# ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Г. А. РАЗУВАЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Арсеньев Максим Вячеславович

# НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ *О*-БЕНЗОХИНОНЫ И ПОЛИ-*О*-БЕНЗОХИНОНЫ КАК ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

02.00.03 - органическая химия

# Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, академик РАН

Абакумов Глеб Арсентьевич

Нижний Новгород

2014

# Оглавление

Введени	e	4
Глава I	Литературный обзор	9
1.1.	о-Хиноны и пирокатехины как редокс-активные лиганды	9
1.2.	Общие свойства системы о-бензохинон - пирокатехин	14
1.3.	Синтез олигомерных пространственно экранированных о-хинонов и	
	пирокатехинов	16
]	1.3.1. Алкилирование пирокатехинов	16
]	1.3.2. Димеризация <i>о</i> -бензохинонов	17
]	1.3.3. Присоединение нуклеофилов к пространственно-экранированным	
	о-бензохинонам	19
]	1.3.4. Нуклеофильное замещение атома галогена в пространственно-	
	экранированных <i>о</i> -бензохинонах	20
]	1.3.5. Использование функциональных производных пирокатехина	21
1.4.	Синтез полимерных о-бензохинонов и пирокатехинов	24
1.5.	Структурные блоки для синтеза пространственно-неэкранированных	
	олигомерных и полимерных пирокатехинов	27
]	1.5.1. Катехоламины	27
]	1.5.2. Катехолкарбоновые кислоты	30
]	1.5.3. Леводопа (L-DOPA)	34
]	1.5.4. Катехолальдегиды и их производные	36
1.6.	Пирокатехины и о-бензохиноны в свободно-радикальной	
	полимеризации	40
1.7.	Заключение	43
Глава II.	Обсуждение результатов	44
2.1.	4-Алкоксипроизводные 3,6-ди- <i>трет</i> -бутил-о-бензохинона	45
2	2.1.1. Синтез гидроксил содержащих <i>о</i> -хинонов и бис- <i>о</i> -хинонов	45
2	2.1.2. Синтез о-хинонметакрилатов	48
2	2.1.3. Получение полимерных металлокомплексов и материалов на их	
	основе	56
2.2.	Пространственно-экранированный катехолальдегид и его	
	производные	62

2.2.1.	Синтез катехолальдегида	62	
2.2.2.	Взаимодействие катехолальдегида с аминами	66	
2.2.3.	Взаимодействие катехолальдегида с гидразинами	72	
2.2.4.	Рентгено-структурные исследования производных		
	катехолальдегида	77	
2.2.5.	Восстановление катехолальдиминов	86	
2.2.6.	Координирующая способность катехолальдиминов и их		
	производных	88	
Глава III. Эксп	ериментальная часть	95	
Приложение 1			
Приложение 2			
Выводы		125	
Список сокращений и обозначений			
Список литературы			

# Введение

#### <u>Актуальность</u>

Система *о*-бензохинон (Q) - *о*-семихинон (SQH) - пирокатехин (CatH<sub>2</sub>) является одной из активно изучаемых органических редокс-систем. Интерес к ней обусловлен многими причинами, как фундаменальными, так и практическими, к числу которых относятся и те факты, что природные нейромедиаторы допамин, адреналин и др. являются производными пирокатехина, так и то, что о-бензохиноны и пирокатехины входят в состав инициирующих и ингибирующих систем свободно-радикальной полимеризации. Особое место занимают о-хиноны И пирокатехины В координационной химии. Широко применяются катехолатные лиганды (Cat<sup>2-</sup>), являющиеся бидентантными дианионовыми лигандами с жесткой ароматической системой. Они входят в состав природных железопереносящих белков (сидерофоров), комплексы на их основе применяются как стереоселективные катализаторы реакций Манниха. Генри И дp. Известно. ЧТО введение *трет-*бутильных групп (пространственных затруднений) в пирокатехиновый фрагмент приводит К стабилизации о-хиноновой и о-семихиноновой формы. При этом, варьирование донорно-акцепторных свойств заместителей в пирокатехиновом фрагменте позволяет изменять окислительно-восстановительные свойства системы Cat<sup>2-</sup>/Q в широком лиапазоне. Это делает пространственно-экранированные о-бензохиноны И пирокатехины удобными стартовыми соединениями для синтеза комплексных соединений переходных и непереходных металлов с редокс-активными лигандами (лигандами способными изменять степень окисления в координационной сфере металла), для изучения процессов в координационной сфере металла (спиновая метка), для изучения процессов редокс-изомерии и др.

С другой стороны, необходим переход от химии комплексных соединений на основе моно-*о*-бензохинонов к синтезу материалов (полимерных материалов), обладающих их ценными свойствами (магнитные, оптические, абсорбционные и др.). Это можно осуществить если использовать при синтезе металлокомплексов не моно*о*-бензохиноны, а ди-, олиго- и поли-*о*-бензохиноны. Таким образом, разработка методов синтеза пространственно-экранированных ди- и поли-*о*-бензохинонов (ди- и полипирокатехинов) с различными редокс-характеристиками является актуальной задачей современной химии. Нами предлагается два подхода к синтезу данных

4

соединений – полимеризация мономеров и направленная модификации полимерной цепи. Так, сочетание в молекуле хинонметакрилата фрагмента о-бензохинона и метакрилового фрагмента позволяет получать полимерные о-бензохиноны полимеризацией, свободнорадикальной а получение И использование пространственно-экранированного катехолальдегида позволяет легко получать новые би- и полифункциональные соединения, содержащие фрагмент 3,5-ди-третбутилпирокатехина. Подобные соединения могут быть применены В координационной, биологической, органической химии при синтезе катализаторов, молекулярных магнетиков, адгезионных материалов, эффективных накопителей молекулярного кислорода.

<u>Цель работы</u>: Синтез и исследование свойств олигомерных и полимерных пространственно-экранированных *о*-бензохинонов и пирокатехинов, металлокомплексов и материалов на их основе.

В связи с поставленной целью решались следующие задачи:

- 1. Разработка методов синтеза метакрилат-содержащих мономерных пространственно-экранированных *о*-бензохинонов;
- Исследование полимеризационной способности полученных мономеров в гомо- и сополимеризации с метакриловыми мономерами;
- Исследование возможности получения полимерных катехолатных и *о*семихиноновых металлокомплексов на основе поли-*о*-бензохинона, в том числе в полимерных материалах.
- Разработка метода синтеза альдегид-содержащего пространственноэкранированного пирокатехина - 2,3-дигидрокси-4,6-ди-*трет*бутилбензальдегида и исследование продуктов его взаимодействия с моно-, ди- и полиаминами и гидразинами;
- Исследование продуктов окисления и восстановления пространственноэкранированных катехолальдиминов, а также изучение их способности к комплексообразованию по обменным и окислительно-восстановительным реакциям.

<u>Объекты и предмет исследования</u> Пространственно-экранированные ди- и поли-*о*-бензохиноны и пирокатехины, производные 3,5 и 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона – *о*-хинонметакрилаты, катехолальдегид, катехолальдимины и др., а также металлокомплексы на их основе.

#### Научная новизна и практическая ценность работы:

- Оптимизированны условия реакции 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона с диолами как потенциальный метод получения бис-*о*-бензохинонов.
- Синтезированы новые *о*-бензохинонметакрилаты, исследована их реакционная способность в реакциях свободно-радикальной полимеризации и использования их в качестве редокс-активного лиганда. Получен материал, обратимо поглощающий молекулярный кислород на основе полимерного катехолата трифенилсурьмы (V).
- Предложен новый пространственно-экранированный катехолальдегид как структурный блок для синтеза в мягких условиях широкого круга соединений, содержащих фрагмент пространственно-экранированного пирокатехина или *о*бензохинона. Показана возможность получения на их основе металлосодержащих пространственно-экранированных фенолов, катехолатных и *о*-семихиноновых комплексов.

Предложенные методики синтеза и полученные соединения могут стать основой для создания редокс-активных материалов, сорбентов металлов, поглотителей кислорода, а также лигандов заданного строения при создании полиядерных (полиметаллических) соединений, катализаторов широкого круга реакций.

#### <u>Методология и методы исследования</u>

При выполнении работы использовался комплексный подход к решению поставленных задач, сочетающий методы тонкого органического синтеза и современных физико-химических методов исследований.

Синтез целевых соединений осуществлялся на основе коммерчески доступных реактивов по известным и разработанным в рамках данной работы методикам. Для выделения и очистки полученных соединений использовали перекристаллизацию и хроматографические методы.

Для определения состава, а также физико-химических характеристик полученных соединений, применяли методы ИК-, УФ-, масс-спектроскопии, элементного анализа, ядерного магнитного резонанса, гель-проникающей хроматографии и рентгеноструктурного анализа.

#### <u>Личный вклад автора</u>

Диссертант принимал непосредственное участие во всех этапах диссертационной работы, включая постановку целей и задач исследования, планирование и выполнение экспериментов, анализ и интерпретацию полученных данных, оформление и подготовку публикаций по результатам исследований. Эксперименты ЭПР выполнены лично автором или совместно с д.х.н. Бубновым М. П. (ИМХ РАН). Регистрация ИК-спектров - к.х.н. Кузнецова О. В., к.х.н. Хамалетдинова Н. М. (ИМХ РАН). Проведение рентгеноструктурных экспериментов и расшифровка структур - д.х.н. Фукин Г.К., к.х.н. Баранов Е. В., Черкасов А. В., Самсонов М. (ИМХ РАН). Эксперименты по определению молекулярно-массовых характеристик полимеров - к.х.н. Глухова Т. А. (ИМХ РАН).

#### На защиту выносятся следующие положения:

- Экспериментальные данные о синтезе 4-алкоксипроизводных 3,6-ди-*трет*бутил-*о*-бензохинона, в том числе *о*-хинонметакрилатов, (со)полимеров и металлокомплексов (Sb, K, Cu) на их основе.
- Экспериментальные данные о синтезе пространственно-экранированного 2,3дигидрокси-4,6-ди-*трет*-бутилбензальдегида, катехолальдегидов на его основе алифатических и ароматических аминов и гидразинов.
- Экспериментальные данные о синтезе новых пространственно-экранированных *о*-хинонов, полученых из катехолальдиминов.
- Экспериментальные данные о синтезе металлосодержащих пространственноэкранированных фенолов, катехолатных и *о*-семихиноновых комплексов на основе новых редокс-активных лигандов.

<u>Апробация работы.</u> Результаты исследований были представлены на международных конференциях: «Topical Problems of Organometallic and Coordination Chemistry» (V Разуваевские чтения, Нижний Новгород, 2010 г.); International symposium "Modern trends in organometallic chemistry and catalysis" (Moscow, 2013 г.); на Кластере конференций по органической химии ОргХим-2013 (г. Санкт-Петербург, 2013 г.), на Всероссийской научной конференции "Современные проблемы и инновационные перспективы развития химии высокомолекулярных соединений» (г. Уфа, 2012 г.), на XII и XVII Молодежной школе-конференции по органической химии (Суздаль, 2009 г. и Екатеринбург, 2014 г.); на XVII и XVIII Нижегородских сессиях

молодых ученых (2012 и 2013 гг.), на XII и XIII конференциях молодых ученыххимиков г. Нижнего Новгорода (2009 и 2010 гг.), на Форуме молодых ученых ННГУ (Нижний Новгород, 2013 г.), а также на семинарах в ИМХ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 08-03-97055-рповолжье\_а, 09-03-00668-а, 09-03-12286-офи\_м, 11-03-12184-офи\_м, 11-03-97040-рповолжье, 12-03-01092-а, 13-03-97064-р\_поволжье\_а, 13-03-97070-\_поволжье\_а, 13-03-12225-офи\_м, 14-03-31361-мол\_а Программ Президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-1113.2012.3, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» ГК \_8460 от 31.08.2012 и программой «Целевой аспирант», соглашение № 14.132.21.1462 от 01.10.2012.

Диссертационная работа по своей актуальности, целям, решаемым задачам и полученным результатам соответствует п. 1, 3, 7 паспорта специальности 02.00.03 – органическая химия

#### <u>Публикации</u>

Основное содержание работы опубликовано в 5 статьях и 12 тезисах докладов.

## Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 141 наименований. Работа изложена на 141 странице машинописного текста, включает 3 таблицы, 21 рисунок, 65 схем и 2 приложения.

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. В литературном обзоре (Глава I) описаны основные особенности использования пирокатехинов/о-хинонов в координационной химии; бисполимерных пространственно-экранированных подходы К синтезу И пирокатехинов/о-бензохинонов; рассмотрены основные структурные блоки для синтеза полимерных неэкранированных пирокатехинов; участие о-хинонов и их производных в свободно-радикальных процессах. Глава II содержит описание и обсуждение полученных результатов. В экспериментальной части представлены методики синтеза новых соединений, данные их анализа, а также основные методы исследования.

# Глава I. Литературный обзор

#### 1.1. о-Хиноны и пирокатехины как редокс-активные лиганды

Редокс-активные органические соединения, имеющие несколько стабильных редокс-форм, представляют особый интерес для исследователей при создании переключаемых устройств [1], фотоэлектроники [2], каталитических систем [3, 4] и др. Особое место занимают редокс-активные лиганды, соединения, способные помимо возможности изменения степени окисления хелатировать ионы металлов. Это расширяет окислительно-восстановительные свойства комплексов металлов (увеличить число стабильных редокс-переходов комплексов), а также позволяет «настраивать» окислительно-восстановительные свойства каталитических систем, сопровождающихся изменением степени окисления металла. Наиболее изученными редокс-активными лигандами являются лиганды на основе *о*-бензохинонов и их производных (*о*-иминохинонов) [5, 6].

Редокс-триада на основе *о*-бензохинона может существовать в одной из трех валентных форм (Схема 1) - нейтральная *о*-хиноновая форма (Q), анион-радикальная форма (SQ - одноэлектронно-восстановленная анион-радикальная форма) и катехолатдианионовая форма (Cat<sup>2-</sup> - двухэлектронно-восстановленная форма или, с другой стороны, депротонированная форма пирокатехинов). Известны комплексы переходных и непереходных металлов с нейтральной *о*-хиноновой, *о*-семихиноновой и катехолатной формой лиганда [5, 6], однако обычно *о*-хиноны в комплексах выступаются в качестве *о*-семихиноновых или катехолатных лигандов.



Схема 1

Для пространственно неэкранированных пирокатехинов окисленные формы SQ и Q крайне реакционно-способны (см. ниже). Введение объемных алкильных заместителей стабилизируют их (кинетическая стабильность) и позволяют получать металлокомплексы, исходя не из пирокатехинов, а из *о*-хинонов. Наиболее изученными представителями *о*-хинонов являются 3,5- и 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноны (**3,5-Q** и **3,6-Q**, Схема 2).



Схема 2

Для комплексов металлов с редокс-активными лигандами открыты необычные эффекты.

Для ряда катехолатных/o-семихиноновых комплексов переходных металлов (Со [2, 7], Fe, Ni, Cu [8]), и платиновой группы (Ir, Ru, Rh) было обнаружено явление редокс-изомерии как в твердой (в кристаллах), так и в жидкой фазе (Схема 3). Редоксизомерный переход в твердой фазе может индуцироваться светом, изменением температуры и давления и сопровождаться изменением геометрии кристалла (фото- и термомеханический эффект). Наиболее изученными комплексами являются кристаллы состава Co<sup>II</sup>(SQ)<sub>2</sub>(bpy). Редокс-изомерный переход для данных кристаллов сопровождается также резким изменением магнитных свойств комплекса. К аналогичному редокс-изомерному процессу можно отнести и разделение заряда в наночастицах TiO<sub>2</sub>, модифицированных пирокатехинами при облучении светом [9].



#### Схема 3

Для о-семихиноновых комплексов меди был продемонстрирован внутримолекулярный перенос электрона металл-лиганд, индуцируемый замещением лигандов: при переходе от азотных лигандов (бипиридил, диазадиены и др.) к фосфиновым происходит изменение степени окисления атома меди в комплексе с Cu<sup>2+</sup> до Cu<sup>+</sup> с одновременным окислением катехолатного лиганда до *о*-семихинонового. Также продемонстирован эффект сольвато-изомерии изомеризации И стереохимически нежестких комплексов [10].

Шульц с сотрудниками использовал моно-*о*-семихиноновые комплексы цинка как модельные соединения для изучения внутримолекулярных магнитных

10

взаимодействий в полирадикальных соединениях и получения молекулярных магнетиков [11].

Особый интерес у исследователей вызывает возможность обратимого присоединения малых молекул, например, такого окислителя, как молекулярный кислород, к металлокомплексам с редокс-активными лигандами. Было обнаружено, что присоединять молекулярный кислород с образованием эндопероксидных комплексов могут не только комплексы переходных (Co [12]) и благородных (Rh [13], Ir [14]), но и непереходных металлов. Так, катехолат трифенилсурьмы (V) (1) способен обратимо присоединять молекулярный кислород воздуха с образованием Sb (Схема 4) [15, эндо-пероксидного комплекса (2) 16]. Эффективность присоединения молекулярного кислорода определяется редокс-характеристиками охинонов: для катехолатов трифенилсурьмы (V) на основе о-хинонов, имеющих донорные заместители (одну или две алкокси-группы) наблюдается эффективное присоединение О<sub>2</sub>, в то время как катехолаты на основе *о*-хинонов с акцепторными заместителями устойчивы к действию молекулярного кислорода [17].



#### Схема 4

Отличительной чертой катехолатных комплексов трифенилфурьмы ОТ обратимо комплексов переходных элементов, присоединяющих кислород (салицилальдиминовые комплексы Со, порфириновые комплексы Fe), является тот факт, что в процессе присоединения кислорода изменяет степень окисления не атом металла, а лиганд - катехолат-дианионовый лиганд формально окисляется до охиноновой формы. Считается, что через аналогичный эндопероксидный комплекс (Схема 4) происходит разрушение пирокатехинов в организме (катехол диоксигеназа). Модельными соединениями являются катехолатные комплексы Fe, содержащие в координационной сфере два или три атома азота и один атом кислорода [18].

11

Образующийся эндопероксидный комплекс подвергается дальнейшим превращениям с образованием продуктов внедрения кислорода по связи С-С [19]. Выделяют два основных пути деградации эндопероксидного комплекса: внедрение атома кислорода по связям C1-C2 (intradiol cleavage) и C2-C3 (extradiol cleavage). Конечными продуктами являются соединения 3 и 4 соответственно. Аналогичные продукты окислительной деструкции катехолатных лигандов наблюдаются и для других переходных металлов (Со [20], V [21]). Однако катехолатные и о-семихиноновые комплексы Mn на основе пространственно экранированных пирокатехинов, как правило, окисляются до соответствующих о-бензохинонов [22]. В комбинации с возможностью фотовосстановления о-хинонов третичными аминами данный факт был фотоингибирующей (регулирующей) использован качестве сталии В В «каталитическом» процессе окисления воды [23].

Последнее время появляются обзоры по использованию редокс-активных лигандов в катализе [3, 4]. Редокс-активные (радикальные) лиганды в каталитических системах гомогенного катализа могут выступать не только в качестве «наблюдателей» (спиновые метки), но также участвовать в каталитических процессах: выступать в качестве «буферной» емкости электронов, и тем самым регулировать каталитическую активность металлокомплексов (электро-переключаемые катализаторы).

Танака (Т. Тапака) показал, что биядерные комплексы Ru на основе *о*-хинонов демонстрируют возможность использования их при окислении воды. При этом в постулированном каталитическом цикле окисления воды (Схема 5) металлокомплекс накапливает дефицит электронов за счет не только изменения степени окисления металлоцентра ( $Ru^{2+}/Ru^{3+}$ , переход от структуры **7** к **8**), но и за счет изменения степени окисления лиганда (SQ<sup>-</sup>/Q, переход от **6** к **7** и обратный переход от **8** к **9**) [24, 25]. При этом оцененное значение каталитических циклов составляет 33500 при pH=4 для иммобилизованного на ITO (Indium-Tin Oxide) комплекса [26]. Также было показано, что моноядерные комплексы Ru в нейтральной среде (pH=8.0) могут выступать в качестве электрокатализатора (при потенциале +0.8 В относительно каталитических циклов составляет всего 11-54.





Схема 5

## 1.2. Общие свойства системы о-бензохинон - пирокатехин

Окислительно-восстановительная система о-хинон/пирокатехин является очень интересной и многообразной как с точки зрения координационной химии, так и с точки зрения органической и биоорганической химии. Так, данная система демонстрирует возможность окислительной активации ароматических соединений и тем самым позволяет получать новые производные пирокатехина взаимодействием нуклеофилов с пирокатехинами в присутствии окислителя или в условиях электрохимического окисления. Кроме того. данные реакции являются основопологающими при объяснении адгезивных способностей секреции моллюсков. В координационной химии наличие нескольких редокс-состояний у пирокатехина позволяет использовать их в качестве редокс-активных лигандов (разд. 1.1). Однако устойчивость окисленных форм существенно зависит не только от электронных факторов заместителей, но и от стерической загруженности ароматического кольца. Так, если стерически неэкранированные о-бензохиноны легко присоединяют воду даже в нейтральной среде и способны к межмолекулярной конденсации (подробнее в разд. 1.5.3.), то для пространственно-экранированных о-хинонов данные процессы не характерны, и они могут быть легко выделены при окислении соответствующих пирокатехинов. Пространственные затруднения стабилизируют промежуточную свободно-радикальную о-семихиноновую форму данных соединений, что позволило синтезировать и использовать усточивые металлокомплексы свободноco радикальными лигандами.

Для осуществления перехода от мономерных комплексов к олигомерным и полимерным (переход от химии растворов к материалам) требуются простые методы синтеза олиго- и полимерных лигандов. Синтезировать полимерные лиганды можно либо из мономерных лигандов, с их дальнейшей полимеризацией, либо синтезом структурного блока (введение в пирокатехин функциональной группы), который может быть привит к полимерному (олигомерному) остову заданного строения.

В случае получения олигомерных и полимерных пространственноэкранированных пирокатехинов/*о*-хинонов введение *трет*-бутильных групп обычно осуществляют на первых стадиях синтеза лиганда. Таким образом, получать мономерные лиганды и структурные блоки для синтеза олигомерных лигандов следует исходя из доступных пространтвенно-экранированных пирокатехинов/*о*хинонов, а не из функциональных производных олиго- и полипирокатехинов с последующим введением *трет*-бутильных заместителей.

Можно выделить три основных типа реакций, приводящих к синтезу олигомерных и полимерных пространственно экранированных пирокатехинов/*о*-хинонов:

- 1. Реакции алкилирования пирокатехинов.
- 2. Взаимодействие олигомерных нуклеофилов тиолов, аминов и спиртов с *о*хинонами по реакциям нуклеофильного присоединения или замещения.
- 3. Реакции в боковой цепи пирокатехинов. При этом обычно пирокатехин находится в защищенной форме.

# **1.3.** Синтез олигомерных пространственно экранированных *о*-хинонов и пирокатехинов

К настоящему времени известно более десятка пространственно-экранированых бис-пирокатехинов и *о*-бензохинонов и всего несколько представителей триспирокатехинов. Можно выделить несколько путей синтеза пространственноэкранированных бис-пирокатехинов/*о*-хинонов:

- 1. Получение бис- и полипирокатехинов связанных алкильным мостиком по реакции электрофильного замещения.
- 2. Окислительная димеризация о-бензохинонов.
- 3. Нуклеофильное присоединение к незамещенным пространственноэкранированным *о*-хинонам.
- 4. Нуклеофильное замещение атома галогена в галоген-производных пространственно-экранированных *о*-хинонов.
- 5. Реакции в боковой цепи замещенных пространственно-экранированных пирокатехинов.

При алкилировании в качестве стартовых соединений может быть использован незамещенный пирокатехин или 4-*трет*-бутилпирокатехин. Для окислительной димеризации использовались 3-*трет*-бутил-6-алкил-*о*-бензохиноны (**10**, Схема 6), для нуклеофильного присоединения – **3,5-Q** и **3,6-Q**, а для реакции нуклеофильного замещения 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон (**11**).



Схема 6

## 1.3.1. Алкилирование пирокатехинов

Пространственно-экранированные пирокатехины **3,5-CatH**<sup>2</sup> и **3,6-CatH**<sup>2</sup> образуются при алкилировании пирокатехина *трет*-бутиловым спиртом [28] и изобутиленом [29] соответственно. При алкилировании пирокатехина кетонами образуются бис- и олигопирокатехины. Это было продемонстрировано Охлобыстиным и сотр. [30]. При взаимодействии ацетона с пирокатехином в толуоле

удается последовательно провести алкилирование пирокатехина с образованием олигопирокатехинов, содержащих два (12),четыре (13)И восемь (14)пирокатехиновых фрагментов соответственно (Схема 7). После дополнительного алкилирования трет-бутиловым спиртом полученные пространственноэкранированные пирокатехины были окислены до соответствующих олигомерных обензохинонов.

Также был получен биспирокатехин **15**, в котором два фрагмента пространственно-экранированного пирокатехина связаны алкильным мостиком [31].



Схема 7

#### 1.3.2. Димеризация о-бензохинонов

Окислительная димеризация может быть использована лишь для синтеза симметричных бис-*о*-бензохинонов.

Для соединений **3,5-Q** и **3,6-Q**, содержащих два объемных *трет*-бутильных заместителя не характерна реакция димеризации. При уменьшении стерического затруднения в положении 6 хинонового кольца (переход от *трет*-бутильного заместителя к менее стерически затрудненным заметителям - i-Pr, Et, Me и др.) возможна самоконденсация *о*-бензохинонов **10** с образованием производных бифениленового ряда (Схема 8). На первой стадии образуются пирокатехино-хиноны

16, которые после окисления приводят к получению бис-*о*-бензохинонов 17 бифениленового ряда. Данная реакция демонстрирует важность стерического затруднения для уменьшения протекания побочных процессов, связанных с агломерацией пирокатехинов/*о*-хинонов [32].



#### Схема 8

Другим примером димеризации является конденсация 4-метил-3,6-ди-*трет*бутил-*о*-бензохинона (**18**) [33]. В данную реакцию вступает хинометидная форма *о*бензохинона **18**. В кислых условиях происходит димеризация с образованием пирокатехино-хинона с выходом 82% (Схема 9). При окислении последнего оксидом свинца (IV) образуется бис-*о*-бензохинон **19**. Данный факт свидетельствует о малой стабильности алкил-замещенных *о*-бензохинонов в случае возможности образования хинометидной формы.



Схема 9

Дальнейшее окисление приводит к получению бис-*о*-бензохинона с этиленовым мостиком (**20**) с выходом 65% [34] (Схема 10).



Схема 10

# 1.3.3. Присоединение нуклеофилов к пространственно-экранированным *о*бензохинонам

*о*-Хиноны активно вступают в реакции нуклеофильного присоединения. В качестве нуклеофилов могут выступать различные спирты, вторичные или первичные амины, а также тиолы. Использование диолов, диаминов и дитиолов позволяет получать соответствующие биспирокатехины и/или бис-*о*-бензохиноны.

Абакумов и сотр. показали, что взаимодействие **3,6-Q** с пиперазином в зависимости от условий проведения реакции приводит к получению либо ди-*o*-хинона **121**, либо *o*-хинона **22** – продукта внутримолекулярного присоединения [35] (Схема 11). Таким образом, использование полимеров, содержащих вторичные аминогруппы, может привести к получению полимерных *o*-бензохинонов.



#### Схема 11

Однако взаимодействие этиленгликоля с **3,6-Q** не приводит к получению бис-*о*бензохинона, а в качестве единственного продукта образуется **23** (Схема 12). Аналогичные бициклические продукты образуются и для других производных этиленгликоля, и для глицерина [36].



#### Схема 12

Использование дитиолов также может приводить к получению биспирокатехинов. Взаимодействие в гексане **3,5-Q** с дитиолом с жестким *n*фениленовым мостиком приводит к получению бис-пирокатехина **24** с разнесенными в пространстве пирокатехиновыми фрагментами [37].



### Схема 13

Эти примеры демонстрируют потенциальную пригодность данного подхода к получению соответствующих олигомерных и полимерных пирокатехинов и *о*-бензохинонов, если перейти от динуклеофилов к полинуклеофилам (политиолам, полиаминам и полидиолам).

# **1.3.4.** Нуклеофильное замещение атома галогена в пространственноэкранированных *о*-бензохинонах

Использование галоидных производных *о*-бензохинона (например, соединение **11**) позволяет эффективно проводить реакции нуклеофильного замещения галоида. Данная реакция является первой стадией при синтезе бис-*о*-бензохинона **25**, содержащего тетратиафульваленовый мостик [38] (Схема 14). В качестве побочного продукта в данной реакции был выделен бис-*о*-бензохинон **26**, содержащий серный мостик между хиноновыми фрагментами. Невысокие выходы соединения **25** (25%), по-видимому, связаны не с малой эффективностью первой стадии процесса, а с большим числом возможных побочных процессов, предшествующих последней стадии окисления. Также соединение **11** являлось стартовым соединением при синтезе бис-*о*-бензохинона с расширенным тетратиафульваленовым мостиком [39].





## 1.3.5. Использование функциональных производных пирокатехина

Введение в фрагмент пространственно-экранированного пирокатехина или *о*бензохинона функциональной группы, способной к селективным и эффективным превращениям без затрагивания пирокатехинового фрагмента, позволяет использовать один и тот же структурный блок для синтеза широкого ряда соединений, причем геометрия расположения пирокатехиновых фрагментов будет задаваться используемым линкером.

Можно выделить следующие структурные блоки:

1. 27 Восстановлением амино-о-хинона был получен пространственноэкранированный амино-пирокатехин 28, производное 4-аминопирокатехина. Данное соединение крайне чувствительно к окислителям и в растворе на воздухе быстро окисляется до 27. Первичная аминогруппа в соединении 28 (но не в хиноне 27) способна вступать в реакции конденсации с карбонильными соединениями с образованием имино-пирокатехинов [40] (Схема 15). В случае производного диацетила при окислении пирокатехина 29 удается выделить бис-обензохинон 30, однако для производных, содержащих альдиминовую группу (производное глиоксаля и др.), реакция не останавливается на данной стадии и протекает с образованием замещенных индолов 31.



#### Схема 15

Стоит отметить, что в данном случае не использовались защитные группы при синтезе новых пирокатехиновых лигандов.

- 2. Группы профессоров Шульца (D. A. Shultz) и Руиз-Молина (D. Ruiz-Molina) активно используют кристаллический 4-бром-2-*трет*-бутил-6-метоксифенол (**32**)
  - соединение, имеющее фрагмент пространственно-экранированного

пирокатехина (3-трет-бутилпирокатехина), и атом брома в положении 4 – потенциальный фрагмент для проведения реакции кросс-сочетания, использования элемент-органических соединений и др. с образованием производных пирокатехина, содержащих заместители в положениях 3 и 5. Данное соединение может быть получено из вератрола в две стадии, и оно удобнее в работе, чем 5-бром-1-*трет*-бутил-2,3-диметоксибензол (33), поскольку 32 является кристаллическим соединением, в отличие от 33. Также 32 используется для получения соединения 34 – защищенного пирокатехина, который в отличие от 33 имеет защитные группы, снимающиеся легче, чем метокси-группа [41] (Схема 16).



#### Схема 16

Как из **33**, так и из **34** могут быть поучены Li-органические производные (**35**), которые использовались для получения олигопирокатехинов непосредственно или для получения новых структурных блоков, содержащих фрагмент B(OH)<sub>2</sub> (соединения **36**) или CHO-фрагмент (соединение **37**) (Схема 17).

Так, взаимодействие **35** с эфирами карбоновых кислот приводило к получению соединений, содержащих два или три фрагмента защищенного пирокатехина с выходами 90-94%. Дальнейшие превращения приводили к олигопирокатехинам **38-42** [42, 43].

Взаимодействие 35 с триметоксибором с последующим гидролизом приводило к 36 получению соединения **36**. Соединение использовалось для введения пирокатехиновых фрагментов по реакции Сузуки в дибромбензолы. Выходы 79-84%. После снятия составляют продуктов защитных групп образуются биспирокатехины 43 заданного строения [44].



Схема 17

Альдегид **37** (R = Me) в работе [45] был использован для синтеза аналогов природных соединений мастигофоров (Mastigophorene) (соединения **44** и **45**), потенциальных лекарств болезни Паркинсона. Основные направления модификации **37** – реакции нуклеофильного присоединения (использование элемент-органических соединений, аминов), реакция Виттига и др. Соединение **37** может быть использовано для синтеза пространственно-экранированного аналога допамина [46], который является стартовым соединением при синтезе поли-пирокатехинов (разд. 1.5.1.)

#### 1.4. Синтез полимерных о-бензохинонов и пирокатехинов

Несмотря на разнообразие функционализированных пространственноэкранированных пирокатехинов и *о*-хинонов, число представителей полимерных пирокатехинов и *о*-бензохинонов невелико. В литературе всего лишь 2 примера получения полимерных пространственно-экранированных пирокатехинов/*о*бензохинонов и один – получения *о*-хинонметакрилата.

Взаимодействие солей 2-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*п*-бензохинона (**46**) с хлорангидридом метакриловой кислоты приводит к получению смеси *n*- и *о*-хинонметакрилатов (соединения **47** и **48** соответственно, Схема 18) [47]. Выход мономера **48** достигает 72% при использовании в данной реакции соли тетрабутиламмония в бензоле. Полученные мономеры проявляют химические свойства хинонов, например, методом ЭПР продемонстрирована возможность образования *о*-семихиноновых комплексов Mn, однако сообщения о полимеризационной способности полученных мономеров нет.





Бочкарев и сотр. получили мономер **49** по реакции алкоксилирования **3,6-Q** с выходом 42 % [48]. Данный мономер способен полимеризоваться в условиях метатезисной полимеризации (катализатор Граббса), при этом полимер **poly49** образуется с выходом 97% и молекулярно-массовыми характеристиками M<sub>n</sub>=22100, M<sub>w</sub>=30300, что соответствует в среднем 67 *о*-хиноновым звеньям в полимерной цепи (Схема 19). Также, авторами была продемонстрирована возможность восстановления калием данного полимера до поли-*о*-семихинолята калия, что было зарегистрировано методом ЭПР.





Шульц и сотр. получили полимеры по реакции кросс-сочения на основе полифениленовых производных пирокатехина **50-53** [49]. На схеме стрелками указаны фрагменты, участвующие в полимеризации. При гомополимеризации мономера **50** и при полимеризации [**51** + **52**] в условиях проведения реакции Хека (Pd(OAc)<sub>2</sub>, P(отолил)<sub>3</sub>, ДМФА, NEt<sub>3</sub>, 100°С) образуются полимеры с транс-стильбеновыми фрагментами в полимерной цепи и содержащие от 3 до 7 фрагментов пирокатехина в полимерной цепи. При полимеризации мономера **53** в условиях реакции Соногашира образуется полимер, содержащий 22-25 пирокатехиновых фрагментов. После проведения полимеризации и снятия защитных групп (MeOH, H<sup>+</sup>) образуются полипирокатехины, которые имеют несколько устойчивых редокс-форм (CatH<sub>2</sub>-SQ<sup>-</sup>-Q). При окислении Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> образуются соответствующие поли-*о*-бензохиноны, а при электровосстановлении *о*-хинонов фиксируются поли-*о*-семихиноновые радикалы (Схема 20).





С другой стороны, представители неэкранированных бис- и полипирокатехинов (однако, не *о*-бензохинонов) в литературе описаны довольно широко [50, 51]. Большое число новых пирокатехин-содержащих мономеров, или олиго- и полипирокатехинов было синтезировано в ходе решения следующих задач:

 Хелатирование и детектирование переходных металлов, лантаноидов и актиноидов [52, 53]. Транспорт железа в организмах, синтез железотранспортных соединений (сидерофоров) [54].

- 2. Модельные системы (бис-пирокатехины) транспорта анионов, особенно хлоридионов. Основано на возможности образования водородных связей OH...Cl<sup>-</sup> [55, 56]
- Увеличение адгезии к оксидным и металлическим поверхностям органических полимеров. Возможность получения биодеградируемых клеевых композиций (на основе полимерных амидов природных пирокатехинов, например, полипептидов содержащих L-DOPA), в том числе способных приклеиваться к поверхностям в сырых условиях (под водой).
- 4. Получение биологически-активных соединений антагонисты допамина, противораковые препараты [57], агенты доставки лекарств [58].
- 5. Получение материалов с переключаемыми свойствами.
- Получение лигандов заданного строения для синтеза полиядерных координационных соединений, в том числе супрамолекулярных [59] (геликатных структур [60] или молекулярных тетраэдров [61, 62]), и возможностью использования их в металлокомплексном катализе.

Для синтеза различных систем используются структурные блоки, основными из которых являются природные или коммерчески доступные производные пирокатехина. Подавляющее число работ используют следующие структурные блоки:

- 1. катехоламины.
- 2. катехолкарбоновые кислоты
- 3. L-DOPA катехоламинокислоты
- 4. катехолальдегиды и их производные.

Широкое использование данных соединений в этой области обусловлено не только их доступностью, но также наличием функциональных групп, для которых отработаны эффективные методики их модификации: для аминов и карбоновых кислот – это получение соответствующих амидов, для альдегидной группы – реакция Виттига, реакции конденсации и др.

# 1.5. Структурные блоки для синтеза пространственно-неэкранированных олигомерных и полимерных пирокатехинов

## 1.5.1. Катехоламины

Катехоламины – соединения, содержащие в своей структуре фрагмент амина и пирокатехина. Обычно используются производные 3,4-дигидроксианилина **54** [63], 3,4-дигидроксибензиламина **55** [64] и наиболее распространенным представителем является допамин (дофамин) **56** – природный нейромедиатор (Схема 21).



Катехоламины являются неустойчивыми к окислению соединениями, так допамин при pH>8 необратимо окисляется кислородом воздуха в допамин-хинон, затем происходит внутримолекулярная атака амино-группы, и после нескольких стадий окисления и арил-арил конденсации образуется полимер, называемый полидопамин – электро- и химически амфотерный полимер, содержащий фрагменты *о*-хинона [65, 66] (Схема 22).





Чтобы избежать данного процесса, модификацию (получение амидов) проводят в кислой или близкой к нейтральной средах или с использованием защитных групп для пирокатехинового фрагмента. Полученная амидная группа химически инертна при окислении пирокатехинового фрагмента до *о*-бензохинонового. В качестве защитных

групп используются, как правило, карбонильные соединения (ацетоновая защитная группа) и алкильные производные (Me, Bn, нитробензильная защитная группа [67]). Также в качестве защитной группы могут рассматриваться и металлокомплексы (в том числе катехолаты бора) катехоламинов или адсорбированные пирокатехиновым фрагментом на оксидную поверхность катехоламины, то есть получение амидов можно осуществлять непосредственно при обработке макрообъектов и не заниматься очисткой и выделением модификатора.

Получение макроинициаторов на поверхности наночастиц или макрообъектов позволяет модифицировать поверхность способом. заданным например, смачиваемость поверхности контролируется используемым мономером для дальнейшей полимеризации на поверхности. Так, для модификации поверхности Ті, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и др. были получены макроинициаторы для RAFT-полимеризации [68] (57), метатезисной полимеризации [69, 70] (58), электрополимеризации [71], для контролируемой ATRP-полимеризации [72, 73, 74] (59) (Схема 23).

Также используется метакриламид допамина (60) в качестве метакрилового мономера для свободно-радикальной полимеризации как на поверхности, так и при получении модификаторов методом СР сополимеризации с (мет)акриловыми мономерами (метилметакрилатом [75], бутилакрилатом [76] и др.). Кроме того применяется и смешанный метод модификации поверхности, так, в [77] был получен сополимер 60 с метакриловым мономером, содержащим фрагмент для последующей АТRP модификации поверхности Ті. Таким образом, пирокатехин-содержащий полимер увеличивает сцепляемость макроинициатора с поверхностью. Плотность последующей модификации поверхности определяется содержанием доступного на поверхности макроинициирущего мономера.



Схема 23

Также, допамин является удобным соединением для привития функциональных групп к полимерным агрегатам. Так, допаминовый фрагмент является центральным при привитии наночастиц Au к полимеру, содержащему фрагмент борной кислоты B(OH)<sub>2</sub> [78]; привитии квантовых точек CdTe к углеродным нанотрубкам (также с использованием борных кислот) [79], и привитии комплекса Gd (контраста для MPT) на наночастицы TiO<sub>2</sub> [80] (Схема 24).



Схема 24

#### 1.5.2. Катехолкарбоновые кислоты

**Катехолкарбоновые кислоты** – соединения, содержащие в своей структуре фрагмент пирокатехина и карбоксильную группу.

Простейшими представителями являются 2,3- и 3,4-дигидроксибензойные кислоты (пирокатеховая (61) и протокатеховая (62) кислоты соответственно). Интерес химиков вызывает также 3,4-дигидроксифенилуксусная кислота (метаболит допамина, 63), 3,4-дигидроксигидрокоричная кислота (или гидрокофеиновая кислота, 64) и 2,3дигидрокситерефталевая кислота (65) (Схема 25). Данные соединения, в отличие от катехоламинов, не способны к образованию полициклических производных при окислении, однако при окислении возможна агрегация за счет арил-арил сочетания семихинон-хиноидных форм.





Модификацию для данных соединений проводят по карбоксильной группе с целью получения амидов или сложных эфиров соответствующих кислот. Как правило, используют карбоновые кислоты с защищенным (метильной, бензильной, ацетоновой [81], бензофеноновой [82], ацетильной [83] защитными группами) пирокатехиновым фрагментом, однако при синтезе сложных эфиров может быть использована и незащищенная кислота. Так кипячение 2,3-дигидроксибензойной кислоты в избытке  $SOCl_2$  с последующей обработкой соответствующим спиртом позволяет получать сложные эфиры в одну стадию (в случае этилового эфира 2,3-дигидроксибензойной кислоты выход составил 68%) [84].

Большой вклад в развитие химии катехоламидов внесли работы Рэймонда (Kenneth N. Raymond) (в англоязычной литературе встречается название «CAMligands» (CatecholAMide – ligands)). Первоначальный интерес к данным соединениям был обусловлен получением железопереносящих молекул, синтетических аналогов природных сидерофоров. Одним из наиболее изученных природных сидерофоров является энтеробактин (enterobactin, Схема 26) – низкомолекулярный амид, открытый в 1970 году в группах Гибсона (F. Gibson) [85] и Нэйланда (J. B. Neiland) [86], содержащий три фрагмента амида пирокатеховой кислоты **61**. Данное соединение имеет очень высокое сродство к ионам Fe<sup>3+</sup> (pK<sub>Fe</sub>~52) [87].



## Схема 26

Стартовым соединением для синтеза катехоламидов обычно является 2,3диметоксибензойная кислота (**66**) или ее хлорангидрид. Синтез лигандов осуществляется в две стадии – получение амида (полиамидов) и снятие защитных групп (как правило, используется BBr<sub>3</sub> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при 0°C).

Катехоламидные лиганды имеют также высокое сродство к катионам с зарядом +3 и +4 – ионы Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Th<sup>4+</sup> и др. Данный факт используется при создании эффективных хелатирующих агентов для актиноидов и лантаноидов, а катехолатные комплексы с ионами  $Fe^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  на основе бис- и трискатехоламидов стали применяться группой Рэймонда для создания и изучения геликатных структур состава  $M_2L_3$  и молекулярных тетраэдров состава  $M_4L_6$  в случае бис-катехоламидных лигандов и состава М<sub>4</sub>L<sub>4</sub> в случае трискатехоламидных лигандов. Стоит отметить, что геометрические особенности (расстояние между катехольными фрагментами, направление координации, жесткость мостика между пирокатехиновыми фрагментами и т.п.) катехоламидных лигандов предопределяются строением используемых в их синтезе аминов. Так, производные структурно гибких полиаминов, например соединение 67, определяют возможность образования моноядерных комплексов. Использование структурно-жестких соединений (например, соединение 68, производное *n*-фенилендиамина) делает невозможным хелатирование двух пирокатехиновых фрагментов одного лиганда на один металл, поэтому для данных соединений наиболее термодинамически устойчивыми комплексами являются полиядерные структуры. При синтезе в отсутствии темплата образуются геликатные структуры, а в случае использования катионных темплатов (тетраалкиламмониевых солей) возможно образование молекулярных тетраэдров. Наиболее распространенным бис-пирокатехиновым лигандом для синтеза молекулярных тетраэдров является соединение **69**, производное 1,5-диаминонафталина (Схема 27).





Хелатирующая способность биспирокатехинов была использована при создании эффективных хелатирующих ионы  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  в кислой среде (при pH=2.5) резин на основе полистирола. Модификацию полимера проводили последовательным введением бис-амина, получением амида на его основе и снятием защитных групп с образованием полипирокатехина (Схема 28). Для изменения кислотно-основных свойств и увеличения гидрофильности полимера было произведено сульфирование катехоламидного фрагмента [88].



M = Ni, Cu, Zn, Mn

Схема 28

Катехоламиды являются удобными структурными блоками при синтезе модифицирующих оксидные поверхности соединений. Так фрагмент протокатеховой кислоты был использован в качестве якорной группы для привития катионных дендронов к наночастицам ZnO [82], а амид 3,4-дигидроксифенилуксусной кислоты на основе пропаргиламина выступил в качестве алкина при привитии кумаринового фрагмента к наночастицам TiO<sub>2</sub> [81]. Производные гидрокофеиновой кислоты являются эффективными модификаторами хитозана (природный полимер, содержащий NH<sub>2</sub>-группы) для получения высокоадгезивного гидрогеля [89]. Мессершмидт и сотр. показали, что на основе поликатехоламидов 64 можно создавать сшиваемые ионами металлов гидрогели [90]. Катехолкарбоновые кислоты также являются эффективными модифицирующими агентами пептидов, содержащих лизиновый фрагмент (модификации подвергается свободная NH<sub>2</sub>-группа лизина) [58]

Инициатор полимеризации эпоксидов



#### Схема 29

Также гидрокофеиновая кислота может являться стартовым соединением при синтезе пирокатехин содержащего спирта **70** и полимеров (полиэпоксидов) на его основе [91] (Схема 29).

## 1.5.3. Леводопа (L-DOPA)

Леводопа (L-DOPA или L-дигидроксифенилаланин, Схема 30) является трифункциональным соединением. Фрагмент данной кислоты в пептидах молюсков обусловливает их высокие адгезивные способности к широкому спектру поверхностей даже в водных средах.



Схема 30

Механизм адгезии L-DOPA-содержащих полимеров до настоящего времени является вопросом дискуссий, однако можно выделить два основных механизма: окислительная и координационная адгезия (Схема 31).

В первом случае пирокатехин-содержащий полимер претерпевает процессы окисления, и образуются реакционно-способные *о*-семихиноновые и *о*-хиноновые формы пирокатехина. Они в свою очередь быстро деградируют по нескольким путям:

- Самоконденсация с образованием диарильных производных.
- Взаимодействие с амино-соединениями по реакции Михаэля или с образованием оснований Шиффа. В случае природных пептидов происходит взаимодействие с остатками лизина.
- Взаимодействие с тио-соединениями. В случае природных пептидов взаимодействие с остатком цистеина.

Во втором случае пирокатехин-содержащие полимеры выступают в качестве полимерных лигандов, которые в слабощелочных средах эффективно хелатируют ионы металлов с образованием бис- и трис-катехолатных комплексов. Данная сшивка,

в отличие от окислительной адгезии является обратимой и может разрушаться в кислых условиях.





## Схема 31

Оба механизма присутствуют и вносят существенный вклад в адгезивные свойства природных полипирокатехинов, однако выделить преимущественное влияние одного из них бывает крайне тяжело.

Основываясь на данных свойствах L-DOPA, были созданы биомиметические клеевые композиции – синтезированы полипептиды (гомопептиды или пептиды с лизином), которые при окислении кислородом воздуха или другими окислителями затвердевают даже в водных средах [98].

Кроме того применяют пирокатехиновый фрагмент L-DOPA в качестве якорной группы или сшивающегося агента. При этом или карбоксильная или аминогруппа подвергаются модификации с образованием амидов. Так, в работах [92, 93] L-DOPA образует амиды по карбоксильной группе, а в [94, 95, 96] по аминогруппе, а сополимер метакриламида L-DOPA с метакриловой кислотой является одним из компонентов потенциальных кровоостанавливающих гелей [97].

Также сообщалось, об использовании L-DOPA при получении дендримерных пирокатехинов (4 генерации). При этом модификации подвергались пирокатехиновые и карбоксильные группы, в то время как аминогруппы в течение всего синтеза были в защищенном виде. На последней стадии при снятии защитной группы дендример содержал 16 пирокатехиновых фрагментов и 30 свободных NH<sub>2</sub>-групп [99].

35

## 1.5.4. Катехолальдегиды и их производные

Катехолальдегиды (альдегидопирокатехины) – это соединения, содержащие пирокатехиновый фрагмент и одну (соединения **71-74**) или две альдегидные группы (соединение **75**). К числу катехолальдегидов можно отнести не только 2,3- и 3,4дигидроксибензальдегид (соединения **71** и **72**), но также *о*- и *n*-ванилины (соединения **73** и **74** соответственно), поскольку обычно при модификации альдегидной группой фенольные группы защищаются алкильными или SiMe<sub>3</sub>-группами, а на последней стадии происходит снятие защитных групп с освобождением пирокатехинового фрагмента.



Схема 32

Катехолальдегиды являются удобными структурными блоками для получения полипирокатехиновых лигандов. Взаимодействие с аминами (ди-, три-И полиаминами) протекает селективно по альдегидной группе в мягких условиях и без использования защитных групп. Данный факт обуславливает широкое использование 2,3-дигидроксибензальдегида при получении бис- и трис-пирокатехиновых лигандов (катехолимины) заданного строения. Профессор Маркус использует катехолимины в своих работах по супрамолекулярной химии. Также профессор Шибасаки использует биядерные хиральные комплексы никеля и других металлов основе на катехолальдиминов для проведения стереоселективных реакций Манниха [100, 101] и Михаэля [102, 103] И демонстрации возможности простого получения бифункциональных катализаторов. Комплексы на основе данных лигандов выступают как в качестве кислот Льюиса (активация электрофила), так и в качестве оснований Бренстеда (активация нуклеофила), таким образом, происходит двойная активация субстратов. Использование салицилальдиминов на основе хиральных аминов позволяет проводить синтезы с высокой стерео- и диастереоселективностью [104]. Также лиганды на основе 67 применяются для получения полиметаллических металлокомплексов с заданным соотношением металлов, в том числе модельных соединений для изучения магнитных обменных взаимодействий [105] (Схема 33).


Схема 33

Восстановление катехолиминов приводит к получению катехоламинов. Данный факт был использован для получения адсорбирующих ионы металла ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) полимеров. Так в [106] были получены полимерные катехоламины на основе 2,3дигидроксибензальдегида (полимер **76**), а в [107] на основе 3,4дигидроксибензальдегида (полимер **77**, Схема 34). Стоит отметить, что если имины устойчивы в щелочной среде, но легко гидролизуются в кислой, то катехоламины устойчивы к гидролизу и в щелочной, и в кислой среде.



#### Схема 34

Защищенный 2,3-дигидроксибензальдегид может использоваться не только для создания его гомологов (катехолкетонов) [108] (взаимодействие с реактивами Гриньяра и последующим окислением вторичного спирта), но также для синтеза функционализированных стиролов по реакции Виттига (взаимодействие с [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>3</sub>]Br). В качестве защитных групп использовались алкильные и SiR<sub>3</sub>-группы. 3,4-Диметоксистирол (78) был синтезирован с выходом 85% [109], в то время как стирол с защищенными SiR<sub>3</sub> гидрокси-группами (79) был синтезирован с суммарным выходом 26% из 71 в две стадии [110] (Схема 35). Сополимеры (методами анионной [111, 112] или свободно-радикальной полимеризации [113, 114]) со стирольными и (мет)акриловыми мономерами могут выступать в качестве сорбентов тяжелых ионов (Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> и др.) [114], модификаторов оксидных поверхностей, а также клеевых композиций.



Схема 35

Стоит отметить, что если ПВА и этилциановый клей не демонстрируют склеивающей способности в сырых условиях, а склеивающая способность эпоксидного клея ухудшается более чем в 100 раз, то предложенный Вилкером (J. J. Wilker) и сотр. гидрогель, содержащий 10% пирокатехинового мономера, демонстрирует довольно высокую склеивающую способность в сырых условиях (склеивающая способность в 6 раз выше, чем у эпоксидного клея в сырых условиях), однако уступает в склеивающей способности ПВА, этилцианакрилатному и эпоксидному клею в сухих условиях склеивания в 1.5-4 раза [115]. Хотелось бы отметить также, что использование SiR<sub>3</sub>-защищенного мономера предпочтительнее по сравнению с Ме-защищенным мономером, поскольку триметилсилильная группа легче снимается (кислый гидролиз или использование фторид ионов).

# 1.6. Пирокатехины и о-бензохиноны в свободно-радикальной

#### полимеризации

Как пирокатехины, так и *о*-бензохиноны активно применяются в свободнорадикальных процессах. При этом, если пирокатехины выступают только в качестве ингибиторов свободно-радикальных процессов, то *о*-хиноны (производные **3,6-Q**) входят также в состав фотоинициирующих систем, что активно применяется при полимеризации (мет)акриловых мономеров под действием видимого света [116].

Так, при свободно-радикальной сополимеризации ММА (в толуоле, инициатор -ДАК, 70°С, 12 ч) с **60** в толуоле образуется низкомолекулярный полимер, содержащий всего лишь один пирокатехиновый фрагмент на пять звеньев ММА [75] (Схема 36). Для получения полимеров, содержащих несколько пирокатехиновых фрагментов, используются мономеры с защищенными пирокатехиновыми фрагментами. Так, при свободно-радикальной сополимеризации **78** со стиролом (в бензоле или толуоле, 0.1 % ДАК, 80 °С, 7-12 суток) были получены полимеры, содержащие до 14 фрагментов пирокатехина в молекуле сополимера (концентрация **78** достигала 13%) [110].



#### Схема 36

Реакции взаимодействия *о*-хинонов и металлокомплексов на их основе с углеродцентрированными радикалами (радикалами роста) можно рассматривать в качестве ингибирующей стадии при свободно-радикальной полимеризации виниловых мономеров. Для некоторых соединений взаимодействие с радикалами роста является частично или полностью обратимым процессом, таким образом, данная реакция легла в основу возможности использования соединений на основе *о*-хинонов в качестве регулятора скорости свободно-радикальной полимеризации стирола и (мет)акриловых мономеров.

В 2005 году Джером (R. Jerome) и сотр. продемонстрировали возможность использования производных фенантренхинона в контролируемой свободнорадикальной полимеризации [117]. Система на основе 9,10-фенантренхинона (**80**) и ацетилацетоната Со (II) (Co(AcAc)<sub>2</sub>) позволяла получать полистирол с узким молекулярно-массовым распределением (коэффициент полидисперсности 1.15 - 1.26). Ланному процессу было дано название OTRP (**Q**uinone Transfer Radical Polymerization). Стоит отметить, что сам хинон 80 является ингибитором и не выступает в роли регулятора ММ полимеров. В процессе, регулирующем ММР, участвует продукт взаимодействия хинона с радикалами роста 82 (Схема 37). Стоит отметить, что присутствующий в каталитических количествах Co(AcAc)<sub>2</sub> лишь увеличивает эффект сужения ММР (при добавлении Co(AcAc)<sub>2</sub> коэффициент полидисперсности образующегося полимера уменьшается с 2.3 до 1.2), но не является основополагающим фактором "псевдоживой" полимеризации.







Также [118. 119] В работах показана возможность фоторегуляции сополимеризации БМА со стиролом при 25°С в присутствии о-семихинонового комплекса Cu (I) (82). Комплекс 82 выступает в качестве ингибитора полимеризации, при этом активная цепь предположительно присоединяется в положение 4 (Схема 38) **83**. семихинонового кольца с образованием структуры При фотоинициировании вероятно происходит индуцированный переход Cu(I)→Cu(II) с образованием возбужденного комплекса 84 и одновременной активацией радикала который после нескольких актов роста вновь активно ингибируется роста. невозбужденной молекулой комплекса.



Схема 38

Другой пример использования комплексов с редокс-активными лигандами в качестве макромономеров был продемонстрирован в [120]. Катехолатные комплексы, производные **3,6-Q**, непереходных металлов Ge и Sn способны обратимо присоединять алкильные радикалы с образованием потенциальных макроинициаторов полимеризации стирола. При этом атака радикала происходит также в положение 4 катехолатного фрагмента. Несмотря на возможность обратимого присоединения радикалов и "псевдоживой" характер полимеризации, данные комплексы выступают слабыми регуляторами MMP образующегося полимера (наименьшие значения коэффициента полидисперсности составляет 2.0).

Влияние добавок пространственно экранированных *о*-хинонов было исследовано на термической свободнорадикальной полимеризации метакриловых мономеров без [121] и с использованием доноров водорода [122]. Было установлено [121], что пространственно-экранированные *о*-бензохиноны (**3,5-Q** и **3,6-Q**) могут выступать в качестве добавок для полимеризации ММА в безгелевом режиме до высоких степеней конверсии, однако сообщается, что данные хиноны имеют низкую степень контроля роста полимерной цепи и при этом образуются полимеры с ММ более 100000 и коэффициентом полидисперсности >1.7. При этом в [122] показано, что сами *о*-бензохиноны являются слабыми ингибиторами свободнорадикальной полимеринации. Однако при облучении композиций в присутствии доноров водорода (третичные амины и др.) образуются феноксильные радикальной полимеризации. Данный факт стоит учитывать при проведении полимеризации в присутствии *о*-бензохинонов.

#### 1.7. Заключение

Анализ литературных данных показывает, что редокс-активные соединения, основанные на пространственно-экранированных *о*-бензохинонах и пирокатехинах, широко применяются в координационной химии и химии высокомолекулярных соединений. Можно ожидать, что переход от мономерных комплексов к олигомерным и далее к полимерным позволит управлять и оптимизировать свойства координационных соединений с редокс-активными лигандами, а также получать материалы на их основе.

Необходимым условием для этого перехода является синтез олигомерных и полимерных лигандов, на основе пирокатехинов/*о*-хинонов. Существует два основных метода синтеза таких полимерных лигандов: полимеризация мономеров, содержащих фрагмент пирокатехина/*о*-хинона или модификация уже имеющейся полимерной цепи пирокатехином/*о*-хиноном по эффективным реакциям.

Первый подход подразумевает синтез мономеров, содержащих пирокатехин/охинон, например, метакриловых мономеров.

Второй подход – синтез пирокатехина, содержащего функциональную группу, по которой можно проводить эффективную модификацию полимерной цепи.

Оба подхода реализованы для неэкранированных пирокатехинов, однако систематических исследований для пространственно-экранированных пирокатехинов/*о*-хинонов не проводилось.

# Глава II. Обсуждение результатов

Данная диссертационная работа посвящена синтезу олиго- и полимерных пространственно-экранированных о-бензохинонов И пирокатехинов, а также возможности получения металлокомплексов и полимерных материалов на их основе. Рассмотрены два основных метода синтеза олигомерных И полимерных пространственно-экранированных пирокатехинов/о-бензохинонов: полимеризация мономеров, содержащих фрагмент пространственно-экранированного 0хинона/пирокатехина ИЛИ модификация уже имеющейся полимерной цепи пространственно-экранированным пирокатехином, содержащим дополнительную функциональную группу. В качестве стартовых соединений были выбраны 3,6-дитрет-бутил-о-бензохинон и 3,5-ди-трет-бутилпирокатехин, как одни из самых доступных представителей пространственно-экранированных 0бензохинонов/пирокатехинов.

В первой части работы рассматривается возможность получения полимерных *о*хинонов методом свободно-радикальной полимеризации новых метакриловых мономеров, содержащих фрагмент 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона.

Во второй части работы нами синтезирован пространственно-экранированный катехолальдегид, содержащий фрагмент 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина, и рассмотрена возможность простого синтеза на его основе новых пространственно-экранированных пирокатехинов (в том числе бис- и трис-пирокатехинов) и соответствующих им *о*-бензохинонов.

# 2.1. 4-Алкоксипроизводные 3,6-ди-*трет*-бутил-о-бензохинона

## 2.1.1. Синтез гидроксил содержащих о-хинонов и бис-о-хинонов

Как было показано в разделе 1.3.3, взаимодействием диаминов или дитиолов с *о*хинонами удается эффективно получать бис-*о*-бензохиноны или бис-пирокатехины. Однако в случае этиленгликоля образуется продукт внутримолекулярной атаки второго нуклеофильного центра. Конкуренция между внутри- и межмолекулярными атаками двух независимых нуклеофильных центров является ключевым моментом при синтезе бис-*о*-хинонов по реакции нуклеофильного присоединения на основе диолов.

Нами было рассмотрено взаимодействие диолов с различной длиной мостика между гидрокси-группами. В качестве диолов были исспользованы пропандиол-1,3, бутандиол-1,4, ди- и триэтиленгликоли и 1,4-бис(гидроксиметил)циклогексан.

Взаимодействие 3,6-Q со спиртами протекает в несколько стадий И катализируется основаниями (обычно КОН или NaOH). На первой стадии происходит атака нуклеофила в положение 4, после перегруппировки продукта присоединения алкокси-замещенный пирокатехин, который образуется окисляется до соответствующего о-хинона присутствующим в реакционной среде о-хиноном 3,6-Q (Схема 39). Таким образом, в реакционной среде накапливается пирокатехин 3,6- $CatH_2$  и устанавливается редокс-равновесие, которое не позволяет без использования увеличить выход алкокси-о-хинона выше 50%. В дополнительных окислителей качестве окислителя был использован PbO<sub>2</sub>.



Схема 39

При взаимодействии **3,6-Q** с пропандиолом-1,3 на первой стадии образуется гидроксихинон **85**, однако соединение **85** было зарегистрировано лишь методом TCX. В условиях реакции оно претерпевает внутримолекулярную атаку второго гидроксила диола по положению 5 с образованием 4,5-диалкоксизамещенного *о*-бензохинона **86** (Схема 40), подобного производному этиленгликоля **23**. Для данного соединения были

выращены монокристаллы, и они исследовались методом РСА. На рисунке 1 представлена молекулярная структура *о*-хинона **86** (избранные длины связей и валентные углы представлены в [123])





При увеличении длины мостика между гидрокси-группами продукта внутримолекулярной атаки нуклеофила не наблюдается и в случае использования избытка спирта с выходами 68 – 81 % удается выделить гидроксил содержащие *о*-бензохиноны **87** - **90**. Также удается провести реакцию алкоксилирования по второй гидрокси группе диолов (Схема 41), однако в случае использования эквимольной смеси спирта **87-90/3,6-Q** выход реакции значительно ниже по сравнению с алкоксилированием в присутствии большого (не менее пятикратного) избытка спирта, таким образом, выход бис-*о*-бензохинонов **91-94** не превышает 31%.



Схема 41

Стоит обратить внимание на возможные побочные процессы (Схема 42), которые характеризуют химическую неустойчивость 4-алкокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинонов:



- 1) Гидролиз алкокси-*о*-бензохинонов как в кислой, так и в щелочной среде приводит к получению соединения **46**.
- Реакция переалкоксилирования. Прямая замена одного алкокси-заместителя на другой. Таким образом, при работе с алкокси-*о*-бензохинонами стоит избегать использования спиртовых сред.

#### 2.1.2. Синтез о-хинонметакрилатов

Поли-о-бензохиноны могут быть получены путем полимеризации 0хинонсодержащих мономеров. Исходя из того, что о-бензохиноны, производные 3,6-**Q** выступают в качестве слабых ингибиторов свободно-радикальной полимеризации, предполагалось, что хинонсодержащие метакриловые мономеры при нами полимеризации сохранят свойства хинонового фрагмента и позволят получать полимерные пространственно-экранированные о-бензохиноны в одну стадию без использования защитных групп.

Предлагаемая о-бензохинонметакрилатов нами структура содержит три фрагмента: метакриловый фрагмент, диольный мостик и фрагмент **3,6-O**. Теоретически они могут быть получены из 3,6-Q двумя путями: ацилированием гидроксилсодержащих о-хинонов взаимодействием 3.6-0 или с гидроксиметакрилатами (Схема 43).





Попытка получения *о*-хинонметакрилатов ацилированием соответствующих гидроксилсодержащих *о*-хинонов не привела к успеху. Единственным продуктом, выделенным из реакционной смеси был *n*-хинон **46** - продукт гидролиза алкокси-*о*-хинонов. Также стоит отметить, что данный метод синтеза не мог быть использован для этиленового и пропиленового мостика.

Поэтому *о*-хинонметакрилаты были получены из соответсвующих гидроксиметакрилатов. Гидроксиметакрилат **95** являлся коммерческим мономером, а соединения **96** и **97** были получены взаимодействием хлорангидрида с избытком соответствующего диола. Далее из гидроксиметакрилатов и **3,6-Q** получали *о*-

хинонметакрилаты **98-100**. Реакция проводилась в ацетонитриле в присутствии каталитических количеств КОН и MnO<sub>2</sub> (Схема 44).

Мономеры **99** и **100** представляют собой бордовые масла и неудобны в использовании, мономер **98** является кристаллическим соединением с низкой температурой плавления (T<sub>пл</sub>=53-55 °C). Для *о*-хинонметакрилата **98** выращены монокристаллы, и структура подтверждена методом РСА. Молекулярная структура **98** и упаковка молекул в кристалле представлены на рисунке 2.





**Рисунок 2.** Молекулярное строение *о*-бензохинонметакрилата **98** (слева) и его упаковка в кристалле (справа).

По данным РСА в соединении **98** длины связей соответствуют предложенной структуре, фрагмент ОССО неплоский с торсионным углом 28.6° [124]. Молекулы **98** в кристалле упакованы стопками, что характерно для кристаллических метакрилатов, при этом метакриловые фрагменты попарно связывают молекулы в стопках, а хиноновые фрагменты в этих молекулах противоположно направлены. Атомы C(18), C(19), C(20) метакрилового фрагмента разупорядочены. Расстояние между атомами C(18) одной молекулы и C(20) другой варьируется в пределах 5.1-5.6 Å.

Все полученные мономеры способны к свободнорадикальной термической полимеризации (Схема 45). Молекулярно-массовые характеристики полимеров, полученных при полимеризации в массе (инициатор ДАК, 1 мас.%, 70 °C) приведены в таблице 1. Полимеры **poly99** и **poly100** имеют в полимерной цепи 25-30 хиноновых фрагментов в то время как величина п для **poly98** в этих условиях достигает 100.



### Схема 45

Полимеры **poly98** – **poly100** выделены переосаждением из системы хлороформгексан и представляют собой красные порошки, хорошо растворимые в полярных органических растворителях (ТГФ, CHCl<sub>3</sub>) и нерастворимые в неполярных (гексан, бензол). Во всех полимерах *o*-хиноновые фрагменты сохраняют свои свойства. В ИКспектрах наблюдаются типичные интенсивные полосы колебаний С=O *o*-хинонового фрагмента при 1630-1680 см<sup>-1</sup> и колебания С=O метакрилатного фрагмента при 1720 см<sup>-1</sup>. В ЯМР-спектрах отсутствуют сигналы в области 5.0-6.5 м.д., соответствующие CH<sub>2</sub>= фрагменту в мономерных **98-100**.

Получение мономера **98** из доступного гидроксиметакрилата **95** и тот факт, что **98** является единственным кристаллическим метакрилатом из данного ряда (удобство работы), сделали его наилучшим объектом дальнейших исследований полимеризации *о*-хинонметакрилатов.

**Таблица 1.** Характеристики полимеров, полученных полимеризацией в массе мономеров **94-96** (1% ДАК, 70 °C, 7ч).

Характеристики полимеров	Poly98	Poly99	Poly100
P, %	54	60	48
$M_{w} \cdot 10^{-3}$	46.4	17.5	20.5
$M_{n} \cdot 10^{-3}$	36.2	10.8	12.0

Нами исследовалось влияние концентрации инициатора (ДАК) при полимеризации 98 в растворе и в массе. Результаты полимеризации приведены в таблице 2. Установлено, что рост концентрации ДАК, как при полимеризации в растворе, так и при полимеризации в массе, приводит к увеличению конверсии мономера 98. Так, в растворе конверсия мономера возрастает с 13 до 24 % при увеличении концентрации ДАК от 0.5 до 3 мас.%. При полимеризации в массе конверсия мономера растёт с 14 до 76% при увеличении концентрации ДАК от 0.1 до 5 мас.%, при этом получаемый полимер имеет бо́льшие молекулярные массы, чем при полимеризации в бензоле (69.8 мг 98 в 1 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): максимальное число звеньев в полимере при полимеризации в растворе равно 30, а в массе - 190.

	w(ДАК), %	конверсия, %	$M_w \times 10^3$	$M_{\rm w}/M_{\rm n}$
<b>98</b> в массе	0.1	14	59.8	1.18
	0.3	28	65.8	1.33
	0.5	39	56.2	1.54
	1	54	46.4	1.52
	3	69	45.3	1.51
	5	76	44.0	1.49
<b>98</b> p nactrone	0.5	13	9.9	1.62
бензола (0.2 М)	1	18	10.2	1.54
	3	24	7.3	1.44
<b>107</b> в растворе	0.5	23	10.1	1.37
бензола (0.2 М)	1	29	8.1	1.44
	5	77	5.6	1.43

Таблица 2. Результаты полимеризации о-хинона 98 и катехолата 107.

Как было показано в разделе 1.6, для свободно-радикальной полимеризации без использования металлокомплексов наблюдается ингибирующий эффект *о*-хинонов, но не осуществляется сильного контроля за ММ образующегося полимера. В нашем случае помимо ингибирующего влияния *о*-хинонового фрагмента наблюдается и контроль *о*-хинона за ростом полимерной цепи. Для установления возможных причин нестандартно узкого ММР полимеров (высокий контроль растущей цепи),

получаемых в присутствии 4-алкоксипроизводных **3,6-Q**, нами было рассмотрено модельное взаимодействие *о*-хинонов (**3,6-Q** и **4-MeO-3,6-Q**) с инициирующим радикалом, который образуется при термическом распаде ДАК, в растворе  $C_6D_6$  при 70 °C в течение 24 ч [125]. Радикал, образующийся при распаде ДАК является третичным радикалом, как и радикал роста метакриловых мономеров.

На первой стадии реакции происходит распад инициатора с образованием инициирующего радикала **R**. Далее радикал **R** присоединяется к *о*-хинону по атому кислорода (наиболее вероятный путь на основании наблюдаемых продуктов (спектры ЯМР до и после прогревания приведены в Приложении 1), в [121] данное предположение было подтверждено методами квантово-химических расчетов) с образованием феноксильного радикала 101. У феноксильного радикала два пути взаимодействия с радикалами **R**: диспропорционирование или рекомбинация. В случае 3,6-О основным продуктом взаимодействия инициирующего радикала является циклогексадиенон 102 - продукт присоединения в положение 4 хинонового кольца (в <sup>1</sup>Н ЯМР-спектре появляются характеристичные пики при 3.26 м.д. и 6.26 м.д. (J=5.9 Гц), свидетельствующие о присоединении радикала с нарушением ароматической системы [126]). В случае 4-МеО-3,6-Q, по-видимому, наблюдается диспропорционирование и основными продуктами является смесь фенолэфиров 103 и 104 (Схема 46). По данным газовой хромато-масс-спектроскопии оба соединения имеют одинаковые характеристики молекулярных ионов m/z (M<sup>+</sup>) = 318.8, а в <sup>1</sup>H ЯМР-спектрах для каждого из соединений наблюдается 2 типа синглетов с соотношением интенсивностей 3:1 в области 3.2 - 3.4 м.д. и 6.5 - 6.6 м.д.). Дополнительным аргументом в пользу структур 103 и 104 является отсутствие сигналов в области 170 - 210 м.д. в спектре <sup>13</sup>С ЯМР смеси продуктов.

Основываясь на данных модельной реакции можно утверждать, что первой стадией ингибирования в процессах свободно-радикальной (со)полимеризации мономера 98 является присоединение радикала роста к молекуле о-хинона по атому кислорода, a будет присутствовать пространственнозначит, В системе экранированный феноксильный радикал, который в конечном счете превратится в фенолэфир подобный 103 или 104. Однако первая стадия – простое ингибирование – стадией. контролирующей MMP образующегося не может являться при полимеризации полимера. Значит, контролирующей частицей является не сам охинон, а продукты его взаимодействия с радикалом роста. Однозначно утверждать то,

52

от какой частицы в реакционной среде происходит отщепление атома водорода, нельзя, однако фактом остается то, что именно фенолэфиры являются конечными продуктами ингибирования. Возможны несколько версий объяснения сужения ММР распределения:

- Второй стадией ингибирования является отрыв атома водорода от радикала роста. Таким образом, в системе накапливается макромономер, который ведет «псевдоживую» полимеризацию по RAFT-механизму.
- Промежуточный фенолэфир реинициирует полимеризацию присоединяясь к мономеру. После нескольких актов наращивания цепи происходит отщепление феноксильного радикала с отрывом атома водорода, при этом в системе образуется фенолэфир и макромономер.
- Образующийся в системе фенолэфир способен распадаться с реинициированием полимеризации и таким образом реализуется классический механизм псевдоживой полимеризации.



Схема 46

Таким образом, можно говорить о том, что *о*-бензохиноны не являются сильными ингибиторами и полимеризация мономеров, как в массе, так и в растворе, идет, но для

увеличения выхода полимера и проведения полимеризации до глубоких конверсий требуется значительное количество инициатора (до 5 масс. %).

		Число удачных			
Состав композиций	102011101	<b>[98</b> ],	разъемов из 3х	Koupencus <b>98</b> %	
Состав композиции		масс. %	экспериментальных	Конверсия 90, 70	
БМА	L	1.6	0	-	
ΤΓΜ	[	1.6	0	-	
ДМПЭГ	-550	0.8	1	90	
ДМПЭГ	-550	1.6	1	83	
ДМПЭГ	-550	8	1	80	
ДМПЭГ-550 : <u>9</u>	91 1:3 (об.)	1.6	2	82	
ДМПЭГ-550 : <u>9</u>	91 1:1 (об.)	1.6	3	91	
ДМПЭГ-550 : 9	91 3:1 (об.)	1.6	2	85	

Таблица 3. Состав композиций для полимеризации и степень конверсии мономера 98.

Использование о-хинонсодержащего мономера В качестве одного ИЗ компонентов полимеризационной смеси позволяет получать термической свободнорадикальной сополимеризацией различные пленочные материалы. Плёнки получали заливкой композиции в форму, состоящую из двух силикатных стёкол с тефлоновой прокладкой между ними и последующим прогреванием формы при T=70°С в течение 20 часов. Были получены пленки толщиной 200 мкм на основе диметакрилата полиэтиленгликоля ДМПЭГ-550 с различным содержанием о-хинона 98 в полимере (от 0.8 до 8 мас.%). Конверсию о-хинонового мономера в реакции сополимеризации определяли спектрофотометрически по количеству «вымытого» бензолом из плёнки о-хинона (см. экспериментальную часть). Установлено, что увеличение концентрации о-хинонового мономера 98 в композиции приводит к понижению его конверсии. Так, с ростом содержания хинона с 0.8 до 8 мас.% его конверсия при сополимеризации уменьшается с 91 до 80 % (Таблица 3). Пленки сополимеров о-хинонметакрилата с ДМПЭГ являются хрупкими и легко рвутся. Для улучшения качества пленки В исходную композицию были введены

монометакриловые мономеры – монометакриловый эфир этиленгликоля 95 и бутилметакрилат. Лучшие пленки (эластичные и не рвущиеся в процессе разбирания формы) были получены при соотношении ДМПЭГ-550:95 = 1:1. Для детектирования процессов, протекающих в пленке с *о*-хиноновым фрагментом, были использованы образцы с концентрацией мономера 98 1.6% масс., при этом в электронном спектре поглощения пленок толщиной 200 мкм до вымывания оптическая плотность при  $\lambda$ =430 нм (положение максимума полосы поглощения хинонового фрагмента) равна 2.

#### 2.1.3. Получение полимерных металлокомплексов и материалов на

#### их основе

Как было показано выше, полученные *о*-хиноны сохраняют свои спектральные характеристики при привитии к полимерной цепи. С химической точки зрения представляет интерес препаративное получение *о*-бензосемихиноновых и катехолатных комплексов переходных и непереходных металлов. Основными методами получения *о*-семихиноновых и катехолатных комплексов являются следующие:

- 1. Взаимодействие пирокатехинов с солями металлов в присутствии оснований и дополнительных лигандов.
- Получение на первой стадии *о*-семихинолята щелочного металла или таллия из *о*бензохинона и соответствующего металла. Взаимодействие *о*-семихинолята металла с галогенидами металлов в отсутствии влаги и кислорода воздуха.
- 3. Окислительное присоединение *о*-бензохинонов к соединениям металлов в низкой степени окисления (карбонилы металлов и др.).
- 4. Обменная реакция вытеснение одного *о*-бензохинона из координационной сферы металла другим.

Для мономерных *о*-хинонов самым эффективным методом синтеза является второй, поскольку после взаимодействия в реакционной среде остается лишь металлокомплекс. Однако для полимерного *о*-хинона затруднительно синтезировать *о*-семихинолят таллия, так как бискатехолат таллия даже для мономерных пирокатехинов имеет низкую растворимость. Таким образом, для полимеров требуется использование «чистых» реакций, не требующих дополнительной очистки от продуктов реакций. К таким реакциям относятся методы синтеза 3 и 4 – окислительное присоединение и реакция обмена лигандов.

Взаимодействием **poly98** с металлическим калием в растворе ТГФ был получен и охарактеризован методом ЭПР полимерный *о*-семихинолят калия **polySQ98-K**. ЭПРспектр полимерного семихинолята представляет собой дублет – результат СТВ с атомом водорода в положении 5 семихинонового фрагмента (g=2.0047, a(H)=3.41 G). Стоит отметить тот факт, что данный сигнал значительно уширен (Рисунок 3) по сравнению с ЭПР-спектром мономерного *о*-семихинолята калия **SQ98-K**, что не позволяет наблюдать СТВ на метиленовых протонах алкоксизаместителя в положении 4 семихинонового фрагмента.



Рисунок 3. ЭПР-спектры *о*-семихинолята SQ98-K (сверху) и поли-*о*-семихинолята polySQ98-K (снизу).

Другим получения примером о-семихиноновых комплексов является взаимодействие poly98 с комплексами металлов на основе о-хинонов, обладающих более слабыми электроноакцепторными свойствами, по сравнению с полимерным охиноном. Однако таких представителей немного – это о-хиноны, содержащие более одной алкокси-группы, в частности к ним относится 4,5-диметокси-3,6-ди-третбутил-о-хиноном. Так, был синтезирован меднофосфиновый комплекс с данным хиноном (105), при этом для фиксации координационного окружения меди был использован дифосфин на основе ферроцена. В ЭПР-ампуле был приготовлен раствор данного комплекса в ТГФ и зафиксирован спектр ЭПР (g=2.0054). В спектре наблюдается расщепление на изотопах меди ( $a(^{63}Cu) = 10.55$  G,  $a(^{65}Cu) = 11.29$  G), а также эквивалентных ядрах атомов фосфора (a(2<sup>31</sup>P)=17.00 G). После прибавления избытка (Схема 47) раствора полимера poly98 спектр ЭПР полученного раствора качественно изменился (Рисунок 4): увеличилась ширина линий, а также на крайних видно расщепление на ядрах протона (a(<sup>1</sup>H)=3.52 G), линиях четко что свидетельствует об образовании полимерного комплекса 106. Таким образом, на примере данного комплекса показано, что можно получать полимерные комплексы по

реакции обмена, однако препятствием является низкий потенциал восстановления *о*хинонового фрагмента, входящего в полимерную цепь. Данный факт явился одной из предпосылок для поиска новых пространственно-экранированных *о*-бензохинонов и пирокатехинов, не содержащих донорных заместителей и способных играть роль структурных блоков при синтезе полимеров на их основе.





Рисунок 4. ЭПР спектр до (верхний) и после (нижний) прибавления

Еще одним примером получения полимерных металлокомплексов явился синтез поликатехолатов трифенилсурьмы (V) (Схема 48). Интерес к этой реакции

предопределяется тем, что некоторые катехолаты трифенилсурьмы (V) способны обратимо присоединять молекулярный кислород.

Мономерный катехолат трифенилсурьмы **107** был получен *in-situ* в бензольном растворе и заполимеризован. В зависимости от концентрации ДАК получается полимер с различной молекулярной массой. Рост концентрации ДАК с 0.5 до 5% ведет к уменьшению молекулярной массы (среднее число звеньев в полимере уменьшается с 14 до 8) и увеличению конверсии сурьмасодержащего мономера от 23.1 до 76.9 %. Таким образом, полимеризацией **poly107** в растворе удается получать только низкомолекулярные полимерные комплексы.



Схема 48

Вторым способом получения полимерного катехолата сурьмы является реакция окислительного присоединения к полимеру **poly98**. Преимуществом данного метода является то, что молекулярно-массовые характеристики полимера определяются характеристиками полученного на первой стадии **poly98** и могут варьироваться вплоть до взаимодействия с SbPh<sub>3</sub> сшитых полимеров, содержащих *о*-хиноновые фрагменты.

Также нами были впервые получены пленочные материалы на основе непереходных металлов, способные обратимо поглощать молекулярный кислород. Как описывалось выше поликатехолат трифенилсурьмы (V) получается количественно при взаимодействии трифенилсурьмы с *о*-хинонами. Пропитка пленки, полученной из композиции состава ДМПЭГ550 – МЭГ – **98** в растворе трифенилсурьмы приводит к изменению цвета пленки с красного на светложелтый, что доказывает образование катехолата сурьмы (Рисунок 5). Полученный полимер

способен поглощать кислород, что фиксируется спектрально (Рисунок 6). При оставлении пленки на воздухе происходит рост полосы поглощения при  $\lambda_{max}$ =380 нм, соответствующей пероксидному комплексу сурьмы. Спектрофотометрически определено, что при атмосферном давлении и комнатной температуре в пленке только 76% катехолата сурьмы находится в виде пероксида, в то время как в атмосфере О<sub>2</sub> содержание эндопероксида достигает 91% (кривая 7, Рисунок 6). Эти результаты характеристиками, полученными для (4-метокси-3,6-ди-третсогласуются с бутил)катехолата трифенилсурьмы, для которого по данным ЯМР при комнатной температуре в растворе толуола 80% катехолата находится в виде пероксида. При прогревании полученной пленки в кипящем толуольном растворе в течение 1 минуты наблюдалось падение интенсивности полосы поглощения при 380 нм до уровня кривой 2 (Рисунок 6). На воздухе происходит повторный рост интенсивности полосы: в течение 3 суток электронный спектр поглощения пленки восстанавливается до уровня кривой 6 (Рисунок 6). Таким образом, полученный пленочный материал может являться накопителем кислорода и может использоваться неоднократно. Нетрудно показать, что при условии, что образуется только 76% пероксида, полимер может поглощать до 0.347×ω(SbCat) мг кислорода или 0.243×ω(SbCat) мл кислорода на 1 грамм пленки, где  $\omega(SbCat)$  – массовая доля привитого катехолата сурьмы в полимере, выраженная в процентах.



**Рисунок 5**. Фотографии *о*-хинонсодержащих пленок состава ДМПЭГ-550 : **91** 1:1 и 1.6 мас. % **98** до (а), сразу после пропитки SbPh<sub>3</sub> (b) и после насыщения пленки кислородом (с).



**Рисунок 6.** Спектры изучаемой пленки. 1 – *о*-хинонсодержащая пленка; 2-7 Спектры сурьмасодержащих пленок в различные моменты времени абсорбции кислорода: 2 - 0 мин; 3 – 1 ч; 4 – 6 ч; 5 - 1 день; 6 - 3 дня на воздухе; 7 - 3 дня в атмосфере кислорода. Изменение оптической плотности пленки при 390 нм в цикле абсорбции-десорбции кислорода в атмосфере воздуха.

Таким образом, синтез хинонсодержащего мономера и разработка методов его полимеризации и сополимеризации позволили создать поли-*о*-бензохиноновый полимерный материал, в котором хиноновые фрагменты способны образовывать полимерные металлокомплексы, обладающие присущими им свойствами.

# 2.2. Пространственно-экранированный катехолальдегид и его

#### производные

# 2.2.1. Синтез катехолальдегида

Как было сказано выше, у алкоксипроизводных *о*-бензохинонов низкая эффективность в «чистых» реакциях синтеза *о*-семихиноновых производных по редокс-обменной реакции. Другой особенностью алкоксипроизводных является их слабая устойчивость, как в щелочной, так и в кислой среде (Схема 42). Еще одной особенностью хинонметакрилатов является достаточно высокая рыночная стоимость исходного **3,6-Q** по сравнению с производными **3,5-Q**, а также трудоемкость получения мономеров при сравнительно невысоких выходах продукта.

Таким образом, можно сформулировать несколько новых принципов синтеза олиго- и полипирокатехинов/*о*-хинонов:

- С целью экономии дорогостоящих пространственно-экранированных пирокатехинов/хинонов проводить модификацию полимерной цепи, а не синтез мономера с последующей полимеризацией.
- 2. Реакция модификации полимерной цепи должна проходить с высокой эффективностью и не затрагивать фрагмент пирокатехина/хинона.
- 3. Фрагмент, по которому прививается пирокатехин, должен быть устойчив к действию щелочей/кислот.
- 4. Образующиеся о-хиноны не должны иметь электрон донорные заместители.

В рамках пространственно-экранированных пирокатехинов/хинонов данная задача до сих пор не была решена. Как было показано в разд. 1.5.4 одним из активно применяемых структурных блоков является катехолальдегид **67**. Стоит отметить три факта. Во-первых, катехолальдегид может являться стартовым соединением при синтезе катехоламинов и катехолкарбоновых кислот. Во-вторых, большое число комплексов на основе **67** имеют крайне низкие растворимости в органических несольватирующих растворителях (удовлетворительная растворимость наблюдается только в ДМФА и ДМСО), что сужает возможности использования их в качестве гомогенных катализаторов. В-третьих, для комплексов на основе катехолальдегида не зарегистрировано устойчивых окисленных форм, а для лигандов на его основе не известно соответствующих *о*-бензохинонов и *о*-семихинонов. Введение двух *трет*бутильных заместителей должно существенно увеличить как растворимость комплексов на основе данного структурного блока, так и стабильность окисленных форм самого катехолальдегида и его производных.

Очевидным является тот факт, что две *трет*-бутильные группы в 2,3дигидроксибензальдегиде можно расположить единственным образом, поэтому целью явился синтез структурного блока для получения пространственно экранированных пирокатехинов/*о*-хинонов, а именно синтез 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3дигидроксибензальдегида.

Экспериментально при взаимодействии 2,3-дигидроксибензальдегида с *трет*бутиловым спиртом в присутствии трифторметансульфоновой кислоты получается замещенный 3-*трет*-бутокси-салициловый альдегид (**108**) с выходом 35% [127]. Синтез 5-*трет*-бутил-2,3-ди-гидроксибензальдегида (**109**), содержащего одну *трет*бутильную группу в *мета*-положении к альдегидному фрагменту, был осуществлен по реакции Раймера-Тимана из 4-*трет*-бутилпирокатехина с выходом всего 8% [128] (Схема 49).





В предлагаемом нами пространственно-экранированном катехолальдегиде **110** *трет*-бутильные группы располагаются в *орто-* и *пара*-положении относительно альдегидной группы. В качестве стартового соединения был использован **3,5-CatH<sub>2</sub>** – соединение, содержащее алкильные заместители в необходимых положениях, а не простой 2,3-дигидроксибензальдегида.

Был использован стандартный метод введения альдегидной группы через Liорганическое соединение. Для этого защищались гидрокси-группы, после чего металлировалось *орто*-положение и полученное *in-situ* Li-органическое соединение использовалось для введения альдегидной группы. Заключительная стадия снятия бензильных групп приводит к желаемому продукту. Суммарный выход процесса составляет 65%. Нами обнаружено, что более эффективным методом синтеза является реакция Даффа. Взаимодействие **3,5-CatH<sub>2</sub>** с уротропином в атмосфере аргона в ледяной уксусной кислоте при 90 °C в течение 1 ч позволяет получить **110** в одну стадию с выходом до 75% без использования колоночной хроматографии (Схема 50). Таким образом, **110** является доступным соединением для синтеза новых пространственно-экранированных пирокатехинов/*о*-хинонов.



#### Схема 50

Катехолальдегид **110** существенно отличается по спектральным данным от исходного **3,5-CatH**<sub>2</sub>. Соединение **110** имеет ярко-желтую окраску, в отличие от исходного **3,5-CatH**<sub>2</sub>, что объясняется появлением полосы поглощения при 367 нм ( $n \rightarrow \pi^*$  переход карбонильной группы) (Рисунок 7а, кривая 1). Также появление альдегидной группы оказывает сильное влияние на гидрокси-группы пирокатехина. По данным <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопии сигналы ОН существенно неэквивалентны (5.99 и 12.92 м.д.) и смещены в слабое поле по сравнению с **3,5-CatH**<sub>2</sub>(4.74 и 5.43 м.д.).

Несмотря на существенные различия в пирокатехиновой форме, при окислении **110** образуется *о*-бензохинон **113** (Схема 51), имеющий стандартные спектральные характеристики: в УФ-спектре наблюдается 2 характеристичные полосы, соответствующие  $\pi \rightarrow \pi^*$  (390 нм, Рисунок 7а, кривая 2) и п $\rightarrow \pi^*$  (573 нм, Рисунок 7b) переходам карбонильных групп, в ИК-спектре *о*-хинона имеется характеристичный набор линий для *о*-хинона - 1680, 1656, 1618 см<sup>-1</sup>, и v((H)C=O) 1708 см<sup>-1</sup>, в спектрах <sup>13</sup>С-ЯМР-спектроскопии наблюдаются три сигнала при 180.42, 182.48 и 193.75 м.д., соответствующие трем C=O группам в *о*-хиноне **113**.



Схема 51



**Рисунок 7.** УФ спектры катехолальдегида **110** (1) и соответствующего ему *о*бензохинона **111** (2) в CH<sub>3</sub>COOH: a) C= $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л; b) C= $2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Восстановление *о*-хинона металлическим калием приводит к получению парамагнитного анион-радикала **114**. Спектр ЭПР представляет собой дублет с расщеплением  $a({}^{1}H) = 2.07$  Гс. Сверхтонкая структура отвечает расщеплению неспаренного электрона на атоме водорода в позиции 5 бензольного кольца. Данное значение характерно скорее для ароксильного радикала (~1.7 Гс), чем для *о*-семихинон-анион-радикала (3-3.4 Гс). Таким образом, для **114** можно предполагать в качестве основной резонансную структуру, приведенную на Схеме 51.

Таким образом, окисленная форма катехолальдегида (113) не существенно отличается от замещенных *о*-хинонов, однако восстановленные формы *о*-хинона 113 (исходный катехолальдегид и *о*-семихиноновая форма 114) сильно отличаются от исходного 3,5-CatH<sub>2</sub> и, соответсвенно, 3,5-SQ из-за появления в структуре альдегидной группы.

#### 2.2.2. Взаимодействие катехолальдегида с аминами

Наличие альдегидной группы в соединении **110** позволяет ему легко вступать в реакции с аминами с образованием оснований Шиффа. Эта реакция селективна и не затрагивает пирокатехиновый фрагмент.

Взаимодействием катехолальдегида **110** с различными первичными аминами были получены новые пространственно-экранированные катехолальдимины **115-120** (Схема 52), причем данное взаимодействие не затрагивает другие функциональные группы (спиртовые группы, пиридиновый фрагмент и др.). Выход монозамещенных производных превышает 95%. Также стоит отметить, что использование избытка диамина (например, *о*-фенилендиамина) позволяет получать пирокатехин **118**, содержащий свободную NH<sub>2</sub>-группу - потенциальный фрагмент для дальнейшей функционализации. Монопирокатехины имеют довольно хорошую растворимость в метаноле.

Реакция катехолальдегида **110** с диаминами позволяет с высокой эффективностью получать симметричные бис-пирокатехины **121-129**. Данные производные характеризуются значительно более низкой растворимостью в метаноле, что позволяет их использовать для простого и количественного извлечения **110** из реакционной смеси при его получении по реакции Даффа.

Взаимодействие катехолальдегида **110** с трис-амином приводит к получению трис-катехолальдимина **130** с выходом 97%.

Стоит отметить следующие факты: реакция катехолальдегида 110 с алифатическими аминами протекает легче, чем с ароматическими аминами; нагревание в данных реакциях необходимо лишь для ускорения протекания процесса и несущетвенно влияет на выход реакции; реакция протекает без использования дополнительных кислотных катализаторов (по-видимому, как сам 110, так и образующиеся катехолальдимины могут выступать В качестве кислотных катализаторов); высокие и близкие по значениям выходы при получении моно-, ди- и трипирокатехинов демонстрируют эффективность данного варианта привития пирокатехина к полиаминам.

66



Схема 52

К недостатку данного метода привития пирокатехинов к аминам можно отнести то, что реакция конденсации обратима, гидролиз протекает в присутствии сильных кислот или при кипячении в AcOH. Также эффективно гидролизу подвергается соединение **119**, чем и обусловлен низкий выход продукта.

Таким образом, катехолальдегида может быть эффективно использован для введения фрагмента пространственно-экранированного пирокатехина в молекулы, содержащие несколько (вплоть до полимерных) аминогрупп, при этом высокие выходы реакций позволяют осуществлять экономию пространственноэкранированного пирокатехина, а селективность взаимодействия позволяет не использовать защитные группы при модификации пирокатехина.

Для полученных соединений характерна прототропная таутомерия (Схема 53) [129]. Однако по данным ЯМР для всех соединений не наблюдалось равновесия между хинометидной или катехольной формами, а в растворах наблюдалась лишь одна из форм. Изменение температуры, как понижение, так и повышение, не оказывало существенного влияния на спектры ЯМР.



# Схема 53

В случае производных алифатических аминов (115, 116, 121-124, 130) в растворе наблюдается лишь хинометидная форма, как и у неэкранированных аналогов [130]. Это находит отражение в ЯМР- и ИК-спектрах: сигналы N..H..O слегка уширены и наблюдаются при 15.5-15.8 м.д. в любых используемых растворителях (CDCl<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> или d<sup>6</sup>-ДМСО). Это свидетельствует о наличии сильной водородной связи в салицилальдиминовом фрагменте. Сигналы OH, C<sub>ar</sub>H и CH=N наблюдаются в областях 6.4-6.7 м.д., 6.6-6.8 м.д. и 8.8-8.9 м.д. соответственно. Также дополнительным доказательством наличия в растворе хинометидной формы для производных алифатических аминов является расщепление сигналов друг на друге CHN и N..H..O в растворе d<sup>6</sup>-ДМСО. При этом максимальная константа расщепления

 $(J_{H-H} = 11.1 \ \Gamma \mu)$  наблюдалась для **116**, производного сильно-донорного амина трометамола. В <sup>13</sup>С-ЯМР-спектрах наблюдаются два сигнала в области 150-170 м.д. – один в интервале 157-162 м.д., а второй в интервале 164-168 м.д.. В ИК-спектрах наблюдаются колебания в области 1617-1638 см<sup>-1</sup>, соответствующие хинометидной форме альдиминов.

Для производных ароматических аминов (117-120, 125-129) также наблюдается сильное влияние прототропной таутомерии. Однако если в случае алифатических аминов можно было однозначно утверждать о наличии хинометидной формы в растворе, то для катехолальдиминов на основе ароматических аминов, вероятно, наблюдается катехольная форма. Сигналы N..H..O, также как и для алифатических аминов, слегка уширены и наблюдаются при 15.5-15.8 м.д. (исключение 120, для которого данный сигнал наблюдается при 16.3 м.д.). При переходе от алифатических аминов к ароматическим происходит смещение сигналов ОН в сильное поле (для ароматических соединений они наблюдаются в интервале 6.2-6.4 м.д.), с одновременным смещением в слабое поле сигналов С<sub>аr</sub>H и CH=N (сигналы налюдаются в 6.7-6.9 м.д. и 9.2-9.5 м.д. соответственно).

Из ряда ароматических соединений выбиваются биспирокатехин 125 И монопирокатехин 120. Для 125 сигнал N..H..О наблюдается при 14.55 м.д., а для 120 при 14.20 м.д. Данные смещения указывают на уменьшение силы водородной связи [131]. В первом случае данное уменьшение может быть связано с увеличением N...0 фрагментов. расстояния отталкивания салицилальдиминовых из-за Салицилальдиминовые фрагменты имеют близкую к плоской геометрию (см. разд.2.2.4), при которой реализуется наименьшее расстояние N...O. Из-за жесткой геометрии 1,8-нафталиндиамина невозможно В разместить плоскости два эквивалентных салицилальдиминовых фрагмента, таким образом, вероятно, в 125 салицилальдиминовый фрагмент имеет неплоское строение. Во втором случае влияют не стерические, а электронные факторы. Наличие электроноакцепторной группы смещает электронную плотность с атома азота, тем самым уменьшая силу водородной связи и стабилизируя пирокатехиновую форму лиганда. В <sup>13</sup>С-ЯМР-спектрах катехолальдиминов наблюдается смещение сигналов в сильное поле - 152-154 м.д. и 161-163 м.д. соответственно.

На соединениях **115** и **117** была рассмотрена возможность получения соответствующих *о*-бензохиноновых форм.

При окислении соединения **115** ферроцианидом калия в щелочной среде в первый момент времени наблюдается появление красно-зеленой окраски эфирного раствора, характерной для *о*-хинонов. По данным ЯМР-спектра раствора происходит образование двух продуктов – *о*-хинона **131** и диендиона **132** - продукта присоединения к *о*-хинону воды. При этом накопление продукта **132** идёт как в условиях реакции (в системе Et<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O/NaOH), так и в растворе CDCl<sub>3</sub> со следами воды при комнатной температуре. Через 24 ч в ЯМР-спектре реакционной смеси сигналов *о*-хинона **131** не наблюдается.

При окислении **117** также происходит образование соответствующего *о*бензохинона **133**. При этом если **131** выделить в индивидуальном состоянии не удается, то *о*-хинон **133** был выделен в индивидуальном виде. В сыром CDCl<sub>3</sub> данное соединение также способно присоединять воду с образованием **134** при комнатной температуре, однако за 24 ч реакция протекает лишь на 11%. При перекристаллизации из метанола был выделено соединение **135** с выходом 76%. При окислении **3,5-CatH<sub>2</sub>** такого процесса присоединения воды к образующемуся *о*-хинону не наблюдается. Таким образом, можно предполагать, что альдиминовая группа является ключевой в данной реакции, а увеличение основности атома азота приводит к ускорению взаимодействия нуклеофилов с *о*-бензохинонами.



#### Схема 54

Полученные спектральные и химические данные свидетельствуют, что как на силу водородной связи (устойчивость хинометидной или катехольной форм) в пирокатехине, так и на устойчивость к действию нуклеофилов *о*-хиноновой формы оказывают влияние заместители при атоме азота. При этом использование электронодонорных заместителей (алкильных) увеличивает стабильность хинометидной формы и одновременно уменьшает стабильность соответствующей окисленной *о*-хиноновой формы к действию нуклеофилов. Переход к менее донорным заместителям (ароматические заместители) приводит к стабилизации катехольной формы и позволяет выделить устойчивый *о*-бензохинон.

Поскольку атом азота более электроотрицателен, по сравнению с атомом С, предполагалось, что переход от аминов к гидразинам позволит стабилизировать катехольную форму в пирокатехинах и выделить устойчивые к воде *о*-бензохиноны.

## 2.2.3. Взаимодействие катехолальдегида с гидразинами

Было рассмотрено взаимодействие различных производных гидразина с **110**. В качестве гидразинов использовались гидразин гидрат, фенил- и 1,1- дифенилгидразины, гидразиды и несимметричные гидразоны.



Схема 55

Реакция **110** с производными гидразина, имеющими свободную NH<sub>2</sub>-группу, протекает аналогично взаимодействию с аминами (Схема 55) с образованием гидразонов. Реакцию проводили в метаноле с использованием нагревания и без использования каталитических количеств кислот.

Реакция катехолальдегида **110** с избытком гидразин гидрата приводит к получению пирокатехина **136** с выходом 93%. Взаимодействие **132** с еще одним эквивалентом **110** приводит к получению нового биспирокатехина **142**. Синтез **142** можно проводить и в одну стадию без промежуточного выделения **136**. Выходы продуктов **136-142** составляют 73-95%.

Несимметричные гидразоны могут быть получены двумя путями. Это было продемонстрировано на примере синтеза 141 и 143. Так, в случае 141 в качестве
стартовых соединений использовались катехолальдегид 110 и несимметричный гидразон бензофенона. Однако для многих карбонильных соединений выделить несимметричный гидразон не удается. В этом случае в качестве стартовых соединений может быть использован моногидразон 136 и соответствующее карбонильное соединение. Данный путь был продемонстрирован на примере получения пространственно-экранированного пирокатехина 143, содержащего фрагмент диметиланилина (Схема 56) – редокс-фрагмент, который интересен как донор в системе о-хинон-донор электронов. Стоит отметить, что в качестве примеси (менее 3% по данным ЯМР) в данном случае образуется биспирокатехин 142 – продукт симметризации моногидразона 136, однако данная реакция не протекает при комнатной температуре.



#### Схема 56

Для производных гидразина наблюдалась только катехольная таутомерная форма. По данным <sup>1</sup>Н-ЯМР-спектров для всех соединений наблюдается ослабление силы водородной связи – сигнал ОН...N при переходе от алифатических аминов к гидразинам смещается из области 15.5-15.8 м.д. в область 12.1-13.2 м.д.. Также для всех производных гидразина наблюдается смещение сигнала ОН в сильное поле (5.9-6.1 м.д.).

В <sup>13</sup>С-ЯМР спектрах для производных **136-140**, для которых атом азота связан с sp<sup>3</sup>-гибридным атомом азота гидразина или амидным фрагментом, сигналы от альдиминового атома углерода наблюдаются в интервале 145-150 м.д., в случае гидразонов **141-143**, для которых атом азота связан с sp<sup>2</sup>-гибридными атомами гидразона, наблюдается только один сигнал в области 150-170 м.д. – альдиминовый атом углерода наблюдается при 160-162 м.д..

В ИК-спектрах **136-143** колебания альдиминового фрагмента смещены в область колебаний полуторных связей и наблюдаются в области 1590-1600 см<sup>-1</sup>, в то время как для производных алифатических аминов (хинометидной формы) наблюдаются колебания в области 1617-1638 см<sup>-1</sup>.

При окислении биспирокатехина **142** образуется соответствующий бис-*о*бензохинон **144** с выходом 91% (Схема 57). *о*-Бензохинон **144** устойчив даже в сыром хлороформе в течение недели и проявляет типичные для *о*-хинона спектральные характеристики: в ИК-спектре колебания при 1618, 1659 и 1685 см<sup>-1</sup> (колебания C=O и C=C фрагментов), в УФ-спектре полоса поглощения при 416 нм ( $\varepsilon$  = 5660) отвечает  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу, а при 578 нм ( $\varepsilon$ =200) – n $\rightarrow \pi^*$  переходу. Коэффициенты экстинкции близки к удвоенным значениям для пространственно-экранированных *о*-бензохинонов [132]. Таким образом можно заключить, что альдиминовый заместитель не входит в сопряжение с *о*-бензохиноновым фрагментом, и, следовательно, оба *о*-хиноновых фрагмента ведут себя независимо. Это было подтверждено данными PCA для монокристалла **144** (разд. 2.2.4).





*о*-Хинон **144** является термически неустойчивым соединением: так, его нагревание в растворах  $T\Gamma\Phi$  или толуоле приводит к получению соединения **145** - продукта двойной гетеро-[4+2] внутримолекулярной циклизации (или [3+2]- циклизации, если рассматривать HC=N-N и C=C фрагменты) (Схема 57). Строение установлено из анализа спектров <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии. У соединения **145** так же, как и в **144**, наблюдается в <sup>13</sup>C ЯМР-спектре наличие двух C=O групп (сигналы при 175.36 и 183.40 м.д.), однако появляется сигнал при 77.60 м.д., что свидетельствует о наличии sp<sup>3</sup>-гибридизованного атома углерода (аналогичный сигнал наблюдался для соединения **102** в разд. 2.1.2). Этот же факт подтверждается

смещением сигнала одной t-Bu-группы в сильное поле (1.04 м.д.), свидетельствующее о изменении сопряженной системы кольца.

Окисление гидразона **141** не осложнено побочными реакциями, и удается с высокими выходами выделить соответствующий *о*-хинон **146** (Схема 58), имеющий аналогичные **144** спектральные характеристики, таким образом, можно и для него предполагать локализацию *о*-хинонового фрагмента при окислении.



#### Схема 58

Окисление **138** производного дифенилгидразина приводит к получению *о*-хинона **147** (Схема 59), в котором реализуется система донор-акцептор и возможен частичный перенос заряда с фрагмента дифениламина (донор) на *о*-хинон (акцептор). Данный перенос находит отражение в спектрах ЯМР и, особенно, в спектрах УФ-поглощения. В <sup>1</sup>Н-ЯМР-спектре сигнал СНN фрагмента смещен в сильное поле (7.11 м.д.) по сравнению с сигналами в *о*-хиноне **144** (8.44 м.д.). Раствор **147** имеет нестандартную для *о*-хинонов окраску, зависящую от растворителя (в растворах гексана, диэтилового эфира *о*-хинон имеет окраску сине-малиновую, а растворе хлороформа – интенсивно синюю) (Рисунок 8).



**Рисунок 8.** Зависимость коэффициентов экстинции от длины волны поглощаемого света для *о*-хинонов **144**(кривая 1) и **147** в растворе Et<sub>2</sub>O (кривая 2) и CHCl<sub>3</sub> (кривая 3).





Таким образом, *о*-хиноны на основе гидразин-содержащих катехолальдиминов являются более устойчивыми соединениями, чем производные алифатических и ароматических аминов, и могут быть использованы как стартовые соединения при синтезе металлокомплексов.

#### 2.2.4. Рентгено-структурные исследования производных катехолальдегида

Все полученные соединения, производные катехолальдегида **110** являются твердыми. Для катехолальдегида **110**, катехолальдиминов (**115**, **120**, **122**, **123**, **126**, **127**, **138**, **142**, **143**) и *о*-хинонов (**144**, **147**) были выращены монокристаллы и они были охарактеризованы с помощью метода РСА (избранные длины связей для катехолальдегида **110** приведены в [133], а для полученных катехолальдиминов и *о*-хинонов в Приложении 2).





В кристалле катехолальдегид **110** находится в виде двух независимых молекул с близкими геометрическими параметрами типа A и B. Молекулы катехолальдегида образуют цепочечную структуру последовательным чередованием молекул A и B благодаря образованию межмолекулярных водородных связей O(2B)H(2B)...O(3A) и O(2A)H(2A)...O(3B)\*, при этом данные межмолекулярные связи сильнее, чем внутримолекулярные O(2A)H(2A)...O(3A) и O(2B)H(2B)...O(3B). Молекулярное строение **110** представлено на рисунке 9.

Для катехолальдиминов **115**, **120**, **122**, **123**, **126**, **127**, **138**, **142**, **143** были выращены монокристаллы, и они были охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа. В кристаллическом состоянии наблюдается несколько типов расположения пирокатехиновых фрагментов (Схема 60):

- 1) Мономерная хинометидная форма А. Наблюдалась для катехолальдимина **115**, производного метиламина (Рисунок 10).
- Мономерная катехольная форма В. Наблюдалась для производных гидразина катехолальдиминов 138 (Рисунок 11) и 142 (Рисунок 12).

- Димерная форма С, в которой обе молекулы находятся в хинометидной форме. Наблюдалась для катехолальдиминов, производных аминов алифатического ряда – 120 (Рисунок 13), 122 (Рисунок 14) и 123 (Рисунок 15).
- Димерная форма **D**, в которой одна молекула в хинометидной форме, а вторая в катехольной. Наблюдалась для дипирокатехина **127**, производного *м*фенилендиамина (Рисунок 16).
- Димерная форма Е, в которой обе молекулы находятся в катехольной форме. Наблюдалась для биспирокатехина 126, производного *о*-фенилендиамина (Рисунок 17) и катехолальдимина 143, производного гидразина (Рисунок 18).



B







D



Ε

Схема 60



Рисунок 10. Молекулярное строение катехолальдимина 115.

Для всех катехолальдиминов характерно близкое расстояние O(1)..N(1) в области 2.46-2.60 Å, обусловленное сильной внутримолекулярной водородной связью O(1)..H(1)..N(1). При переходе от хинометидной формы (например, соединения **115**) к пирокатехиновой (например, соединение **142**) наиболее существенным является изменение длин связей салицилальдиминового фрагмента: происходит удлинение связей C(1)O(1) (с 1.28 - 1.30 Å до 1.33 - 1.37 Å) и C(6)C(7) (с 1.41 - 1.42 Å до 1.45 - 1.46 Å) с одновременным укорочением связей C(1)C(2) и C(1)C(6) (с 1.42 - 1.44 Å до 1.40 - 1.41 Å). Структурные изменения отражают перескок протона от атома N к атому O с сохранением электронейтральности молекулы.



**Рисунок 11.** Молекулярное строение катехолальдимина **138** (слева) и *о*-бензохинона **147** (справа).



**Рисунок 12.** Молекулярное строение биспирокатехина **142** (слева) и бис-*о*-бензохинона (справа) **144**.



Рисунок 13. Молекулярное строение катехолальдимина 120.

Образование димеров в структурах типа С-Е осуществляется посредством O(1)..H(2)\*..O(2)\* силы образования двух водородных связей средней И O(2)..H(2)..O(1)\*. Для типов структур С и D межмолекулярные водородные связи оказываются более сильными, чем внутримолекулярные O(2)..H(2)..O(1). Так, расстояния H(2)..O(2)\* (1.88-2.11 Å) короче, чем H(2)..O(2) (2.14-2.20 Å), при этом углы O(2)H(2)O(1)\* и O(2)H(2)O(1)\* (значения углов находятся в интервале 141 -155°) больше, чем угол O(2)H(2)O(1) (112 – 116°). Для структуры типа Е (в соединении 143) межмолекулярные связи слабее, а внутримолекулярные водородные связи сильнее, чем в структурах типа С и D: расстояние H(2)..O(2)\* (2.19 Å) больше, чем H(2)..O(2) (2.04 Å), при этом уменьшается угол O(2)H(2)O(1)\* (137.8°) и увеличивается O(2)H(2)O(1) (121.5°).



Рисунок 14. Молекулярное строение биспирокатехина 122.

Также стоит отметить, что для бис-катехолальдиминов **123** и **127** на основе диаминов с расходящимися аминогруппами (бутандиамин-1,4 и *м*-фенилендиамин), образование димеров приводит к тому, что данные соединения в кристалле образуют линейные полимеры, удерживаемые водородными связями (Рисунок 15 и Рисунок 16 соответственно).



Рисунок 15. Молекулярное строение соединения 123 в кристалле и образованные полимерные цепи из молекул типа А и В.



Рисунок 16. Фрагмент полимерной цепи в кристалле биспирокатехина 127.

Для бис-пирокатехина **126**, производного *о*-фенилендиамина, в кристалле наблюдается образование димерной молекулы посредством образования четырех водородных связей четырех пирокатехиновых фрагментов (Рисунок 17). Данная геометрия соединения предопределяеет возможность хелатирования больших катионов (лантаноидов, Sn и др) в O<sub>8</sub>-сайт.



**Рисунок 17.** Молекулярное строение биспирокатехина **126** (слева) и его димерной структуры в кристалле (справа).



Рисунок 18. Молекулярное строение димера катехолальдимина 143.

При окислении катехолальдимина 142 до о-бензохинона 144 на основании спектральных характеристик предполагалась структурная реорганизация сопряженной предположение было подтверждено данными РСА для π-системы. Данное монокристалла 144. При окислении 142 теряются стабилизирующие плоскую структуру водородные связи и появляется отталкивание электронных пар атомов N(1) и O(2) (расстояние N(1)-O(2) составляет 3.668 Å, против 2.544 Å для 142), которое искажает общую π-систему (Рисунок 12). Хиноновые фрагменты (С(1)-С(6), О(1), O(2)) находятся в параллельных плоскостях, расстояние между этими плоскостями составляет 2.223 Å (аналогичное расстояние для **142** составляет 0.583 Å). Угол между плоскостями хиноновых фрагментов в 144 и плоскостью C(7)N(1)N(1)'C(7)' составляет 55.6°, при чем атом азота развернут в сторону t-Ви-группы (аналогичный угол для 142 составляет 6.27°, при этом атом азота развернут в сторону атома кислорода). Таким образом, происходит локализация трех π-систем – двух *о*бензохиноновых фрагментов и мостика, связывающего их. Заместитель в положении 6 отталкивается от t-Bu группы сильнее, чем от электронной пары атома O(1) (углы C(12)C(5)C(6) и C(5)C(6)C(7) составляют 127.5° и 128.3°). При окислении происходит также выход из плоскости кольца заместителей (альдиминовый фрагмент (C(7)) и t-Ви-группы (C(8) и C(12))). Так, если для 142 расстояния до плоскости кольца атомов C(7), C(8) и C(12) составляют 0.125 Å, 0.065 Å и 0.086 Å соответственно, то для 144 аналогичные расстояния составляют 0.150 Å, 0.473 Å и 0.293Å. Таким образом, сильнее всего при окислении перестраивается t-Bu группа в положении 5 хинонового кольца, при этом она выходит из плоскости кольца в противоположную от атома N(1) сторону, и открывается возможность для атаки нуклеофила в положение 5 (для катехолальдиминов наблюдались продукты 132, 134, 135). Также при окислении выравниваются длины связей C(1)O(1) и C(2)O(2) (обе по 1.208(2) Å вместо 1.360(2) Å и 1.372(2) Å соответственно для соединения 142), происходит укорочение связей C(7)N(1) (с 1.290(2) Å до 1.268(2)Å) и удлинение связи N(1)N(1)' (с 1.390(2) Å до 1.422(2) Å).

Аналогичная структурная реорганизация наблюдалась и для *о*-хинона 147 при его получении из 138 (Рисунок 11). Как говорилось выше, в растворе о-хинон 147 имеет нестандартную окраску, однако монокристаллы имеют красно-коричневый цвет, характерный для о-хинонов. По данным РСА в кристаллическом состоянии 147 реализуется практически ортогональное расположение донорного (фрагмент дифенилгидразина) и акцепторного (фрагмент *о*-хинона). Двугранный угол между плоскостью хинона и C(7)N(1)N(2) составляет 82.4°, при этом атом азота направлен в сторону t-Bu-группы, как и в случае 144. В хиноновом кольце напряжение реализуется не за счет искажения двугранного угла O(1)C(1)C(2)O(2) (угол равен 3.53°), а за счет выведения объемных заместителей из плоскости кольца (атом С(7) выведен из плоскости на 0.322 Å, C(8) - 0.372Å, C(12) - 0.381 Å). О возможности частичного переноса электрона свидетельствует удлинение и неэквивалентность длин связей C(1)O(1) и C(2)O(2) (1.211(2) и 1.215(2) Å) по сравнению аналогичными длинами связей в 144. Поскольку в растворах наблюдается внутримолекулярный перенос фрагмента заряда И. следовательно, сопряжение о-хинонового И дифенилгидразонового фрагмента, эффект ортогонализации их по данным РСА есть чисто структурный эффект кристалличекого поля.

Таким образом, данные PCA подтверждают наличие сильной водородной связи N(1)..H(1)..O(1). Наличие различных структурных форм даже для одного соединения свидетельствуют о незатрудненном перескоке атома H(1) от атома кислорода к атому азота (возможно, он облегчается при образовании димерных молекул). При этом как в растворах, так и в кристаллах сохраненяется следующая закономерность: для алифатических аминов характерна хинометидная форма, для производных гидразина - катехольная форма катехолальдиминов, а производные ароматических аминов занимают промежуточное положение.

Сравнивания структуры катехолальдиминов и соответствующих им *о*бензохинонов можно заключить, что в отсутствие атомов водорода и, соответственно, водородных связей, стабилизирующих плоскую (или близкую к плоской) структуру, отталкивание электронных пар кислорода *о*-хинона и азота иминового фрагмента сильнее, чем выигрыш в энергии при реализации сопряженной структуры. Таким образом, можно полагать, что в растворе наблюдается относительно свободное вращение вокруг связи С-С, а фрагмент N..O может быть сильным акцептором протона. Также стоит отметить, что в *о*-хинонах иминовый фрагмент, повернутый в сторону *трет*-бутильной группы, по всей видимости, играет ключевую роль при взаимодействии с нуклеофильными частицами, тем самым ускоряя процесс атаки нуклеофилов в положение 5-хинонового кольца – процесс, который наблюдался для *о*-хинонов **131** и **133**.

#### 2.2.5. Восстановление катехолальдиминов

Рассмотренные в первой части *о*-хиноны (4-алкокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*бензохиноны) гидролизуются как в кислой, так и в щелочной средах (Схема 42). В свою очередь, катехолальдимины устойчивы в щелочной среде, но легко гидролизуются в присутствии кислот. Таким образом, несмотря на легкость и эффективность привития альдегидной группы к молекулам (в том числе полимерным), содержащим аминогруппу, фрагмент пространственно-экранированного пирокатехина легко удалится в присутствии кислот. Как было показано выше (Схема 34), восстановление имина до амина позволяет получать устойчивые к гидролизу в кислой и щелочной средах катехоламины. Данное превращение также решает ряд проблем:

- Во-первых, это простой синтез катехоламинов, содержащих вторичную (или первичную) аминогруппу и способную к дальнейшим превращениям. Например, можно будет получать амиды на ее основе и, таким образом, вводить фрагмент пространственно-экранированных пирокатехинов в молекулы, содержащие карбоксильные группы.
- 2. Во-вторых, локализация пространственно-экранированного пирокатехинового фрагмента позволяет надеяться, что вне зависимости от используемых при модификации аминов во всех соединениях фрагменты **3,5-CatH**<sub>2</sub> будут иметь близкие редокс-характеристики и при этом данные соединения будут выступать в качестве классических редокс-лигандов, со всеми свойствами, характерными для

**3,5-CatH**<sub>2</sub> (возможность получения парамагнитных металлокомплексов и др.)

Данные предположения были подтверждены на примере превращений катехолальдимина **115** (Схема 61). В качестве восстановителя был использован NaBH<sub>4</sub> в MeOH. Реакция протекает в мягких условиях без нагревания. Катехоламин выделяли в виде солянокислой соли **148**, поскольку в нейтральных и щелочных средах может образовываться смесь продуктов катехолатов бора, устойчивых к окислению [134]. При выделении свободного катехоламина **149** (нейтрализация соли в присутствии NEt<sub>3</sub>) возможно протекание межмолекулярной конденсации вторичных аминов с производными **3,5-CatH<sub>2</sub>**[135].



#### Схема 61

Взаимодействием катехоламинов с хлорангидридами кислот можно получить соответствующие амиды, тем самым защитить аминогруппу при получении *о*хинонов. Так, проведением последовательности реакций – восстановление катехолальдимина, взаимодействие с хлорангидридом бензойной кислоты и окисление полученного пирокатехина - без полного выделения промежуточных продуктов удалось получить устойчивый *о*-хинон **150** с выходом 29% в расчете на исходный катехолальдимин **115**. *о*-Хинон **150** имеет стандартные спектральные характеристики для *о*-бензохинонов. В ИК-спектрах наблюдаются интенсивные полосы при 1625, 1648 и 1678 см<sup>-1</sup>, в <sup>13</sup>С ЯМР-спектрах наблюдаются сигналы при 180.24 и 183.53 м.д., характерные для C=O-фрагмента *о*-бензохинона

Данный факт демонстрирует широкую вариативность данного метода введения пространственно-экранированного пирокатехинового/*о*-хинонового фрагмента в молекулу либо через свободную аминогруппу, либо через карбоксильную.

#### 2.2.6. Координирующая способность катехолальдиминов и их производных

Для пирокатехинов в металлокомплексах характерна О,О-координация (Схема 1). Наличие в катехолальдиминах дополнительного координирующего центра – атома азота альдиминового фрагмента – существенно увеличивает число возможных структур, образующихся при хелатировании одного металлоцентра. Для них может осуществляться как О,О-координация катехолатным фрагментом, так и N,Окоординация салицилальдиминовым. Для дианионовой (дважды депротонированной) формы катехолальдиминов возможно образование двух изомеров, а для моно депротонированных катехолальдиминов – три. Для *о*-семихиноновой формы лиганда также возможно образование двух изомеров (Схема 62). Это может существенно затруднять идентификацию образующихся металлокомплексов, но также и открывает возможности получения полиметаллических и полиядерных металлокомплексов.





Металлокомплексы можно синтезировать как из катехолальдиминов, так и из соответствующих им *о*-бензохинонов. При этом в случае кислотно-основных реакций используются соответствующие пирокатехины, а в случае возможности применения реакций окислительного присоединения – *о*-бензохиноны. Это было продемонстрировано на примере получения металлосодержащих пространственно-экранированных фенолов и бис-катехолата трифенилсурьмы (V).

При взаимодействии солей переходных металлов с 121 в метаноле удается получить с близкими к количественным выходами бисфенолы 151 – 153 (Схема 63). Координация металла осуществляется в первую очередь по O,N,N,O-фрагменту. Данные соединения являются устойчивыми на воздухе в отсутствие щелочи и возгоняются в вакууме без разложения (в масс-спектрах наблюдаются интенсивные молекулярные ионы структурной формулы  $LH_2M^+$ , M = Ni, Cu, VO). Комплекс Ni является диамагнитным и охарактеризован методами ЯМР-спектроскопии. Для

комплекса меди удалось вырастить монокристалл и охарактеризовать его методом PCA. Молекулярная структура комплекса **151** представлена на рисунке 19.





Рисунок 19. Молекулярное строение комплекса 151 МеОН.

Длины связей в комплексе 151 близки к аналогичному производному, не имеющему *трет*-бутильные заместители [136]. Кристаллическая структура комплекса меди 151, полученного кристаллизацией из MeOH, отличается от соответствующих комплексов для неэкранированного лиганда. Молекулы комплекса 151 упакованы в стопки вдоль оси b, при этом соседние молекулы противонаправлены, а расстояния между атомами Cu чередуются и равны 5.463 Å и 5.510 Å. Растворитель в кристалле не координирован на атомы металла, однако связан водородными связями с одним из атомов кислорода фенольного фрагмента и при этом находится в разупорядоченном состоянии в узлах кристаллической решетки. Наблюдаются внутримолекулярные водородные связи у фенольных фрагментов, не участвующих в образовании комплекса, при этом расстояния O1..H3 (1.88 Å) и O2..H4 (1.86 Å) короче, чем в

свободных лигандах (>2.0 Å), что свидетельствует о наличии отрицательного заряда на атомах кислорода салицилальдиминового фрагмента. Атом меди находится в плоском квадратном O2N2 окружении (сумма углов при атоме Cu равна 360.2°). Связи Cu-O1 и Cu-O2 не эквивалентны и равны 1.896 и 1.901 Å. Длины связей фенольного фрагмента соответствуют полуторным длинам связей (1.37-1.44 Å) и углам ароматических систем, однако наблюдается чередование длин связей в фрагменте С2-C5 (и C16-C19): связи C2-C3 (1.377 Å) и C4-C5 (1.378 Å) короче, чем C3-C4 (1.419 Å) и другие связи в кольце. Аналогичная картина наблюдается и для второго фенольного фрагмента. Плоскости бензольных колец находятся под углом 2.47°. Атом Си выходит на 0.637 и 0.662 Å из плоскостей бензольных колец. Данный факт обусловлен неплоским строением салицилальдиминового фрагмента. Атомы кислорода О1 и О2 входят в плоскость бензольных колец, в то время как торсионные углы C1C6C29N1 и C15C20C23N2 отличны от нуля и составляют -13.11° и -11.47° соответственно. Кроме того наблюдается небольшое увеличение углов N1C26C6 и N2C32C20 (124.88° и 125.92°), а также O1C1C6 и O2C15C20 (126.45° и 126.17°), по сравнению с неметаллированными лигандами похожей структуры.

особенностью Отличительной полученных нами металлокомплексов катехолальдиминов является высокая растворимость В органических ИХ растворителях, по сравнению с комплексами на основе неэкранированных аналогов. Так, растворимость в органических растворителях (гексане, хлороформе, бензоле, толуоле) комплекса Ni без *трет*-бутильных заместителей в работе [136] оценивается <10<sup>-5</sup> моль/л, и для ее увеличения до концентраций, пригодных для УФидентификации ( $\sim 10^{-5} - 10^{-4}$  моль/л) использовался 2,3-диметилбутандиамин-2,3 [137]. Растворимость комплекса **152** в CHCl<sub>3</sub> более  $3 \cdot 10^{-2}$  моль/л (> 17 г/л), а в бензоле более  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л ( > 3 г/л). Таким образом, данные соединения более чем в 1000 раз лучше растворимы в органических растворителях, в том числе некоординирующих.

Выделение в индивидуальном виде *о*-хинонов **144**, **146** и **147** позволяет использовать окислительно-восстановительные реакции при синтезе координационных соединений.

Это было подтверждено на примере получения бискатехолата трифенилсурьмы (V). Взаимодействием **144** с SbPh<sub>3</sub> удается получить комплекс **154** (Схема 64).

90



Схема 64

Полученный бискатехолат 154 не способен присоединять молекулярный кислород. Катехолат 154 удалось закристаллизовать из смеси CH<sub>3</sub>OH-CHCl<sub>3</sub>. В кристалле 154 оба атома сурьмы находятся в октаэдрическом окружении С<sub>3</sub>О<sub>3</sub>, две молекулы МеОН скоординированы на атомы сурьмы, еще две молекулы удерживаются водородными связями, таким образом, димер метанола фиксирует геометрию лиганда (Рисунок 20, Схема 64). Атомы Sb располагаются с одной стороны относительно мостика C(33)N(1)N(2)C(34), и расстояние Sb(1)-Sb(2) составляет 8.547(2) Å, что сопоставимо с расстояниями между атомами металла Ti (8.70 Å) в геликатных комплексах для неэкранированного биспирокатехина подобного строения [138]. Длины связей С(1)О(1) и С(2)О(2) соответствуют катехолатной форме лиганда [139]. В отличие от 142 и 144 фрагмент C(33)N(1)N(2)C(34) искажен, при этом двугранный угол C(33)N(1)N(2)C(34) составляет 145.8°, а альдиминовые атомы C(33) и C(34) выходят из плоскости катехолатных фрагментов менее чем на 0.12 Å. Угол между плоскостями катехолатных фрагментов составляет 22.0°. Длины связей в катехолатных фрагментах близки, но не одинаковы: так длины связей Sb(1)O(1) и Sb(1)O(2) составляют 2.044(2) Å и 2.034(2)Å соответственно, а Sb(2)O(3) и Sb(2)O(4) одинаковы и равны 2.048(2) Å.



**Рисунок 20.** Молекулярная структура комплекса **154**·2MeOH·CHCl<sub>3</sub>. Для увеличения визуализации некоторые атомы С и Н на рисунке не показаны.

Таким образом, полученные нами пространственно-экранированные катехолальдимины с одной стороны похожи на свои неэкранированные аналоги, с другой стороны, возможность получения на их основе о-хинонов открывает перспективу получения устойчивых комплексов, в которых лиганд находится в окисленной (о-семихиноновой) форме. Однако стоит помнить 0 возможной катехольной О,О-координации N.Oконкуренции И салицилальдиминовой координации лиганада на металл.

Чтобы избежать неопределенности при координации пирокатехинсодержащего лиганда на металл необходимо защитить амино-фрагмент, например, получив из имина амид, как в случае получения амидо-о-хинона 150. Данный о-хинон не имеет возможности координироваться на металл через атом N, и координация будет осуществляться только по о-хиноновому фрагменту. Это было продемонстрировано на примере образования парамагнитного *о*-семихинонового комлекса меди (I) 155 (Схема 65). При взаимодействии комплекса 105 с о-хиноном 150 наблюдается спектра ЭПР (Рисунок 21), свидетельствующее качественное изменение об 4,5-ди-метокси-3,6-ди-*трет*-бутил-о-семихинонового окислительном замещении лиганда на 150. Константа расщепления на атоме водорода семихинонового кольца (a(1H)=2.98)Γc) близка К константам, характерным пространственно-ДЛЯ экранированных о-бензохинонов в подобных комплексах [140].



**Рисунок 21.** Спектры ЭПР растворов комплекса **101** до прибавления *о*-хинона **150** (верхний) и комплекса **155**(нижний) (ТГФ, 298 К).

Таким образом, предложенный катехолальдегид принципиально позволяет получать пространственно-экранированные олиго- и полипирокатехины и соответствующие им *о*-бензохиноны. При этом возможность получения данных соединений по эффективным реакциям существенно расширяет синтетические

возможности получения би- и полифункциональных соединений, содержащих фрагмент пространственно-экранированного пирокатехина. Синтез катехоламинов, содержащих вторичную аминогруппу позволяет вводить фрагмент пространственноэкранированного пирокатехина в молекулы содержащие карбоксильную группу, при этом окисление катехол-амидов позволяет получать классические редокс-лиганды и осемихиноновые комплексы на их основе. Также стоит отметить, что металлокомплексы на основе катехолальдиминовых лигандов имеют существенно лучшую растворимость органических растворителях В по сравнению с неэкранированными аналогами, что делает возможным последующее использование их в качестве гомогенных катализаторов широкого ряда реакций (реакции Анри, Михаэля, Манниха и др.).

# Глава III. Экспериментальная часть

#### Общая информация

Коммерчески доступные реагенты («Sigma Aldrich», «Реахим» и др.) использовали без предварительной очистки. Растворители готовили к использованию с применением стандартных методик очистки. Применяли петролейный эфир с интервалом кипения 40-70 °C. Для проведения колоночной хроматографии использовали силикагель Macherey-Nagel (0.063-0.2 mm). ЯМР спектроскопия: <sup>1</sup>Н ЯМР спектры регистрировали на спектрометрах Bruker Avance DPX-200 и Bruker Avance III 400 МГц. Химические сдвиги приведены в шкале  $\delta$  (м.д.) относительно дейтерированного растворителя в качестве внутреннего стандарта. <sup>13</sup>С ЯМР спектры регистрировали на спектрометрах Bruker Avance DPX-200 (50МГц). Химические сдвиги приведены в шкале  $\delta$  (м.д.) относительно дейтерированного растворителя в качестве внутреннего стандарта. Для регистрации спектров ЯМР использовались CDCl<sub>3</sub>, d<sup>6</sup>-бензол, d<sup>6</sup>-ДМСО.

*Молекулярно* - *массовое распределение* было определено с использованием хроматографа "Knauer Smartline" с колонками Phenogel Phenomenex 5u ( $300 \times 7.8$  mm) средний диаметр пор  $10^4$ ,  $10^5$ Å, детектор – рефрактометр. В качестве подвижной фазы использовался ТГФ, скорость потока – 2 мл/мин. Т =  $40^{\circ}$ С. Калибровка была проведена с использованием полистирольных стандартов со значением молекулярных масс в диапазоне от 2700 до 2 570 000.

*ИК-спектроскопия*: ИК спектры в области 400-4000 см<sup>-1</sup> регистрировали на спектрометре с Фурье-преобразователем "*Specord M-80*". *Macc-спектрометрия*: массспектры регистрировали на хромато-масс-спектрометре "*Polaris Q/Trace GC Ultra* (*Thermo Elecron Corporation*)". Условия газовой хроматографии: колонка – TR 5MS 60 м × 0.25 мм, температура колонки 60-300 °C, газ-носитель – Не (99.999%), температура инжектора 300 °C, энергия электронов 70 эВ. *УФ-спектроскопия*: УФ-Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре "*СФ-56*" (ЛОМО-Спектр). *ЭПР-спектроскопия*: Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре «Bruker ER 200 D-SRC», снабженном двойным резонатором ER 4105 DR при рабочей частоте 9.5 ГГц. Рентгеноструктурные исследования монокристаллов проводились на дифрактометрах «*Smart Apex*» и *Oxford Xcalibur Eos* (Мо-Ка, графитовый монохроматор,  $\delta$ =0.71073 Å).

## Методика получения гидроксиметакрилатов (синтез соединений 86-90).

Синтез *о*-хинонов **86** – **90**. 5 мл диола и КОН (тв) были добавлены к раствору 2.2 г (10 ммоль) **3,6-Q** в ацетонитриле. Смесь перемешивалась при слабом нагревании. Время реакции варьировалось от 5 до 15 часов. За ходом реакции следили методом ТСХ. По мере расходования **3,6-Q** к реакционной смеси добавлялся PbO<sub>2</sub>. Реакционную смесь фильтровали, промывали раствором соды и экстрагировали диэтиловым эфиром. Упаривали растворитель и хроматографировали на силикагеле 0.2-0.5 нм (элюент бензол -этилацетат усиливали от 20:1 до 1:1), собирали темнобордовую фракцию.

**Соединение 86. 6,9**-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидро-2H-бензо[b][1,4]-диоксипин-7,8-дион. Темно-красные кристаллы. Выход 2.0 г (68%). Т<sub>пл</sub>=148-150<sup>0</sup>С. Найдено (%): C, 69.84; H, 8.21. Вычислено C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4.</sub> (%): C, 69.86; H, 8.22. ИК (вазелиновое масло, v/cm<sup>-1</sup>): 630, 650, 660, 720, 781, 815, 825, 855, 870, 883, 930, 950, 995, 1020, 1070, 1115, 1165, 1200, 1240, 1255, 1295, 1320, 1365, 1375, 1395, 1460, 1540, 1585, 1645, 1660. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J, Hz): 1.30 (с, 18H, t-Bu), 2.22 (кв, 2H, CH<sub>2</sub>, J=5.77), 4.25 (т, 4H, CH<sub>2</sub>-O, J=5.77). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 29.52 (С<u>CH<sub>3</sub></u>), 30.52 (CH<sub>2</sub>), 35.55 (<u>C</u>Me<sub>3</sub>), 70.07 (CH<sub>2</sub>-O), 132.47(C(3), C(6)), 161.07 (C(5), C(4)), 186.40 (С=O).

Кристаллы для РСА были выращены из раствора гексана при медленном упаривании. Размер  $0.40 \times 0.10 \times 0.08$  мм; брутто-формула  $C_{17}H_{24}O_4$ , молярная масса 292.36; a = 5.7990(8) Å, b = 15.460(2) Å, c = 17.879(2) Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 96.856(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , V = 1591.4(4) Å<sup>3</sup>, пространственная группа P2(1)/n, Z = 4;  $d_{pacy.} = 1.220$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 0.086$  мм<sup>-1</sup>,  $2\theta = 52^\circ$ ; измерено 13462 отражений, из них 3123 отражений ( $R_{int} = 0.0525$ ) независимых,  $R_1 = 0.0655$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.1810$  (по всем данным).

Соединение 87. 3,6-ди-*трет*-бутил-4-(4-гидроксибутокси)циклогекса-3,5диен-1,2-дион. Темно-красное масло. Выход 2.50 г (81%). Найдено (%): С, 70.02; Н, 9.07. Вычислено С<sub>18</sub>Н<sub>28</sub>О<sub>4</sub> (%): С, 70.13; Н, 9.09. ИК (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>): 600, 640, 682, 735, 830, 890, 945, 1080, 1200, 1240, 1300, 1360, 1380, 1395, 1460, 1485, 1550, 1625, 1640, 1685, 3450. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 1.24 (с, 9H, t-Bu), 1.32 (с, 9H, t-Bu), 1.71-1.81 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.85-1.96 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.71-3.79 (м, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 4.13 (т, 2H, CH<sub>2</sub>-O, J=6.2 Гц), 6.85 (с, 1H, H(5)). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 28.96 и 30.54 (С<u>CH<sub>3</sub></u>), 35.09 и 35.16 (<u>С</u>Ме<sub>3</sub>), 62.32 и 69.46 (CH<sub>2</sub>-O), 129.74 (C(3)), 130.05 (C(5)), 149.53(C(6)), 162.71 (C(4)), 181.62 и 182.23 (C=O).

Соединение 88. **3,6-ди-***трет***-бетил-4-(2-(2-гидроксиэтокси))токси)циклогекса-3,5-диен-1,2-дион.** Темно-красное масло. Выход 2.49 г (77%). Найдено (%): С, 66.60; Н, 8.62. Вычислено С<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> (%): С, 66.67; Н, 8.64. ИК (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>): 740, 855, 890, 920, 970, 1000, 1030, 1075, 1140, 1160, 1200, 1250, 1300, 1360, 1390, 1400, 1465,1490, 1560, 1635, 1650, 1690, 1750, 3450. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 1.24 (с, 9H, t-Bu), 1.32 (с, 9H, t-Bu), 1.71-1.81 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.85-1.96 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.71-3.79 (т, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 4.09-4.16 (т, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 6.91 (с, 1H, H(5)). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 28.95 и 30.48 (С<u>CH<sub>3</sub></u>), 35.17 (<u>C</u>Me<sub>3</sub>), 61.81, 68.64, 69.59 и 72.62 (CH<sub>2</sub>-O), 129.74, 130.05, 149.53 и 162.71 (С(3), С(5), С(6) и С(4)), 181.62 и 182.23 (С=O).

Соединение 89. 3,6-ди- *трет*- бутил- 4- (2- (2- гидроксиэтокси) этокси) этокси)-циклогекса-3,5-диен-1,2-дион. Темно-красное масло. Выход 2.58 г (70%). Найдено (%): С, 65.23; Н, 8.70. Вычислено  $C_{20}H_{32}O_6$  (%): С, 65.21; Н, 8.69. ИК (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>): 740, 840, 860, 895, 925, 940, 1005, 1040, 1085, 1135, 1205, 1250, 1310, 1365, 1390, 1405, 1470, 1490, 1555, 1635, 1650, 1690, 3450. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 1.24 (с, 9H, t-Bu), 1.32 (с, 9H, t-Bu), 1.71-1.81 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.85-1.96 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.71-3.79 (т, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 4.09-4.16 (т, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 6.92 (с, 1H, H(5)). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , рм.д.): 28.95 и 30.48 (C<u>CH<sub>3</sub></u>), 35.16 (<u>C</u>Me<sub>3</sub>), 61.81, 68.64, 69.46 и 72.62 (CH<sub>2</sub>-O), 130.50, 130.93, 149.54 и 162.55 (C(3), C(5) C(6) и C(4)), 181.48 и 182.38 (C=O).

Соединение 90. 3,6-ди- *трет*- бутил- 4- ((4- (гидроксиметил) циклогексил) метокси)-циклогекса-3,5-диен-1,2-дион. Темно-красный порошок. Выход 2.49 г (68%). Т<sub>пл</sub>=141-143<sup>0</sup>С. Найдено (%): С, 72.90; Н, 9.38. Вычислено С<sub>22</sub>Н<sub>34</sub>О<sub>4</sub> (%): С, 72.93; Н, 9.39. ИК (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>): 826, 884, 897, 954, 1037, 1084, 1200, 1240, 1302, 1370, 1390, 1400, 1460, 1550, 1638, 1640, 1682, 3315. <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.98-1.16 (м, 4H, С<u>СН<sub>2</sub></u>), 1,24 (с, 9H, t-Bu), 1.31 (с, 9H, t-Bu), 1.50-1.80 (м, 2H, CH), 1.84-2.00 (м, 4H, С<u>СН<sub>2</sub></u>), 3.46-3.54 (м, 2H, <u>CH<sub>2</sub>OH</u>), 3.84-3.90 (м, 2H, <u>CH<sub>2</sub>-O</u>), 6,83 (с, 1H, H(5)). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 29.1 и 30.7 (С<u>СН<sub>3</sub></u>), 28.8 и 29.3 (С<u>СН<sub>2</sub></u>), 35.2 и 35.3 (<u>C</u>Me<sub>3</sub>), 38.4 и 40.4 (CH), 68.5 и 75.1 (CH<sub>2</sub>-O), 129.7, 130.4 и 149.5 (C(3), C(5) и C(6)), 163.1 (C(4)), 181.7 и 182.3 (С=O).

Синтез бис-о-хинонов. *о*-Хиноны 91-94 были синтезированы как *о*-хиноны 87-90, при мольном соотношении 3,6-Q к диолу 2:1. Время реакции - 100 ч. Соединение91.4,4'-(бутан-1,4-диилбис(окси))бис(3,6-ди-*трет*-бутилциклогекса-3,5-диен-1,2-дион).Темно-красный порошок.Выход 0.8 г (31%).Т<sub>пл</sub>=182-185°С.Найдено (%): С, 73.12; Н, 8.76.Вычислено С<sub>32</sub>Н<sub>46</sub>О<sub>6</sub> (%): С, 73.00; Н,8.74.ИК (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>): 740, 830, 890, 905, 930, 950, 1040, 1080, 1175,1200, 1230, 1240, 1255, 1310, 1335, 1370, 1390, 1400, 1410, 1470, 1490, 1585, 1625, 1650,1690.<sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 1.25 (с, 18H, t-Bu), 1.32 (с, 18H, t-Bu), 1.97-2.06 (м, 4H,CH<sub>2</sub>), 4.12-4.20 (м, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 6.84 (с, 2H, H(5)).<sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 26.54 (CH<sub>2</sub>),28.96 и 30.57 (C<u>CH<sub>3</sub>), 35.14 (C</u>Me<sub>3</sub>), 69.05 (CH<sub>2</sub>-O), 129.79 и 149.75 (C(5) и C(6)), 162.32(C(4)-O), 181.48 и 182.27 (C=O).

Соединение 92. 4,4'- (2,2'-окси- бис- (этан-2,1-диил) бис(окси)- бис- (3,6-ди*трет*-бутилциклогекса-3,5-диен-1,2-дион). Темно-красные кристаллы. Выход 0.65 г (24%). Т<sub>пл</sub>=73-75<sup>0</sup>С. Найдено (%): С, 70.79; Н, 8.48. Вычислено С<sub>32</sub>Н<sub>46</sub>O<sub>7</sub> (%): С, 70.84; Н, 8.49. ИК (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>): 740, 835, 860, 905, 920, 940, 1010, 1040, 1075, 1090, 1130, 1140, 1160, 1200, 1235, 1250, 1305, 1360, 1385, 1400, 1470, 1490, 1550, 1625, 1650, 1690. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 1.21 (с, 18H, t-Bu), 1.32 (с, 18H, t-Bu), 3.83-3.90 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.18-4.25 (м, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 6.87 (с, 2H, H(5)). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 28.97 и 30.53 (C<u>CH<sub>3</sub></u>), 35.19 (<u>C</u>Me<sub>3</sub>), 68.53 и 69.88 (CH<sub>2</sub>-O), 130.59, 130.72, 149.66 и 162.29 (C(3), C(5), C(6) и C(4)), 181.41 и 182.37 (C=O)

Соединение 93. 4,4'-(2,2'-(этан-1,2-диилбис(окси))бис(этан-2,1-диил))бис(окси)-бис(3,6-ди-*трет*-бутилциклогекса-3,5-диен-1,2-дион). Темно-красные кристаллы. Выход 0.59 г (20%). Т<sub>пл</sub>=113-115<sup>0</sup>С. Найдено (%): С, 69.60; Н, 8.50. Вычислено С<sub>34</sub>Н<sub>50</sub>О<sub>8</sub> (%): С, 69.62; Н, 8.53. ИК (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>): 725, 740, 860, 875, 905, 925, 1010, 1040, 1050, 1090, 1115, 1150, 1200, 1245, 1255, 1310, 1330, 1360, 1385, 1405, 1425, 1460, 1490, 1550, 1630, 1645, 1690. <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 1.21 (с, 18H, t-Bu), 1.32 (с, 18H, t-Bu), 3.67 (с, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.76-3.82 (м, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 4.17-4.24 (м, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 6.87 (с, 2H, H(5)). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 28.98 и 30.53 (С<u>CH<sub>3</sub></u>), 35.16 (<u>C</u>Me<sub>3</sub>), 68.62, 69.81 и 70.86 (CH<sub>2</sub>-O), 130.32, 131.06, 149.40 и 162.62 (С(3), С(5), C(6) и С(4)), 181.53 и 182.38 (С=O).

Соединение 94. 4,4'-(циклогексан-1,4-диилбис(метилен))бис(окси)-бис(3,6-ди*трет*-бутилциклогекса-3,5-диен-1,2-дион). Темно-красный порошок. Выход 0.67 г (31%). Т<sub>пл</sub>=263-265<sup>0</sup>С. Найдено (%): С, 74.40; Н, 8.95. Вычислено С<sub>36</sub>Н<sub>52</sub>О<sub>6</sub> (%): С, 74.48; Н, 8.97. ИК (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>): 595, 680, 722, 736, 895, 945, 1020, 1075, 1095, 1195, 1230, 1250, 1295, 1380, 1395, 1405, 1460, 1540, 1635, 1660, 1680. <sup>1</sup>Н ЯМР 98 (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 1.12-1.20 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.25 (с, 18H, t-Bu), 1.32 (с, 18H, t-Bu), 1.75-1.90 (м, 2H, CH), 1.95-2.05 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.87-3.92 (д, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 6.82 (с, 2H, H(5)). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 29.09 и 30.7 (С<u>CH<sub>3</sub></u>), 29.11 (CH<sub>2</sub>-C), 35.2 (<u>C</u>Me<sub>3</sub>), 38.2 (C-H), 74.9 (CH<sub>2</sub>-O), 130.0, 130.4, и 149.6 (С(3), С(5) и С(6)), 162.9 (С(4)-О), 181.7 и 182.3 (C=O).

Синтез гидроксиметакрилатов 96 и 97. Растворяли 0.1 моль диолов, 0.05 моль NEt<sub>3</sub> в 100 мл диоксана и по каплям прикапывали при перемешивании раствор 0.05 моль хлорангидрида метакриловой кислоты в 20 мл диоксана. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 часов, потом фильтровали, фильтрат промывали 2 раза водой (200 мл) и экстрагировали эфиром (100 мл). Экстракт выпаривали и хроматографировали. Элюентом  $Et_2O-C_6H_6$  (1:20) вымывали диметакрилаты, после чистым  $Et_2O$  вымывали продукт.

**Соединение 96. 4-Гидроксибутилметакрилат.** Выделено 7.73 г (48 %) бесцветной жидкости. Найдено (%): С, 60.62, Н, 8.91. С<sub>8</sub>Н<sub>14</sub>О<sub>3</sub>. Вычислено (%): С, 60.74; Н, 8.92; О, 30.34. ИК-спектр (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>): 601, 656, 746, 816, 943, 1012, 1045, 1166, 1296, 1323, 1378, 1405, 1453, 1638 (CH<sub>2</sub>=C), 1716 (C=O), 2873, 2958, 3432 (O-H). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц, δ, м.д.): 1.62-1.80 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.93 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.68 (с, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 4.17 (т, 2H, CH<sub>2</sub>-O, J=6.0 Гц), 5.54 (с, 1H, CH<sub>2</sub>=), 6.09 (с, 1H, CH<sub>2</sub>=).

Соединение 97. (4-(гидроксиметил)циклогексил))метилметакрилат. Выделено 3.38 г (55 %) бесцветной жидкости. Найдено (%): С, 67.76; Н, 9.49. С<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено (%): С, 67.89; Н, 9.50; О, 22.61. ИК-спектр (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>): 1641 (CH<sub>2</sub>=C), 1719 (C=O), 3420 (O-H). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц, δ, м.д., Ј, Гц): 0.97-1.83 (м, 10H, CH<sub>2</sub>), 1.91 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.43 (д, 2H, CH<sub>2</sub>-O, J=6.5 Гц), 3.51 (д, 2H, CH<sub>2</sub>-O, J=7.0 Гц), 3.94 (д, 2H,CH<sub>2</sub>-O, J=6.5 Гц), 4.04 (д, 2H, CH<sub>2</sub>-O, J=7.2 Гц), 5.52 (с, 1H, CH<sub>2</sub>=), 6.08 (с, 1H, CH<sub>2</sub>=). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>, 50 МГц, δ, м.д.): 18.35 (CH<sub>3</sub>-), 37.28, 40.36 (CH-*ų*-гекс.), 37.98, 37.08, 34.51, 34.47 (CH<sub>2</sub>-*ų*-гекс.), 69.64, 68.42 (CH<sub>2</sub>-O), 167.56 (C=O), 125.31 и 136.46 (CH<sub>2</sub>=C).

#### Методика получения о-хинонметакрилатов.

В плоскодонную колбу объемом 250 мл помещали 1 экв. **3,6-Q** и 5 экв. гидроксиметакрилата, КОН (0.05 экв.) и MnO<sub>2</sub> (0.05 экв.). Добавляли 100 мл ацетонитрила и перемешивали при комнатной температуре в течение 3-7 дней на воздухе. За ходом реакции следили по TCX. По завершении реакции реакционную смесь 3 раза промывали водой (300 мл) и экстрагировали эфиром (150 мл).

Выпаривали и хроматографировали. Элюентом Et<sub>2</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (1:40) вымывали диметакрилаты и не прореагировавший **3,6-Q**. Элюентом Et<sub>2</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (1:10) вымывали бордовую фракцию продукта.

2-(2-(2,5-ди-трет-бутил-3,4-диоксоциклогекса-1,5-Соединение **98**. диенилокси)этил метакрилат. Реакцию проводили в 20 кратном избытке МЭГ. Выделено 15.61 г (45%) красного масла. При кристаллизации из насыщенного раствора гексана при 4 °C с использованием кристаллических затравок 98 удается выделить 98 в виде красного кристаллического вещества. Использование более низких температур приводит к выпадению из раствора гексана 98 в виде масла. Кристаллические затравки были получены путем полного выпаривания раствора гексана при 4 °C. Выделено после кристаллизации 10.33 г (31 %). Т<sub>пл</sub>=53-55°C. Найдено (%): С, 68.95, Н, 8.11. С20Н28О5. Вычислено (%): С, 68.95; Н, 8.10; О, 22.96. ИК-спектр (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>):. 1627, 1641, 1685, 1723 (С=О) Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц): 1.23 и 1.31 (с, по 9H, t-Bu), 1.96 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.29 (т, 2H, CH<sub>2</sub>-O, J=5.0 Гц), 4.49 (т, 2H, CH<sub>2</sub>-O, J=5.0 Гц), 5.63 (с, 1H), 6.15 (с, 1H), 6.79 (с, 1H), ЯМР <sup>13</sup>С (50 Гц, CDCl<sub>3</sub>): 18.33 (CH<sub>3</sub>-C=), 28.93 и 30.47 (CCH<sub>3</sub>), 35.20 и 35.23 (CCH<sub>3</sub>), 62.70 и 67.16 (СН<sub>2</sub>-О), 126.45 и 135.58 (СН<sub>2</sub>=С), 129.95 (С(5)-Н), 130.76, 149.77 и 162.03 (С(3), C(4) и C(6)), 167.07 (C=O(MAK)), 181.22, 182.33 (C=O). Кристаллы для РСА были выращены из раствора гексана при медленном упаривании при 4 °C. Размер  $0.28 \times 0.16 \times 0.15$  мм; брутто-формула C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>, молярная масса 348.42; a = 5.9288(5) Å, b = 12.2117(9) Å, c = 26.809(2) Å,  $\alpha = 90^{\circ}$ ,  $\beta = 90.258(2)^{\circ}$ ,  $\gamma = 90^{\circ}$ , V = 1941.0(3) Å<sup>3</sup>, пространственная группа P2(1)/n, Z = 4;  $d_{pacy.} = 1.192$ г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 0.084$  мм<sup>-1</sup>,  $2\theta = 52^{\circ}$ ; измерено 11495 отражений, из них 3704 отражений ( $R_{int} = 0.0417$ ) независимых,  $R_1 =$  $0.0493 (I > 2\sigma(I)), wR_2 = 0.1210$  (по всем данным).

Соединение 99. 4-(2,5-ди-*трет*-бутил-3,4-диоксоциклогекса-1,5диенилокси)бутил метакрилат. Выделено 2.13 г (19%) бордового масла. Найдено (%): C, 70.16, H, 8.58. C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено (%): C, 70.18; H, 8.57; O, 21.25. ИК-спектр (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>): 1628, 1640, 1685, 1721 (С=О). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц, δ, м.д., J, Гц): 1.24 и 1.31 (с, по 9H, t-Bu), 1.87-1.92 (м, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.95(с, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.11 и 4.23 (т, по 2H, CH<sub>2</sub>-O, J=5,6 Гц), 5.57 (с, 1H, C-H(транс)), 6.11 (с, 1H, C-H(цис)), 6.83 (с, 1H, C(5)-H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>, 50 МГц, δ, м.д.): 18.33 (CH<sub>3</sub>-C=), 25.33 и 26.42 (CH<sub>2</sub>), 28.94 и 30.53 (C<u>C</u>H<sub>3</sub>), 35.09 и 35.16 (<u>C</u>CH<sub>3</sub>), 63.93 и 69.06 (CH<sub>2</sub>-O), 125.61 (CH<sub>2</sub>=C), 129.93 (C(5)-H), 136.25 (<u>C</u>=CH<sub>2</sub>), 149.57, 162.59, 167.36 (C(3), C(4) и C(6)), 181.54 и 182.19 (C=O)

Соединение 100. 4-((2,5-ди-*трет*-бутил-3,4-диоксоциклогекса-1,5диенилокси) метил)циклогексил)метилметакрилат. Выделено 1.03 г (15 %) бордового масла. Найдено (%): С, 72.38, Н, 8.89. С<sub>26</sub>Н<sub>38</sub>О<sub>5</sub>. Вычислено (%): С, 72.53; Н, 8.90. ИК-спектр (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>): 608, 635, 737, 816, 882, 952, 1030, 1067, 1121, 1166, 1197, 1242, 1299, 1323, 1366, 1465, 1553, 1626, 1641, 1686, 1740, 2873, 2937, 2961. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц,  $\delta$ , м.д., Ј, Гц): 1.24, 1.31 (оба с, по 9H, t-Bu), 1.95 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.06-1.78 (м, 10H, CH<sub>2</sub>), 3.85-4.13 (м, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 5.56 (с, 1H, CH<sub>2</sub>=), 6.11 (с, 1H, CH<sub>2</sub>=), 6.82 (с, 1H, H(5)). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (CDCl<sub>3</sub>, 50 МГц,  $\delta$ , м.д.): 18.31 (CH<sub>3</sub>-C(met)), 28.96 и 30.93 (C<u>C</u>H<sub>3</sub>), 35.48 и 35.07 (<u>C</u>CH3), 29.05, 28.85, 25.46, 25.28 (CH<sub>2</sub>-ц-гекс.), 38.12, 37.10 (CH-ц-гекс.), 69.35, 74.88 (CH<sub>2</sub>-O), 125.37 и (CH<sub>2</sub>=C), 130.26 (C(5)), 149.44, 162.85, , 167.45 (-C=O), 182.23, 181.62 (C=O (Q)).

Во избежание реакции фотодекарбонилирования [141], характерной для *о*бензохинонов, приготовление композиций и их полимеризация проводилась в темноте или при красном свете (λ>640 нм).

**Полимеризация** *о*-хинонов 98-100 в массе. В ампулу для полимеризации засыпали 69.6 мг *о*-хинона 98 и рассчитанное количество ДАК (массовые проценты от *о*-хинона), ампулу дегазировали и запаивали. В случае мономеров 99 и 100 в ампулу вносили *о*-хиноны в виде бензольного раствора с заданным содержанием ДАК, после чего растворитель удаляли при пониженном давлении и ампулу запаивали. Полимеризацию проводили при 70 °C в течение 20 ч., степень конверсии определяли по данным ЯМР:

Конверсия (%) = 
$$\frac{I(3.50 - 4.60 \text{м.d.}) - 2(I(5.60 - 5.65 \text{м.d.}) + I(6.13 - 6.17 \text{м.d.}))}{I(3.5 - 4.5 \text{м.d.})} \times 100\%$$

I(3.50-4.50 м.д.) – суммарная интегральная интенсивность OCH<sub>2</sub> в **Poly98** и **98**.

*I*(3.50-4.50 м.д.) + *I*(6.13-6.17 м.д.) – интегральная интенсивность =CH<sub>2</sub> фрагментов **98**.

Молекулярно-массовые характеристики определяли с помощью метода гельпроникающей хроматографии.

**Роly98** выделен переосаждением из хлороформа гексаном. Получен красный порошок, хорошо растворимый в ТГФ, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. ИК-спектр (вазелиновое масло,  $v/cm^{-1}$ ): 1628, 1641, 1685, 1722 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц,  $\delta$ , м.д.): 1.24 и

1.31 (с, по 9H, t-Bu), 1.95 (шир с, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.11 и 4.23 (шир с, по 2H, CH<sub>2</sub>-O), 6.83 (шир с, 1H, C(хин)-H). УФ (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 430 нм (2100).

**Полимеризация** *о*-хинона 98 в растворе. Приготавливали 0.2 М бензольный раствор мономера 98 и заливали по 1 мл в ампулы для полимеризации. В 1 мл такого раствора растворяли рассчитанное количество ДАК (процент по отношению к *о*-хинону), дегазировали и запаивали ампулы. Полимеризацию проводили при 70 °C в течение 20 ч. После завершения полимеризации ампулу охлаждали и вскрывали, бензол упаривали и реакционную смесь анализировали, как описано выше.

**Получение пленочных** *о*-хинонсодержащих материалов. В темноте приготавливали композицию для полимеризации: в 1мл олигомера растворяли 10 мг ДАК и 17.6 мг *о*-хинона **98**. Полученную композицию выливали на горизонтальной поверхности на силиконированное стекло. Сверху аккуратно опускали ещё одно стекло. Толщину пленки контролировали с помощью тефлоновых пленок толщиной 200 мкм, размещенных по периметру стекла. Заготовку термостатировали в течение 20 ч при 70 °C. Степень конверсии *о*-хинона определяли с помощью УФ-спектроскопии, вымывая непрореагировавший мономер бензолом из пленки известной массы.

**Получение пленки поликатехолата трифенилсурьмы**. *о*-Хинонсодержащую пленку пропитывали в вакуумированной ампуле раствором ТГФ, содержащим пятикратный мольный избыток (использование эквимолярных количеств существенно увеличивает время пропитывания). Цвет пленки изменялся с красного до светложелтого в течение 12 ч. Далее реакционный сосуд вскрывали, пленку промывали в бензоле и регистрировали электронные спектры поглощения в диапозоне 330-700 нм. Пленка насыщалась кислородом в течение 3 суток на воздухе. Нагревание пленки в атмосфере аргона до 90 °C с последующей дегазацией системы приводит к деаэрированию пленки.

#### Взаимодействие о-хинонов с ДАК.

В ЯМР-ампулу помещали 12.5 мг **4-МеО-3,6-Q** (или 11.0 мг **3,6-Q**), 8.2 мг ДАК и 0.93 мл C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Раствор дегазировали и ампулу запаивали. После этого ампулу нагревали и термостатировали в течение 24 ч при 70 °C в темноте. За ходом реакции следили по изменению спектра ЯМР реакционной смеси.

Выделить основные продукты методом жидкостной хроматографии не удалось (элюент: петролейный эфир:этилацетат – 20:1).

102

Соединение 102. 2-(2,5-ди-*трет*-бутил-3-((2-цианопропан-2-ил)окси)-4оксоциклогекса-2,5-диен-1-ил)-2-метилпропаннитрил. Чистота 86%. Примесь – 2,2,3,3-тетраметилсукцинонитрил. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 МГц,  $\delta$ , м.д.): 0.82 и 0.98 (с, по 3H, Me<sub>2</sub>CCN), 1.20 и 1.31 (с, по 9H, t-Bu), 1.55 и 1.56 (с, по 3H, Me<sub>2</sub>CCN), 3.30 (д, 1H, C<sup>sp3</sup>-H, J = 5.9 Гц), 6.32 (д, 1H, C<sup>sp2</sup>-H, J = 5.9 Гц). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 50 МГц,  $\delta$ , м.д.): 23.77, 28.04, 28.22, 28.63, 29.12, 30.05, 34.90, 36.17, 38.95, 45.39, 72.98, 124.92, 137.66, 149.21, 149.28, 150.21, 184.02.

## Синтез 4,6-ди-трет-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида (110).

Метод 1.

## Соединение 111. 1,2-бис(бензиокси)-3,5-ди-трет-бутилбензол.

Смесь 3,5-ди-*трет*-бутил-пирокатехина (22.2 г, 0.1 моль), бензил хлорида (23.0 мл, 0.2 моль) и  $K_2CO_3$  (27.6 г, 0.2 моль) в ДМФА (100 мл) нагревалась при интенсивном перемешивании при 90 °C в течение 24 ч в атмосфере аргона. После охлаждения смеси добавляли 300 мл воды и экстрагировали петролейным эфиром продукт (3×200 мл). Экстракт сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, после чего растворитель удаляли на роторном испарителе. Выход 39.4 г (98%).  $T_{nл}$ =86-87°C. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц,  $\delta$ , м.д.): 1.32 и 1.43 (с, оба по 9H, t-Bu), 5.11 (с, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 5.16 (с, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 6.95 (д, 1H, C<sub>ar</sub>-H, J<sub>HH</sub>=2.2 Гц), 7.02 (д, 1H, C<sub>ar</sub>-H, J<sub>HH</sub>=2.2 Гц), 7.48-7.28 (м, 10H, 2Ph). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 50 МГц,  $\delta$ , м.д.): 30.87, 31.56, 34.80, 35.48, 71.44, 73.50, 110.78, 116.55, 127.33, 127.58, 127.79, 127.83, 128.22, 128.45, 137.33, 138.57, 142.73, 145.46, 145.71, 151.85.

## Соединение 112. 2,3-бис(бензилокси)-4,6-ди-трет-бутилбензальдегид.

Соединение **111** (20.1 г, 0.05 моль) растворили в ТГФ (200 мл), и раствор охлаждали до -78 °С. После этого к раствору был добавлен ТМЭДА (7.5 мл, 0.05 моль) и раствор ВuLi в гексане (160 мл 0.6 М, 0.1 моль). Смесь перемешивали в течение 3 ч и добавляли ДМФА (7.7 мл, 0.1 моль). Реакционную смесь перемешивали при -78 °С в течение 3 ч, и затем нагревали до комнатной температуры и перемешивали еще 18 ч. В реакционную смесь добавляли воду (300 мл) и нейтрализовали концентрированной HCl. После этого продукт экстрагировали петролейным эфиром, и экстракт делили с помощью жидкостной хроматографии (Элюент петролейный эфир/этилацетат 40/1), собирая вторую фракцию. Выход 15.3 г (71%). Т<sub>пл</sub>=84-85°С. <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц,  $\delta$ , м.д.): 10.53 (c, 1H, CHO), 7.51-7.31 (м, 11H, 2Ph и C<sub>ar</sub>-H), 5.21 (c, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 4.98 (c, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 1.36 и 1.45 (c, оба по 9H, t-Bu). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 50 МГц,  $\delta$ , м.д.): 30.53,

32.02, 35.86, 36.13, 36.49, 73.69, 75.85, 120.83, 127.16, 127.56, 128.22, 128.36, 128.41, 128.88, 132.26, 137.89, 144.31, 146.09, 149.07, 151.76, 196.65.

### Соединение 110. 4,6-ди-трет-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида

0.1 М раствор BCl<sub>3</sub> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (60 мл) добавили при охлаждении (0 °C) к раствору **112** (12.9 г, 0.03 моль) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч. После этого добавляли 50 мл воды и перемешивали еще 24 ч. Продукт экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и промывали водой (4×50 мл). Экстракт сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и растворитель удаляли на роторном растворителе. **110** был перекристаллизован из метанола (50 мл). Выделено 6.4 г (85%) в виде ярко-желтых кристаллов.  $T_{nn}$ =115-116°C.

#### Метод 2.

В круглодонную колбу объемом 500 мл помещали 22.2 г (0.1 моль) 3.5-ди-третбутилпирокатехина и 14 г (0.1 моль) уротропина и под атмосферой аргона добавляли 150 мл ледяной уксусной кислоты. Устанавливали обратный холодильник и реакционную смесь нагревали до 90 °С в течение 2 ч. После этого смесь охлаждали до 40 °С и добавляли раствор серной кислоты (25 мл <sub>к</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 25 мл воды) и перемешивали в течение ночи. После этого реакционная смесь охлаждалась до комнатной температуры, и к ней медленно прибавлялось 250 мл воды. Выпавший осадок фильтровали и промывали водой до бесцветных промывных вод. Осадок перекристаллизовывали из метанола (250 мл). Продукт фильтровали и промывали холодным метанолом. Выделено в виде желтых кристаллов 16.3 г (65%). Дополнительное количество 110 можно выделить в виде катехолальдиминов, если к маточному раствору добавить рассчитанное количество ди- или триамина. Таким образом, выделяется еще ~10% вещества. Использование моноаминов менее предпочтительно, поскольку они имеют большую растворимость в метаноле. Т<sub>пл</sub>=115-116°С. Вычислено для С15H22O3: С 71.97, Н 8.86. Найдено: С 71.89, Н 8.90. ИК (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>): 3620 (уз.), 3529 –3240 (шир.), 1624 (С=О). <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц, б, м.д.): 1.42 и 1.49 (с, оба по 9H, t-Bu), 5.99 (с, 1H, OH), 6.88 (с, 1H, C<sub>ar</sub>-H), 10.71 (с, 1H, CHO), 12.92 (с, 1H, OH),. <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 50 МГц, б, м.д.): 29.00, 33.76, 35.72, 35.75, 115.19, 115.99 (C-H), 141.73, 141.77, 143.24, 151.93, 196.58.

Кристаллы для РСА были выращены из МеОН. Размер  $0.70 \times 0.16 \times 0.16$  мм; брутто-формула C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, молярная масса 250.33; a = 9.3113(9) Å, b = 10.651(1) Å, c = 15.396(2) Å,  $\alpha = 95.242(2)^{\circ}$ ,  $\beta = 103.085(2)^{\circ}$ ,  $\gamma = 95.492(2)^{\circ}$ , V = 1470.4(2) Å<sup>3</sup>, 104 пространственная группа P-1, Z = 4;  $d_{pacy.} = 1.131$ г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 0.077$  мм<sup>-1</sup>,  $2\theta = 52^{\circ}$ ; измерено 8903 отражений, из них 5740 отражений ( $R_{int} = 0.0175$ ) независимых,  $R_1 = 0.0464$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.1304$  (по всем данным).

## Синтез катехолальдиминов.

В плоскодонной колбе растворяли 1 экв **110** в метаноле, с расчетом 1г salald в 10 мл МеОН и добавляли 1 экв моноамина, или 0.5 экв. диамина, или 0.33 экв триамина соответственно. Перемешивали при комнатной температуре в течение 15 минут, после чего раствор доводили до кипения и кипятили в течение 2 ч. Выпавший продукт фильтровали (для увеличения выхода продукта можно добавить 1 мл воды). Фильтрат промывали холодным метанолом и сушили на вакууме.

Соединение 115. 3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидрокси-6-((метиламино)-метилен)циклогекса-2,4-диенон. Использовано 5.0 г соединения 110. Выделен оранжевый порошок с выходом 5.05 г (96%).  $T_{пл}$ =145-146°С. Вычислено для  $C_{16}H_{25}O_2N$  (%): C, 73.00; H, 9.57; N, 5.32. Найдено (%): C, 73.05; H, 9.51; N, 5.33. ИК (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>): 1638 (C=O), 3270 (OH), 3497(уш.). <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц,  $\delta$ , м.д.): 1.40 (с, 9H, t-Bu), 1.42 (с, 9H, t-Bu), 3.44 (с, 3H,CH<sub>3</sub>), 6.57 (с, 1H, CH), 6.96 (с ушир, 1H, OH), 8.85 (с, 1H, CH=N), 15.66 (с шир, 1H, OH). <sup>1</sup>Н ЯМР (d<sup>6</sup>-ДМСО, 200 МГц,  $\delta$ , м.д.): 1.31 (с, 9H, t-Bu), 1.36 (с, 9H, t-Bu), 3.44 (с, 3H,CH<sub>3</sub>), 6.42 (с, 1H, CH), 7.95 (с, 1H, OH), 8.95 (с, 1H, CH=N), 15.42 (с ушир, 1H, OH). <sup>13</sup>С ЯМР (ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 29.56, 33.26, 34.96, 35.49, 40.83, 110.25, 110.69, 133.99, 139.18, 143.93, 162.33, 165.79. УФ (MeOH):  $\lambda_1$ = 319 нм ( $\epsilon_1$ = 9150);  $\lambda_2$ = 430 нм ( $\epsilon_2$ = 1890).

Монокристаллы для РСА были получены медленным упариванием метанольного раствора. Размер  $0.250 \times 0.130 \times 0.080$ мм; брутто-формула  $C_{16}H_{25}O_2N$ , молярная масса 263.37; a = 12.2427(9) Å, b = 13.5652(10) Å, c = 17.6056(12) Å,  $a = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , V = 2923.8(4) Å<sup>3</sup>, пространственная группа  $P_{bca}$ , Z = 8;  $d_{pacy} = 1.197$ г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 0.078$ мм<sup>-1</sup>,  $2\theta = 56^\circ$ ; измерено 28547 отражений, из них 3512 отражений ( $R_{int} = 0.0523$ ) независимых,  $R_1 = 0.0468$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.1091$  (по всем данным).

# Соединение 116. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(((1,3-дигидрокси-2-(гидроксиметил)пропан-2-ил)амино)метилен)-2-гидроксициклогекса-2,4-диенон.

Использовано 2.0 г соединения **110**. Выделяли полным упариванием реакционной смеси на роторном испарителе, переносили на фильтр и промывали водой (2×5 мл) от избытка амина, после чего сушили при пониженном давлении. Выделено 2.72 г (97%)

ярко-желтого порошка. Т<sub>пл</sub>=223-224°С. Вычислено для С<sub>19</sub>Н<sub>31</sub>NO<sub>5</sub> (%): С, 64.56; Н, 8.84; N, 3.96. Найдено (%): С, 64.50; Н, 8.86; N, 3.89. ИК (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>): 1613, 1633, 3050-3430 (шир OH), 3525 (уз. OH). <sup>1</sup>Н ЯМР (d<sup>6</sup>-ДМСО, 200 МГц, δ, м.д.): 1.30 (с, 9H, t-Bu), 1.35 (с, 9H, t-Bu), 3.62 (д, 6H, J=4.3 Гц), 5.12 (д, 3H, J=4.3 Гц), 6.28 (с, 1H, CH), 7.98 (с ушир, 1H, OH), 9.00 (д, 1H, CH=N, J=11.0 Гц), 15.15 (д, 1H, OH, J=11.0 Гц). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 29.57, 33.14, 34.79, 35.33, 61.50, 65.42, 108.55, 109.14, 132.61, 139.32, 144.87, 162.41, 167.81.

Соединение 117. 4,6-ди-*трет*-бутил-3-((фенилимино)метил)бензо-1,2-диол. Использовано 2.0 г соединения 110. Выделено 2.42 г (93%) бордового порошка. T<sub>пл</sub>=184-185°C. Вычислено для C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub> (%): C, 77.50; H, 8.36; N, 4.30. Найдено (%): C, 77.54; H, 8.40; N, 4.25. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц, δ, м.д.): 1.45 (с, 9H, t-Bu), 1.51 (с, 9H, t-Bu), 6.44 (с, 1H, OH), 6.81 (с, 1H, CH), 7.22-7.35 (м, 3H, Ph), 7.40-7.52 (м, 2H, Ph)? 9.38 (с, 1H, CH=N), 15.86 (с шир, 1H, OH). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 29.24, 33.36, 35.31, 35.66, 112.76, 113.90, 120.83, 126.78, 129.76, 137.21, 140.58, 142.51, 146.85, 155.09, 161.38.

118. 3-(((2-аминофенил)имино)метил)-4,6-ди-трет-1,2-Соединение дигидроксибензол. К раствору *о*-фенилендиамина (5.12 г, 40 ммоль) в МеОН (20 мл) добавили при перемешивании 110 (2 г, 8 ммоль) и смесь перемешивали в течение 2 ч. Реакционную смесь фильтровали и добавили 10 мл воды при интенсивном перемешивании. Продукт фильтровали, промывали водой и сушили на вакууме. Светло-красный порошок (2.37 г, 87%). Т<sub>пл</sub>=175-176°С. Вычислено для С<sub>21</sub>Н<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (%): C 74.08, H 8.29, N 8.23. Найдено (%): C 74.03, H 8.35, N 8.03. ИК-спектр (вазелиновое масло), v/см<sup>-1</sup>: 1616 (C=N), 3391 (уз.) (OH), 3451 (шир.). <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц, б, м.д., Ј/Гц): 1.44 и 1.50 (с, оба по 9H, t-Bu), 6.25 (с, 1H, OH), 6.81 (d, 1H, Ar-H(3), J<sub>34</sub>=7.6 Гц), 6.83 (t, 1H, Ar-H(5), J<sub>56</sub>=J<sub>54</sub>=7.6 Гц), 6.85 (c, 1H, C<sub>кат</sub>-H), 7.02 (дд, 1H, Ar-H(6), J<sub>65</sub>=7.6 Гц, J<sub>64</sub>=1.5 Гц), 7.13 (тд, 1H, Ar-H(4), J<sub>46</sub> 1.5 Гц, J<sub>43</sub>=J<sub>45</sub> 7.6 Гц), 9.39 (с, 1H, CHN), 15.82 (с, 1H, OH). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 29.23, 33.34, 35.36, 35.70, 113.57, 114.23, 116.02, 118.73, 119.16, 127.99, 134.67, 137.55, 140.53, 140.76, 142.13, 152.59, 161.85. УФ-спектр (бензол, нм): λ<sub>max</sub> (lg ε)=294 (4.00), 372 (3.96).

Кристаллы для PCA были выращены медленным упариванием толуольного раствора вещества. Размер  $0.50 \times 0.22 \times 0.22$  мм; брутто-формула  $C_{22.75}H_{30}N_2O_2$ , молярная масса 363.49; a = 18.0482(7) Å, b = 18.0482(7) Å, c = 25.7298(11) Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta$ 

= 90°,  $\gamma$  = 90°, V = 8381.2(6) Å<sup>3</sup>, пространственная группа I 4(1)/a, Z = 16;  $d_{pacy.}$  = 1.152 г/см<sup>3</sup>,  $\mu$  = 0.073 мм<sup>-1</sup>,  $2\theta$  = 52°; измерено 36152 отражений, из них 4120 отражений ( $R_{int}$  = 0.0545) независимых,  $R_I$  = 0.0459 ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2$  = 0.1159 (по всем данным).

Соединение 119. 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(((2-нитрофенил)имино)метил)бензо-1,2-диол. В колбу помещали 0.5 г соединения 110 и 0.276 г о-нитроанилина, добавляли 5 мл толуола и два кристаллика *п*-толуолсульфокислоты. Кипятили с насадкой Дина-Старка в течение 6 ч и оставляли на ночь. Выпавшие кристаллы фильтровали. Выделено 0.054 г (9%) красных кристаллов. Продукт гидролизуется в растворе при стоянии на воздухе. Вычислено для  $C_{21}H_{26}N_2O_4$  (%): C, 68.09; H, 7.07; N, 7.56. Найдено (%): C, 68.15; H, 7.99; N, 7.46. ИК (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>): 1596, 3481. <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц,  $\delta$ , м.д.): 1.43 и 1.50 (оба с, по 9H, t-Bu), 6.25 (с, 1H, OH), 6.87 (с, 1H, CH), 7.21 (д, 1H, J=8.0 Гц), 7.41 (т, 1H, J=7.7 Гц), 7.70 (т, 1H, J=7.7 Гц), 8.07 (д, 1H, J=8.0 Гц), 9.37 (с, 1H, CH=N).

Соединение 120. 4,6-ди-*трет*-бутил -3-((пиридин-2-илимино)метил)бенз-1,2диол. Использовано 2.0 г соединения 118. Выделено 2.43 г (93%) в виде красного порошка.  $T_{nn}$ =178-179°С. Вычислено для  $C_{20}H_{26}N_2O_2$  (%): С, 73.59; Н, 8.03; N, 8.58. Найдено (%): С, 73.48; Н, 8.06; N, 8.46. ИК (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>): 1590, 1609, 3200-3450 (шир ОН). <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц,  $\delta$ , м.д.): 1.45 (с, 9H, t-Bu), 1.53 (с, 9H, t-Bu), 6.73 (с, 1H, CH), 6.75 (с ушир, 1H, OH), 7.18 (дд, J<sub>1</sub>=7.3 Гц, J<sub>2</sub>=4.7 Гц) 7.24 (д, 1H, J<sub>1</sub>=7.9 Гц), 7.75 (тд, J<sub>1</sub>=7.9 Гц, J<sub>2</sub>=1.3 Гц), 8.50 (дд, 1H, J<sub>1</sub>=7.3 Гц, J<sub>2</sub>=1.3 Гц), 10.18 (с, 1H, CH=N), 16.28 (с шир, 1H, OH). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 29.21, 33.31, 35.28, 35.80, 111.80, 113.66, 117.86, 121.86, 137.07, 138.48, 141.34, 143.12, 149.32, 154.60, 160.05, 161.16.

Кристаллы для РСА были выращены из метанола медленным упариванием. Размер  $0.35 \times 0.25 \times 0.20$  мм; брутто-формула  $C_{20}H_{26}N_2O_2$ , молярная масса 326.43; a = 10.6079(4) Å, b = 10.5201(4) Å, c = 16.5139(6) Å,  $\alpha = 90^{\circ}$ ,  $\beta = 99.617(1)^{\circ}$ ,  $\gamma = 90^{\circ}$ , V = 1817.0(1) Å<sup>3</sup>, пространственная группа P2(1)/n, Z = 4;  $d_{pacy.} = 1.193$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 0.077$  мм<sup>-1</sup>,  $2\theta = 56^{\circ}$ ; измерено 23533 отражений, из них 4362 отражений ( $R_{int} = 0.0213$ ) независимых,  $R_1 = 0.0383$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.1128$  (по всем данным).

Соединение 121. 6,6'-((этан-1,2-диилбис-(азанилден))бис-(метанилиден))-бис-(3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-дигидроксибензол). Использовано 2.0 г соединения 110. Выделено 1.79 г (85%) в виде желтого порошка. Т<sub>пл</sub>=289-290°С. Вычислено для  $C_{32}H_{48}N_2O_4$  (%): С 73.25; Н 9.22; N, 5.34. Найдено (%): С 73.21; Н, 9.27; N, 5.29. ИКспектр (вазелиновое масло), v/см<sup>-1</sup>: 1617 (С=N), 3391 (ушир) (ОН). <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц,  $\delta$ , м.д.): 1.24 и 1.38 (с, оба по 18Н, t-Bu), 3.94 (с, 4H, CH<sub>2</sub>), 6.45 (ушир с, 2H, OH), 6.60 (с, 2H, C<sub>ar</sub>-H), 8.86 (с, 2H, CHN), 15.58 (с, 2H, OH). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 29.16, 32.86, 35.10, 35.36, 57.24, 111.32, 112.87, 136.15, 139.90, 142.62, 157.00, 166.41. УФспектр (бензол, нм):  $\lambda_{max}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 288 (4.30), 329 (3.97), 439 (3.20).

Соединение 122. 6,6'-((пропан-1,3-диилбис-(азалиден))бис-(метанилиден))бис-(3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-дигидроксибензол). Использовано 2.0 г соединения 110. Выделено 1.94 г (90%) в виде желтого порошка.  $T_{пл}$ =172-174°С. ИК-спектр (вазелиновое масло), v/см<sup>-1</sup>: 1618 (C=N), 3250-3590 (шир). Вычислено для  $C_{33}H_{50}N_2O_4$ (%): С 73.57; Н 9.35; N 5.20. Найдено (%): С 73.50; Н 9.39; N 4.98. <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц, δ, м.д., J, Гц): 1.44 (с, 36H, t-Bu), 2.16 (п, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, J =6.5 Гц), 3.76 (т, 4H, NCH<sub>2</sub>, J = 6.5 Гц),6.55-6.75 (шир. с, 2H, OH), 6.66 (с, 2H, C<sub>ар</sub>-H), 9.01 (с, 2H, С<sub>им</sub>-H),15.85 (с, 2H, OH). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 29.23, 31.63, 33.18, 35.12, 35.51, 53.28, 111.11, 112.70, 135.91, 139.56, 142.94, 158.30, 164.90.

Кристаллы для РСА были выращены из раствора метанола. Размер 0.60×0.20×0.05 мм; брутто-формула  $C_{33}H_{50}N_2O_4$ , молярная масса 538.75; a = 12.0809(3) Å, b = 27.7102(8) Å, c = 9.5259(3) Å,  $a = 90^\circ$ ,  $\beta = 90.567(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , V = 3188.78(16) Å<sup>3</sup>, пространственная группа P2<sup>1</sup>/c, Z = 4;  $d_{pacy} = 1.122$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 0.073$  мм<sup>-1</sup>,  $2\theta = 54^\circ$ ; измерено 49413 отражений, из них 6938 отражений ( $R_{int} = 0.1164$ ) независимых,  $R_1 = 0.0571$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.1139$  (по всем данным).

Соединение 123. 6,6'-((бутан-1,4-диилбис-(азалиден))бис-(метанилиден))бис-(3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-дигидроксибензол). Использовано 2.0 г соединения 110. Выделено 2.08 г (94%) в виде желтого порошка.  $T_{nn}$ =249-251°С. Вычислено (%):  $C_{34}H_{52}N_2O_4$ : С 73.87, Н 9.48, N 5.07. Найдено (%): С 73.78, Н 9.58, N 4.67. ИК-спектр (вазелиновое масло), v/см<sup>-1</sup>: 1624 (C=N), 3450-3150 (шир.) (OH). <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц,  $\delta$ , м.д.): 1.42 и 1.40 (с, оба по 18H, t-Bu), 1.86 (с, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.66 (с, 4H, NCH<sub>2</sub>), 6.61 (с, 2H,  $C_{ap}$ -H), 6.76 (шир. с, 2H, OH), 8.91 (с, 2H, CHN), 15.80 (с, 2H, OH). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 28.17, 29.23, 33.19, 35.08, 35.47, 55.31, 112.30, 135.52, 139.31, 143.25, 160.10, 164.20.

Кристаллы для PCA были выращены из смеси растворителей CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH. Размер  $0.80 \times 0.25 \times 0.03$  мм; брутто-формула C<sub>34</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, молярная масса 552.78; a =
10.4159(4) Å, b = 12.1593(6) Å, c = 13.8544(6) Å,  $\alpha = 108.425(4)^{\circ}$ ,  $\beta = 98.736(3)^{\circ}$ ,  $\gamma = 91.650(4)^{\circ}$ , V = 1639.9(1)Å<sup>3</sup>, пространственная группа P-1, Z = 2;  $d_{pacy} = 1.119$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 0.072$  мм<sup>-1</sup>,  $2\theta = 52^{\circ}$ ; измерено 24203 отражений, из них 6416 отражений ( $R_{int} = 0.0958$ ) независимых,  $R_1 = 0.0628$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.0975$  (по всем данным).

Соединение 124. 6,6'-((циклогексан-1,2-диилбис-(азалиден))бис-(метанилиден))бис-(3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-дигидроксибензол). Использовано 2.0 г соединения 110. Выделено 2.20 г (95%) в виде желтого порошка.  $T_{пл}$ =234-236°С. Вычислено (%):  $C_{36}H_{54}N_2O_4$ : С 74.70, Н 9.40, N 4.87. Найдено (%): С 74.78, Н 9.44, N 4.80. ИК-спектр (вазелиновое масло), v/см<sup>-1</sup>: 1624 (C=N), 3200-3350 (шир.) (OH). <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц,  $\delta$ , м.д.): 1.15 и 1.36 (с, оба по 18H, t-Bu), 1.40-2.00 (м, 6H, цгекс), 2.15 (д, 2H, ц-CH, J = 12.6 Гц), 3.32 (д, 2H, NCH, J = 8.2 Гц), 6.53 (с, 4H, 2 С<sub>ар</sub>-H и 2 OH), 8.78 (с, 2H, CHN), 15.78 (с, 2H, OH). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 24.22, 29.14, 32.68, 35.04, 35.27, 70.60, 111.01, 112.55, 135.87, 139.98, 142.68, 157.59, 164.54.

Соединение 125. 6,6'-((нафт-1,8-диилбис-(азалиден))бис-(метанилиден))бис-(3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-дигидроксибензол. Использовано 2.0 г соединения 110. Выделено 1.99 г (40%) в виде красно-оранжевого порошка. Разлагается без плавления при 260 °C. Вычислено для  $C_{40}H_{50}N_2O_4$  (%): С 77.14, Н 8.09, N 4.50. Найдено (%): С 77.03, Н 8.15, N 4.11ИК-спектр (вазелиновое масло), v/см<sup>-1</sup>: 1600 (C=N), 3495, 3420 (OH). <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 1.38 и 1.44 (с, оба по 18H, t-Bu), 5.58 (с, 2H, OH), 6.78 (с, 2H,  $C_{ap}$ -H), 6.97 (д, 2H,  $C_{на\phi}$ -H, J=7.8 Гц), 7.55 (t, 2H,  $C_{на\phi}$ -H, J=7.8 Гц), 7.82 (d, 2H,  $C_{на\phi}$ -H, J=7.8 Гц), 9.25 (с, 2H, CHN), 14.55 (с, 2H, OH). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 29.29, 33.30, 35.28, 35.61, 113.85, 114.04, 118.05, 122.05, 126.90, 135.52, 137.37, 140.47, 141.78, 147.40, 151.94, 162.35.

Соединение 126. 6,6'-((1,2-фениленбис-(азалиден))бис-(метанилиден))бис-(3,5ди-*трет*-бутил-1,2-дигидроксибензол. Использовано 2.0 г соединения 110. Выделено 2.22 г (97%) в виде красного порошка. Т<sub>пл</sub>=245-246°С. Вычислено для С<sub>36</sub>Н<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (%): С 75.49, Н 8.45, N 4.89. Найдено (%): С 75.45, Н 8.52, N 4.78. ИКспектр (вазелиновое масло), v/см<sup>-1</sup>: 1601 (C=N), 3482 (OH). <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц, δ, м.д.): 1.43 и 1.48 (с, оба по 18H, t-Bu), 6.36 (с, 2H, OH), 6.82 (с, 2H, C<sub>ap</sub>-H), 7.17-7.24 (м, 2H, C<sub>ap</sub><sup>am</sup>-H), 7.34-7.42 (м, 2H, C<sub>ap</sub><sup>am</sup>-H), 9.40 (с, 2H, CHN), 15.27 (с, 2H, OH). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 29.20, 33.40, 35.36, 35.66, 113.32, 114.19, 120.02, 127.72, 137.76, 140.73, 141.75, 142.35, 153.65, 163.14. УФ-спектр (бензол, нм): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 298 (4.39), 350 (4.31).

Кристаллы для РСА были выращены из раствора МеОН. Размер  $0.40 \times 0.30 \times 0.20$ мм; брутто-формула  $C_{36}H_{48}N_2O_4$ , молярная масса 572.76; a = 30.0193(5) Å, b = 21.2042(4) Å, c = 10.6102(2) Å,  $a = 90^\circ$ ,  $\beta = 99.447(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , V = 6662.2(2) Å<sup>3</sup>, пространственная группа C2/c, Z = 8;  $d_{pacy.} = 1.142$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 0.074$  мм<sup>-1</sup>,  $2\theta = 54^\circ$ ; измерено 53776 отражений, из них 7256 отражений ( $R_{int} = 0.0431$ ) независимых,  $R_1 = 0.0417$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.1073$  (по всем данным).

Соединение 127. 6,6'-((1,3-фениленбис-(азалиден))бис-(метанилиден))бис-(3,5ди-*трет*-бутил-1,2-дигидроксибензол. Использовано 2.0 г соединения 110. Выделено 1.76 г (77%) в виде красного порошка.  $T_{пл}$ =286-287°С. Вычислено для  $C_{36}H_{48}N_2O_4$  (%): С 75.49, Н 8.45, N 4.89. Найдено (%): С 75.39, Н 8.49, N 4.82.ИКспектр (вазелиновое масло), v/см<sup>-1</sup>: 1614 (C=N), 3329 (шир.) (OH). <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц, δ, м.д.): 1.43 и 1.48 (с, оба по 18H, t-Bu), 6.32 (с, 2H, OH), 6.84 (с, 2H, C<sub>ap</sub>-H), 7.24-7.10 (м, 3H, C<sub>ap</sub><sup>am</sup>-H), 7.45-7.58 (м, 1H, C<sub>ap</sub><sup>am</sup>-H), 9.44 (с, 2H, CHN), 15.53 (с, 2H, OH). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 29.20, 33.43, 35.38, 35.71, 112.86, 113.00, 114.30, 119.49, 130.81, 137.86, 140.33, 140.86, 142.33, 142.91, 148.91, 153.81, 162.46. УФ-спектр (бензол, нм):  $\lambda_{max}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 333 (4.50).

Кристаллы были выращены упариванием раствора CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Размер 1.00×0.40×0.05 мм; брутто-формула C<sub>36.5</sub>H<sub>49</sub>ClN2O4, молярная масса 615.22; a = 11.1031(4) Å, b = 16.0993(7) Å, c = 21.5992(7) Å,  $a = 69.262(4)^{\circ}$ ,  $\beta = 83.738(3)^{\circ}$ ,  $\gamma = 81.376(3)^{\circ}$ , V = 3563.4(3) Å<sup>3</sup>, пространственная группа P -1, Z = 4;  $d_{pacy} = 1.147$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 0.146$  мм<sup>-1</sup>,  $2\theta = 54^{\circ}$ ; измерено 50871 отражений, из них 12496 отражений ( $R_{int} = 0.0850$ ) независимых,  $R_1 = 0.0913$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.2742$  (по всем данным).

Соединение 128. 6,6'-((1,4-фениленбис-(азалиден))бис-(метанилиден))бис-(3,5ди-*трет*-бутил-1,2-дигидроксибензол. Использовано 2.0 г соединения 110. Выделено 1.99 г (87%) в виде красного порошка.  $T_{nn}$ =278-279°С. Вычислено для  $C_{36}H_{48}N_2O_4$  (%): С 75.49, Н 8.45, N 4.89. Найдено (%): С 75.45, Н 8.51, N 4.66. ИКспектр (вазелиновое масло), v/см<sup>-1</sup>: 1597 (C=N), 3477 (OH),. <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц,  $\delta$ , м.д.): 1.44 и 1.52 (с, оба по 18H, t-Bu), 6.34 (с, 2H, OH), 6.84 (с, 2H, C<sub>ar</sub>-H), 7.37 (с, 4H, C<sub>ar</sub><sup>-am</sup>-H), 9.42 (с, 2H, CHN), 15.59 (с, 2H, OH). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 29.21, 33.41, 35.37, 35.71, 113.05, 114.22, 122.20, 137.66, 140.73, 142.33, 145.91, 153.93, 161.52. УФ-спектр (бензол, нм): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 371 (4.55).

Соединение 129. 6,6'-(([1,1'-бифенил]-4,4'-диилбис-(азалиден))бис-(метанилиден))бис-(3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-дигидроксибензол. Использовано 2.0 г соединения 110. Выделено 2.46 г (95%) в виде порошка кораллового цвета. Разлагается без плавления при 280 °C Вычислено для  $C_{42}H_{52}N_2O_4$  (%): С 77.74, Н 8.08, N 4.32. Найдено (%): С 77.68, Н 8.15, N 4.04. ИК-спектр (вазелиновое масло), v/см<sup>-1</sup>: 1617 (C=N), 3310 см<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц, δ, м.д., Ј, Гц): 1.44 и 1.52 (с, оба по 9H, t-Bu), 6.39 (с, 2H, OH), 6.83 (с, 2H, C<sub>ar</sub>-H),7.38 (д, 4H, C<sub>ar</sub>-H, J = 8.4 Гц), 7.70 (д, 4H,  $C_{ar}$ -H, J = 8.4 Гц), 9.44 (с, 2H, CHN), 15.84 (с, 2H, OH). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 29.19, 33.39, 35.33, 35.70, 112.89, 114.05, 121.43, 128.14, 137.40, 138.75, 140.60, 142.41, 146.26, 154.67, 161.26.

Соединение 130. 6,6',6''-(((нитрилотрис(этан-2,1-диил))трис-(азанилилиден))трис(метанилилиден)) трис(3,5-ди-*трет*-бутилбензо-1,2-диол). Использовано 3.0 г соединения 110. Выделено 3.20 г (95%) в виде желто-оранжевого порошка.  $T_{пл}$ =189-190°С. Вычислено для  $C_{51}H_{78}N_4O_6$  (%): C, 72.65; H, 9.32; N, 6.64. Найдено: C, 72.70; H, 9.35; N, 6.55. ИК-спектр (вазелиновое масло), v/см<sup>-1</sup>: 1624, 3100-3470 (шир., OH). <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц,  $\delta$ , м.д.): 1.40 (с, 54H, t-Bu), 3.03 (т, 6H, CH<sub>2</sub>N, J=5.8 Гц), 3.71 (т, 6H, CH<sub>2</sub>N=, J=5.8 Гц), 6.61 (с, 3H, OH), 6.87 (с, 3H, C<sub>ar</sub>-H), 8.91 (с, 3H, CH=N), 15.71 (с, 3H, OH). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 29.26, 33.19, 35.10, 35.47, 54.54, 55.74, 110.68, 112.34, 135.61, 139.31, 143.35, 160.15, 164.67.

## Методика окисления пирокатехинов до о-хинонов.

Растворяли 1 экв. пирокатехина в 10 мл Et<sub>2</sub>O и при интенсивном перемешивании добавляли водный раствор, содержащий 1 экв. КОН и 5 экв. K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. Перемешивание прекращали через 30 минут и далее выделяли продукт.

Соединение 132. 3,5-ди-*трет*-бутил-5-гидрокси-6-((метиламино)метилен)циклогекса-3-ен-1,2-дион. К раствору на 0.263 г (1 ммоль) соединения 113 в Et<sub>2</sub>O (10 мл) добавили 5 мл воды, содержащей 0.112 г (2 ммоль) КОН. При интенсивном перемешивании добавили водный раствор, содержащий 1.65 г (5 ммоль) K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. После перемешивания в течение 1 часа осадок фильтровался и промывался водой до бесцветных промывных вод, после чего сушился на вакууме. Выход составил 0.056 г (21%). Ярко-желтый порошок.  $T_{nn}$ =169-170°C Найдено (%): C, 69.01; H, 8.95; N, 4.86. Вычислено C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N (%): C, 68.79; H, 9.02; N, 5.01. ИК (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>): 1547, 1622, 1658, 3233, 3443.<sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц, 400 МГц, δ, м.д.): 0.97 (c, 9H, t-Bu), 1.33 (c, 9H, t-Bu), 3.18 (д, 3H,CH<sub>3</sub> J <sub>Me-NH</sub>=5.0 Γц ), 3.82 (c, 1H, OH), 5.82 (c, 1H, CH), 7.66 (д, 1H, CH-N J <sub>CH-NH</sub> =13.0 Γц ), 10.70 (c, 1H, NH). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 25.43, 30.92, 36.04, 36.59. 40.78, 87.42, 103.17, 114.87, 155.57, 166.08, 199.91, 200.30.  $Y\Phi$  (MeOH)  $\lambda$ , HM (ε):  $\lambda_1$ = 331 HM (ε<sub>1</sub>= 22100);  $\lambda_2$ = 392 HM (ε<sub>2</sub>= 4700).

Соединение 133. 4,6-ди-*трет*-бутил-3-((фенилимино)метил)циклогекса-3,5диен-1,2-дион. Использовано 0.325 г катехолальдимина 115. Экстрагировали продукт Et<sub>2</sub>O, раствор сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и растворитель удаляли на роторном испарителе. Оставшийся твердый продукт перекристаллизовывали из гексана. Выход составил 0.136 г (40%) светло-коричневого порошка. Найдено (%): С, 77.96; Н, 7.87; N, 4.28. Вычислено для C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub> (%): С, 77.98; Н, 7.79; N, 4.33. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц, δ, м.д.): 1.28 (с, 9H, t-Bu), 1.35 (с, 9H, t-Bu), 7.12 (с, 1H, C(x)-H), 7.15-7.22 (м, 2H, Ph), 7.24-7.31 (м, 1H, Ph), 7.35-7.45 (м, 2H, Ph), 8.43 (с, 1H, CH=N). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 29.13, 30.49, 35.58, 38.45.120.73, 126.65, 129.24, 132.97, 136.21, 149.34, 151.21, 158.33, 159.08, 178.60, 181.40.

Соединение 135. 3,5-ди-*трет*-бутил-5-метокси-6-((фениламино)метилен) циклогекс-3-ен-1,2-дион. Выделен после перекристаллизации 131 в метаноле. Выход составил 0.269 г (76%).  $T_{пл}$ =161-162°С. Найдено (%): С, 74.40; Н, 8.20; N, 3.90. Вычислено для  $C_{22}H_{29}NO_3$  (%): С, 74.33; Н, 8.22; N, 3.94. <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц, δ, м.д.): 0.94 (с, 9H, t-Bu), 1.28 (с, 9H, t-Bu), 6.87 (с, 1H, =C-H), 7.17 (т, 3H, Ph, J = 7.9 Гц), 7.39 (т, 2H, Ph, J = 7.9 Гц), 7.78 (д, 1H, =CH-N, J = 12.5 Гц), 13.10 (д, 1H, NH, J = 12.5 Гц). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 25.92, 29.12, 35.27, 41.84, 52.03, 81.87, 105.66, 117.62, 125.34, 129.98, 139.47, 148.29, 148.43, 149.80, 180.24, 183.53.

4,6-ди-трет-бутил-3-(гидразонометил)-1,2-дигидрокси Соединение 136. бензол. К раствору 110 (2 г, 8 ммоль) в 30 мл МеОН при комнатной температуре и интенсивном перемешивании быстро добавляли гидразингидрат (4 мл). Перемешивали в течение 10 минут и по каплям добавляли 10 мл H<sub>2</sub>O. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили на вакууме. Получено 2.46 г (93%) бледнозеленого порошка. Т<sub>пл</sub>=105°С (с разл). Вычислено (%): С<sub>15</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: С 68.15, Н 9.15, N, 10.60. Найдено: С 68.11, Н 9.17, N, 10.53. ИК-спектр (вазелиновое масло), v/см<sup>-1</sup>: 3385 (v3.), 3300 (v3), 1593 (C=N). <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц, б, м.д.): 1.42 (с, 18H, t-Bu), 5.39 (c, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.06 (c, 1H, OH), 6.83 (c, 1H, C<sub>ar</sub>-H), 8.65 (c, 1H), 12.58 (c, 1H, OH). <sup>13</sup>C

ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 29.37, 32.92, 35.09, 35.49, 112.83, 114.50, 134.88, 138.02, 141.63, 146.79, 147.45.

Соединение 137. 4,6-ди-*трет*-бутил-3-((2-фенилгидразоно)метил)-1,2дигидроксибензол. Фенилгидразин (0.39 мл, 4.0 ммоль) добавили в раствор метанола (10 мл), содержащий 110 (1.0 г, 4.0 ммоль). Перемешивали реакционную смесь в течение 3 ч при кипячении. Выпавший белый осадок фильтровали и промывали гексаном. Выделено 0.99 г (73%).  $T_{nn.}$ =183-184°С. Вычислено для  $C_{21}H_{28}N_2O_2$ : С 74.08, H 8.29, N, 8.23. Найдено: С 74.15, H 8.32, N, 8.15. ИК-спектр (вазелиновое масло), v/см<sup>-1</sup>: 1603, 3535(уз), 3320 (уз.). <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц,  $\delta$ , м.д.): 1.44 и 1.46 (с, оба по 9H, t-Bu), 6.09 (с, 1H, OH), 6.88 (с, 1H,  $C_{ar}$ -H), 6.94 (т, 1H, J=7.4 Гц), 7.00 (д, 2H, J=7.8 Гц), 7.33 (т, 2H, J=7.9 Гц), 7.49 (с, 1H, NH), 8.64 (с, 1H, N=C-H), 12.30 (с, 1H, OH). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 29.37, 32.95, 35.16, 35.56, 112.65, 112.99, 114.92, 120.93, 129.62, 135.09, 138.06, 141.68, 141.76, 143.61, 146.00.

Соединение 138. 4,6-ди-*трет*-бутил-3-((2,2-дифенилгидразоно)метил)-1,2дигидроксибензол. К раствору 110 (1.0 г, 4.0 ммоль) в метаноле добавили гидрохлорид 1,1-дифенилгидразина (0.88 г, 4.0 ммоль) и кипятили в течение 2 часов. Выпавший осадок отфильтровали и промыли холодным метанолом. Выделено 1.21 г (73%).  $T_{nn}$ =187-188°С. Вычислено для  $C_{27}H_{32}N_2O_2$ : С 77.85, Н 7.74, N, 6.73. Найдено: С 77.80, Н 7.81, N, 6.68. ИК-спектр (вазелиновое масло), v/см<sup>-1</sup>: 1599, 1588, 3529 (уз.). <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц,  $\delta$ , м.д.): 1.08 и 1.41 (с, оба по 9H, t-Bu), 6.07 (с, 1H, OH), 6.79 (с, 1H,  $C_{ar}$ -H), 7.16 (д, 4H, J=8.4 Гц), 7.25 (д, 2H, J=6.8 Гц), 7.47 (дд, 4H, J=8.4 Гц, J=6.8 Гц), 8.08 (с, 1H, N=C-H), 12.68 (с, 1H, OH). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 29.36, 32.43, 34.97, 35.11, 113.33, 114.76, 122.62, 125.07, 130.14, 134.81, 138.51, 141.58, 141.67, 143.03, 145.65.

Кристаллы для РСА были выращены из раствора MeOH. Размер  $0.40 \times 0.30 \times 0.20$  мм; брутто-формула  $C_{27}H_{32}N_2O_2$ , молярная масса 416.54; a = 9.3748(2)Å, b = 10.0312(2)Å, c = 13.6118(3)Å,  $a = 73.065(2)^\circ$ ,  $\beta = 75.975(2)^\circ$ ,  $\gamma = 76.974(1)^\circ$ , V = 1171.40(4)Å<sup>3</sup>, пространственная группа Р -1, Z = 2;  $d_{pacy.} = 1.181$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 0.074$  мм<sup>-1</sup>,  $2\theta = 60^\circ$ ; измерено 24022 отражений, из них 6812 отражений ( $R_{int} = 0.0378$ ) независимых,  $R_1 = 0.0457$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.1245$  (по всем данным).

Соединение 139. N'-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензалиден)ацетоксигидразид. В раствор 110 (1.0 г, 4 ммоль) в МеОН (10 мл) добавили ацетилгидразида (0.29 г, 4 ммоль) и кипятили в течение 3 ч. Полученный осадок фильтровали. Бледно-желтый порошок. Выделено 0.93 г (77 %).  $T_{пл.}$ =281-283°С. Вычислено для  $C_{17}H_{26}N_2O_3$ : С 66.64, Н 8.55, N, 9.14. Найдено: С 66.67, Н 8.56, N, 9.11. ИК-спектр (вазелиновое масло), v/см<sup>-1</sup>: 1567, 1599, 1625, 1664, 1681, 3079, 3206, 3525. <sup>1</sup>Н ЯМР (d<sup>6</sup>-ДМСО, 200 МГц, δ, м.д.): 1.33 и 1.36 (с, оба по 9H, t-Bu), 1.98 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.73 (с, 1H,  $C_{ar}$ -H), 8.24 (с, 1H, C-H), 9.03 (с, 1H, N=C-H), 11.71 (с, 1H, NH), 12.99 (с, 1H, OH). <sup>13</sup>С ЯМР (d<sup>6</sup>-ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 29.59, 32.92, 35.26, 35.50, 112.76, 114.35, 135.91, 138.71, 142.59, 148.24, 148.43, 165.54.

Соединение 140. N'-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензалиден)бензгидразид. В раствор 110 (1.0 г, 4 ммоль) в МеОН (10 мл) добавили бензоилгидразида (0.54 г, 4 ммоль) и кипятили в течение 3 ч. Полученный осадок фильтровали. Желто-зеленый порошок. Выделено 1.31 г (89 %). Разлагается без плавления при 280 °C. Вычислено для  $C_{22}H_{28}N_2O_3$ : C 71.71, H 7.66, N, 7.60. Найдено: C 71.70, H 7.70, N, 7.55. ИК-спектр (вазелиновое масло), v/см<sup>-1</sup>: 1592, 1639, 1654, 3066, 3170, 3522. <sup>1</sup>H ЯМР (d<sup>6</sup>-ДМСО, 200 МГц,  $\delta$ , м.д.): 1.35 и 1.40 (с, оба по 9H, t-Bu), 6.76 (с, 1H,  $C_{ar}$ -H), 7.48-7.67 (м, 3H, Ph), 7.94 (д, 2H, Ph, J=6.4 Гц), 8.32 (с, 1H, NHC(O)), 9.34 (с, 1H, N=C-H), 12.22 (с, 1H), 13.21 (с, 1H, OH),. <sup>13</sup>C ЯМР (d<sup>6</sup>-ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 29.67, 33.00, 35.32, 35.62, 112.96, 114.43, 128.10, 129.05, 132.53, 133.21, 136.19, 139.03, 142.68, 148.71, 150.12, 163.16.

Соединение 141. 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(((дифенилметилен)гидразоно)-метил)-1,2-дигидроксибензол. В раствор 110 (1.0 г, 4 ммоль) в МеОН (10 мл) добавили дифенилметиленгидразин (0.78 г, 4 ммоль) и кипятили в течение 3 ч. Полученный осадок фильтровали. Выделено 1.62 г (95 %) в виде оранжевого порошка.  $T_{пл.}$ =198-199°С. Вычислено для  $C_{28}H_{32}N_2O_2$ : С, 78.47; Н, 7.53; N, 6.54. Найдено: С 78.37, Н 7.57, N, 6.39. ИК-спектр (вазелиновое масло), v/см<sup>-1</sup>: 1598, 1619, 3515. <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц, δ, м.д.): 1.42 (с, 18H, t-Bu), 5.92 (с, 1H, OH), 6.84 (с, 1H, C<sub>аг</sub>-H), 7.28-7.56 (м, 8H, 2Ph),7.78 (дд, 2H, J = 7.8 и 1.7 Гц), 9.61 (с, 1H), 12.98 (с, 1H, OH). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 29.19, 33.18, 35.27, 35.74, 112.51, 114.71, 128.35, 128.57, 128.60, 129.11, 130.84, 135.99, 137.29, 137.38, 140.92, 141.76, 149.38, 164.06, 168.09.

Соединение 142. 6,6'-гидразин-1,2-диилиденбис(метан-1-ил-1-илиден)бис-(3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-дигидроксибензол). В раствор соединения 110 (2.0 г, 4 ммоль) в МеОН (10 мл) добавили гидразин гидрат (0.2 мл, 2 ммоль) и кипятили в течение 3 ч. Полученный осадок фильтровали. Желтый порошок. Выделено 1.81 г (91 %). Т<sub>пл</sub>=290-291°С. Вычислено (%):С<sub>30</sub>Н<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: С 72.55, Н 8.93, N, 5.64. Найдено: С 72.53, Н 8.96, N, 5.60. ИК-спектр (вазелиновое масло), v/см<sup>-1</sup>: 1567, 1606, 1619, 3496 (уз.). <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц, δ, м.д.): 1.45 и 1.49 (с, по 18Н, t-Bu), 6.09 (с, 2H, OH), 6.93 (с, 2H, C<sub>ar</sub>-H), 9.49 (с, 2H, N=C-**H**), 12.98 (с, 2H, OH). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 29.22, 33.24, 35.44, 35.76, 112.07, 115.47, 138.34, 141.25, 141.82, 148.89, 163.67. УФ (CHCl<sub>3</sub>, HM):  $\lambda_{max}$  (log  $\varepsilon$ ) = 351 (4.73).

Кристаллы для РСА были выращены из раствора метанола. Размер 0.43×0.24×0.24 мм; брутто-формула  $C_{30}H_{44}N_2O_4$ , молярная масса 496.67; a = 11.7066(8) Å, b = 8.0811(6) Å, c = 15.6407(11) Å,  $a = 90^\circ$ ,  $\beta = 105.235(1)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , V = 1427.6(2) Å<sup>3</sup>, пространственная группа P2(1)/n, Z = 2;  $d_{pacy.} = 1.155$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 0.076$  мм<sup>-1</sup>,  $2\theta = 52^\circ$ ; измерено 11724 отражений, из них 2800 отражений ( $R_{int} = 0.0250$ ) независимых,  $R_1 = 0.0427$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.1162$  (по всем данным).

Соединение 143. 4,6-ди-*трет*-бутил-3-((4-(диметиламино)бензилиден)гидразоно)метил)бензо-1,2-диол. В раствор 110 (1.056 г, 4 ммоль) в МеОН (10 мл) добавили 4-N,N-диметилбензальдегида (0.596 г, 4 ммоль) и кипятили в течение 3 ч. Полученный осадок фильтровали. Выделено 1.33 г (84 %) в виде оранжевого порошка.  $T_{пл.}=229-230^{\circ}$ С. Вычислено для C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: C, 72.88; H, 8.41; N, 10.62. Найдено: C 72,83 H, 8.45; N, 10,50. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц,  $\delta$ , м.д.): 1.44 и 1.49 (c, по 9H, t-Bu), 3.07 (c, 6H, NMe<sub>2</sub>), 6.13 (c, 1H, OH), 6.73 (д, 2H, PhNMe<sub>2</sub>, J=8.6 Гц), 6.88 (c, 1H, C<sub>ar</sub>-H), 7.73 (д, 2H, PhNMe<sub>2</sub>, J=8.6 Гц), 8.51 и 9.52 (c, по 1H, CHN), 13.89 (шир. c, 1H, OH). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 29.33, 33.12, 35.30, 35.74, 40.11, 111.72, 112.68, 114.74, 121.22, 130.42, 136.77, 140.62, 141.78, 149.16, 152.64, 161.83, 162.46.

Кристаллы для РСА были выращены из СНСl<sub>3</sub>. Размер  $0.40 \times 0.20 \times 0.20 \times 0.20$  мм; брутто-формула C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, молярная масса 395.53; a = 10.6615(3) Å, b = 20.0970(4)Å, c = 11.7094(4) Å,  $\alpha = 90^{\circ}$ ,  $\beta = 116.556(4)^{\circ}$ ,  $\gamma = 90^{\circ}$ , V = 2244.2(1) Å<sup>3</sup>, пространственная группа P2(1)/c, Z = 4;  $d_{pacy.} = 1.171$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 0.075$  мм<sup>-1</sup>,  $2\theta = 60^{\circ}$ ; измерено 44560 отражений, из них 6519 отражений ( $R_{int} = 0.0668$ ) независимых,  $R_1 = 0.0483$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.1211$  (по всем данным).

Соединение 144. 6,6'-гидразин-1,2-диилиденбис(метан-1-ил-1-илиден)бис(3,5ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон). Использовано 1.98 г (4 ммоль) соединения 142. Реакционную смесь сразу фильтровали и промывали сначала водой, а потом эфиром. Далее красно-бурый продукт сушили при пониженном давлении без использования нагревания. Выход 1.78 г (91%). Разлагается при 90 °С без плавления. Вычислено для  $C_{30}H_{40}N_2O_4$  (%): С 73.14, Н 8.18, N, 5.69. Найдено: С 73.10, Н 8.23, N, 5.60.ИК-спектр (вазелиновое масло), v/см<sup>-1</sup>: 1618, 1659, 1685. <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц,  $\delta$ , м.д.): 1.27 и 1.33 (с, оба по 18H, t-Bu), 7.11 (с, 2H, C<sub>x</sub>-H), 8.44 (с, 2H, N=C-H). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 29.11 и 30.35 (CH<sub>3</sub>, t-Bu), 35.61 и 38.46 (С, t-Bu), 129.79, 136.02, 149.57, 159.06, 160.02, 178.53, 180.70. УФ (CHCl<sub>3</sub>, HM):  $\lambda_{max}$  (log  $\varepsilon$ ) = 416 (3.75), 580 (2.30).

Кристаллы для РСА были выращены из раствора гексана. Размер  $0.64 \times 0.10 \times 0.01$  мм; брутто-формула  $C_{30}H_{40}N_2O_4$ , молярная масса 492.64; a = 12.423(1) Å, b = 6.3066(7) Å, c = 18.179(2) Å,  $a = 90^\circ$ ,  $\beta = 99.538(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , V = 1404.6(3) Å<sup>3</sup>, пространственная группа Р 2(1)/n, Z = 2;  $d_{pacy.} = 1.165$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 0.077$  мм<sup>-1</sup>,  $2\theta = 52^\circ$ ; измерено 12801 отражений, из них 2750 отражений ( $R_{int} = 0.0367$ ) независимых,  $R_1 = 0.0412$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.1041$  (по всем данным).

**Соединение** 145. 3,4а,9,10а-тетра-*тетра-трет*-бутилиндазоло[2,1-а]индазол-1,2,7,8(4аH,10аH)-тетраон. В плоскодонную колбу помещали 0.492 г (1 ммоль) 144 и добавляли 10 мл толуола. Раствор выдерживали при перемешивании при 90 °С в течение 3 часов. Раствор охлаждали и фильтровали. Выделено 0.360 г (73%) в виде ярко-красного порошка. Разлагается без плавления с выделением газа при 203 °С. Вычислено для C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (%): С 73.14, Н 8.18, N, 5.69. Найдено: С 73.23, Н 8.15, N, 5.58. <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц, δ, м.д.): 1.04 и 1.27 (с, оба по 18H, t-Bu), 6.95 (с, 2H, C-H), 7.58 (с, 2H, N-C-H). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц, δ, м.д.): 25.33, 29.04, 35.80, 42.44, 77.60, 128.22, 129.03, 137.46, 143.91, 149.80, 175.36, 183.40.

Соединение 146. 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(((дифенилметилен)гидразоно) метил)циклогекса-3,5-диен-1,2-дион. Использовано 0.43 г (1 ммоль) соединения 141. Реакционную смесь экстрагировали, промывали трижды водой. Раствор сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и растворитель удаляли на роторном испарителе. Выделено 0.36 г (84%) оранжево-зеленого порошка.  $T_{пл}$ =145-147°С. Вычислено для  $C_{28}H_{30}N_2O_2$ : С, 78.84; H, 7.09; N, 6.57. Найдено: С, 78.89; H 7.14; N, 6.40. ИК-спектр (вазелиновое масло), v/см<sup>-1</sup>: 1650, 1658, 1679. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц, δ, м.д.): 1.25 и 1.26 (с, оба по 9H, t-Bu), 7.05 (с, 1H, C<sub>x</sub>-H), 7.33-7.47 (м, 8H, =CPh<sub>2</sub>), 7.69 (д, 2H, =CPh<sub>2</sub>, J=7.2 Гц), 8.48 (с, 1H, N=C-H). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 29.09, 30.19, 35.53, 38.26, 127.82, 128.21, 129.09, 129.20, 130.07, 130.44, 130.65, 135.16, 136.37, 138.01, 149.08, 156.54, 159.55, 166.69, 178.67, 180.81. Соединение 147. 4,6-ди-*трет*-бутил-3-((2,2-дифенилгидразоно)метил) циклогекса-3,5-диен-1,2-дион. Использовано 0.417 г (1 ммоль) соединения 138. Реакционную смесь экстрагировали, промывали трижды водой. Раствор сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и реакционную смесь разделяли колоночной хроматографией, собирая синюю фракцию. Элюент петролейный эфир/диэтиловый эфир 15/1. Выделено 0.394 г (95%) фиолетово-черных кристаллов.  $T_{nл}$ =175-177°С. Вычислено для  $C_{27}H_{30}N_2O_2$ : C, 78.23; H, 7.29; N, 6.76. Найдено: C, 78.27; H 7.27; N, 6.70. ИК-спектр (вазелиновое масло), v/см<sup>-1</sup>: 1650, 1658, 1679. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц,  $\delta$ , м.д.): 1.26 и 1.28 (с, оба по 9H, t-Bu), 7.03 (с, 1H, C<sub>x</sub>-H), 7.11 (с, 1H, CHN), 7.15 (д, 4H, J=8.4 Гц), 7.18 (т, 2H, J=7.5 Гц), 7.40 (т, 4H, J=7.7 Гц). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 29.15, 30.63, 35.38, 38.91, 122.58, 124.83, 129.83, 131.65, 131.89, 137.39, 143.19, 147.52, 156.50, 179.91, 182.57.

Кристаллы для РСА были выращены из раствора гексана. Размер  $0.30 \times 0.20 \times 0.20$ мм; брутто-формула  $C_{27}H_{30}N_2O_2$ , молярная масса 412.53; a = 10.6412(2) Å, b = 11.3299(2) Å, c = 11.3328(3) Å,  $a = 64.093(2)^\circ$ ,  $\beta = 69.825(2)^\circ$ ,  $\gamma = 77.441(2)^\circ$ , V = 1149.99(4) Å<sup>3</sup>, пространственная группа P -1, Z = 2;  $d_{pacy.} = 1.197$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 0.075$  мм<sup>-1</sup>,  $2\theta = 60^\circ$ ; измерено 22221 отражений, из них 6672 отражений ( $R_{int} = 0.0400$ ) независимых,  $R_1 = 0.0517$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.1364$  (по всем данным).

Соединение 148. Гидрохлорид 4,6-ди-*трет*-бутил-3-((метиламино)метил) пирокатехина. В раствор МеОН (10 мл), содержащий 1.05 г (4 ммоль) катеолальдимина 115 добавляли порциями 0.144 г (4 ммоль) NaBH<sub>4</sub>. Раствор перемешивали в течение часа, при этом происходило обесцвечивание раствора. Далее в реакционную смесь добавляли 1 мл конц. НСІ и перемешивание продолжали при нагревании в течение часа. Далее в горячую реакционную смесь добавляли 3 мл воды и смесь охлаждали. Из раствора выпадает белый порошок чистого продукта. Продукт фильтровали, промывали водой и сушили на воздухе. Выход продукта составил 1.07 г (89%). <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц,  $\delta$ , м.д.): 1.32 (с, 18H, t-Bu), 2.53 (с, 3H, NMe), 4.32 (с, 2H, NCH<sub>2</sub>), 5.04 (шир. с, 2H, OH), 6.71 (с, 1H, C<sub>ar</sub>-H), 8.13 и 8.62 (шир с, по 1H, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 29.25, 32.20, 32.70, 34.21, 35.32, 48.11, 107.36, 114.33, 131.57, 136.91, 146.35, 150.56.

Соединение 149. 4,6-ди-*трет*-бутил-3-((метиламино)метил)пирокатехин. Для нейтрализации 147 использовали NEt<sub>3</sub>. К раствору 147 (0.301 г, 1 ммоль) в метаноле (15 мл) добавляли избыток NEt<sub>3</sub> и продукт высаживали водой. Выход 0.248 г (94%). <sup>1</sup>Н

ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц, δ, м.д.): 1.23 (с, 9H, t-Bu), 1.32 (с, 9H, t-Bu), 2.41 (с, 3H, NMe), 4.03 (с, 2H, NCH<sub>2</sub>), 5.50 (шир. с, 2H, OH), 6.63 (с, 1H, C<sub>ar</sub>-H).

N-((2,4-ди-трет-бутил-5,6-диоксоциклогекса-1,3-диен-1-Соединение 150. ил)метил-N-метилбензамид. При перемешивании к раствору 147 (0.301 г, 1 ммоль) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> добавляли 2 мл NEt<sub>3</sub> и через 5 мин PhC(O)Cl (0.115 мл, 1 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение часа, растворитель удаляли, добавляли 20 мл Et<sub>2</sub>O и окисляли с помощью водного раствора K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> в щелочной среде. Продукт экстрагировали эфиром и промывали водой 2 раза. Чистый продукт 150 был получен после хроматографировании реакционной смеси. петролейный Элюент эфир/этилацетат – 10/1. Выход составил 0.126 г (34%). Т<sub>пл</sub>=144-146°С. Найдено (%): С, 75.20; H, 8.00; N, 3.76. Вычислено для C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub> (%): C, 75.17; H, 7.95; N, 3.81. ИК (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>): 1625, 1648, 1678, 1731. <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц, δ, м.д.): 1.26 (c, 9H, t-Bu), 1.45 (c, 9H, t-Bu), 2.92 (c, 3H, NMe), 4.69 (c, 2H, NCH<sub>2</sub>), 7.13 (c, 1H, =C<sub>x</sub>-H), 7.37 (с, 5H, Ph). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 25.92, 29.12, 35.27, 41.84, 52.03, 81.87, 105.66, 117.62, 125.34, 129.98, 139.47, 148.29, 148.43, 149.80, 180.24, 183.53.

## Синтез комплексов 151-153.

В раствор метанола, содержащего 0.1 ммоль соли металла ((CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ni•4H<sub>2</sub>O, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cu•H<sub>2</sub>O, VO(SO<sub>4</sub>)), добавляли 0.1 ммоль (0.526 г) катехолальдимина **121**. Раствор кипятили в течение часа, после охлаждения продукт фильтровали и промывали метанолом.

### Соединение 151. Комплекс 121 Си.

Выделено в виде красного порошка 0.560 г (96%). Найдено (%): С, 65.60; Н, 7.94; N, 4.67, Cu, 10.54. Вычислено для  $C_{32}H_{46}N_2CuO_4$  (%): С, 65.56; Н, 7.91; N, 4.78; Cu, 10.84. m/z [M]<sup>+</sup> 585.28; найдено 585.3. ИК (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>): 1606, 1620, 3300-3530. Кристаллы для РСА были выращены из раствора метанола. Размер 0.55×0.05×0.04 мм; брутто-формула  $C_{32.25}H_{47}CuN_2O_{4.25}$ , молярная масса 594.26; a =10.4901(13) Å, b = 10.9615(14) Å, c = 14.7118(19) Å,  $\alpha = 109.948(3)^\circ$ ,  $\beta = 100.514(4)^\circ$ ,  $\gamma =$ 91.160(4)°, V = 1557.2(3) Å<sup>3</sup>, пространственная группа P-1, Z = 2;  $d_{pacy.} = 1.267$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu =$ 0.739 мм<sup>-1</sup>,  $2\theta = 52^\circ$ ; измерено 6025 отражений, из них 6025 отражений ( $R_{int} = 0.0000$ ) независимых,  $R_1 = 0.0597$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.1290$  (по всем данным).

### Соединение 152. Комплекс 121·Ni.

Выделено в виде красного порошка 0.560 г (96%). Найдено (%): C, 66.15; H, 8.01; N, 4.70, Ni, 9.81. Вычислено для C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> (%): C, 66.10; H, 7.97; N, 4.82; Ni, 10.09. m/z [M]<sup>+</sup> 580.28; найдено 580.3. ИК (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>): 1612, 3300-3430. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц, δ, м.д.): 1.38 (с, 18H, t-Bu), 3.48 (с, 4H, NCH<sub>2</sub>), 6.55 (с, 2H, OH), 7.21 (с, 2H, C<sub>ar</sub>-H), 8.32 (с, 2H, CH=N). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 29.20, 33.24, 34.92, 35.45, 59.40, 112.04, 113.91, 134.00, 138.41, 143.94, 153.86, 160.59.

### Соединение 153. Комплекс 121·VO.

Выделено в виде зеленого порошка 0.560 г (96%). Найдено (%): С, 65.20; Н, 7.90; N, 4.69, V, 8.51. Вычислено для C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>V (%): С, 65.18; Н, 7.86; N, 4.75; V, 8.64. m/z [M]<sup>+</sup> 580.28; найдено 580.3. ИК (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>): 1600, 3400, 3417.

## Соединение 154. 144·2SbPh<sub>3</sub>.

Растворяли в дегазированном ТГФ 0.246 г (0.5 ммоль) о-хинона 144 и 0.353 г (1 ммоль) SbPh<sub>3</sub>. При растворении постепенно исчезает окраска *о*-хинона, и раствор приобретает желто-оранжевую Растворитель окраску. удаляли И перекристаллизовывали из метанола. Выделен 0.384 г (64%) белого порошка. Найдено (%): С, 64.79; Н, 6.30; N, 2.15, Sb, 18.89. Вычислено для C<sub>68</sub>H<sub>78</sub>N<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (**154**·4MeOH) (%): C, 64.67; H, 6.23; N, 2.22; Sb, 19.28. ИК (вазелиновое масло, v/см<sup>-1</sup>): 1588, 1632. <sup>1</sup>Н ЯМР (d<sup>6</sup>-ДМСО, 400 МГц, δ, м.д.): 1.40 (с, 36H, t-Bu), 6.68 (с, 2H, C<sub>ar</sub>H), 7.31 (м, 12H, 6Ph), 7.63 (м, 18H, 6Ph), 9.13 (с, 2H, CH=N). Кристаллы для РСА были выращены из смеси растворителей CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH. Размер 0.35×0.10×0.07 мм; брутто-формула  $C_{71}H_{87}Cl_3N_2O_8Sb_2$ , молярная масса 1446.28; a = 13.9004(3) Å, b = 14.3729(3) Å, c = 14.3718.4021(3) Å,  $\alpha = 78.886(2)^{\circ}$ ,  $\beta = 85.625(2)^{\circ}$ ,  $\gamma = 72.663(2)^{\circ}$ , V = 3443.0(1) Å<sup>3</sup>, пространственная группа P-1, Z = 2;  $d_{pacy.} = 1.395$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 0.955$  мм<sup>-1</sup>,  $2\theta = 56^{\circ}$ ; измерено 64340 отражений, из них 16543 отражений ( $R_{int} = 0.0519$ ) независимых,  $R_1 =$  $0.0367 (I > 2\sigma(I)), wR_2 = 0.0791$  (по всем данным).



Спектры <sup>1</sup>Н ЯМР спектроскопии до (верх.) и после (ниж.) термостатирования при 70 °С в течение 20 ч раствора  $C_6D_6$ , содержащего **4-МеО-3,6-Q** и ДАК. [МБХ] = [ДАК] = 0.055 моль/л. «\*» - сигналы относящиеся к **4-МеО-3,6-Q**.



Спектры <sup>1</sup>Н ЯМР спектроскопии до (верхний спектр) и после (средний спектр) термостатирования при 70 °С в течение 20 ч раствора  $C_6D_6$ , содержащего **3,6-Q** и ДАК. [**3,6-Q**] = [ДАК] = 0.055 моль/л, а также спектр очищенного от **3,6-Q** продукта **102**. «\*» - сигналы относящиеся к **3,6-Q** . «°» - сигнал 2,2,3,3-тетраметилсукцинонитрила, продукта рекомбинации радикалов, образующихся при распаде ДАК.

# Приложение 2

В приложении 2 приведены основные длины связей для катехолальдиминов и *о*-бензохинонов на их основе. При этом принимается следующая нумерация

	144	147
C(1)O(1)	1.208(2)	1.211(2)
C(2)O(2)	1.208(2)	1.215(2)
C(1)C(2)	1.544(2)	1.555(2)
C(2)C(3)	1.466(2)	1.472(2)
C(3)C(4)	1.337(2)	1.349(2)
C(4)C(5)	1.476(2)	1.479(2)
C(5)C(6)	1.351(2)	1.363(2)
C(6)C(1)	1.465(2)	1.471(2)
C(6)C(7)	1.477(2)	1.486(2)
C(7)N(1)	1.268(2)	1.280(2)
O(1)C(1)C(2)O(2)	4.41	3.53
C(1)C(6)C(7)N(1)	±121.10	±93.27
O(1)N(1)	3.67	3.41

	115	120	<b>118</b> •Tol		122	123
Тип структуры	Тип А	Тип А	Тип <b>D</b>	Тип <b>В</b>	Тип <b>D</b>	Тип <b>В</b>
				Кольцо А	Кольцо В	Кольцо А
C(1)O(1)	1.298(2)	1.300(2)	1.323(2)	1.348(2)	1.334(2)	1.348(2)
C(2)O(2)	1.369(2)	1.362(2)	1.371(2)	1.378(2)	1.369(2)	1.378(2)
C(1)C(2)	1.420(2)	1.426(2)	1.414(2)	1.403(2)	1.413(2)	1.403(2)
C(2)C(3)	1.366(2)	1.375(2)	1.383(2)	1.380(2)	1.377(2)	1.380(2)
C(3)C(4)	1.415(2)	1.422(2)	1.415(2)	1.412(2)	1.421(2)	1.412(2)
C(4)C(5)	1.369(2)	1.374(2)	1.373(2)	1.391(2)	1.379(2)	1.391(2)
C(5)C(6)	1.433(2)	1.444(2)	1.436(2)	1.424(2)	1.439(2)	1.424(2)
C(6)C(1)	1.420(2)	1.436(2)	1.428(2)	1.414(2)	1.421(2)	1.414(2)
C(6)C(7)	1.421(2)	1.413(2)	1.423(2)	1.458(2)	1.444(2)	1.458(2)
C(7)N(1)	1.294(2)	1.318(2)	1.307(2)	1.290(2)	1.293(2)	1.290(2)
O(1)H(1)	1.62	1.61	1.56	1.02	1.32(2)	1.02
N(1)H(1)	1.01	1.03	1.05	1.55	1.23(2)	1.55
O(2)H(2)	0.87	0.84	0.90	0.90	0.92	0.90
O(1)H(2)	1.95	2.16	2.15	2.03	2.10	2.03
O(1)C(1)C(2)O(2)	-1.63	0.71	2.83	-0.08	0.07	-0.08
C(1)C(6)C(7)N(1)	-2.12	-1.20	5.12	3.57	4.04	3.57
O(1)N(1)	2.50	2.50	2.50	2.49	2.46	2.49

	126		$127 \cdot CH_2Cl_2$		138	142	<b>143</b> Тип Е
Тип структуры	Ти	Тип Е		Тип С			
	мол. А	мол. В	Кольцо А	Кольцо В		Тин В	
C(1)O(1)	1.354(2)	1.358(2)	1.339(2)	1.284(2)	1.374(2)	1.360(2)	1.365(2)
C(2)O(2)	1.370(2)	1.367(2)	1.365(2)	1.363(2)	1.382(2)	1.372(2)	1.379(2)
C(1)C(2)	1.403(2)	1.402(2)	1.409(2)	1.434(2)	1.400(2)	1.397(2)	1.398(2)
C(2)C(3)	1.389(2)	1.390(2)	1.390(2)	1.382(2)	1.395(2)	1.386(2)	1.392(2)
C(3)C(4)	1.410(2)	1.410(2)	1.409(2)	1.428(2)	1.409(2)	1.404(2)	1.404(2)
C(4)C(5)	1.386(2)	1.386(2)	1.376(2)	1.373(2)	1.396(2)	1.389(2)	1.391(2)
C(5)C(6)	1.428(2)	1.427(2)	1.432(2)	1.441(2)	1.427(2)	1.426(2)	1.429(2)
C(6)C(1)	1.409(2)	1.410(2)	1.418(2)	1.439(2)	1.410(2)	1.410(2)	1.412(2)
C(6)C(7)	1.453(2)	1.454(2)	1.449(2)	1.411(2)	1.462(2)	1.454(2)	1.459(2)
C(7)N(1)	1.292(2)	1.293(2)	1.299(2)	1.302(2)	1.294(2)	1.290(2)	1.295(2)
O(1)H(1)	0.86	0.85	0.81	1.80	0.92	0.91	0.98
N(1)H(1)	1.76	1.76	1.79	0.89	1.77	1.72	1.59
O(2)H(2)	0.83	0.82	0.91	0.93	0.89	0.83	0.88
O(1)H(2)	2.20	2.18	2.14	2.18	2.05	2.06	2.05
O(1)C(1)C(2)O(2)	-0.70	-0.10	0.99	-2.04	0.48	-0.27	2.34
C(1)C(6)C(7)N(1)	9.27	11.57	-6.37	-1.59	-11.22	0.48	-1.70
O(1)N(1)	2.54	2.54	2.48	2.52	2.60	2.54	2.50

#### Выводы

- 1. Взаимодействием диолов с 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноном синтезировано девять новых алкокси-производных *о*-бензохинонов, четыре из которых являются ди-*о*-хинонами.
- Синтезированы новые *о*-хинонсодержащие метакриловые мономеры и исследована их полимеризация в массе и в растворе. Полимеризация протекает с сохранением *о*-хиноновых фрагментов. При полимеризации в растворе и в массе образуются полимеры, содержащие до 30 и 200 хиноновых фрагментов, соответственно, с выходом до 76%, коэффициент полидиспесности 1.2-1.6.
- 3. На примере реакций полихинонметакрилата с металлическим калием и меднофосфиновым комплексами показано, что *о*-хиноновые фрагменты в полимере сохраняют свою реакционную способность. Двумя способами по реакции трифенилсурьмы с полихинометакрилатом и полимеризацией сурьмасодержащего мономера получены поликатехолаты трифенилсурьмы (V). На основе сополимера хинонметакрилата с моно- и диметакриловыми мономерами получен пленочный сурьмасодержащий полимерный материал, способный обратимо поглощать молекулярный кислород.
- 4. Впервые синтезирован пространственно-экранированный катехолальдегид 2,3дигидрокси-4,6-ди-*трет*-бутилбензальдегид в одну стадию с выходом до 75% новый структурный блок для синтеза пространственно-экранированных пирокатехинов и *о*-бензохинонов. Взаимодействием катехолальдегида с моно-, ди- и три-аминами и гидразинами синтезировано 16 катехолальдиминов, производных аминов и 8, производных гидразина с выходами до 97%.
- 5. Впервые синтезированы окисленные формы катехолальдиминов и показано, что устойчивость хиноновой формы увеличивается при переходе от алифатических аминов к гидразинам в альдиминовом фрагменте. Выделено и охарактеризовано четыре новых моно- и бис-*o*-бензохинонов.
- Показано, что восстановление катехолальдиминов NaBH<sub>4</sub> является перспективным методом синтеза пространственно-экранированных катехоламинов и их амидов.
- 7. Получены новые комплексы Cu(II), Ni(II), V(IV), Zn(II), Sb(V) на основе бискатехолальдиминов, бис-*о*-хинона и *о*-хинонамида.

# Список сокращений и обозначений

- 3,5-Q-3,5-ди-трет-бутил-о-бензохинон
- 3,5-CatH<sub>2</sub> 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин
- 3,6-Q-3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинон
- 3,6-CatH<sub>2</sub> 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехин
- bpy-2,2'-дипиридил
- 4-MeO-3,6-Q 4-метокси-3,6-ди-*трет*-бутил-о-бензохинон
- ITO Indium tin oxide смешанный оксид индия-олова.
- МОМ метоксиметильная защитная группа
- ММА метилметакрилат
- ММ молекулярная масса
- ММР молекулярно-массовое распределение
- ДАК (AIBN) азобисизобутиронитрил
- БМА бутилметакрилат
- ТГМ диметакрилаттриэтиленгликоля
- ДМЭГ диметакрилатэтиленгликоля
- ДМПЭГ-550 диметакрилатполиэтиленгликоля M<sub>n</sub>=550.
- RAFT Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer
- ROMP Ring-Opening Methathesis Polymerization
- ATRP Atom-Transfer Radical-Polymerization

## Список литературы

- Munha, R. F. Group transfer reaction of d<sup>0</sup> transition metal complexes: redox-active ligands provide a mechanism for expanded reactivity / R. F. Munha, R. A. Zarkesh, A. F. Heyduk. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 3751-3766.
- Dei, A. Quinonoid metal complexes: toward molecular switches / A. Dei, D. Gatteschi,
   C. Sangregorio, L. Sorace // Accounts of chemical reseach. 2004. V. 37. P. 827-835.
- Lyaskovskyy, V. Redox non-innocent ligands: versatile new tools to control catalytic reactions / V. Lyaskovskyy, B. de Bruin // ACS Catal. – 2012. – V. 2. – P. 270-279.
- Luca, O. R. Redox-active ligands in catalysis / O. R. Luca, R. H. Crabtree // Chem. Soc. Rev. - 2013. - V. 42. - P. 1440-1459.
- Kharisov, B. I. Review: coordination chemistry of o-quinone complexes / B. I. Kharisov, M. A. Mendes-Rojas, A. D. Garnovskii, E. P. Ivakhnenko, U. Ortis-Mendez // J. Coord. Chem. 2002. V. 55. P. 745-770.
- Piskunov, A. V. The synthetic aspects in o-quinonato and o-iminoquinonato coordination chemistry of non-transition metals / A. V. Piskunov, A. I. Poddel'sky // Global J. Inorg. Chem. 2011. V. 2. P. 110-149.
- Tezgerevska, T. Valence tautomerism in metal complexes: stimulated and reversible intramolecular electron transfer between metal centers and organic ligands / T. Tezgerevska, K. G. Alley, C. Boskovic // Coord. Chem. Rev. – 2014. – V. 268. – P. 23–40.
- Kaim, W. The chemistry and biochemistry of the copper-radical interaction / W. Kaim
   // Dalton trans. 2003. P. 761-768
- Tachan, Z. The TiO<sub>2</sub>-catechol complex: coupling type II sensitization with efficient catalysis of water oxidation / Z. Tachan, I. Hod, A. Zaban // Adv. Energy Mater. 2013. P. 1-7.
- Абакумов, Г. А. Индуцированный замещением лигандов внутримолекулярный перенос электрона в комплексах меди / Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, А. В. Лобанов // Докл. АН СССР. – 1982. – Т. 266. - №2. – С. 361-363.
- Kirk, M. L. Transition metal complexes of donor-acceptor biradicals / M. L. Kirk, D. A. Shultz // Coord. Chem. Rev.- 2013. V. 257. P. 218-223.

- Ikeda, A. O<sub>2</sub> activation and external substrate oxidation capability of Co(II)semiquinonato complex / A. Ikeda, K. Hoshino, H. Komatsuzaki, M. Satoh, J. Nakazawa, S. Hikichi // New J. Chem. – 2013. – V. 37. – P. 2377-2383.
- Bianchni, C. A novel oxygen-carrying nd activating system of rhodium (III). Oxidation and oxygenation reactions of 3,5-di-*tert*-butylcatechol catalyzed by a rhodium (III) catecholate through its (.eta.11-superoxo)(.eta.2-semiquinonato)rhodium complex / C. Bianchni, P. Frediani, F. Laschi, A. Meli, F. Vizza, P. Zanello // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 3402-3409.
- Barbaro, P. Chemoselective oxidation of 3,5-di-*tert*-butylcatechol by molecular oxygen. Catalysis by an iridium (III) catecholate through its dioxygen adduct / P. Barbaro C. Bianchni, P. Frediani, A. Meli, F. Vizza // Inorg. Chem. 1992. V. 31. P. 1523-1529.
- Абакумов, Г. А. Циклические эндопероксиды на основе катехолатов трифенилсурьмы(V). Обратимое связывание молекулярного кислорода / Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, Е. В. Грунова, А. И. Поддельский, Л. Г. Абакумова, Ю. А. Курский, Г. К. Фукин, Е. В. Баранов // Докл. АН. – 2005. - Т. 405. - № 2. - С. 199-203.
- Cherkasov, V. K. Triphenylantimony(v) Catecholates and o-Amidophenolates: Reversible Binding of Molecular Oxygen / V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, E. V. Grunova, A. I. Poddel'sky, G. K. Fukin, E. V. Baranov, Yu. A. Kurskii, L. G. Abakumova // Chem. Eur. J. – 2006. - V. 12. – N. 14. - P. 3916 - 3927.
- Поддельский, А. И. Новые инертные по отношению к молекулярному кислороду пирокатехиновые комплексы трифенилсурьму (V) на основе *о*-хинонов с электроноакцепторными группами / А. И. Поддельский, И. В. Смолянинов, Ю. А. Курский, И. Т. Берберова, В. К. Черкасов, Г. А. Абакумов // Известия Акад. Наук. Сер. Хим. – 2009. - №3. – С. 520 - 525.
- Costas, M. Dioxygen activation at mononuclear nonheme iron active sites: enzymes, models and intermediates / M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que // Chem. Rev. - 2004. – V. 104. – P. 939-986.
- Siegbahn, P. E. M. Mechanism for catechol ring-cleavage by non-heme iron extradiol dioxygenases / P. E. M. Siegbahn, F. Haeffner // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – V. 126. – P. 8919-8932.

- Fielding, A. J. Characterization of an O<sub>2</sub> adduct of an active cobalt-substituted extradiol-cleaving catechol dioxygenase/ A. J. Fielding, J. D. Lipscomb, L. Que// J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 796-799.
- Yin, C.-X. Kinetic and mechanistic studies of vanadium-based, extended catalytic lifetime catechol dioxygenases / C.-X. Yin, R. G. Finke // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127.- P. 13988-13996.
- Hitomi, Y. Aerobic catechol oxidation catalyzed by a bis(μ-oxo)dimanganese (II, III) complex via a manganese(II)-semiquinonate complex / Y. Hitomi, A. Ando, H. Matsui, T. Ito, T. Tanaka, S. Ogo, T. Funabiki // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 3473-3478.
- Yatabe, T. A model for the water-oxidation and recovery systems of oxygen-envolving complex / T. Yatabe, M. Kikkawa, T. Matsumoto, H. Nakai, K. Kaneko, S. Ogo // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 3063-3071.
- Kikuchi, T. Mechanistic approaches to molecular catalysts for water oxidation / T. Kikuchi, K. Tanaka // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. P. 607-618.
- Muckerman, J. T. Water oxidation by ruthenium complex with noninnocent quinone ligands: possible formation of O-O bond at a low oxidation state of the metal / J. T. Muckerman, D. E. Polyansky, T. Wada, K. Tanaka, E. Fujita // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 1787-1802.
- 26. Wada, T. Synthesis and redox properties of bis(hydroxoruthenium) complexes with quinine and bipyridine ligands. Water-oxidation catalysis / T. Wada, K. Tsuge, K. Tanaka // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 329-337.
- 27. Ozawa, H. A new type of electrochemical oxidation of alcohols mediated with a ruthenium-dioxolene-amine complex in neutral water / H. Ozawa, T. Hino, H. Ohtsu, T. Wada, K. Tanaka // Inorg. Chim. Acta. 2011. V. 366. P. 298-302.
- Масловская, Л. А. Синтез и антиоксидантные свойства алкильных производных пирокатехина / Л. А. Масловская, Д. К. Петрикевич, В. А. Тимощук, О. И. Шадыро // Ж. Общ. Химии – 1996. – Т. 66. С. 1893 – 1898.
- Abdou, W. M. On the preparation and pseudorotation on certain monocyclic pentaoxyphosphoranes / W. M. Abdou, M. R. Mahran // Phosphorus and sulfur and the related elements. 1986. V. 26. P. 119 128.
- Дзуцева, С. Г. Стерически затрудненные олигопирокатехины / С. Г. Дзуцева, Б.
   Ю. Гординский, Е. С. Климов, А. А. Бамбер, О. Ю. Охлобыстин // Ж. Общ.
   Химии СССР. 1986. Т. 56. С. 1175-1181.

- Anh, N. V. Bis-semiquinone (bi-radical) formation by photoinduced proton coupled electron transfer in covalenty linked catechol-quinone system: Aviram's hemiquinones revisited / N. V. Ahn, R. M. Williams / Photochem. Photobiol. Sci. – 2012. – V. 11. – P. 957-961.
- Абакумов Г. А. Новые пространственн-экранирвоанные ди-*о*-хиноны ряда бифенила / Г. А. Абакумов, В. И. Неводчиков, Н. О. Дружков, Л. Н. Захаров, Л. Г. Абакумова, Ю. А. Курский, В. К. Черкасов // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. – 1997. -№ 4. – С. 804 – 808.
- Абакумов, Г. А. Реакции присоединения метильных производных Al, Cd и Zn r 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинону. Новые гидроксидиеноны и *о*-хиноны / Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, Л. Г. Абакумова, Н. О. Дружков, В. И. Неводчиков, Ю. А. Курский, Н. И. Макаренка // Металлорг. Хим. – 1991. – Т. 4. - №4. – С. 925-931.
- Poddel'sky, A. I. New bis-o-benzoquinoid ligands with ethylene bridge and their metal complexes / A. I. Poddel'sky, A. V. Piskunov, N. O. Druzhkov, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2009. – V. 635. – P. 2563-2571.
- Абакумов, Г. А. Функционализация пространственно-экранированных *о*бензохинонов: аминозамещенные 3,6-ди(*трет*-бутил)-*о*-бенохиноны / Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, Т. Н. Кочерова, Н. О. Дружков, Ю. А. Курский, М. П. Бубнов, Г. К. Фукин, Л. Г. Абакумова // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. – 2007. – Т. 56. – №. 9. – С. 1786 – 1793.
- Prokof'eva, T. I. Synthesis of heterocyclic derivatives of 3,6-di-*tert*-butyl-obenzoquinone by catalytic dehydrocondensation with ethylene glycol, glycerol, and diethanolamine / T. I. Prokof'eva, V. B. Vol'eva, A. I. Prokof'ev, S. Belostotskaya, N. L. Komissarov, V. V. Ershov // Chemistry of Heterocyclic Compounds (New York, NY, United States). – 2000. – V. 36. – N. 8. – P. 923 – 930.
- 37. Poneti, G. Magnetic and spectroscopic investigation of thermally and optically driven valence tautomerism in the thioether-bridged dinuclear cobalt-dioxolene complexes / G. Poneti, M. Mannini, B. Cortigiani, L. Poggini, L. Sorace, E. Otero, P. Sainctavit, R. Sessoli, A. Dei // Inorg. Chem. 2013. V/ 52. P. 11798-11805.
- 38. Kuropatov, V. Novel method for the synthesis of functionalized tetrathiafulvalenes, an acceptor-donor-acceptor molecule comprising of two o-quinone moieties linked by a

TTF bridge / V. Kuropatov, S. Klementieva, G. Fukin, A. Mitin, S. Ketkov, V. Cherkasov, G. Abakumov, Y. Budnikova // Tetrahedron. – 2010. – V. 66. – N. 38. – P. 7605 – 7611.

- Chalkov, N. O. Compactly fused o-quinone-extended tetrathiafulvalene-o-quinone triad

   a redox-amphoteric ligand / N. O. Chalkov, V. K. Cherkasov, G. A, Abakumov, G.
   V. Romanenko, S. Yu. Ketkov, I. V. Smolyaninov, A. G. Starikov, V. A. Kuropatov //
  Eur. J. Org. Chem., 2014, I. 21, P. 4571-4576.
- Абакумов, Г. А. Новые полидентантные лиганды на основе пространственнозатрудненных *о*-бензохинонов (пирокатехинов), содержащие 1,4-диазадиеновую группировку / Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, Н. О. Дружков, Т. Н. Кочерова, А. С. Шавырин // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. – 2011. - №1. – 108 – 113.
- Amorin-Ferre, L. Encapsulation and release mechanisms in coordination polymer nanoparticles / L. Amorin—Ferre, F. Busque, J. L. Bourdelande, D. Ruiz-Molina, J. Hernando, F. Novio // Chemistry – A European Journal. – 2013. – V. 19. – P. 17508 – 17516.
- Shultz, D. A. Synthesis and characterization of a planarized, trimethylenemethane-type bis(semiquinone) biradical / D. A. Shultz, H. Lee, Jr. Fico, M. Rosario // Tetrahedron. 1999. V. 55. P. 129079 12086.
- 43. Shultz, D. A. One-electron reduction of an antiferromagnetically coupled triradical yields a mixed-valent biradical with enhanced ferromagnetic coupling / D. A. Shultz, R. K. Kumar // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 6431 6432.
- 44. Shultz, D. A. Singlet-triplet gap in triplet ground-state biradicals is modulated by substituent effects / D. A. Shultz, S. H. Bodnar, H. Lee, J. W. Kampf, C. D. Incarvito, A. L. Rhieingold // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 10054 10061.
- Bringmann, G. First total synthesis of the mastigophorenes C and D and of simplified unnatural analogs / G. Bringmann, T. Pabst, P. Henschel, M. Michel // Tetrahedron. – 2001. – V. 57. – P. 1269-1275.
- Amorin-Ferre, L. Encapsulation and release mechanisms in coordination polymer nanoparticles / L. Amorin—Ferre, F. Busque, J. L. Bourdelande, D. Ruiz-Molina, J. Hernando, F. Novio // Chemistry – A European Journal. – 2013. – V. 19. – P. 17508 – 17516.
- 47. Шурыгина, М. П. Синтез пространственно экранированных бензохинонметакрилатов / М. П. Шурыгина, О. В. Маркина, Н. О. Дружков, Т. И. Куликова,

А. В. Черкасов, А. В. Пискунов, С. А. Чесноков, В. К. Черкасов // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. - 2012. - №6. - С. 1202 - 1206.

- Safronova, A. V. 5-{5-(bicyclo[2.2.1]hept-2-enyl)hydroxymethyl}-3,6-di-*tert*-butylobenzoquinone and related polymers. Synthesis and some properties / A. V. Safronova, L. N. Bochkarev, N. O. Druzhkov, Yu. A. Kurskii, E. V. Baranov, G. A. Abakumov // Russian Journal of General Chemistry. – 2012. – V. 82. – N. 2. – P. 294 – 299.
- Shultz, D.A. Preparation and EPR spectroscopic investigation of conjugated oligomers containing semiquinone repeat units / D. A. Shultz, M. G. Hollomon // Chem. Mater. – 2000. – V. 12. – P. 580-585.
- Sedo, J. Catechol-based biomimetic functional materials / J. Sedo, J. Saiz-Poseu, F. Busque, D. Ruiz-Molina // Adv. Mater. 2013. V. 25. P. 653-701.
- Faure, E. Catechols as versatile platforms in polymer chemistry / E. Faure, C. Falentin-Daudre, C. Jerome, J. Lyskawa, D. Fournier, P. Woisel, C. Detrembleur // Prog. Polym. Sci. - 2013. - V. 38. - P. 236-270
- Gorden, A. E.V. Rational Design of Sequestering agents for plutonium and other actinides / A. E.V. Gorden, J. Xu, K. N. Raymond, P. Durbi // Chem. Rev. 2003, V. 103, P. 4207-4282.
- Price, E. W. Matching chelators to radiometals for radiopharmaceuticals / E. W. Price, C. Orvig // Chem. Soc. Rev. 2014, V. 43, P. 260-290.
- Zhou, T. Design of iron chelators with therapeutic application / T. Zhou, Y. Ma, X. Kong, R. C. Hider // Dalton Trans., 2012, V. 41, P. 6371-6389.
- 55. Kostina-Berezin, S. Catechols as membrane anion transporter / S. Kostina-Berezin, J. T. Davis // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 2458-2459.
- Caltagirone, C. Anion receptor chemistry: highlights from 2007 / C. Caltagirone, P. A. Gale // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 520-563.
- 57. Gao, J. Chiral diaminocyclohexane coupling polyphenols: a new class of anticancer agents / J. Gao, R. A. Zingaro // Med. Chem. Commun. 2012. V. 3. P. 326-332.
- Su, J. Catechol polymer for pH-responsive, targeted drug delivery to cancer cells / J.
   Su, F. Chen, V. L. Cryns, P. B. Messersmith // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. –
   P. 11850-11853.
- Chakrabarty, R. Supramolecular coordination: self-assembly of finite two- and threedimensional ensembles / R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang // Chem. Rev. – 2011. – V. 111. – P. 6810-6918.

- 60. Albrecht, M. "Let's twist again" double-standed, triple-standed, and circular helicates
  / M. Albrecht // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 3457-3497.
- Albrecht, M. Self-assembly and host-guest chemistry of big metallosupramolecular M<sub>4</sub>L<sub>4</sub> tetrahedra / M. Albrecht, I. Janser, S. Burk, P. Weis // Dalton. Trans. – 2006. – P. 2875-2880.
- Clauder, D. L. Design, formation and properties of tetrahedral M<sub>4</sub>L<sub>4</sub> and M<sub>4</sub>L<sub>6</sub> supramolecular clusters / D. L. Clauder, C. Bruckner, R. E. Powers, S. Konig, T. N. Parac, J. A. Leary. K. N. Raymond // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 8923-8938.
- Adkins, C. T. Water-soluble semiconducting nanoparticles for imaging / C. T. Adkins,
   J. N. Dobish, S, Brown, E. Harth // ACS Macro Lett. 2013. V. 2. P. 710-714.
- Lehr, J. Reversible recruitment and emission of DO3A-derived lanthanide complexes at ligating molecular films on gold / J. Lehr, J. Bennett, M. Tropiano, T. J. Sorensen, S. Faulkner, P. D. Beer, J. J. Davis // Langmuir. – 2013. – V. 29. – P. 1475-1482.
- Dreyer, D. R. Perspective on poly(dopamine) // D. R. Dreyer, D. J. Miller, B. D. Freeman, D. R. Paul, C. W. Bielawski // Chem. Sci. 2013.- V. 4. P. 3796-3802.
- Liebscher, J. Structure of polydopamine: a never-ending story? / J. Liebscher, R. Mrowczynski, H. A. Scheidt, C. Filip, N. D. Hadade, R. Turcu, A. Bende, S. Beck // Langmuir. 2013. V. 29. 10539-10548.
- Nishida, J. Light-triggered adhesion of water-soluble polymers with a caged catechol group / J. Nishida, M. Kobayashi, A. Takahara // ACS Macro Lett. – 2013. – V. 2. – P. 112-115.
- Zobrist, C. Functionalization of titanium surfaces with polymer brushes prepared from a biomimetic RAFT agent / C. Zobrist, J. Sobocinski, J. Lyskawa, D. Fournier, V. Miri, M. Traisnel, M. Jimenez, P. Woisel // Macromoleculs. – 2011. – V. 44. – P. 5883-5892.
- Liu, J. Contact printing a biomimetic cetecholic monolayer on variety of surfaces and derivation reaction / J. Liu, Q. Ye, B. Yu, X. Wang, F. Zhou //Chem. Commun. – 2012.
   V. 48. – P. 398-400.
- 70. Ye, Q. Grafting poly(ionic liquid) brushes for anti-bacterial and anti-biofouling applications / Q. Ye, T. Gao, F. Wan, B. Yu, X. Pei, F. Zhou, Q. Xue // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 13123-13131.

- 71. Wang D. Toward chemically bonded p-n heterojunctions through surface initiated electrodeposition of p-type conducting polymer inside TiO<sub>2</sub> nanotube / D. Wang, Q. Ye, B. Yu, F. Zhou //J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 6910-6915.
- 72. Sin, M.-C. Zwitterionic-dased stainless steel with well-defined polysulfobetaine brushes for general bioadhesive control / M.-C. Sin, Y.-M. Sun, Y. Chang // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2014. – V. 6. – P. 861-873.
- 73. Fan X. Biomimetic anchor for surface-initiated polymerization from metal substrates / X. Fan, L. Lin, J. L. Dalsin, P. B. Messersmith // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 15843-1547.
- Yah, W. O. Biomimetic dopamine derivative for selective polymer modification of halloysite nanotube lumen / W. O. Yah, H. Xu, H. Soejima, W. Ma, Y. Lvov, A. Takahara //J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134. – P. 12134-12137.
- Stepuk, A. Mussel-inspired load bearing metal-polymer glues / A. Stepuk, J. G. Halter,
   A. Schaetz, R. N. Grass, W. J. Stark // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 6238-6240.
- 76. Zhang, F. Underwater bonding strength of marine mussel-inspired polymers containing DOPA-like units with amino groups / F. Zhang, S. Liu, Y. Zhang, Y. Wei, J. Xu // RSC Advances. – 2012. – V. 2. – P. 8919-8921.
- Wang, X. Self-assembly of catecholic macroinitiator on various substrates and surfaceinitiated polymerization / X. Wang, Q. Ye, T. Gao, J. Liu, F. Zhou // Langmuir. – 2012. – V. 28. – P. 2574-2581.
- Abed, O. Reversible binding of gold nanoparticles to polymeric solid support / O. Abed, M. Wanunu, A. Vaskevich, R. Arad-Yellin, A. Shazer, I. Rubinstein // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 1247-1260.
- 79. Zhang, L. Stepwise chemical reaction strategy for highly sensitive electrochemiluminesent detection of dopamine / L. Zhang, Y. Cheng, J. Lei, Y. Liu, Q. Hao, H. Ju // Anal. Chem. 2013. V. 85. P. 8001-8007.
- 80. Endres, P. J. DNA-TiO<sub>2</sub> nanoconjugates labeled with magnetic resonance contrast agent
  / P. J. Endres, T. Paunesku, S. Vogt, T. J. Meade, G. E. Woloschak // J. Am. Chem.
  Soc. 2007. V. 129. P. 15760-15761.
- B. Bifunctional catechol based linkers for modification of TiO<sub>2</sub> surfaces / B. Geiseler, L. Fruk // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 735-741.

- Gnichwitz, J.-F. Efficient synthetic access to cationic dendrons and their application for ZnO nanoparticles surface functionalization: new building blocks for dye-sensitized solar cells / J.-F. Gnichwitz, R. Marczak, F. Werner, N. Lang, N. Jux, D. M. Guldi, W. Peukert, A. Hirsch // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132. – P. 17910-17920.
- Albrecht, M. Hierarchical self-assembly of metallo-dendrimers / M. Albrecht, M. Baumert, H. D. F. Winkler, C. A. Schalley, R. Frohlich // Dalton. Trans. 2010. V. 39. P. 7220-7222.
- 84. Albrecht, M. Hierarchical assembly of helicate-type dinuclear titanium (IV) complexes
  / M. Albrecht, S. Mirtschin, M. de Groot, I. Janser, J. Runsink, G. Raabe, M. Kogej, C.
  A. Schalley, R. Frohlich // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 10371-10387.
- O'Brien, I. G. Biologically active compounds containing 2,3-dihydroxybenzoic acid and serine formed by Escherichia coli / I. G. O'Brien, G. B. Cox, F. Gibson // Biochim. Biophys. Acta. – 1970. – V. 201. – P. 453-460.
- Pollack, J. R. Enterobactin, an iron transport compound from salmonella tyrhimurium / J. R. Pollack, J. B. Neilands // Biochem.&Biophys. Res. Commun. – 1970. – V. 38. – P. 989-992.
- Carrano, C. J. Ferric ion sequestering agents. 2. Kinetics and mechanism of iron removal from transferring by enterobactin and synthetic tricatechols / C. J. Carrano, K. N. Raymond // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. N. 18. P. 5401-5404.
- 88. Huang S.-P., Franz K.J., Olmstead M.M., Fish R.H. Synthetic and structural studies of linear bis-catechol amide, N,N'-bis(2,3-dihydroxybenzoyl)-1,7-diazaheptane (5-LICAM), and its complexes with Ni<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup>: utilization of polymer-supported, sulfonated analog, 5-LICAMS, as a biomimetic ligand for divalent metal ion removal from aqueous solution// Inorg. Chem. – V.34. – P. 2820-2825.
- Kim, K. Bio-inspired catechol conjugation converts water-insoluble chitosan into a highly water-soluble, adhesive chitosan derivative for hydrogels and LbL assembly / K. Kim, J. H. Ryu, D. Y. Lee, H. Lee // Biomater. Sci. 2013. V. 1. P. 783-790.
- 90. Holten-Andersen, N. Metal-coordination using one of nature's tricks to control soft material mechanics / N. Holten-Andersen, A. Jaishnkar, M. J. Harington, D. E. Fullenkamp, G. DiMarco, L. He, G. H. McKinley, P. B. Messersmith, K. Y. C. Lee // J. Mater. Chem. B. – 2014. – V. 2. – P. 2467-2472.
- 91. Wilms, V. S. Catechol-initiated polyethers: multifunctional hydrophilic ligands for PEGylation and functionalization of metal oxide nanoparticles / V. S. Wilms, H. Bauer,

C. Tonhauser, A.-M. Schilmann, M.-C. Muller, W. Tremel, H. Frey. // Biomacromolecules. – 2013. – V. 14. – P. 193-199.

- 92. Lee, B. P. Synthesis and gelation of DOPA-modified poly(ethelene glycol) hydrogels /
  B. P. Lee, J. L. Dalsin, P. B. Messersmith // Biomacromolecules. 2002. V. 3. P. 1038-1047.
- Zvarec, O. Catechol-functionalized chitosan/iron oxide nanoparticle composite inspired by mussel thread coating and squid beak interfacial chemistry / O. Zvarec, S. Purushotham, A. Masic, R. V. Ramanujan, A. Miserez // Langmuir. – 2013. – V. 29. – P. 10899-10906.
- 94. Saville, S. L. Investigation of the stability of magnetite nanoparticles functionalized with catechol based ligands in biological media / S. L. Saville, R. C. Stone, B. Qi, O. T. Mefford // J. Mater. Chem. – 2012. – V. 22. – P. 24909-24917.
- Charlot, A. All-in-one strategy for the fabrication of antimicrobial biomimetic films on stainless steel / A. Charlot, V. Sciannamea, S. Lenoir, E. Faure, R. Jerome, C. Jerome, C. V. D. Weerdt, J. Martial, C. Archambeau, N. Willet, A.-S. Duwez, C.-A. Fustin, C. Detrembleur // J. mater. Chem. – 2009. – V. 19. – P. 4117-4125.
- 96. Faure, E. Clay and DOPA containing polyelectrolyte multilayer film for imparting anticorrosion properties to galvanized steel / E. Faure, E. Halusiak, F. Farina, N. Giamblanco, C. Motte, M. Poelman, C. Archambeau, C. V. D. Weerdt, J. Martial, C. Jerome, A.-S. Duwez, C. Detrembleur // Langmuir. 2012. V. 28. P. 2971-2978.
- 97. Chung, H. Rapidly cross-linkable DOPA containing terpolymer adhesived and PEGbased cross-linkers for biomedical applications / H. Chung, R. H. Grubbs // Macromolecules. – 2012. – V. 45. – 9666-9673.
- Lee, B. P. Rapid gel formation and adhesion in photocurable and biodegradable block copolymers with high DOPA content / B. P. Lee, C.-Y. Chao, F. N. Nunalee, E. Motan, K. R. Shull, P. B. Messersmith // Macromolecules. – 2006. – V. 39. – P. 1740-1748.
- 99. Tang, S. Synthesis and characterization of water-soluble and photostable L-DOPA dendrimers / S. Tang, L. J. Martinez, A. Sharma, M. Chai // Org. Lett. 2006. V. 8. P. 4421-4424.
- 100. Chen, Z. A bench-stable homodinuclear Ni<sub>2</sub> Schiff base complex for catalytic asymmetric synthesis of α-tetrasubstituted anti-α,β-diamino acid surrogates / Z. Chen, H. Morimoto, S. Matsunaga, M. Shibasaki // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 2170-2171.

- 101. Mouri, S. Catalytic asymmetric synthesis of 3-aminooxindoles: enantiofacial selectivity switch in bimetallic vs monometallic Schiff base catalysis / S. Mouri, Z. Chen, H. Mitsunuma, M. Furutachi, S. Matsunaga, M. Shibasaki // J. Am. Chem. Soc. – 2010. -V. 132. - P. 1255–1257.
- 102. Shepherd, N.E. Direct catalytic asymmetric vinylogous Mannich-type and Michael reactions of an unsaturated γ-butyrolactam under dinuclear nickel catalysis / N.E. Shepherd, H. Tanabe, Y. Xu, S. Matsunaga, M. Shibasaki // J. Am. Chem. Soc. 2010.
  V. 132. P. 3666–3667.
- 103. Xu, Y. syn-Selective catalytic asymmetric 1,4-addition of α-ketoanilides to Nitroalkenes under dinuclear nickel catalysis / Y. Xu, S. Matsunaga, M. Shibasaki // Org. Lett. – 2010. - V.12. - N.14. - P. 3246-3249.
- 104. Shibasaki, M. Bifunctional Asymmetric Catalysis Based on Dinuclear Schiff Base Complexes / M. Shibasaki, S. Matsunaga // J. Synth. Org. Chem., Jpn., - 2010. - V.68. -N. 11. - P. 1142-1149.
- 105. Sanmartin, J. Magnetic properties of bishelical [4+4+4] trinuclear copper(II) complex / J. Sanmartin, Manuel R. Bermejo, A. M. Garcia-Deibe, O. R. Nascimento, L. Lezama, T. Rojo // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2002. P. 1030-1035.
- 106. Bernard, J. Synthesis and characterization of a polystyrenic resin functionalized by catechol: application to retention of metal ions / J. Bernard, C. Branger, T. L. A. Nguyen, R. Denoyel, A. Margaillan // Reactive & Functional Polymers. – 2008. – V. 68. – P. 1362-1370.
- 107. Bernard, J. Catechol immobilized on crosslinked polysterene resins bu grafting or copolymerization: incidence on metal ion adsorption / J. Bernard, C. Branger, I. Beurroies, R. Denoyel, A. Margaillan // Reactive & Functional Polymers. 2012. V. 72. P. 98-106
- 108. Albrecht, M. Hierarchical assembly of helicate-type dinuclear titanium (IV) complexes
  / M. Albrecht, S. Mirtschin, M. de Groot, I. Janser, J. Runsink, G. Raabe, M. Kogej, C.
  A. Schalley, R. Frohlich // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 10371-10387.
- 109. Daly, W. H. Synthesis of poly(vinylcatechols) / W. H. Daly, S. Moulay // Journal of polymer science: Polymer symposium. – 1986. – V. 74. – P. 227-242.
- 110. Matos-Perez, C. R. Ambivalent adhesives: combining biomimetic cross-linking with antiadhesive oligo(ethylene glycol) / C. R. Matos-Perez, J. J. Wilker // Macromolecules. – 2012. - V. 45. - P. 6634-6639.

- 111. Westwood, G. Simplifield polymer mimics of cross-linking adhesive proteins / G. Westwood, T. N. Horton, J. J. Wilker // Macromolecules. 2007. V. 40. P. 3960-3964.
- 112. Jenkins, C. L. Molecular weight effects upon the adhesive bonding of mussel mimetic polymer / C. L. Jenkins, H. J. Meredith, J. J. Wilker // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2013. - V. 5. - P. 5091-5096.
- 113. Matos-Perez, C. R. Polymer composition and substrate influences on the adhesive bonding of a biomimetic, cross-linking polymer / C. R. Matos-Perez, J. D. White, J. J. Wilker // J. Am. Chem. Soc. – 2012. - V. 134. - P. 9498-9505.
- 114. Bernard, J. Synthesis of poly(vinylcatechol-co-divinylbenzene) resin and accessibility to catechol units / J. Bernard, C. Brnger, I. Beurroies, R. Denoyel, S. Blanc, A. Margaillan // Polymer. – 2010. – V. 51. – P. 2472-2478.
- 115. White, J. D. Underwater bonding with charged polymer mimics of marine mussel adhesive proteins / J. D. White, J. J. Wilker // Macromolecules. – 2011. – V. 44. – P. 5085-5088.
- 116. Чесноков, С. А. Влияние природы *о*-бензохинона на инициирование радикальной фотополимеризации метакриловых эфиров системой *о*-бензохинон-*трет*ичный амин / С. А. Чесноков, В. К. Черкасов, Г. А. Абакумов, О. Н. Мамышева, Ю. В. Чечет, В. И. Неводчиков // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. – 2001. - № 12. – С. 2258 -2263.
- 117. Debuigne, A. Quinone transfer radical polymerization of styrene: synthesis of the actual initiator / A. Debuigne, J.-R. Caille, R. Jerome // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2006. V. 44. P. 1233-1244.
- 118. Копылова, Н. А. Радикальная полимеризации стирола и бутилметакрилата в присутствии бис-(трифенилфосфино)-3,6-ди-*трет*-бутилбензосемихинона-1,2 меди (I) / Н. А. Копылова, С. Г. Спирин, В. К. Черкасов, А. В. Крашилина, Ю. Д. Семчиков, Г. А. Абакумов // Высокомол. Соед. Сер. Б. - 2004. - Т. 46. - № 6. - С. 1082 - 1087.
- 119. Шаменкова, О. А. Фото(со)полимеризация виниловых мономеров в присутствии бис-(трифенилфосфино)-3,6-ди-*трет*-бутилбензосемихинона-1,2 меди (I) / О. А. Шаменкова, Н. А. Копылова, Ю. Д. Семчиков, Ю. А. Курский, В, К. Черкасов, Г. А. Абакумов // Высокомол. Соед. Сер. Б. 2005. Т. 47. С. 2045 2049.

- 120. Vaganova, L. B. Bis-catecholate complexes of the IV group elements in the radical polymerization of styrene: ESR studies / L. B. Vaganova, A. V. Maleeva, A. V. Piskunov, D. F. Grishin // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2011. V. 60. P. 1620-1627.
- 121. Гришин, Д. Ф. Экспериментальное исследование и квантово-химическое моделирование полимеризации метилметакрилата в присутствии хинонов / Д. Ф. Гришин, А. А. Щепалов, В. К. Черкасов // Высокомол. соед. Сер. А. – 2005. - Т. 47. - С. 1604-1612.
- 122. Шушунова, Н. Ю. Ингибирование полимеризации метилметакрилата системой *орто*-бензохинон-амин / Н. Ю. Шушунова, С. А. Чесноков. // Высокомолекулярные соед. Сер. В. – 2009. – Т. 12. - С. 2135-2145.
- 123. Шурыгина, М. П. Алкоксилирование 3,6-ди-*трет*-бутил-о-бензохинона. Новые бис-о-бензохиноны / М. П. Шурыгина, Арсеньев М.В., Н. О. Дружков, М. П. Бубнов, Г. К. Фукин, С. А. Чесноков, В. К. Черкасов // Журнал органической химии. - 2011. - Т. 47, С. 490-498.
- 124. Arsenyev, M.V. New poly-o-quinonemethacrylate and its dioxygen-active antimonycontaining polymer / M. V. Arsenyev, M. P. Shurygina, A. I. Poddel'sky, N. O. Druzhkov, S. A. Chesnokov, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Journal of Polymer Reseach. - 2013. - V. 20. - P. 98-106.
- 125. Шушунова, Н. Ю. Полимеризация бутилакрилата и бутилметакрилата в пристуствии *о*-хинонметакрилата / Н. Ю. Шушунова, М. В. Арсеньев, Т. А. Глухова. С. Д. Зайцев, С. А. Чесноков // Высокомол.Соед. Сер. Б. – (принята в печать).
- 126. Abakumov G. A. The oxidation of 2-alkoxy-3,6-di-*tert*-butylphenols. The reversible dimerization of 2-alkoxy-3,6-di-*tert*-butylphenoxy radicals / G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, V. I. Nevodchikov, N. O. Druzhkov, G. K. Fukin, Y. A. Kursky, A. V. Piskunov // Tetrahedron Lett. – 2005. – V. 46. – P. 4095-4097.
- 127. Bieraugel, H. A pincer auxiliary to force difficult lactamisations / H. Bieraugel, H. E. Schoemaker, H. Hiemstra, J. H. Van Maarseveen // Org. Biomol. Chem. 2003. V. 1. P. 1830-1832.
- 128. Martinez, A. Synthesis and activity of macrocyclized chiral Mn(II)-Schiff-base epoxidation catalysts / A. Martinez, C. Hemmert, H. Gornitzka, B. Meunier // J. Organomet. Chem. – 2005. – V. 690. –P. 2163-2171.

- 129. Winstanley, K. J. Ortho-substituted catechol derivatives: the effect of intramolecular hydrogen-bonding pathways on chloride anion recognition / K. J. Winstanley, D. K. Smith // J. Org. Chem. – 2007. – V. 72. – P. 2803-2815.
- 130. Pizzala, H. Tautomerism in Shiff-bases derived from 3-hydroxysalicylaldehyde. Combined X-ray diffraction, solution and solid state NMR study / H. Pizzala, M. Carles, W. E. E. Stone, A. Thevand // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 2000. – P. 935-939.
- 131. Gilli, P. Evidence for intramolecular N-H...O resonance-assisted hydrogen bonding in β-enaminones and related heterodynes. A combined crystal-structural, IR and NMR spectroscopic, and quantum-mechanical investigation / P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – V. 122. – P. 10405-10417.
- 132. Чесноков, С.А. Фотовосстановление *орто*-бензохинонов в присутствии паразамещенных N,N-диметиланилинов / С. А. Чесноков, В. К. Черкасов, Ю. В. Чечет, Н. И. Неводчиков, Г. А. Абакумов, О. Н. Мамышева // Изв. АН Сер. Хим. 2000. №9. С. 1515 1520.
- 133. Arsenyev, M. 4,6-di-tert-butyl-2,3-dihydroxybenzaldehyde / M. Arsenyev, E. Baranov,
  S. Chesnokov, G. Abakumov // Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online. 2013.
   V. E69. 01565.
- 134. Vogels, C. M. Arylspiroboronete esters: from lithium batterier to wood preservatives to catalysis / C. M. Vogels, S. A. Westcott // Chem. Soc. Rev. – 2011. – V. 40. – P. 1446-1458.
- 135. Cherkasov, V. Interaction of 3,5-di-*tert*-butyl-o-benzoquinone with secondary amines a pathway to new sterically hindered N,N-disubstituted o-aminophenols / V. Cherkasov, N. Druzhkov, T. Kocherova, G. Fukin, A. Shavyrin // Tetrahedron. 2011. V. 67. P. 80 84.
- 136. Casellato, U. From compounds to materials: heterodinuclear complexes as precursors in the synthesis of mixed oxides; crystal structures of  $[Cu(H_2L_A)]$  and  $[{CuY(L_A(NO_3)_2(dmso))_2]\cdot 2dmso$   $[H_4L_A = N,N'-ethylenebis(3$ hydroxysalicylideneimine), dmso = dimethyl sulphoxide] / U. Casellato, P. Guerriero,S. Tamburini, S. Sitran, P. A. Vigato // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1991. – P. 2145 –2152.
- 137. Fritzsche, S. Soluble monometallic salen complexes derived from O-functionalized salicylaldehydes as metalloligands for the synthesis of heterobimetallic complexes / S.

Fritzsche, P. Lonnecke, T. Hocher, E. Hey-Hawkins // Z. Anord. Allg. Chem. – 2006. – V. 632. – P. 2256 – 2267.

- 138. Albrecht, M. 3-3'-{(1E,2E)-hydrazine-1,2-diylidenedi[(E)methylylidene]}dibenzene-1,2-diol (BCAz-H<sub>4</sub>): an easy to prepare but very useful building block for the selfassembly of triple-standed helicates; the X-ray crystal structure of Na<sub>4</sub>[(BCAz)<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>]·7 dmf·H<sub>2</sub>O / M. Albrecht, S. Kamptmann, R. Frohlich // Polyhedrone. – 2003. – V. 22. – P. 643 -647.
- 139. Brown, S. N. Metrical oxidation states of 2-amidophenoxide and catecholate ligands: structural signatures of metal-ligand π bonding in potentially noninnocent ligands / S. N. Brown // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 1251-1260.
- 140. Мураев, В. А. *Орто*-семихиноновые комплексы одновалентной меди и серебра / В. А. Мураев, В. К. Черкасов, Г. А. Абакумов, Г. А. Разуваев // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. №3. С. 620 623.
- 141. Shurygina, M. P. Photolytic decarbonylation of o-benzoquinones / M. P. Shurygina,
  Yu. A. Kurskii, N. O. Druzhkov, S. A. Chesnokov, L. G. Abakumova, G. K. Fukin, G.
  A. Abakumov // Tetrahedron. 2008. V. 64. P. 9784-9788.

# Благодарности

Выражаю благодарность моему научному руководителю Абакумову Глебу Арсентьевичу а также Черкасову Владимиру Кузьмичу. Выражаю благодарности за помощь в проведении эксперимента сотрудникам ИМХ РАН: Элементный анализ Новикова О. В. ИК-спектроскопия Кузнецова О. В. ИК-спектроскопия Кузнецова О. В. РСА Фукин Г. К. Баранов Е. В. Черкасов А. В. Самсонов М.

ЯМРШавырин А. С.ЭПРБубнов М. П.ГПХ и масс-спектроскопияГлухова Т. А.

Фаерман В. И.

Отдельная благодарность **Чеснокову Сергею Артуровичу, Шурыгиной М. П., Поддельскому А. И., Дружкову Н. О.** и **Шушуновой Н. Ю.** за плодотворное сотрудничество. А также сотрудникам лабораторий СРП и ХЭОС за моральную поддержку.