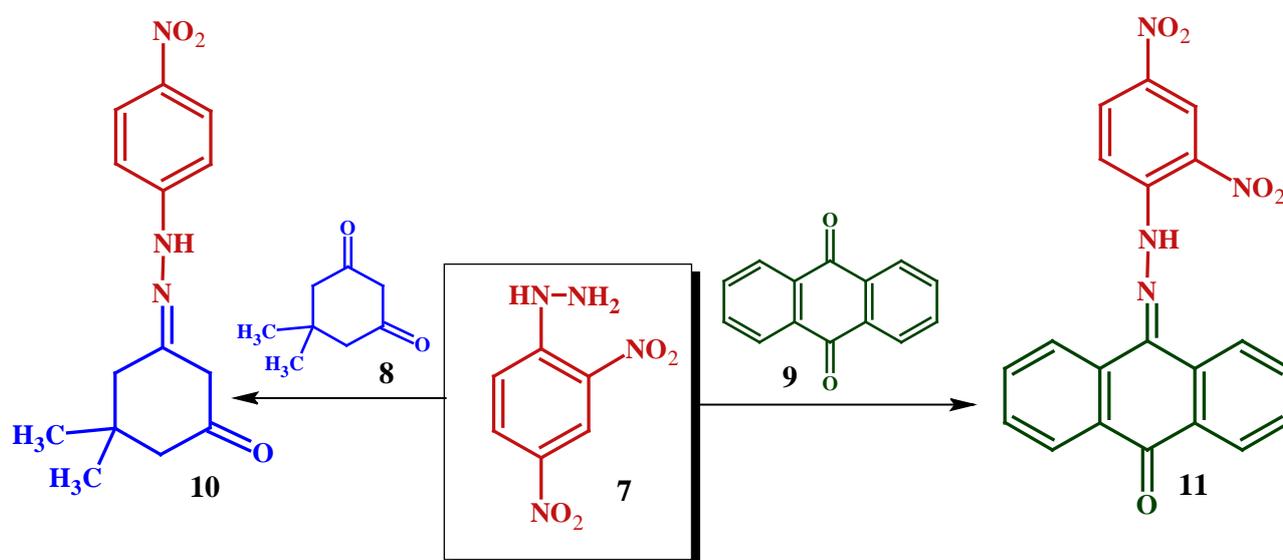


Схема 23

В ходе проведения реакций №№1-3 как в случае с димедоном, так и в случае с антрахиноном, выделения желтого осадка динитрофенилгидразонов не происходило. Отсутствие выделения воды подтверждали следующим образом: каплю скопившейся в насадке Дина-Старка жидкости капали на кусочек металлического натрия. Проведение реакции с реактивом Брэди (раствор ДНФГ в смеси концентрированной серной кислоты с этанолом) также не привело к выделению желтого осадка. Возможно, темно-красная окраска исходного ДНФГ маскировала желтую окраску кристалликов динитрофенилгидразонов.

Оптимизированная геометрия динитрофенилгидразонов хинонов была рассчитана с помощью квантово-химических методов (пакет программ МОРАС, приближение RM7) на примере 2,4-динитрофенилгидразона 1,4-бензохинона (рис. 14).

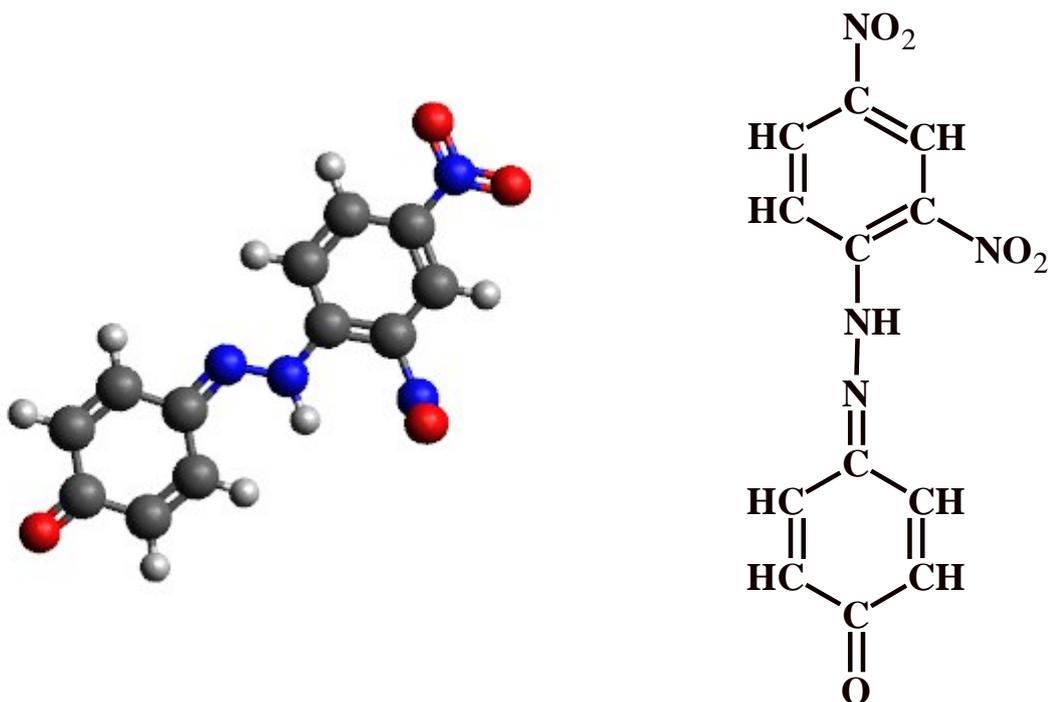


Рис. 14. Оптимизированная геометрия 2,4-динитрофенилгидразона 1,4-бензохинона

Недостаточная активность ДНФГ в реакциях с хинонами может быть связана с тем, что две акцепторные нитрогруппы сильно понижают нуклеофильность атомов азота гидразинильного фрагмента.

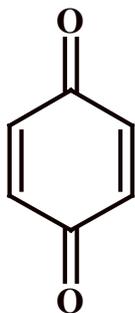
Выводы

- Исследованы и отработаны методы синтеза хинонов.
- Синтезированные соединения исследованы методами квантовой химии, ИК-, ЯМР ^1H - и ЯМР ^{13}C -спектроскопии.
- Исследована реакция хинонов и димедона с ДНФГ.

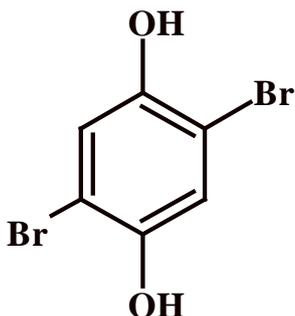
4. Методики синтезов.

ИК спектры полученных соединений снимали на спектрофотометре Spectrum Two в виде пасты в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H записывали на спектрометре Bruker WP-400 в CDCl_3 и $\text{DMCO-}d_6$, внутренний стандарт - ТМС.

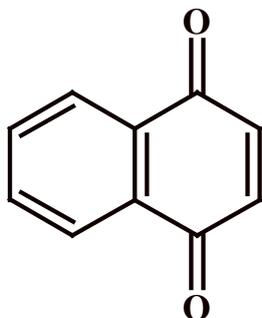
1,4-добензохинон (2). В колбу наливали воду, суспензировали в ней гидрохинон и затем растворяли KBrO_3 . При перемешивании небольшими порциями прибавляли 5%-й раствор серной кислоты. После этого, поместив в колбу термометр, нагревали содержимое до 45°C . Начинаясь реакция, сопровождавшаяся самопроизвольным повышением температуры до 75°C . По окончании реакции (смесь ярко-желтого цвета) содержимое колбы охлаждали до 0°C в бане со льдом, осадок отфильтровывали и промывали небольшим количеством ледяной воды. Полученный продукт сушили на воздухе.



2,5-дибром-1,4-дигидроксибензол (3). К суспензии гидрохинона в уксусной кислоте прикапывали при перемешивании раствор двукратного избытка брома в уксусной кислоте и перемешивали реакцию среду 1 час. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали уксусной кислотой. Маточный раствор упаривали наполовину и получали еще некоторое количество продукта. Полученное вещество использовали без дополнительной очистки.



2,5-дибром-1,4-бензохинон (4). Раствор 2,5-дибромгидрохинона в воде нагревали до кипения и в течение 15 минут при перемешивании прикапывали раствор гексагидрата хлорида железа (III) в воде. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, выпавший продукт отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола.



Нафтахинон (6). К охлажденному льдом раствору 100 г. хромового ангидрида в 70%-й уксусной кислоте постепенно при перемешивании приливали раствор нафталина в уксусной кислоте, смесь оставляли стоять при комнатной температуре в течение 3-х дней, время от времени перемешивая. Для осаждения нафтахинона прибавляли большое количество воды, выпавший осадок отфильтровывали.

Список литературы

1. Реутов О.А. Органическая химия : в 4 ч. Ч. 3 / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. - 4-е изд. - М. : Бином. Лаборатория знаний, 2015.
2. Арнольд Е.В., Булгакова Н.А., Варфоломеева М.В., Гроностаев Л.М., Каргина О.И., Кузнецова А.С., Лаврикова Т.И., Халявина Ю.Г. Практикум по химии хинонов и хиноидных соединений: учебное пособие; Под. ред. Л.М. Горностаева; Краснояр. гор. пед. ун-т им. В.П. Афанасьева. - Красноярск, 2014.
3. Травень В.Ф. Органическая химия : учебное пособие для вузов : в 3 т. Т. II / В.Ф. Травень. - 2-е изд., перераб. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013.
4. Идентификация органических соединений: пер. с англ./ Р. Шрайнер Р. Фьюзон, Д. Кёртин, Т. Моррилл. - М.: Мир, 1983.
5. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия: Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории: Пер. с нем. - М.: Мир, 2017.

Приложение 1

Благодарности

- Благодарим профессора кафедры органической химии ПГНИУ д.х.н. Сергея Николаевича Шурова и старшего преподавателя кафедры органической химии ПГНИУ Татьяну Владимировну Шаврину за съёмку ИК-спектров.
- Благодарим к.х.н., старшего преподавателя кафедры неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности ПГНИУ Ивана Геннадьевича Мокрушина за съёмку ЯМР-спектров.
- Благодарим к.х.н. Степанову Екатерину Евгеньевну за консультативную помощь по методикам синтеза и установке программ для квантово-химического моделированию.
- Благодарим зав. лабораторией ПНИПУ Жеребцову Любовь Ивановну за предоставление органического практикума кафедры химии и биотехнологии ПНИПУ.



**Шаврина Татьяна
Владимировна**



**д.х.н. Шуров Сергей
Николаевич**



**к.х.н. Мокрушин Иван
Геннадьевич**



**к.х.н. Степанова Екатерина
Евгеньевна**

