**Атрощенко, Юрий Михайлович.**

## Анионные δ-комплексы нитроаренов в синтезе полифункциональных производных алициклического, ароматического и гетероциклического рядов : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.03. - Тула, 1998. - 414 с. : ил.

## Оглавление диссертациидоктор химических наук Атрощенко, Юрий Михайлович

ВВЕДЕНИЕ

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Взаимодействие анионных G-комплексов нитроаренов с электрофильными агентами. ^

1.2. Анионные сг-комплексы нитроаренов в редокс-процессах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2. Синтез, свойства и строение анионных а-комплексов нитросоединений.

2.1. Синтез анионных а-комплексов нитроаренов и исследование их строения методами молекулярной спектроскопии.

2.1.1. Получение аддуктов нитрсоединений с алкоксид- и гидридионами (комплексов Джексона-Мейзенгеймера).

2.1.2. Синтез G-аддуктов нитросоединений с карбанионами кетонов (комплексов Яновского).

2.1.3. Синтез 6,8-динитро- и 6,8,10-тринитро-1,4-диокса-спиро[4,5]дека-6,9-диенидов с ктаионами s-, p-, d- и f-элементов.

2.2. Электронное и пространственное строение анионных аддуктов нитросоединений.

2.2.1. Расчет электронной плотности анионов нитробензола, 1-нитронафталина и 9-нитроантрацена квантово-химическими методами.

2.2.2. Геометрия анионов нитросоединений по данным квантово-химических расчетов.

2.2.3. Изучение молекулярной и кристаллической структуры комплексов 9-нитроантрацена методом PC А.

2.3. Микрокристаллические и кристаллографические исследования спироциклических аддуктов.

2.4. Термические превращения аддуктов в твердой фазе.

2.5. Изучение ионной ассоциации в растворах анионных спироциклических аддуктов методами кондуктометрии и спектрофотометрии.

3. Взаимодействие анионных аддуктов нитроаренов с эл ектрофил ьными агентами.

3.1. Взаимодействие анионных аддуктов нитросоединений с галогенирующими агентами.

3.1.1. Реакция а-комплексов полинитробензолов с бромирующими агентами.

3.1.2. Синтез 9-алкокси- и 9,9-диалкокси-10-галоген-10-нитро-9,10-дигидроантраценов.

3.2. Взаимодействие комплексов 9-нитроантрацена с галогеналкилами

3.3. Реакция анионных аддуктов нитроаренов с ароматическими диазосоединениями.

3.3.1. Взаимодействие комплексов 1,3,5-тринитробензола с ароматическими диазосоединениями.

3.3.2. Синтез производных 3-нитроазобензола.

3.3.3. Синтез 1-(п-К-фенилазо)-3-нитронафталинов.

3.3.4. Аддукты 9-нитроантрацена в синтезе нитроарилазопроиводных

9,10-дигидроантрацена и фенилгадразонов 9,10-антрохиниона.

3.4. Механизм разложения аддуктов в различных средах под действием протонодонорных агентов.

4. Окисление анионных аддуктов Яновского как метод функционализации электронодефицитных ароматических систем

4.1. Введение углерод-углеродной связи в ароматические нитросоединения.

4.1.1. Синтез а-(2,4,6-тринитрофенил)кетонов.

4.1.2. Синтез 9-нитро-10-Я-антраценов, 9-нитро-10-11-9,10-дигидроантраценов и 9,9-диметоксиантрона.

4.1.3. Исследование молекулярной и кристаллической структуры 9нитро-10-11-9,10-дигидроантраценов.

4.2. Кинетика окисления о-комплексов Яновского хинонами.

4.2.1. Общие закономерности реакции окисления комплексов Яновского.

4.2.2. Влияние природы хинонов на скорость реакции.

4.2.2.1. Окисление 1-ацетонил-2,4,6-тринитроциклогексадиенида-2,5 натрия галогенопроизводными хинона.

4.2.2.2. Окисление 1-ацетонил-2,4-динитро-5,6-бензоциклогексадиенида

2,5 калия производными бензохинона-1,4.

4.2.2.3. Окисление аддуктов Яновского 1,3-Динитробензола производными бензохинона-1,2.

4.2.3. Связь восстановительных свойств анионных а-комплексов с их строением.

4.2.3.1. Влияние заместителей в циклогексадиеновой системе на реакционную способность а-аддуктов в редокс-процессах.

4.2.3.2. Окисление комплексов 1,3,5-тринитробензола с различными карбанионами.

4.2.4. Эффекты реакционной среды в процессе окисления анионных а-комплексов Яновского хинонами.

4.2.4.1. Количественная оценка эффектов апротонных растворителей на скорость окисления 1-ацетонил-2,4,6-тринитроциклогекса-диенида-2,5 тетрабутиламмония тетрахлорбензохиноном-1,4.

4.2.4.2. Влияние протонодонорных растворителей на скорость окисления 1-ацетонил-2,4.6-тринитроциклогексадиенида-2,5 натрия.

4.2.4.3. Роль ассоциации аниона комплекса с катионами металлов в процессе окисления.

4.3. Электрохимическое моделирование элементарных актов переноса гидрид-иона в реакции окисления комплексов Яновского.

5. Восстановительная активация нитроаренов с помощью тетрагидридоборидов щелочных металлов.

5.1. Механизм ионного гидрирования производных 1,3,5-тринитробензола комплексными гидридами.

5.1.1. Получение и свойства интермедиатов в реакции тетрагидридоборида натрия с 1,3,5-тринитробензолом.

5.1.2. Установление факторов, влияющих на степень гидрогенолиза связи С-Х при взаимодействии 1-Х-2,4,6-тринитробензолов с тетрагидридоборидами калия.

5.2. Синтез замещенных 1-11-2,4,6-тринитроциклогексанов селективным восстановлением ароматического кольца производных 1,3,5-тринитробензола.

5.3. Синтез 3-азабицикло[3.3.1]нонанов из производных 1.3-динитробензола конденсацией по Манниху.

6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

6.1. Синтез исходных соединений.

6.2. Методы синтеза анионных а-адцуктов нитроаренов.

6.2.1. Синтез а-комплексов с карбанионами кетонов (комплексов Яновского).

6.2.2. Синтез а-комплексов с алкоксид-ионами (комплексов Мейзенгеймера).

6.2.3. Синтез спироциклических а-комплексов.

6.2.4. Синтез гидридных а-комплексов.

6.3. Методики проведения реакций.

6.3.1. Взаимодействие комплексов нитроаренов с галогенирующими агентеми.

6.3.2. Алкилирование анионных а-комплексов 9-нитроантрацена.

6.3.3. Взаимодействие комплексов нитроаренов с ароматическими диазосоединениями.

6.3.4. Препаративное окисление анионных а-комплексов нитроаренов.

6.3.5. Восстановление 1-11-2,4,6-тринитробензолов тетрагидридо-боридом калия до тринитроциклогексанов.

6.3.6. Синтез З-Ш -6(1)-Ю.~ 1,5-динитро-3-аза-бицикло[3.3.1 ]ноненов-6 конденсацией по Манниху производных дикалиевой соли 3,5-бис(аци-нитро)циклогексена-1 с формальдегидом и первичными аминами.

6.4. Методы физико-химических исследований.

ВЫВОДЫ