

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
**федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования**  
**«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет**  
**им. Н.И. Лобачевского»**  
**(ННГУ)**

*на правах рукописи*



**АСТАФЬЕВА ТАТЬЯНА ВАДИМОВНА**

**Пространственно-экранированные пирокатехины/*o*-хиноны, производные 4,6-  
ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида, и комплексы сурьмы(V)  
на их основе**

Специальности

1.4.3 – органическая химия (химические науки)

1.4.8 – химия элементоорганических соединений (химические науки)

**Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата  
химических наук**

**Нижний Новгород – 2021**

Работа выполнена на кафедре органической химии в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научные руководители: **ЧЕРКАСОВ Владимир Кузьмич**  
доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН

**ПОДЕЛЬСКИЙ Андрей Игоревич**  
доктор химических наук, профессор РАН

Официальные оппоненты: **ГАЗИЗОВ Альмир Сабирович**  
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории элементоорганического синтеза им. А.Н. Пудовика  
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
Обособленное структурное подразделение ФГБУН "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр РАН"

**СЕНЧУРИН Владислав Станиславович**  
доктор химических наук, доцент, профессор, старший научный сотрудник кафедры «Теоретическая и прикладная химия»  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), г. Москва

Защита диссертации состоится 22 декабря 2021 года в 12<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета 99.0.041.02 на базе ННГУ им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, к.2.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1169> и в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

Доктор химических наук, профессор

А.В. Гуцин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** В химии координационных соединений активно исследуется органическая редокс-система «*o*-бензохинон (Q) – *o*-семихинон (SQ) – катехолат (Cat) – пирокатехин (CatH<sub>2</sub>)». В природе производные пирокатехина являются нейромедиаторами, например, допамин, адреналин и др., а в промышленности *o*-бензохиноны и пирокатехины входят в состав иницирующих и ингибирующих систем свободно-радикальной полимеризации. Для стабилизации *o*-бензохиноновой формы используют пространственные затруднения в виде *трет*-бутильных групп. Варьирование донорно-акцепторных свойств заместителей в пирокатехиновом/*o*-хиноновом фрагменте позволяет направленно изменять окислительно-восстановительные свойства системы в широком диапазоне.

В химии координационных соединений широко изучаются производные переходных металлов, что связано со способностью элементов побочных подгрупп легко и обратимо изменять свою степень окисления. Данная способность соединений переходных металлов лежит в основе их применения в различных каталитических процессах трансформации органических молекул и активации малых молекул. Однако центрами редокс-реакций кроме металлоцентра могут быть и органические лиганды. Так для непереходных металлов, не имеющих множественных устойчивых степеней окисления, использование редокс-активных лигандов расширяет химические возможности соединений. Для таких соединений становится возможно участие в таких процессах как окислительное присоединение и восстановительное элиминирование.

Металлоорганические производные сурьмы(V) привлекают внимание исследователей благодаря разнообразию координационных возможностей и химических и биохимических свойств. Известно, что органические арильные производные пентавалентной сурьмы являются менее ядовитыми, чем её алкильные производные или органические производные сурьмы(III), неорганические соединения, а также в большинстве случаев устойчивыми к кислороду и влаге воздуха. Особый интерес представляет синтез катехолатных комплексов сурьмы с координационным числом 5, поскольку они способны дополнительно координировать различные донорные заместители.

С практической точки зрения комплексы сурьмы(V) интересны как переносчики малых молекул (обратимое присоединение молекулярного кислорода катехолатными и *o*-амидофенолятными комплексами сурьмы(V)), химические сенсоры, компоненты каталитических систем и реагенты в тонком органическом и металлоорганическом синтезе, компоненты медицинских препаратов (стибофен - самый известный препарат против лейшманиоза, содержит действующее вещество на основе катехолатного комплекса сурьмы; многие органические производные сурьмы сейчас широко и успешно исследуются на противораковую активность).

**Степень разработанности темы.** На данный момент в литературе описано большое количество лигандов диоксоленового типа с различной стерической загруженностью и различными (алифатическими и ароматическими) заместителями. Большая часть лигандов данного типа представляют собой производные 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина/*о*-бензохинона. Менее представлены производные 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина/*о*-бензохинона, содержащие различные заместители в положении 6 бензольного кольца. Варьирование заместителей в положении 6 в ряду таких производных позволяет направленно изменять координационное окружение центрального атома металла и окислительно-восстановительные свойства комплексов на основе данных лигандов, что находит отражение в изменении их химического поведения.

В связи с вышеизложенным, **цель диссертационной работы** заключалась в получении и исследовании новых функционализированных имино-, алкокси- и амино-группами пирокатехинов/*о*-бензохинонов на основе 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида, и катехолатных комплексов сурьмы(V) на их основе.

В связи с поставленной целью решались следующие **задачи**:

1. Синтез и исследование строения, окислительно-восстановительных свойств новых редокс-активных лигандов на основе 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида.
2. Синтез и исследование строения, электрохимических свойств, а также изучение влияния заместителя в катехолатном фрагменте на данные свойства в катехолатных комплексах сурьмы.

**Объекты и предмет исследования.** Пространственно-экранированные имино-, алкокси-, N-гетероциклические производные 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехины/*о*-бензохиноны, а также комплексы сурьмы(V) на их основе.

В результате проведенных исследований синтезировано 74 новых соединений, из которых 23 пирокатехина, 19 *о*-бензохинонов и 32 катехолатных комплексов сурьмы. Строение 43 соединений в кристаллическом состоянии установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Для идентификации соединений и исследования их строения использованы такие физико-химические методы как ИК-, ЯМР- спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, элементный и рентгеноструктурный анализ.

### **Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.**

Синтезированы и детально охарактеризованы новые пространственно-экранированные пирокатехины/*о*-бензохиноны, функционализированные электронодонорными и электроноакцепторными группами в 6-ом положении.

Установлена связь между природой заместителя и окислительно-восстановительными свойствами полученных лигандов.

Показана возможность получения на их основе металлосодержащих пространственно-экранированных катехолатных комплексов.

Изучено влияние заместителей в катехолатном лиганде на электрохимические свойства и строение комплексов сурьмы(V).

Предложенные методики синтеза и полученные соединения могут стать базой для создания сорбентов малых молекул, а также полиядерных (полиметаллических) комплексов и редокс-активных материалов на их основе.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Синтез 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(R-иминометил)пирокатехинов, 3,5-ди-*трет*-бутил-6-алкоксиметилпирокатехинов, 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(N-гетероцикл-метил)пирокатехинов и соответствующих *о*-бензохинонов. Результаты исследования строения и электрохимических свойств.
2. Особенности синтеза комплексов сурьмы(V) на основе новых пирокатехинов/*о*-бензохинонов. Результаты исследования молекулярного строения, электрохимических свойств полученных комплексов.

**Личный вклад автора.** Анализ литературных данных и экспериментальная часть работы выполнены лично автором. Постановка задач, расшифровка, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились лично автором совместно с научными руководителями и соавторами работ. Эксперименты с использованием метода ИК-спектроскопии выполнены к.х.н. Хамалетдиновой Н.М. (ИМХ РАН), ЯМР-спектры записаны лично автором и к.х.н. Шавыриным А.С., к.х.н. Арсеньевым М.В., д.х.н. Поддельским А.И. (ИМХ РАН), рентгеноструктурные эксперименты проведены Черкасовым А.В., Самсоновым М.А., Барановым Е.В., Румянцевым Р.В. и Фукиным Г.К. (ИМХ РАН), электрохимические исследования выполнены к.х.н. Смоляниновым И.В. (АГТУ, г. Астрахань) и магистрантом Челноковым Е.А. (ННГУ), элементный анализ выполнен к.х.н. Новиковой О.В. (ИМХ РАН).

**Степень достоверности и апробация результатов**

Основное содержание работы опубликовано в 4 статьях и 11 тезисах докладов. Результаты исследования были представлены на: XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2017), 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry (Нижний Новгород, 2017), 23-я Нижегородская сессия молодых учёных (Нижний Новгород, 2018), 24-я Нижегородская сессия молодых учёных (Нижний Новгород, 2019), Всероссийская научная конференция Марковниковские чтения: органическая химия от марковникова до наших дней, Школа-конференция молодых ученых «Органическая химия: Традиции и Современность» (Москва, 2020), XXIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2020), XXIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (Москва, 2020), X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2020), The XII International Conference On Chemistry For Young Scientists (Санкт Петербург, 2021).

**Структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы из 185 наименований и 3 приложений. Работа изложена на 176 страницах машинописного текста, включает 8 таблиц и 33 рисунка.

**Соответствие диссертации паспорту специальностей.** Изложенный материал и полученные результаты по своим целям, задачам, научной новизне, содержанию и методам исследований соответствуют п.1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п.2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза органических соединений», п.6 «Выявление закономерностей типа “структура-свойство”» и п. 7 «Выявление практически важных свойств органических соединений» паспорта специальности 1.4.3 – органическая химия и решает одну из основных задач органической химии – направленный синтез соединений с новыми структурами и свойствами, кроме того, соответствуют п.1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п.2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», п.6 «Выявление закономерностей типа “структура-свойство”» и п. 7 «Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений» паспорта специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений и решает одну из основных задач элементоорганической химии – направленный синтез соединений с новыми структурами и свойствами.

**Работа выполнена** при поддержке гранта РФФИ № 19-33-90067 Аспиранты.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. В Главе 1 (литературный обзор) собраны основные сведения о синтезе и свойствах редокс-активных лигандов и металлокомплексов на их основе. Глава 2 содержит описание и обсуждение полученных результатов. В экспериментальной части представлены методики синтеза новых соединений, данные их анализа, а также основные методы исследования.

### 1. Функционализация 4,6-ди-*tert*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида

Для синтеза производных 4,6-ди-*tert*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида (1) использовались различные амины, алифатические спирты и N-гетероциклические соединения.

Наличие альдегидной группы в соединении 1 позволяет ему легко вступать в реакции конденсации с аминами и образовывать основания Шиффа. Эта реакция селективна и не затрагивает пирокатехиновый фрагмент (гидроксильные группы). При взаимодействии

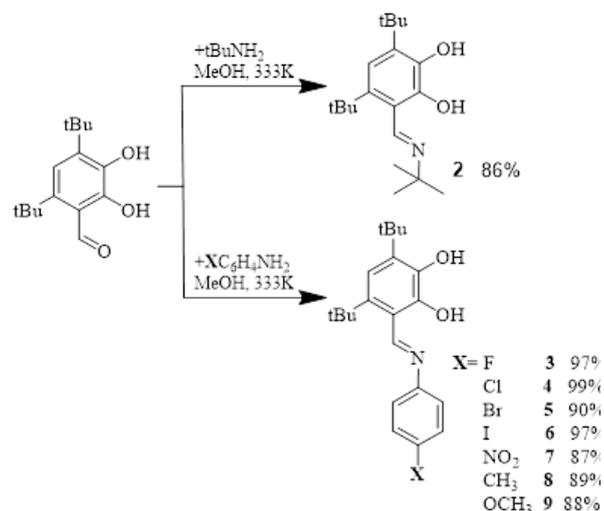


Схема 1

катехолальдегида 1 с различными первичными аминами получены новые пространственно-экранированные катехолальдимины, на основе алифатического амина (2) и замещенных в пара положении на F, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub> анилинов (соединения 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9) (Схема 1). Выход монозамещенных производных около 90%. Стоит отметить следующие факты: реакция катехолальдегида 1 с алифатическим амином (*tert*-бутиламин) протекает легче, чем с анилинами;

нагревание в данных реакциях необходимо только для ускорения протекания процесса и не влияет на выход реакции; реакция протекает без использования дополнительных кислотных катализаторов. Для полученных катехолальдиминов 2-9 характерна прототропная таутомерия

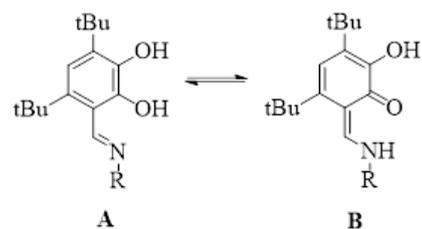


Схема 2

(Схема 2). В случае производного алифатического амина наблюдается хинометидная форма В, а катехолальдимины на основе ароматических аминов в кристаллическом состоянии можно наблюдать в катехольной А и хинометидной В формах. Для всех катехолальдиминов удалось вырастить монокристаллы

из метанола. На Рисунок 1 показано молекулярное строение полученных катехолальдегидов 2-9 согласно данным рентгеноструктурных исследований. Данные РСА подтверждают наличие сильной внутримолекулярной водородной связи N(1)..H(1)..O(1).

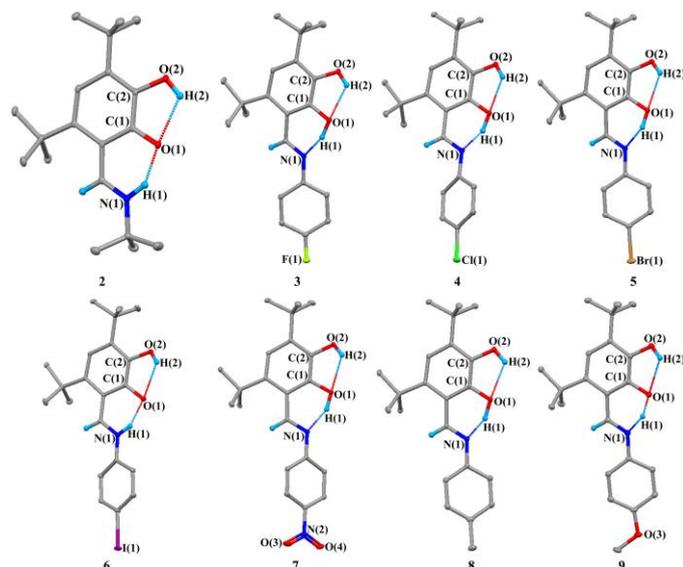


Рисунок 1. Молекулярное строение катехоальдиминов 2-9. Эллипсоиды 30% вероятности.

Атомы водорода (кроме Н(1), Н(2)) не показаны.

Наличие альдегидной группы **1** подразумевает возможность получения соответствующего бензилового спирта при восстановлении, однако в присутствии метанола после обработки  $\text{NaBH}_4$  и раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вместо катехолбензинового спирта получен с количественным выходом катехоэфир - замещенный 3,5-ди-*трет*-бутил-6-метоксиметилпирокатехин **10** (Схема 3).

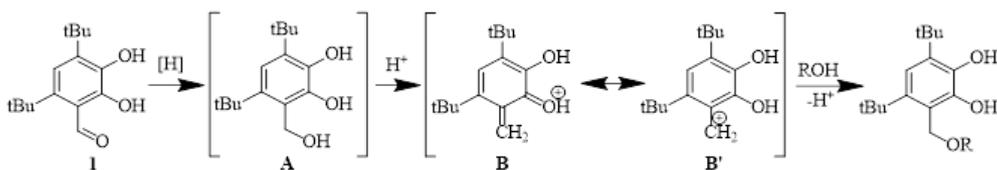


Схема 3

Восстановлением катехоальдегида **1** в присутствии различных спиртов, а именно метанола, этанола, изопропилового, *трет*-бутильного, гексилового спиртов, получены новые функционализированные пространственно-экранированные алкоксиметилпирокатехины **10**, **11**, **12**, **13** и **14**, соответственно (Схема 4). Выход продуктов составил до 95%. В аналогичных условиях реакция с *трет*-бутиловым спиртом осложняется дегидратацией продукта реакции.

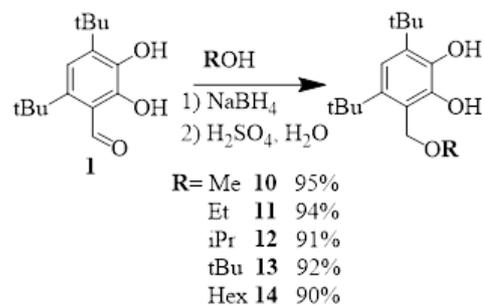


Схема 4

Данные пирокатехины не устойчивы в присутствии кислорода воздуха, при повышенных температурах, при нахождении на свету, в отличие от пирокатехинов на основе первичных аминов. Вероятно, что при нахождении на свету (УФ-излучение) данные соединения образуют *o*-хинонметид, о чём свидетельствует изменение цвета порошка со светлого на темный (красный). Это накладывает ограничения на

работу с данными соединениями, однако они могут выступать в качестве прекурсоров для получения новых замещенных пирокатехинов. Много работ посвящено генерации и химии *o*-хинонметидов. Эти реакционноспособные частицы вступают в огромное число, в том числе селективных, превращений и генерируются из разнообразных производных, например, из

гидроксibenзилового спирта. При проведении реакции с *трет*-бутиловым спиртом образовывалась смесь продуктов. По данным ЯМР и ТСХ предположено, что в данной смеси

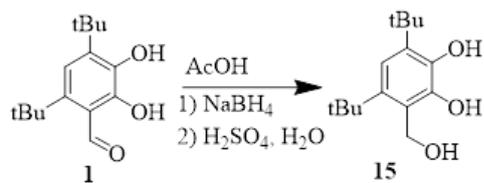


Схема 5

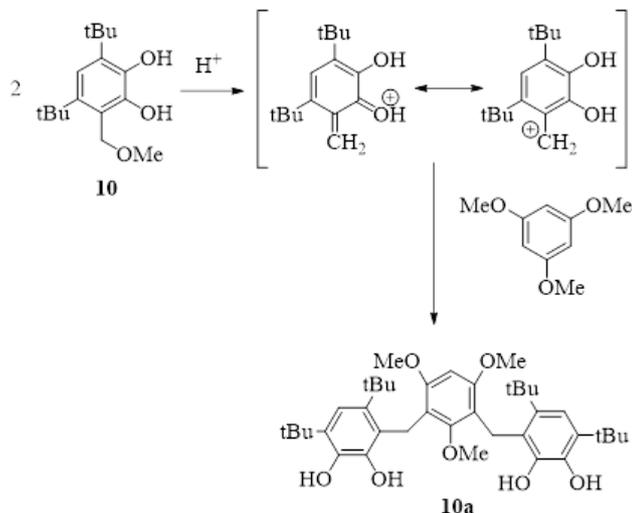


Схема 6

находятся *трет*-бутокси- и гидрокси-производные. Соединение **15** в гексане растворяется хуже, чем *трет*-бутокси-производное **13**, что позволяет частично их разделить при синтезе пирокатехина **13**. Для подтверждения 3,5-ди-*трет*-бутил-6-гидроксиметил-пирокатехин **15** был синтезирован несколько иначе: в качестве растворителя использовали не спирт, а уксусную кислоту (Схема 5).

Нами показана возможность использования метоксиметилпирокатехина **10** в качестве алкилирующего агента для получения других функциональных пирокатехинов (напр, **10a**) через образование хинонметида (Схема 6).

Для получения хинонметида использовался кислотный катализ. При нагревании **10** в уксусной кислоте при 50°C образуется протонированная форма хинонметида, которая подвергается нуклеофильной атаке гетероциклическими соединениями (вторичными аминами). Формально

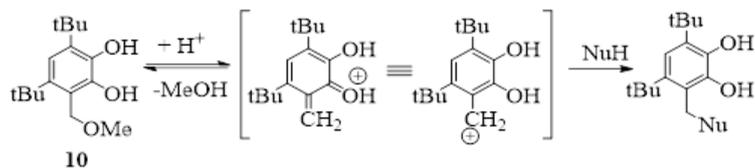


Схема 7

этот процесс можно рассматривать как алкилирование атома азота в гетероциклах (Схема 7).

Таким образом при взаимодействии

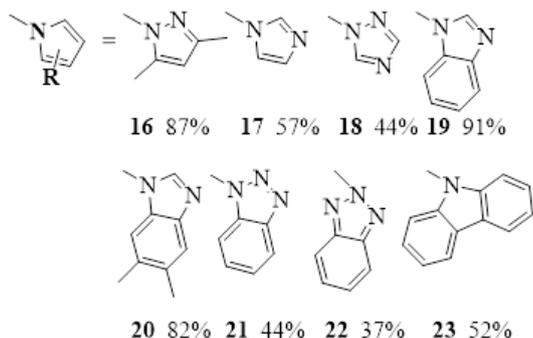
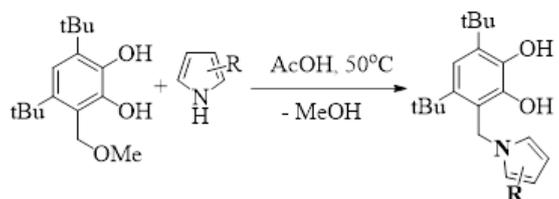


Схема 8

пирокатехина **10** с NH-содержащими гетероциклами в присутствии уксусной кислоты с выходами от 37% до 97% получены пирокатехины **16-23** (Схема 8). Пирокатехины выделяли в виде белых кристаллических порошков. В аналогичных условиях реакция с бензотриазолом осложняется тем, что она может идти по двум направлениям, а именно алкилирование по боковому и центральному атому азота, так как бензотриазол может существовать в двух таутомерных формах. При проведении реакции смесь продуктов делили методом колоночной

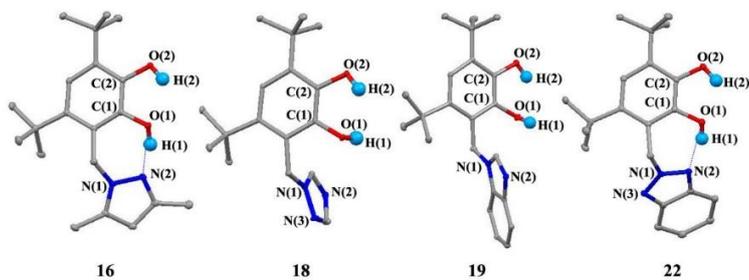


Рисунок 2. Молекулярное строение пирокатехинов **16**, **18**, **19**, **22**.

Эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода (кроме H(1), H(2)) не показаны.

## 2. Окисление пирокатехинов до *o*-бензохинонов

При окислении пирокатехинов ферроцианидом калия в щелочной среде наблюдается появление красно-зеленой окраски эфирного раствора, характерной для *o*-бензохинонов.

После окисления *o*-бензохиноны на основе аминов легко вступают в реакции нуклеофильного присоединения с водой и другими нуклеофилами (Схема 9), поэтому выделить все производные ряда катехоальдиминов не удалось. Мы предполагаем, что фактором, способствующим атаке нуклеофила, является образование водородной связи между атомом азота альдиминового фрагмента и нуклеофилом. Соединения **24-28** (Схема 10) выделены из эфира в виде аморфного порошка жёлтого цвета, с выходами от 40% до 50%. При наличии в *б*-ом положении алкоксиметильной группы (не такой основной, как альдиминовый фрагмент) стабильность соответствующего *o*-бензохинона увеличивается, и они являются устойчивыми по отношению к нуклеофилам (например, воде).

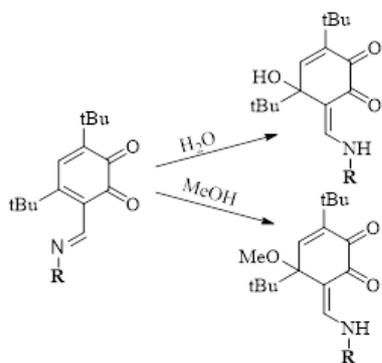


Схема 9

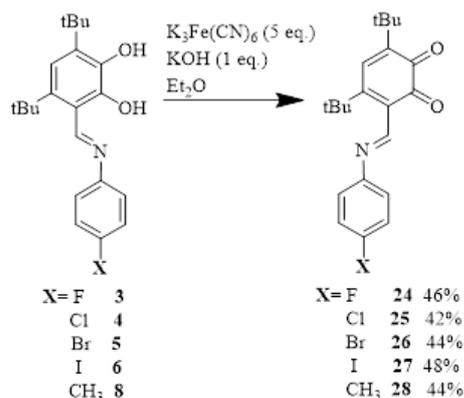


Схема 10

Соединения **29**, **30**, **31**, **32**, **33**, **34** и **10b** (Схема 11) выделены при перекристаллизации из гексана в виде кристаллов. Интересным результатом является то, что при окислении гидроксиметильного производного **14** и последующей кристаллизации образуется в основном бис-*o*-бензохинон **34**. Межмолекулярная дегидратация спиртов с образованием простого эфира катализируется, как правило, кислотами, однако в данной реакции образование бис-*o*-бензохинона протекает в щелочных условиях. При проведении этой же реакции с последующим разделением на хроматографической колонке выделено 9% 3,5-ди-*трет*-бутил-6-гидроксиметил-*o*-бензохинона **33**. В элементарной ячейке, как правило, содержится два изомера (Рисунок 3).

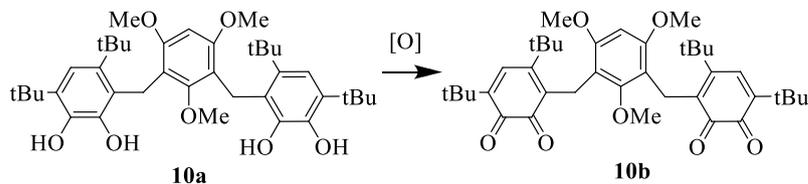
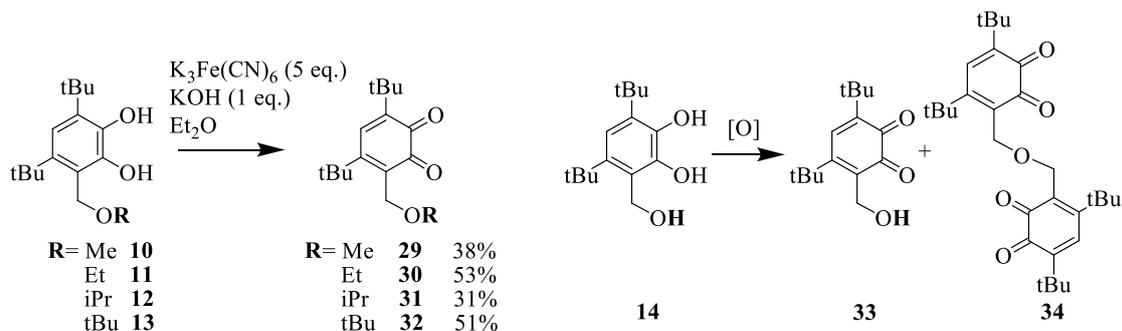


Схема 11

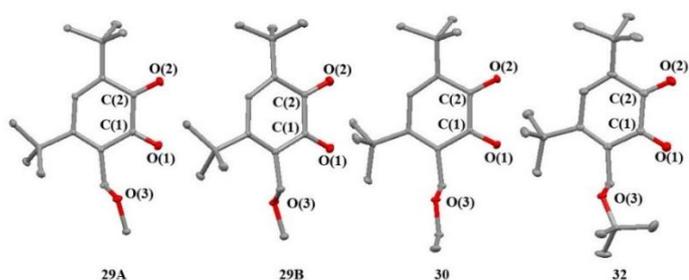


Рисунок 3. Молекулярное строение *o*-бензохинонов **29A** и **29B**, **30**,

**32**. Эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны.

основе редокс активных лигандов. Метиленаминовые производные пирокатехина ранее получены реакцией Манниха с 3,5-ди-*tert*-бутилпирокатехином, но соответствующие *o*-бензохиноны являлись нестабильными. В отличие от ранее описанных метиленаминовых производных 3,5-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинона, новые *o*-бензохиноны, полученные в данной работе, стабильны на воздухе по отношению к свету, кислороду и воде.

Функционализация 3,5-ди-*tert*-бутилпирокатехина в положение 6 группой  $\text{CH}_2\text{-X}$ , где группа X имеет дополнительные гетероатомы, способные координироваться на атом металла, является актуальной задачей при построении полиядерных комплексов на

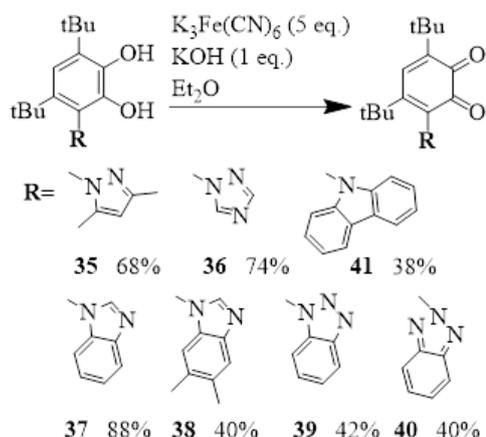


Схема 12

При окислении почти всех представителей ряда пирокатехин-гетероциклов получены *o*-бензохиноны **35-41** с выходами от 38% до 88% (Схема 12). Данные соединения имеют плохую растворимость в дейтерированных растворителях. Соединения выделены путем перекристаллизации из *n*-гексана. Для соединений **35** и **38** удалось вырастить монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурных исследований (Рисунок 4).

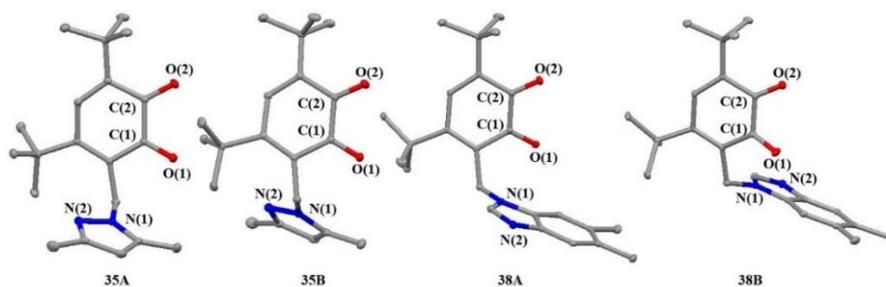


Рисунок 4. Молекулярное строение *o*-бензохинонов **35** и **38**. Эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны.

### 3. Синтез катехолатных комплексов сурьмы

Катехолатные комплексы сурьмы **42-47** получали по реакции замещения  $\text{Ph}_3\text{SbBr}_2$  с 3,5-ди-*трет*-бутил-6-формилпирокатехином (**1**) и 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(метилиминометил)пирокатехином ( $35\text{Cat}(6\text{-CH=N-Me})\text{H}_2$ ), а также с катехолаальдимидами **2**, **4**, **5** и **6**, при комнатной температуре (Схема 13) при пониженном давлении в присутствии триэтиламина. В случае **43-47** депротонирование соответствующего пирокатехина происходит только по одной гидроксигруппе, протон второй гидроксигруппы сохраняется за счет внутримолекулярной водородной связи N...H...O.

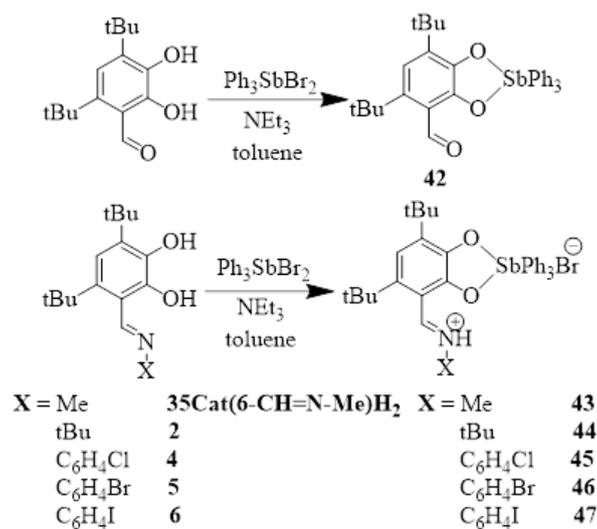


Схема 13

Кристаллы комплекса **42** (Схема 14), пригодные для рентгеноструктурного исследования, выращены из раствора метанола. Координационная сфера атома сурьмы дополняется до 6 за счет межмолекулярной донорно-акцепторной связи сурьма-кислород (длина связи  $\text{Sb}(1)\text{-O}(3)$  составляет  $2.039(3)$  Å). В комплексе **42** вследствие данного межмолекулярного взаимодействия наблюдается формирование 1D-координационной полимерной структуры (Рисунок 5).

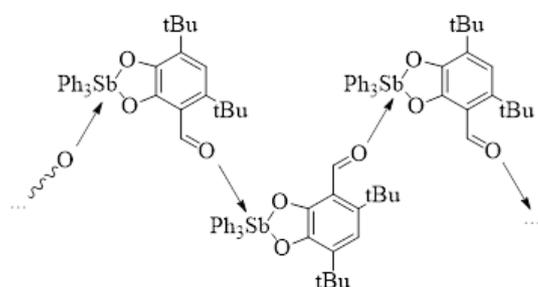


Схема 14

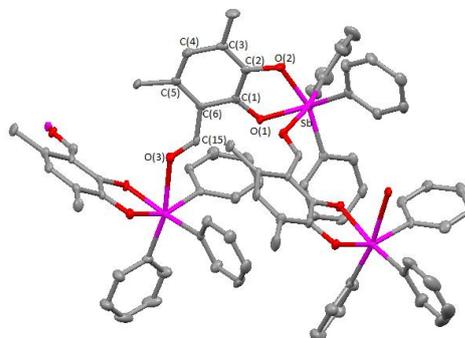


Рисунок 5. Строение 1D цепочки координационного полимера комплекса **42** в кристаллах  $[(6\text{-CH=O})\text{-}3,5\text{-DBCat})\text{SbPh}_3]_n$ . Атомы водорода, метилы *трет*-бутильных групп не показаны.

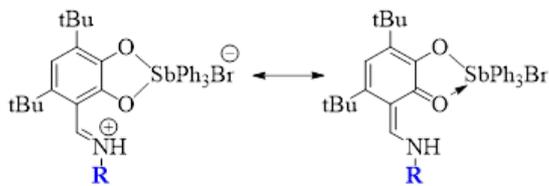


Схема 15

Комплексы **43-47** можно рассматривать как цвиттер-ионы или продукты координации монодепротонированной хинометидной формы лиганда на атом сурьмы (Схема 15).

Следует отметить, что для некоторых производных (при синтезе из  $35\text{Cat}(6\text{-CH=N-Ph})\text{H}_2$ , **3-5**) при перекристаллизации выделены другие органические производные сурьмы(V): бис-катехолаты дифенилсурьмы(V) **48-50** и катехолат тетрафенилсурьмы(V) **51**, комплекс **42** и пероксидный комплекс **49a** (Схема 16).

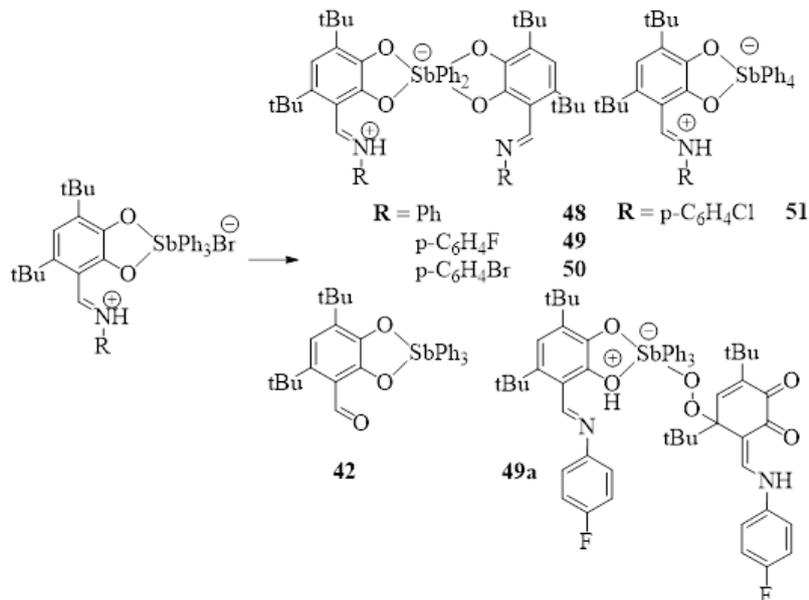


Схема 16

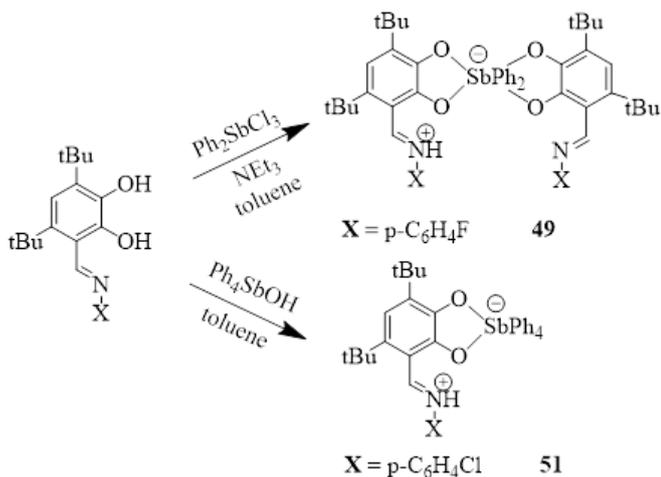


Схема 17

Кристаллическое строение комплексов **48-51** и **49a** охарактеризовано методом РСА.

Производные тетрафенилсурьмы **51** и дифенилсурьмы **49** также получены в эквивалентном количестве встречным синтезом из  $\text{Ph}_4\text{SbOH}$  и  $\text{Ph}_2\text{SbCl}_3$  соответственно (Схема 17).

Исследована возможность функционализации лиганда в координационной сфере металла. Поскольку из катехолаальдиминол образуется смесь продуктов, была проведена функционализация пирокатехина уже после синтеза соответствующего катехолатного комплекса сурьмы. Для этого был синтезирован комплекс **42** из 3,5-ди-*трет*-бутил-6-формилпирокатехина (**1**) и трифенилсурьмы с перекисью водорода в толуоле на воздухе. Функционализация комплекса **42** анилинами в метаноле в инертной атмосфере при нагревании протекает с различной

скоростью реакции и разными выходами и в зависимости от заместителя в анилиновом фрагменте (Схема 18). Так реакция с *n*-фтор-анилином протекает в течение часа, а с *n*-йод-анилином почти сутки. Выходы продуктов реакции составляют от 80-95%. В протонных ЯМР спектрах наблюдаются сигналы от исходных реагентов и продукта реакции, а также сигналы от скоординированного растворителя (молекулы метанола).

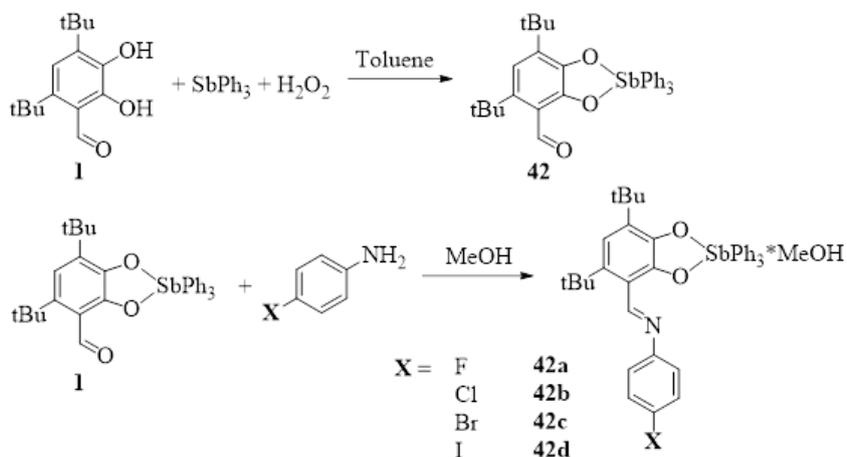


Схема 18

Классические катехолаты пятикоординационной сурьмы(V) **52-54** возможно получить в результате реакции окислительного присоединения *o*-бензохинонов к трифенилстибину

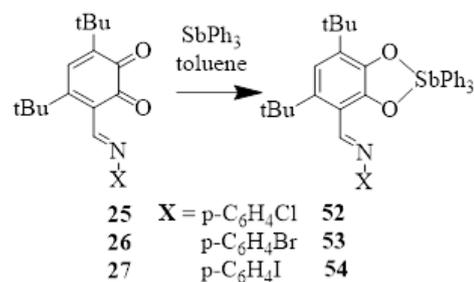
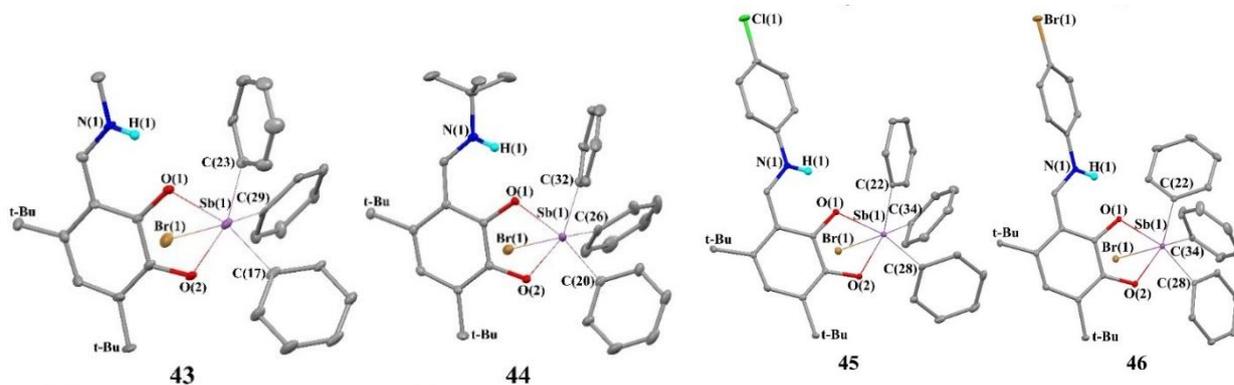


Схема 19

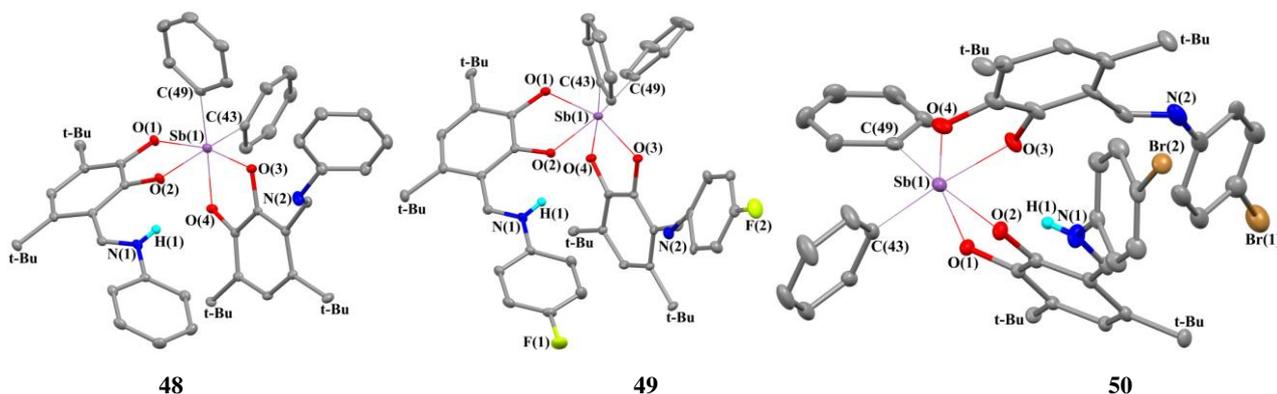
(Схема 19), т.к. в данном случае стадия депротонирования отсутствует. Взаимодействие *o*-бензохинонов с трифенилстибином в растворе толуола протекает медленно с изменением цвета растворов с красно-зеленоватого на желтый. Для комплексов **43**, **44**, **45** и **46** проведен РСА (Рисунок 6).

По данным рентгеноструктурного анализа комплексы **48** и **49** имеют сходную молекулярную структуру (Рисунок 7). Атомы сурьмы в комплексах **48-50** координированы двумя фенильными лигандами и двумя катехолатными лигандами. Таким образом, координационное число атома сурьмы в комплексах **48-50** равно шести, а координационное окружение - искаженный октаэдр, как и в комплексах **43-46**. В отличие от комплексов **48-50**, в комплексе **51** атом сурьмы координирован четырьмя фенильными лигандами и только одним катехолатным лигандом (Рисунок 8). Координационное число атома сурьмы в комплексе **51** равно шести, а координационное окружение представляет собой искаженный октаэдр.

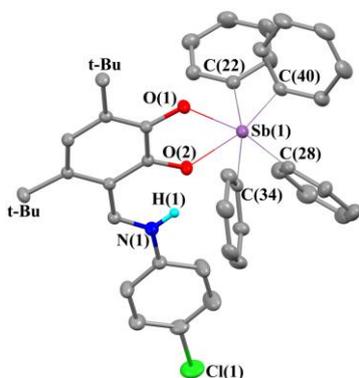
В отличие от комплекса **49** атом сурьмы в пероксо-комплексе **49a** координирован тремя фенильными лигандами и одним катехолатом. Дополнительная координация пероксидного атома кислорода O(6) увеличивает координационное число атома сурьмы в **49a** до шести (Рисунок 9). Координационное окружение, как и в случае комплекса **49**, представляет собой искаженный октаэдр.



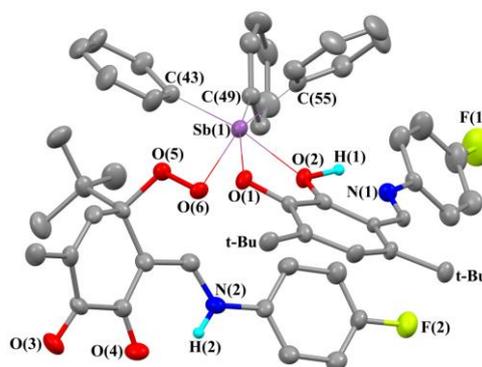
**Рисунок 6.** Молекулярное строение комплексов сурьмы **43**, **44**, **45** и **46**. Эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода (кроме H(1)) не показаны.



**Рисунок 7.** Молекулярное строение комплексов сурьмы **48**, **49** и **50**. Эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода (кроме H(1)) не показаны.



**Рисунок 8.** Молекулярное строение комплекса **51**. Эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода (кроме H(1)) не показаны.



**Рисунок 9.** Молекулярное строение комплекса **49a**. Тепловые эллипсоиды 20% вероятности. Атомы водорода (за исключением H(1) и H(2)) не показаны.

Комплексы **53** и **54** являются изоструктурными соединениями (Рисунок 10). Атомы сурьмы в комплексах **52–54** координированы тремя фенильными лигандами и одним катехолатным лигандом. Таким образом, атом сурьмы в **52–54** имеет искаженное тетрагонально-пирамидальное окружение.

Таким образом, альдиминовый фрагмент сильно влияет на протекание реакции и структуру полученных комплексов. При использовании пирокатехинов получают различные производные сурьмы цвиттер-ионного строения, и только при использовании *o*-бензохинонов образуются классические катехолаты пятикоординационный сурьмы.

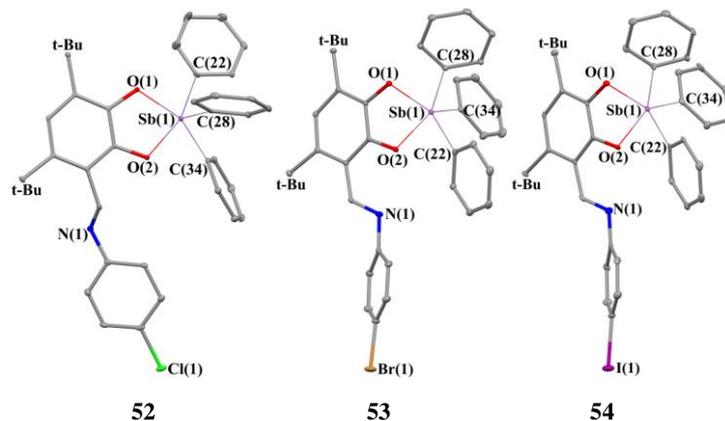


Рисунок 10. Молекулярное строение комплексов **52**, **53** и **54**. Эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны.

Иная ситуация наблюдается для алкоксипроизводных. Взаимодействие алкоксиметилпирокатехинов **11** и **14** с дибромтрифенилсурьмой(V) в толуоле приводит к получению катехолатного комплекса пятикоординационной сурьмы(V) (**55** и **56** соответственно). Данный пример показывает существенное отличие альдиминовых от алкоксиметильных заместителей в положении 6 катехолатного фрагмента. Несмотря на то, что катехолатные комплексы сурьмы можно синтезировать из пирокатехинов **10-14**, более удобным способом является синтез катехолатов из соответствующих *o*-бензохинонов, так как побочные продукты реакции будут отсутствовать (Схема 20). Кристаллы соединений **55**, **57**, **58**, **59**, **60**, пригодные для рентгеноструктурных исследований, выращены при перекристаллизации веществ из *n*-гексана, для соединений **56** и **57** из метанола (Рисунок 11, Рисунок 12, Рисунок 13). Кристаллы комплексов **57** и **60** содержат 0.5 и 2 молекулы сольватированного *n*-гексана соответственно на одну комплексную молекулу; кристаллы **55**, **58**, **59** не содержат растворителя.

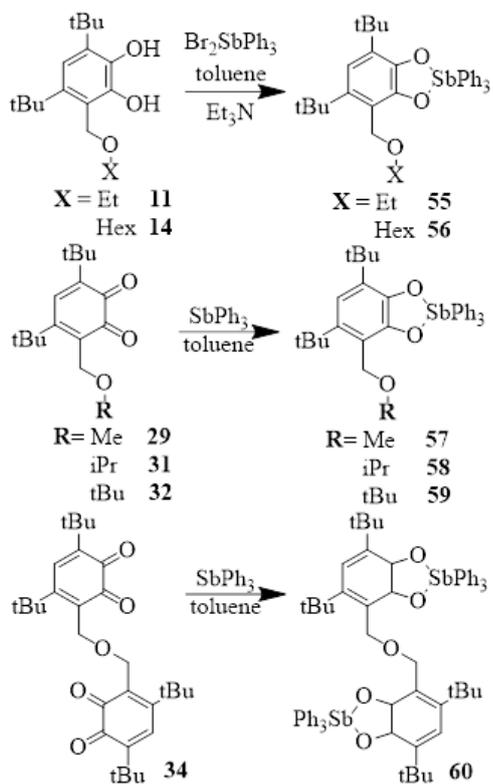


Схема 20

Гексоксиметилсодержащий комплекс **56** не кристаллизуется в таких растворителях, как *n*-гексан, толуол, хлороформ, и его закристаллизовали из метанола в виде сольвата с двумя молекулами метанола. При перекристаллизации комплекса **57** из метанола в удаётся выделить комплекс с такой же дополнительной координацией двух молекул метанола. Интересно сравнить координационное окружение центральных атомов сурьмы в кристаллах **55**, **57**, **58**, **59**, **60**. При наличии алкоксиметильной группы в 6-м положении 3,5-ди-*tert*-бутилкатехолатного лиганда образуются комплексы пятикоординационной сурьмы.



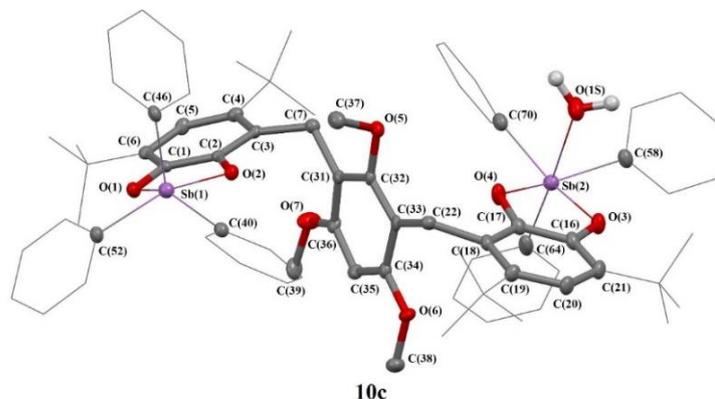


Рисунок 15. Молекулярное строение комплекса **10c**. Эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны (за исключением атомов водорода молекулы воды).

Комплексы **61-66** с N-гетероциклическими группами получали из доступных *o*-бензохинонов **35-41** с трифенилстибином в растворе толуола (Схема 21), реакция протекала медленно с изменением цвета растворов с красно-зеленоватого на желтый. Молекулярное строение соединений **61, 62, 65-67** в кристаллическом состоянии подтверждено с помощью РСА (Рисунок 16). Комплекс **63** не растворяется в большинстве органических растворителей (*n*-гексан, толуол,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , THF, ДМСО и т. д.), что исключает анализ с помощью ЯМР, поэтому комплекс анализировали с помощью ИК-спектроскопии и элементного анализа. Комплекс **65** по данным рентгеноструктурных исследований является координационным полимером, так как присутствует межмолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие атома азота бензотриазольной группы с атомом сурьмы соседней молекулы.

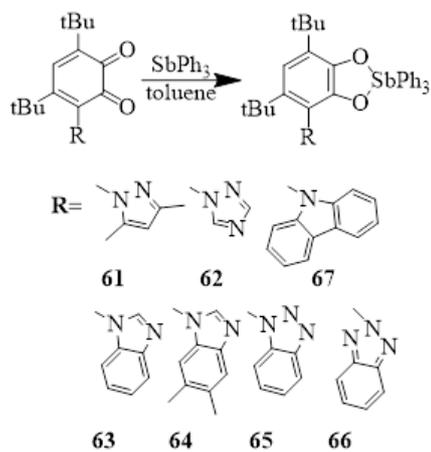


Схема 21

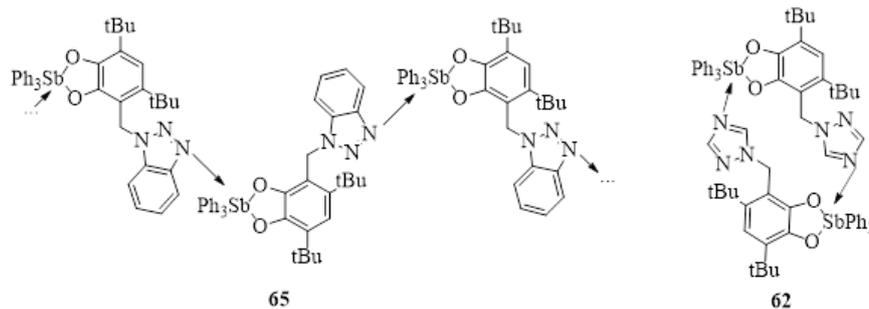
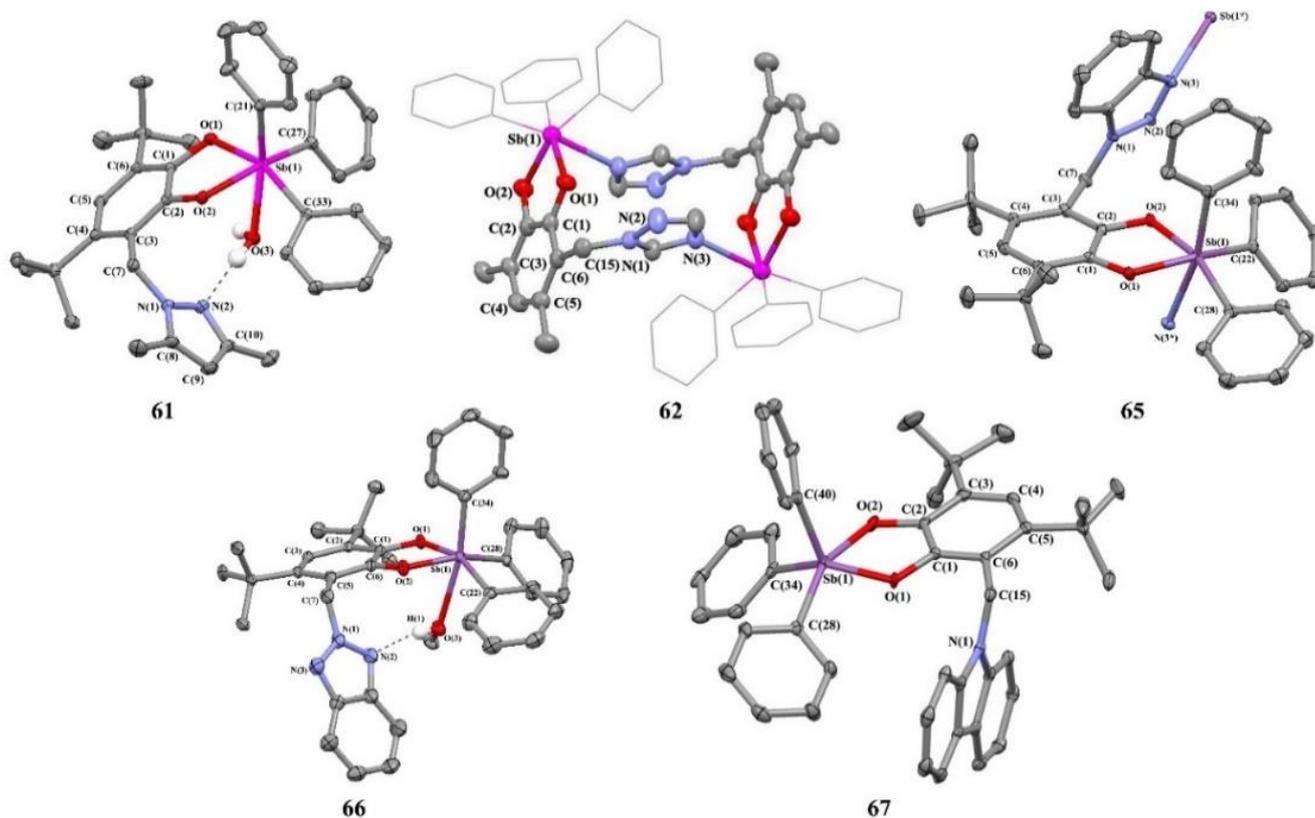


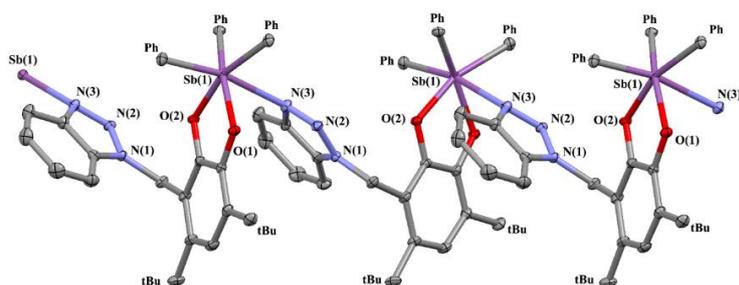
Схема 22

Предположительно и комплекс **63** является координационным полимером, в котором атом азота бензимидазольной группы также координируется на атом сурьмы соседней молекулы (Схема 22), вследствие чего продукт сложно растворить и закристаллизовать. Комплекс **62** является димерным соединением, в котором атом сурьмы также имеет шестикоординационное окружение за счет дополнения координационной сферы металла атомом азота соседней молекулы (Схема 22).



**Рисунок 16.** Молекулярное строение комплексов **61**\*H<sub>2</sub>O, **62**, **65**, **66**\*MeOH и **67**. Эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода (за исключением водородов воды и гидроксильной группы метанола) не показаны.

Комплекс **67** был закристаллизован из смеси не способных к специфической сольватации растворителей (гексан, толуол) в виде производного пятикоординационной сурьмы. Кристаллы катехолата **65** получены из смеси гексан-трихлорметан. В данном комплексе координационная сфера центрального атома сурьмы дополнена до 6 за счет межмолекулярной донорно-акцепторной связи сурьма-азот с атомом азота N(3) бензотриазольной группы (длина связи Sb(1)-N(3) составляет 2.4982(15) Å). При этом наблюдается формирование 1D структуры (Рисунок 17).



**Рисунок 17.** Строение 1D цепочки координационного полимера комплекса **65**. Атомы водорода, метилы трет-бутильных групп не показаны.

Аналогичный комплекс с бензотриазол-2-ильной группой **66** не удалось закристаллизовать из неполярного растворителя. Кристаллизация из раствора метанола позволила получить кристаллы шестикоординационного производного **66**\*CH<sub>3</sub>OH, в котором шестое координационное место у центрального атома сурьмы занимает молекула метанола (расстояние Sb(1)-O(3) составляет 2.5090(11) Å). Данная молекула метанола дополнительно зафиксирована внутримолекулярной водородной связью N(2)...H(1)-O(3) (расстояние N(2)...N(3))

составляет 2.219(2) Å). Подобная ситуация наблюдается в молекулярной структуре диметилпиразолильного производного катехолата трифенилсурьмы(V) **61**\*H<sub>2</sub>O – здесь молекула воды, координированная на центральный атом сурьмы, дополнительно зафиксирована внутримолекулярной водородной связью с пиразольной группой (расстояние N(2)...H(3)-O(3) равно 1.982(2) Å).

Таким образом, при использовании различных функциональных групп можно достигнуть большого структурного разнообразия для катехолатных комплексов сурьмы.

#### 4. Электрохимические исследования пирокатехинов, *o*-бензохинонов и комплексов сурьмы

Обычно, замещенные пирокатехины окисляются электрохимически в одну стадию с переносом двух электронов. При увеличении pH пик окисления становится необратимым, и нестабильная форма QH<sub>2</sub><sup>2+</sup> немедленно дважды депротонируется. Однако соединения **2-6**, **8** окисляются в две стадии. Это различие связано с введением в 6-е положение альдиминового фрагмента, образующего сильные внутримолекулярные водородные связи. Окислительно-восстановительные реакции для системы «пирокатехин - *o*-бензохинон» ряда катехолаальдиминов легко представить с помощью Схема 23. Результаты обработки данных, полученных в ходе эксперимента, в Таблица 1.

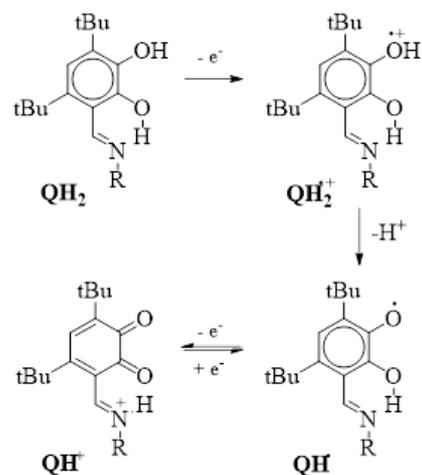


Схема 23

Таблица 1. Значения окислительно-восстановительных потенциалов соединений **2-6** и **8** по данным ЦВА (C = 5·10<sup>-3</sup>М, аргон, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0,1М NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, относительно Ag/AgCl/KCl (нас)).

Соединение	$E^{\text{ox}1}_p$ , В	$E^{\text{ox}2}_{1/2}$ , В	$I_c/I_a$
<b>2</b> tBu	0.77	1.50	0.93
<b>3</b> F	0.93	1.49	0.43
<b>4</b> Cl	0.92	1.47	0.71
<b>5</b> Br	0.92	1.48	0.43
<b>6</b> I	0.90	1.45	0.68
<b>8</b> p-Tol	0.84	1.45	0.85

Для соединений **24-28** наблюдается типичное для *o*-бензохинонов поведение (Схема 24). Результаты обработки данных, полученных в ходе эксперимента, в Таблица 2. Из полученных данных можно сделать вывод, что наиболее способным к восстановлению является соединение **24**, а наименее – соединение **28**. Так же данный вывод можно сделать исходя из расположения в ряд увеличения положительного индуктивного эффекта в ряду заместителей. Из ЦВА *o*-бензохинонов **29**, **30**, **32** с алкоксиметильным заместителем и **35**, **37** с гетероциклическим заместителем видно, что первый пик является обратимым и соответствует переходу в состояние анион-радикала. Вторые пики являются необратимыми и уширенными, что свидетельствует о протекании побочных процессов сразу после переноса электрона. Данные, полученные при

математической обработке зарегистрированных циклических вольтамперограмм, занесены в Таблица 3. Смещение потенциала восстановления в отрицательную область в ряду

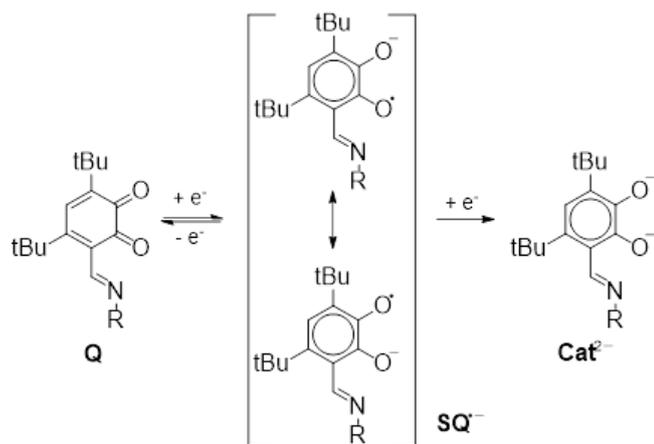


Схема 24

соединений **29,30, 32** согласуется с увеличением положительного индуктивного эффекта в ряду заместителей  $-\text{CH}_2\text{OMe}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OEt}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OBu}^t$ , и как следствие, уменьшению окислительной способности *o*-бензохинонов. Методом циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение комплексов сурьмы **55, 57-60, 62, 63, 65-67**. Значения потенциалов окисления комплексов сурьмы приведены в Таблица 4.

Комплексы **55, 57-59** с алкоксиметильными заместителями окисляются в две стадии. Первая стадия окисления обратима и соответствует переходу катехолат/*o*-семихинолят, значения потенциала полуволны первой стадии для данных лежат в диапазоне 0.87–0.90 В в зависимости от алкокси-группы. Вторая стадия слабообратима и соответствует переходу *o*-семихинон/*o*-бензохинон, значения потенциала пика второй стадии лежат в диапазоне 1.38-1.42 В. Интересно отметить, что наблюдаемые значения первых потенциалов окисления комплексов выше ранее установленного порогового значения 0.7 В для комплексов, способных обратимо присоединять молекулярный кислород, в ЯМР спектрах растворов данных комплексов, выставленных на воздух, наблюдаются незначительные изменения в спектрах ЯМР, характерные для комплексов, присоединяющих молекулярный кислород с образованием спироэндопероксидов.

Для соединения **62** с фрагментом триазола наблюдается один необратимый двухэлектронный процесс окисления при потенциале 1.07. Генерируемый при электроокислении комплекс является нестабильным и подвергается распаду. При переходе к **63** соединению происходит сливание двух стадий в один квазиобратимый процесс при 0.86 В. Коэффициент обратимости равен 0.5. Для соединения **65** фиксируется слабовыраженная вторая стадия окисления при 1.38 В. Первый пик - квазиобратимый, но число электронов превышает единицу и близко к 1.5. При переходе от **63** соединению **65** незначительно повышается коэффициент обратимости. В результате первой стадии образуется нестабильный монокатионный комплекс. Соединение **66** характеризуется четким разделением двух анодных стадий. На первой стадии электрохимическое окисление протекает в одноэлектронную квазиобратимую стадию, приводящую к генерированию относительно устойчивого (в шкале времени ЦВА эксперимента) монокатионного комплекса  $[(\text{SQ})\text{SbPh}_3]^+$ . Для комплекса **67** также свойственно два редокс-перехода по катехолатному лиганду с образованием моно- и дикатионных форм комплексов. Первый редокс-процесс – одноэлектронный и квазиобратимый. Вторая стадия является

необратимой. На ЦВА кривой в дихлорметане (1.42 В) и в ацетонитриле (1.27 В) наблюдается третья стадия окисления, вовлекающая карбазол. Свободный карбазол окисляется при потенциале 1.16 В на платиновом электроде относительно Hg/HgCl<sub>2</sub>. Согласно данным циклической вольтамперометрии, первые потенциалы окисления данных комплексов лежат в диапазоне 0.85-0.95 В относительно Ag/AgCl/KCl(нас.), что на 0.2 В выше значения 0.7 В, ранее установленного как пороговое для комплексов, способных присоединять молекулярный кислород с образованием спироэндопероксидов.

**Таблица 2.** Значения окислительно-восстановительных потенциалов *o*-бензохинонов **24-28** по данным ЦВА ( $C = 5 \cdot 10^{-3}$  М, аргон, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1 М NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, относительно Ag/AgCl/KCl (нас)).

Соединение	$E^{\text{red}1}_{1/2}$ , В	$I_a/I_c$	$E^{\text{red}2}_p$ , В
<b>24</b> F	-0.34	0.77	-1.00
<b>25</b> Cl	-0.35	0.83	-0.98
<b>26</b> Br	-0.36	0.71	-0.96
<b>27</b> I	-0.37	0.80	-0.95
<b>28</b> <i>p</i> -Tol	-0.38	0.83	-1.04

**Таблица 3.** Значения окислительно-восстановительных потенциалов *o*-бензохинонов **29, 30, 32, 35, 37** по данным ЦВА ( $C = 5 \cdot 10^{-3}$  М, аргон, MeCN, 0.1 М NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, относительно Ag/AgCl/KCl (нас)).

Соединение	$E^{\text{red}1}_{1/2}$ , В	$I_a/I_c$	$E^{\text{red}2}_p$ , В
<b>29</b> OMe	-0.46	0.77	-0.75
<b>30</b> OEt	-0.49	0.80	-0.98
<b>32</b> OtBu	-0.51	0.88	-0.97
<b>35</b> 3,5-диметилпиразол-1-ил	-0.49	1.10	-1.13
<b>37</b> бензоимидазол-1-ил	-0.43	1.15	-1.07

**Таблица 4.** Значения потенциалов окисления комплексов сурьмы, полученные методом ЦВА (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $C = 0,003$  М, аргон, 0.15 М Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, относительно Ag/AgCl/KCl (нас)).

Соединение	$E^1_{1/2}$ , В	$I_c/I_a$	$E^2$ , В
<b>57</b> CH <sub>2</sub> -OMe	0.89	0.80	1.40
<b>55</b> CH <sub>2</sub> -OEt	0.89	0.83	1.41
<b>58</b> CH <sub>2</sub> -OiPr	0.89	0.81	1.38
<b>59</b> CH <sub>2</sub> -OtBu	0.88	0.78	1.38
<b>60</b> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub>	0.94	0.70	1.44
<b>62</b> CH <sub>2</sub> -1,2,4-triazol	1.07* (2 e)	-	-
<b>63</b> CH <sub>2</sub> -1-benzimidazol	0.86 (2e)	0.50	-
<b>65</b> CH <sub>2</sub> -benzo1,2,3-triazol-1yl	0.96 (1.5 e)	0.61	1.38
<b>66</b> CH <sub>2</sub> -benzo1,2,3-triazol-2yl	0.97 (1 e)	0.79	1.43
<b>67</b> CH <sub>2</sub> -carbazol	0.92 (1 e)	0.84	1.19 1.42
(3,6-Cat)SbPh <sub>3</sub>	0.89		1.40

## Выводы

1. На основе различных аминов, спиртов и азотсодержащих гетероциклических соединений синтезирован большой ряд новых пирокатехинов/*o*-хинонов, производных 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида. Показана возможность использования метоксиметилпроизводного в качестве алкилирующего агента N- и C-нуклеофилов для получения других функциональных производных пирокатехинов.
2. Установлено, что *o*-бензохиноны, содержащие альдиминовый фрагмент, вступают в реакции нуклеофильного присоединения, в то время как *o*-бензохиноны, содержащие  $\text{CH}_2\text{R}$ -фрагмент, устойчивы к действию нуклеофилов.
3. Показано, что для производных катехолаальдимины комплексы пятикоординационной сурьмы(V) могут быть получены только из *o*-бензохинонов. При взаимодействии дибромид трифенилсурьмы с катехолаальдимины образуются ионные производные, содержащие протонированный фрагмент  $\text{CH}=\text{NH}^+-\text{X}$ . Обнаружено образование продуктов симметризации катехолатных комплексов сурьмы в процессе реакции обмена дибромтрифенилсурьмы с соответствующими катехолаальдимины.
4. Показано, что для  $\text{CH}_2\text{R}$ -замещенных пирокатехинов/*o*-бензохинонов катехолатные комплексы пятикоординационной сурьмы(V) могут быть получены как из пирокатехинов (обменная реакция с дибромидом трифенилсурьмы(V)), так и из *o*-бензохинонов (окислительное присоединение к трифенилстибину).
5. Установлено, что дополнительный донорный атом в заместителе катехолатного фрагмента в комплексах сурьмы может участвовать в связывании координированной молекулы растворителя ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) на атом сурьмы (для  $\text{CH}_2\text{R}$ -производных), а также образовывать димерные структуры либо 1D-координационные полимерные цепи.
6. Показано, что катехолаальдимины окисляются в две стадии, при этом вторая стадия слабообратима, что связано с образованием внутримолекулярной водородной связи. Установлено, что введение альдиминового фрагмента в 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон смещает потенциал восстановления в анодную область. Для катехолатных комплексов трифенилсурьмы(V) введение алкоксиметильных и N-гетероциклических заместителей в положение 6 катехолата не только смещает потенциалы окисления редокс-активного лиганда, но и в определенных случаях полностью изменяет механизм окисления комплексов (два последовательных одноэлектронных процесса или один двухэлектронный).

## Список публикаций по теме диссертации

1. Poddel'sky, A.I. New sterically-hindered 6th-substituted 3,5-di-tert-butylcatechols/o-quinones with additional functional groups and their triphenylantimony(V) catecholates / A.I. Poddel'sky, M.V. Arsenyev, **T.V. Astaf'eva**, S.A. Chesnokov, G.K. Fukin, G.A. Abakumov // Journal of Organometallic Chemistry – 2017. – V. 835. – P. 17-24.
2. Arsenyev, M.V. New sterically hindered bis-catechol, bis- o -quinone and its bis-triphenylantimony(V) bis-catecholate. 3,5-Di- tert -butyl-6-methoxymethylcatechol as alkylating agent / M. V. Arsenyev, **T.V. Astafeva**, E.V. Baranov, A.I.Poddelsky, S.A. Chesnokov // Mendeleev Communications – 2018.- V. 28. – I. 1. – P. 76-78.
3. Poddel'sky, A.I. Triphenylantimony(V) 6-alkoxymethyl-3,5-di-tert-butylcatecholates. Structure and redox-properties / A.I. Poddel'sky, T.V. Astaf'eva, I.V. Smolyaninov, M.A. Arsenyev, G.K. Fukin, N.T. Berberova, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // Journal of Organometallic Chemistry – 2018. – V. 873. – P. 57-65.
4. **Astaf'eva, T.V.** Imine-Based Catechols and o -Benzoquinones: Synthesis, Structure, and Features of Redox Behavior / **T.V. Astaf'eva**, M.V. Arsenyev, R.V. Rummyantsev, G.K. Fukin, V.K. Cherkasov, A.I. Poddel'sky // ACS Omega – 2020. – V.5. – I. 35. – P. 22179-22191.
5. **Астафьева, Т.В.** Новые пространственно-экранированные пирокатехины, о-хиноны и комплексы трифенилсурьмы(V) на их основе / **Т.В. Астафьева**, А.И. Поддельский, Г.К. Фукин, О.В. Кузнецова // XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков, 2017, Нижний Новгород, С. 60.
6. **Astaf'eva, T.** New functionalized spatially shielded catechols, o-quinones and complexes of triphenylantimony(V) on their basis / **T. Astaf'eva**, M. Arsenyev, G. Fukin, O. Kuznetsova, A. Poddel'sky // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, 2017, N. Novgorod, P. 543.
7. Poddel'sky, A. Polyfunctional catecholato complexes of triarylantimony(V) / A. Poddel'sky, **T. Astaf'eva**, L. Okhlopkova, M. Arsen'ev, I. Smolyaninov, G. Fukin, N. Berberova, V. Cherkasov and G. Abakumov // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, 2017, N. Novgorod, P. 58.
8. M. Arsen'ev. o-quinonemethide in synthesis of new redox-active ligand and Complexes based them / M. Arsen'ev, **T. Astaf'eva**, S. Chesnokov // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, 2017, N. Novgorod, P. 484.
9. **Астафьева, Т.В.** Функционализированные пространственно-экранированные пирокатехины/о-хиноны и комплексы трифенилсурьмы(V) на их основе / **Т.В. Астафьева**, А.И. Поддельский, Г.К. Фукин, О.В. Кузнецова // 23-я Нижегородская сессия молодых учёных, 2018, Нижний Новгород, Т.2, С. 60.

10. **Астафьева, Т.В.** Комплексы трифенилсурьмы(V) на основе О- и N- производных метилпирокатехина / **Т.В. Астафьева**, А.И. Поддельский, В.К. Черкасов, М.В. Арсеньев, Г.К. Фукин, О.В. Кузнецова // 24-я Нижегородская сессия молодых учёных, 2019, Нижний Новгород, С. 158.
11. **Астафьева, Т.В.** Пространственно-экранированные катехолаальдимины: окислительно-восстановительные свойства и способность к комплексообразованию / **Т.В. Астафьева**, А.И. Поддельский, В.К. Черкасов, М.В. Арсеньев, Р.В. Румянцев // Всероссийская научная конференция Марковниковские чтения: органическая химия от марковникова до наших дней. Школа-конференция молодых ученых «Органическая химия: Традиции и Современность», 2020, Москва, С. 33.
12. **Астафьева, Т.В.** Пространственно-экранированные катехолаальдимины: окислительно-восстановительные свойства и способность к комплексообразованию / **Т.В. Астафьева**, Е.А. Челноков, М.В. Арсеньев // XXIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков, 2020, Нижний Новгород, С. 412.
13. **Астафьева, Т.В.** Функционализированные пространственно-экранированные пирокатехины/*o*-хиноны. Строение, окислительно-восстановительные свойства, способность к комплексообразованию / **Т.В. Астафьева**, М.В. Арсеньев, Е.А. Челноков, В.К. Черкасов // XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», 2020, Москва, С. 693.
14. **Астафьева, Т.В.** Комплексы сурьмы(V) на основе функционализированных пространственно-экранированных пирокатехинов / *o*-хинонов. Строение и свойства / **Т.В. Астафьева**, А.И. Поддельский, М.В. Арсеньев // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 2020, Москва, С. 171.
15. Astaf'eva, T.V. Catecholate antimony complexes on imine-based catechols and *o*-benzoquinones / **Т.В. Астафьева**, А.И. Поддельский, В.К. Черкасов // The XII International Conference On Chemistry For Young Scientists «The Mendeleev 2021», 2021, Санкт-Петербург, С. 179.