

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

Специальность 1.4.3 – органическая химия (химические науки)

Специальность 1.4.8 – химия элементоорганических соединений (химические науки)

Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

профессор,
член-корреспондент РАН,
доктор химических наук
Черкасов Владимир Кузьмич

профессор РАН,
доктор химических наук
Поддельский Андрей Игоревич

Нижегород – 2021

Содержание

Введение	4
1 Литературный обзор	10
1.1 Редокс-активные лиганды	10
1.2 Получение <i>o</i> -семихинолятных и катехолатных комплексов непереходных металлов	12
1.3 Катехолатные и <i>o</i> -семихинолятные комплексы непереходных металлов в окислительно-восстановительных реакциях	16
1.4 Влияние заместителей в хиноне/пирокатехине на свойства катехолатных комплексов сурьмы.....	20
1.5 Методы синтеза пирокатехинов.....	25
1.6 Алкилирование пирокатехинов	27
1.7 Синтез функционализированных пирокатехинов	30
1.8 Получение <i>o</i> -бензохинонов.....	34
1.9 Получение функционализированных <i>o</i> -бензохинонов	36
1.10 Модификация боковой цепи для пирокатехинов с карбонильной группой	39
1.11 Заключение	43
2 Обсуждение результатов	44
2.1 Взаимодействие катехолальдегида с аминами	45
2.2 Восстановление катехолальдегидов.....	51
2.3 Расщепление простых эфиров ароматическими гетероциклическими соединениями.....	54
2.4 Окисление катехолальдиминов.....	58
2.5 Окисление алкоксиметилпирокатехинов	61

2.6	Окисление пирокатехин-гетероциклов.....	65
2.7	Синтез комплексов трифенилсурьмы из пирокатехинов / о-бензохинонов на основе аминов.....	68
2.8	Синтез комплексов трифенилсурьмы из алкоксипроизводных пирокатехинов/о-бензохинонов.....	85
2.9	Синтез комплексов трифенилсурьмы из пирокатехинов/о-бензохинонов с гетероциклическим заместителем.....	92
2.10	Электрохимические свойства.....	97
3	Экспериментальная часть.....	110
3.1	Синтез катехолаальдиминов.....	111
3.2	Синтез алкоксиметилпирокатехинов.....	115
3.3	Синтез пирокатехин-гетероциклов.....	118
3.4	Окисление пирокатехинов до о-бензохинонов.....	123
3.5	Синтез комплексов.....	131
	Выводы.....	146
	Список литературы.....	148
	Благодарность.....	169
	Приложение 1.....	170
	Приложение 2.....	172
	Приложение 3.....	173

Введение

Актуальность исследования

В химии координационных соединений в качестве лигандов активно исследуется органическая редокс-система «*o*-бензохинон (**Q**) – *o*-семихинон (**SQ**) – катехолат (**Cat**) – пирокатехин (**CatH₂**)». 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*-хиноновой формы лиганда используют пространственные затруднения в виде *трет*-бутильных групп. Варьирование донорно-акцепторных свойств заместителей в пирокатехиновом/хиноновом фрагменте позволяет направленно изменять окислительно-восстановительные свойства этой 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. Для непереходных металлов, не имеющих множественных устойчивых степеней окисления, использование редокс-активных лигандов расширяет химические возможности соединений. Для таких соединений становится возможным 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 (*o*-хиноны, пирокатехины) с различной стерической загруженностью и различными (алифатическими и ароматическими) заместителями. Большая часть лигандов данного типа представляют собой производные 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина/*o*-бензохинона. Менее представлены производные 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина/*o*-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.

Цель работы: получение и исследование новых функционализированных имино-, алкокси- и амино- группами пирокатехинов/*o*-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 соединения 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 и практическая ценность 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 *o*-бензохинонов. Результаты исследования строения и электрохимических свойств.
2. Особенности синтеза комплексов сурьмы(V) на основе новых пирокатехинов/*o*-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 13 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), XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020» (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.

Изложенный материал и полученные результаты соответствуют пунктам 1., 2., 6. и 7. паспортов специальностей 1.4.3 – органическая химия (химические науки) и 1.4.8 – химия элементоорганических соединений (химические науки).

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».

1 Литературный обзор

1.1 Редокс-активные лиганды

Редокс-активными лигандами называют органические соединения, способные менять свою степень окисления, находясь в координационной сфере металла [1]. Такие лиганды способны стабилизировать разные степени окисления металла и могут использоваться для настройки реакционной способности металла, а также активно участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, процессах разрыва и образования связей. Наиболее изученными соединениями, способными выступать в качестве таких лигандов, являются диоксоленовые производные (*o*-бензохиноны, *o*-семихиноны, катехолаты) и их азотсодержащие гетероаналоги – *o*-иминобензохиноны и альфа-диимины. Однако, для каждого класса этого типа соединений характерен ограниченный диапазон редокс-состояний.

Редокс-триада на основе *o*-бензохинона может существовать в одной из трех форм (Схема 1.1.1) - нейтральная *o*-бензохиноновая форма (**Q**), анион-радикальная форма (**SQ⁻** - одноэлектронно-восстановленная форма) и дианионная катехолатная форма (**Cat²⁻** - двухэлектронно-восстановленная форма или, с другой стороны, депротонированная форма пирокатехинов). В литературе описаны комплексы переходных и непереходных металлов с нейтральной *o*-бензохиноновой (**Q-ML_n**), *o*-семихиноновой (**SQ-ML_n**) и катехолатной формой лиганда (**Cat-ML_n**) [2; 3]. Обычно *o*-бензохиноны в комплексах выступают в качестве *o*-семихиноновых или катехолатных лигандов, однако встречаются примеры комплексов и с нейтральной формой *o*-бензохинона (**Q-ML_n**)[4–9].

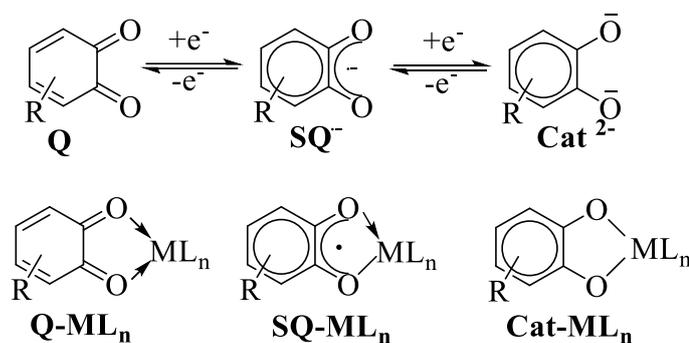


Схема 1.1.1

Особый интерес представляют комплексы непереходных металлов с редокс-активными лигандами. Сочетание редокс-активных лигандов, способных обратимо принимать и отдавать электроны, с непереходным металлом расширяет круг возможных химических превращений таких координационных соединений. Комплексы непереходных металлов приобретают химические свойства комплексов переходных металлов, например, способность вступать в реакции окислительного присоединения и восстановительного элиминирования. Эти реакции лежат в основе большого числа катализируемых переходными металлами процессов [10]. На примере производных сурьмы(V) с редокс-активными лигандами впервые обнаружено уникальное явление обратимого связывания молекулярного кислорода комплексами непереходных металлов [11–14]. Варьирование донорно-акцепторных свойств заместителей в редокс-активном лиганде влияет на редокс-переходы в триаде $\text{Cat}^{2-}/\text{SQ}^{\cdot-}/\text{Q}$, открывая возможность управления химическими превращениями с участием этих комплексов. Таким образом, комбинация редокс-активный лиганд-непереходный металл позволяет расширить реакционную способность непереходных металлов и открывает возможность использования соединений главных подгрупп в катализе.

1.2 Получение *o*-семихинолятных и катехолатных комплексов непереходных металлов

В последнее время координационная химия редокс-активных лигандов *o*-бензохинонового типа интенсивно развивается [1; 2; 15–19] и к настоящему времени исследованы комплексы не только переходных, но и непереходных металлов. В химии комплексов непереходных металлов с редокс-активными лигандами большинство работ направлены на синтез пар редокс-неактивного непереходного металла с редокс-активным лигандом, реже встречаются работы, направленные на изучение химических свойств этих соединений [20]. На основе редокс-активных лигандов *o*-бензохинонового типа получают *o*-семихинолятные и катехолатные комплексы непереходных металлов.

Основные методы для синтеза *o*-семихинолятных комплексов непереходных металлов заключаются в получении по реакциям: 1) обменного взаимодействия *o*-бензохинона/*o*-семихинолята натрия (SQ)Na или иного щелочного металла и хлоридом металла MNa_x (M – металл II–III группы); 2) окисления металла или его амальгамы *o*-бензохиноном Q; 3) замещение металлоорганических соединений с различными *o*-бензохинонами Q.

Катехолатные комплексы непереходных металлов получают с использованием следующих методов: 1) прямое взаимодействие металлов или их амальгамы с нейтральными *o*-бензохинонами; 2) реакции обмена *o*-бензохиноновых производных щелочных металлов или таллия с галогенидами металлов; 3) реакции окислительного присоединения *o*-бензохинонов к соединениям металлов с низкой степенью окисления; 4) реакции замещения пирокатехинов с соединениями металлов; 5) окислительно-восстановительные реакции *o*-бензохинонов с галогенидами металлов или металлоорганическими соединениями; 6) электрохимический синтез.

Для синтеза комплексных соединений сурьмы(V) с катехолатными лигандами можно выделить четыре основных метода:

1) взаимодействие сурьмаорганических соединений типа Ar_3SbX_2 (где X = галоген) с производными пирокатехина в присутствии основания (в основном, триэтиламина) [21–23] (Схема 1.2.1, Схема 1.2.2);

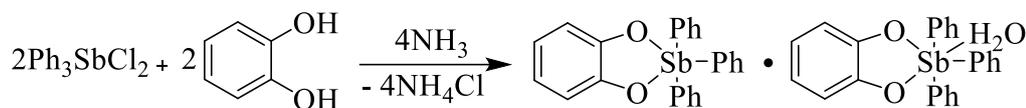


Схема 1.2.1

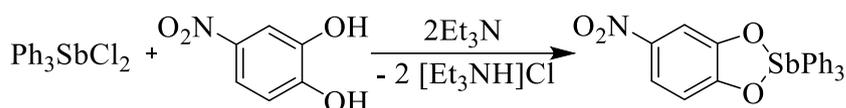


Схема 1.2.2

2) окисление элементарной сурьмы замещенными *o*-бензохинонами (Схема 1.2.3) [24];

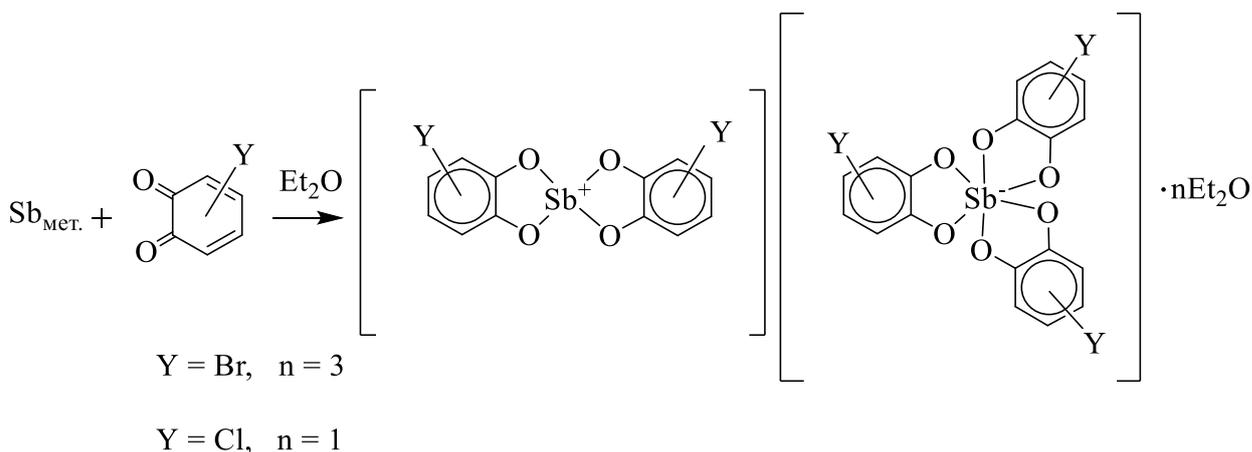


Схема 1.2.3

3) одностадийный окислительный метод с применением R_3Sb (где R = Alk или Ar), производных пирокатехина и гидропероксида *трет*-бутила (ГПТБ) (Схема 1.2.4) [25; 26], предложенный на кафедре органической химии Нижегородского государственного университета;

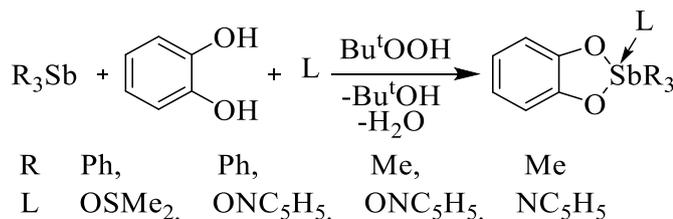


Схема 1.2.4

4) реакция окислительного присоединения *o*-бензохинонов к Ar_3Sb , Ar_2SbX или ArSbX_2 (Схема 1.2.5, Схема 1.2.6) [27; 28].

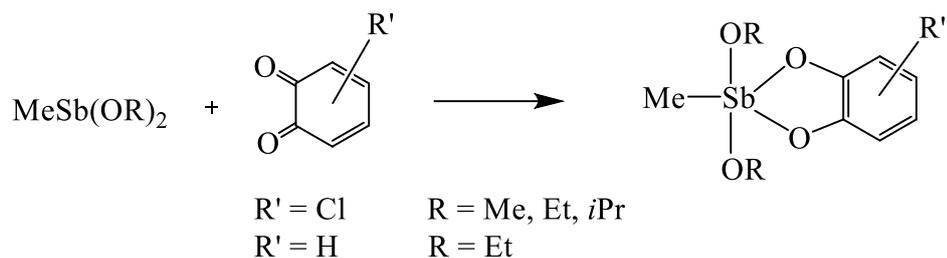


Схема 1.2.5

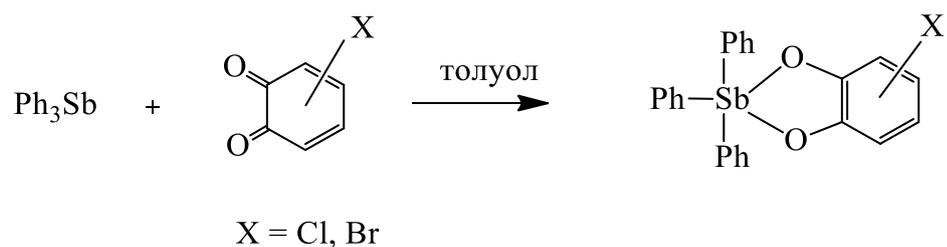


Схема 1.2.6

Для комплексов сурьмы с координационным числом 5 возможно дополнение координационной сферы молекулами растворителей путем перекристаллизации полученных комплексов пятикоординационной сурьмы из соответствующего донорного растворителя (Схема 1.2.7) [11; 28].

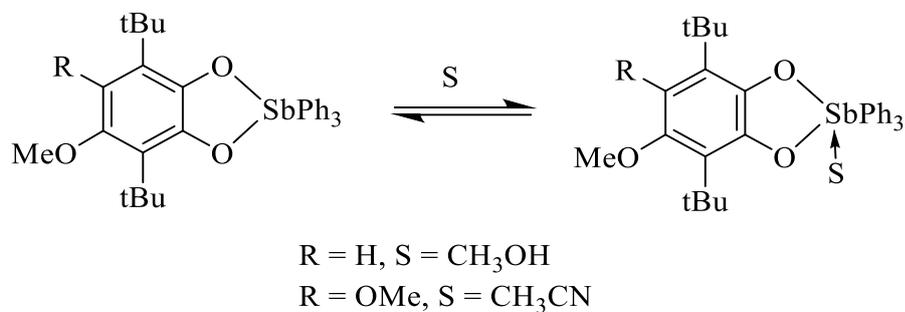


Схема 1.2.7

Сурьма в высшей степени окисления стремится к гексакоординированной среде за счет межмолекулярных взаимодействий, либо из-за координации молекул растворителя. Однако этот процесс можно целенаправленно контролировать, вводя в реакции дополнительный донорный лиганд (Схема 1.2.8) [29].

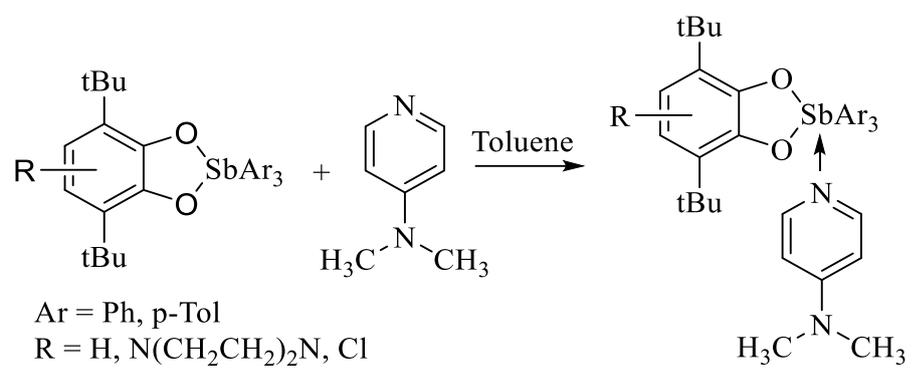


Схема 1.2.8

1.3 Катехолатные и *o*-семихинолатные комплексы непереходных металлов в окислительно-восстановительных реакциях

Как было сказано ранее, в химии комплексов непереходных металлов с редокс-активными лигандами работы по большей части направлены на создание пар редокс-неактивного непереходного металла с редокс-активным лигандом. Однако *o*-семихинолатные и катехолатные комплексы непереходных металлов, благодаря наличию в координационной сфере редокс-активного лиганда, способны обратимо присоединять малые молекулы, например, молекулярный кислород [11; 30–32] или фенилацетилен [32]. При этом данные превращения являются реакциями окислительного присоединения и восстановительного элиминирования, но протекают за счет окисления или восстановления не центрального атома металла, а органического лиганда переменной валентности.

Комплексы непереходных металлов на основе редокс-активных лигандов могут присоединять галогены, которые являются монодентантными лигандами, способными образовывать мостиковые связи [33]. При взаимодействии галогены выступают в качестве окислителя центрального атома металла (Схема 1.3.1) [34–36] или редокс-активного лиганда (Схема 1.3.2) [37; 38].

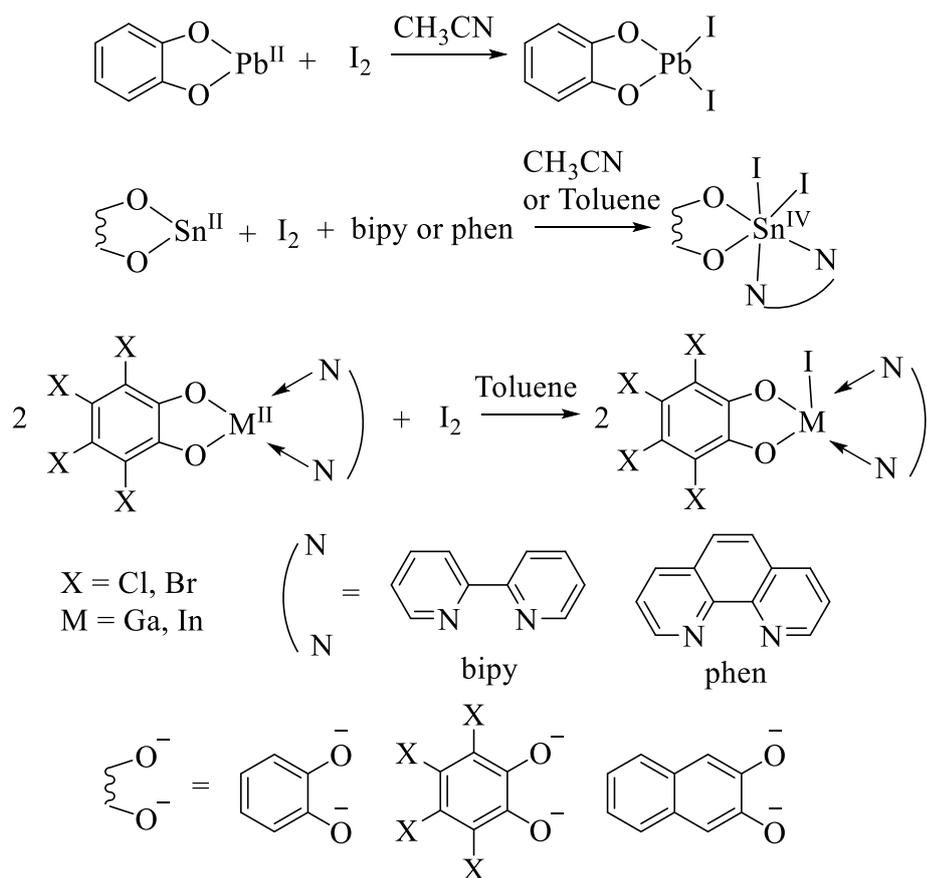
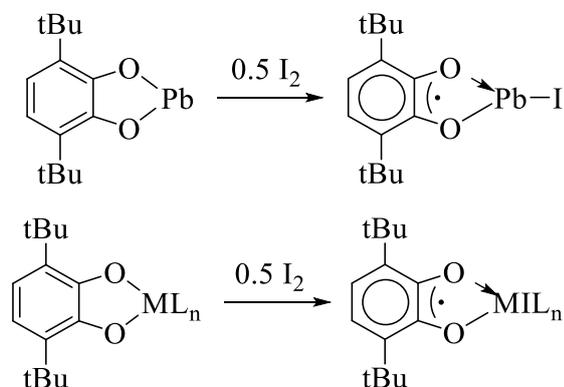


Схема 1.3.1



M = Zn, L = Py, n = 2; M = Cd, L = bipy, n = 1

Схема 1.3.2

Координационную сферу катехолатных комплексов непереходных металлов и неметаллов (например, кремния) дополняют галогенами с помощью амониевых солей (Схема 1.3.3) [34; 35; 39–44].

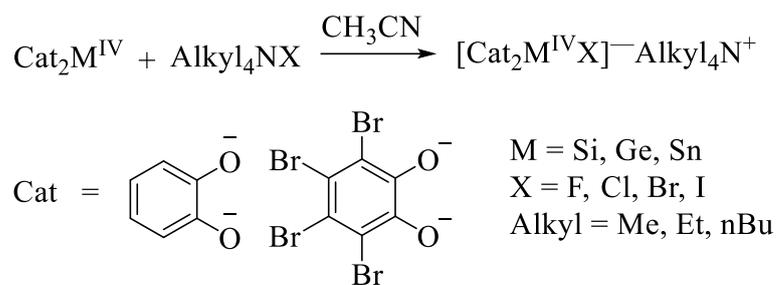


Схема 1.3.3

Благодаря своей редокс-активности катехолатные комплексы непереходных металлов могут использоваться в качестве спиновых ловушек для различных парамагнитных частиц [45; 46]. Монокатехолатные комплексы свинца, магния, кадмия и цинка взаимодействуют с монооксидом азота NO. Атом металла, присоединяя молекулу NO, сохраняет свою валентность, в то время как катехолатный лиганд окисляется до *o*-бензосемихинонового (Схема 1.3.4) [47].

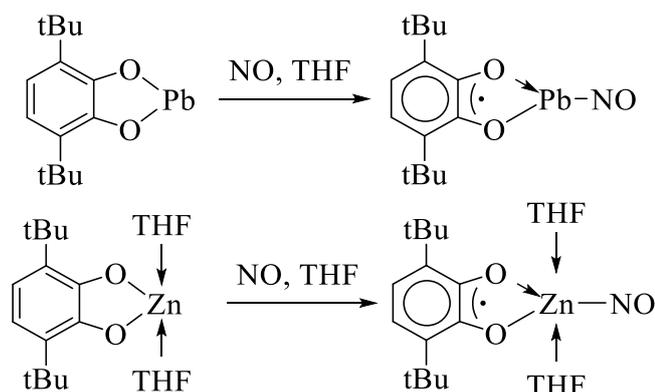


Схема 1.3.4

Помимо присоединения монооксида азота, монокатехолатные комплексы олова(IV) способны окисляться диоксидом азота, в результате чего образуются моно-*o*-бензосемихиноновые комплексы олова(IV) (Схема 1.3.5) [48].

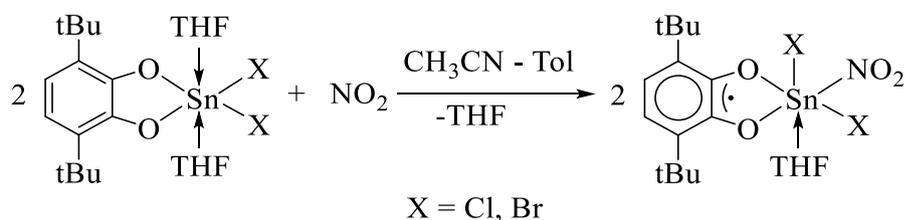


Схема 1.3.5

Трис-*o*-бензосемихиноновые комплексы металлов III группы взаимодействуют с донорными основаниями, такими как ТМЭДА, пиридин и 2,2'-

дипиридил. В результате взаимодействия происходит окислительное замещение одного из *o*-бензосемихиноновых лигандов и образование комплексов, содержащих в координационной сфере катехолатный и *o*-бензосемихиноновый лиганды [49; 50]. При взаимодействии трис-*o*-бензосемихиноновых комплексов алюминия(III), галлия(III) и индия(III) с избытком триметилфосфина также происходит окислительное замещение одного из *o*-бензосемихиноновых лигандов [51]. Трис-*o*-бензосемихиноновые комплексы индия(III) либо бис-*o*-бензосемихиноновые комплексы цинка взаимодействуют с N-гетероциклическими карбенами [52].

Катехолатные и амидофенолятные комплексы сурьмы(V) способны обратимо присоединять молекулярный кислород [30; 31; 53] (Схема 1.3.6).

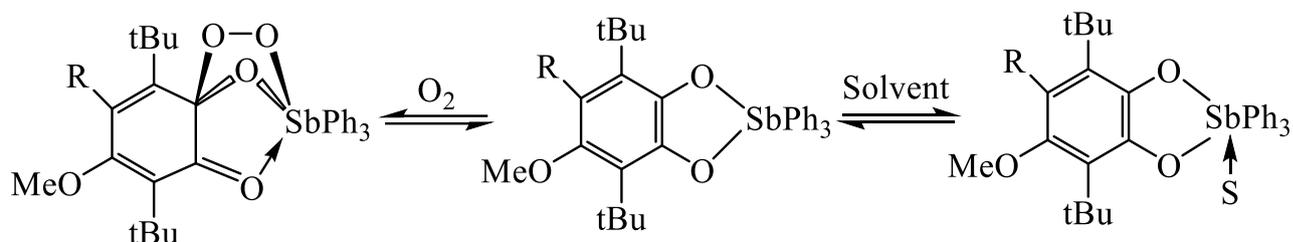


Схема 1.3.6

1.4 Влияние заместителей в хиноне/пирокатехине на свойства катехолатных комплексов сурьмы

Сочетание редокс-активного лиганда с непереходным металлом позволяет расширить реакционную способность данных соединений, которые могут проявлять свойства, характерные для комплексов с переходными металлами, поэтому важно знать, как влияет наличие различных заместителей в лиганде на окислительно-восстановительные свойства. Известно, что способность обратимого связывания молекулярного кислорода комплексами сурьмы зависит от окислительно-восстановительного потенциала катехолатного лиганда. Исследования электрохимических свойств комплексов показали, что при наличии акцепторных групп в катехолатном лиганде окисление проходит труднее, что подтверждается смещением потенциала окисления катехолатов в положительную область циклической вольтамперограммы, и, кроме того, снижают устойчивость катионных комплексов; донорные заместители, наоборот, облегчают окисление катехолатного лиганда, способствуя взаимодействию с кислородом [54–56]. Промежуточное положение занимают катехолаты, содержащие слабые донорные заместители [31]. Первый потенциал окисления для катехолатов сурьмы изменяется в диапазоне от 0.65 В для (4,5-(MeO)₂-3,6-DBCat)SbPh₃ до 0.89 В для (3,6-DBCat)SbPh₃ и 1.16 В для (4-NO₂-3,6-DBCat)SbPh₃ (данные приводятся относительно Ag/AgCl/KCl (насыщ.)). Варьирование природы заместителей в катехолатном лиганде влияет на величину потенциала перехода катехолат – *o*-бензосемихинон, облегчая или затрудняя процесс окисления, что, в свою очередь сказывается на возможности взаимодействия с молекулярным кислородом.

Типичные электрохимические превращения пирокатехинов/*o*-бензохинонов описываются схемой редокс-превращений (Схема 1.4.1), аналогичной редокс-превращениям пары гидрохинон/*o*-бензохинон [57].

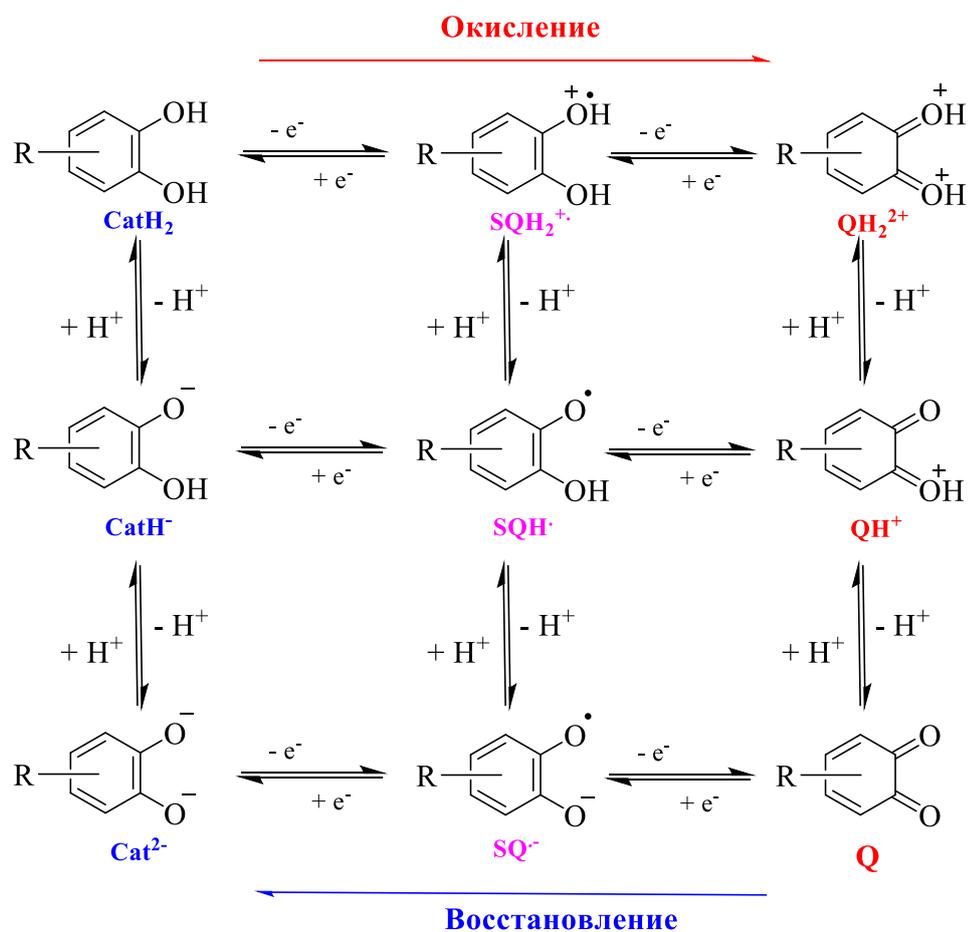


Схема 1.4.1

В таблице приведены данные потенциалов восстановления *o*-бензохинонов и окисления пирокатехинов для некоторых представителей пространственно-экранированных пирокатехинов/*o*-бензохинонов (Таблица 1.4.1, Таблица 1.4.2).

Таблица 1.4.1 Потенциалы восстановления *o*-бензохинонов

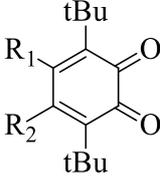
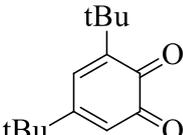
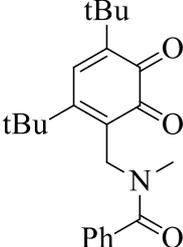
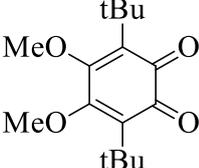
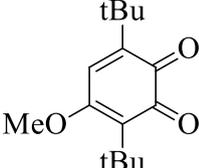
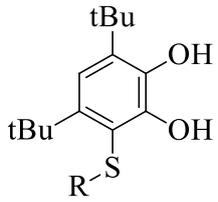
Соединение	Первый потенциал	Растворитель	ЭС Ссылка	
	$R_1 = H; R_2 = Pr^i$	0.53	ДМФА	р.к.э. [58]
	$R_1 = H; R_2 = Pr^n$	0.51		
	$R_1 = H; R_2 = H$	0.39		
	$R_1 = H; R_2 = Cl$	0.37		
	$R_1 = H; R_2 = F$	0.34		
	$R_1 = F; R_2 = F$	0.34		
	$R_1 = H; R_2 = NO_2$	0.10		
	$R_1 = H; R_2 = CN$	0.06		
	-0.44	CH ₃ CN	Ag/AgCl/KCl [59]	
	-0.38	ДМФА		
	-0.44	CH ₃ CN		
	-0.38	ДМФА		
	-0.71	CH ₃ CN		
	-0.63	ДМФА		
	-0.50	CH ₃ CN		
	-0.47	ДМФА		

Таблица 1.4.2 Потенциалы окисления пирокатехинов

Соединение	Первый потенциал	Растворитель	ЭС Ссылка
	$-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$	1.18	CH_3CN Ag/AgCl/KCl [60]
	$-(\text{CH}_2)_9-\text{OH}$	1.21	
	$-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$	1.17	
	$-(\text{CH}_2)_{10}-\text{P} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$	1.06	
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3\text{Cl}$	1.21	
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{NH} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	1.06	
	$\text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}-\text{CH}_2-$	1.14	
	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$	1.15	
	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	1.15	

Согласно данным, прослеживаются следующие тенденции:

- 1) введение акцепторных заместителей (например, Cl, NO₂) приводит к смещению потенциалов восстановления *o*-бензохинонов в анодную область, что соответствует увеличению окислительной способности *o*-бензохинонов. И наоборот, введение донорных заместителей (CH₃, OMe, NR₂) приводит к смещению потенциалов восстановления *o*-бензохинонов в катодную область и уменьшению окислительной способности *o*-бензохинонов;
- 2) аналогично, введение акцепторных заместителей приводит к смещению потенциалов окисления пирокатехинов в анодную область и уменьшению антиоксидантной активности данных соединений. Введение донорных заместителей в пирокатехин приводит к смещению потенциалов окисления в анодную область и увеличению антирадикальной активности;

3) введение заместителей в орто-положения к карбонильным группам (положения 3 и 6) сильнее влияют на редокс-свойства, чем заместители в положениях 4 и 5.

К настоящему времени синтезировано множество разнообразных замещенных пространственно-экранированных пирокатехинов и *o*-бензохинонов. Большую работу в исследовании электрохимических свойств данных лигандов проделали исследователи из ИМХ РАН совместно с исследователями из Астрахани (проф. д.х.н. Берберова Н.Т. и д.х.н. Смолянинов И.В., АГТУ) [60–63].

подавляющее большинство работ по катехолатным/*o*-бензохиноновым комплексам металлов ограничено применением коммерчески доступных пространственно-экранированных 3,5- и 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинонов. Одновременно с этим добиться плавного изменения электронных и стерических свойств самих лигандов, и тем самым осуществить «настройку» свойств комплексов, за счет введения дополнительных заместителей довольно трудно. Существенным синтетическим ограничением введения различных заместителей в 3,5- и 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноны является наличие двух *трет*-бутильных групп, которые увеличивают кинетическую стабильность лигандов в окисленном состоянии, но ограничивают атаку нуклеофилов и электрофилов.

Таким образом одной из задач данной диссертационной работы является изучение электрохимических свойств новых пирокатехинов/*o*-бензохинонов, а также влияние заместителей на электрохимические свойства полученных соединений и комплексов сурьмы(V) на их основе.

1.5 Методы синтеза пирокатехинов

Пирокатехины и *o*-бензохиноны являются структурными элементами многих органических соединений биогенного происхождения и играют важную роль в жизнедеятельности живых организмов. Набор свойств, присущий пирокатехинам, позволяет использовать данный класс соединений во многих областях химии. Так, наличие пирокатехинового фрагмента позволяет выступать в качестве хелатирующего агента атомов металлов, а также в качестве восстановителя, при этом окисляясь до соответствующих *o*-бензохинонов. Перечисленные особенности вызывают повышенный интерес в химии координационных соединений. Антиоксидантная активность фенольных соединений широко исследуется в отношении профилактики сердечных заболеваний, воспалений, рака и сохранения пищевых продуктов [64–67]. Известно, что *o*-бензохиноны и пирокатехины входят в состав иницирующих и ингибирующих систем свободно-радикальной полимеризации [68]. Также пирокатехины находят широкое применение в органической и биоорганической химии [69; 70].

Пирокатехин впервые получен в 1839 г. при сухой перегонке полифенольных соединений (катехина). В настоящее время разработано большое количество методик синтеза пирокатехинов. Известны способы окисления замещенных фенолов с образованием соответствующих пирокатехинов в присутствии каталитических количеств H_3PO_4 [71], фермента тирозиназы (медьсодержащего фермента) [72], с использованием пероксида водорода, либо O_2 в качестве окислителя под действие комплексов Fe^{3+} с ферментом тирозингидроксилазой ($\text{TH}(\text{Fe}^{\text{III}})$) [73]. Однако данные способы характеризуются такими недостатками, как низкий выход пирокатехина (менее 10%) в результате последовательного окисления в соответствующий *o*-бензохинон. Авторы [74] предложили получать пирокатехин окислением фенола в присутствии особого вида бактерий: замещенный фенол практически полностью превращается в пирокатехин через 20-30 ч при 30°C.

Функционализированные фенолы являются стартовыми соединениями для синтеза многих природных продуктов, содержащих в своей структуре пирокатехиновый фрагмент. Известен способ получения пирокатехинов из фенолов, содержащих атом галогена в бензольном кольце (Схема 1.5.1) [75]. Синтез протекает в жестких условиях в присутствии избытка щелочи и при этом катализатором является система Cu/D-glucose.

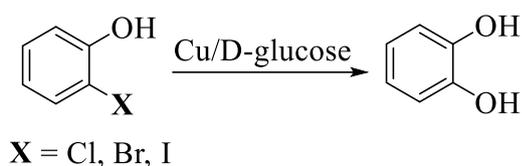


Схема 1.5.1

Реакция окисления альдегидов и кетонов перекисью водорода или пероксикислотами по Байеру-Виллигеру широко используется в органическом синтезе как селективный метод расщепления ближайшей к карбонилу С-С связи. Авторы работы [76] продемонстрировали метод синтеза пирокатехина из салицилового альдегида с помощью окисления Дакина (Схема 1.5.2). Подобная модификация альдегидной группы является разновидностью реакции Байера-Виллигера и приводит к образованию целевого продукта с выходом 98 %.

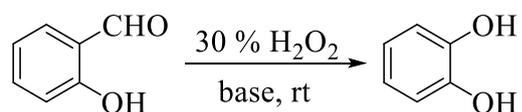


Схема 1.5.2

1.6 Алкилирование пирокатехинов

Пространственно-замещенные пирокатехины пользуются большим спросом в промышленности как антиоксиданты для каучуков, полимеров, пищевых продуктов. Поэтому интерес к синтезу экранированных фенолов с использованием эффективных катализаторов не ослабевает. Алкилароматические соединения являются результатом алкилирования – одной из ключевых реакций органического синтеза. Состав продуктов реакции в значительной степени определяют условия алкилирования и особенности применяемых катализаторов. Как известно, высокой селективностью в реакции орто-алкилирования фенолов обладают некоторые алюмоорганические гомогенные катализаторы, в частности алкоксиды алюминия.

Изучено алкилирование пирокатехина камфеном в присутствии алюминий-содержащих соединений, таких как фенолят алюминия и изопропилат алюминия [77]. Показано, что при взаимодействии пирокатехина и камфена при 160-170 °С в присутствии органоалюминиевых соединений образуется продукт О-алкилирования – моноэфир с изоборнилным строением терпенового заместителя с выходом 75 %. Алкилирование в ароматическое кольцо в этих условиях не происходило. При взаимодействии пирокатехина с камфеном в присутствии различных гетерогенных кислотных катализаторов (глин, цеолитов и катионитов) основным продуктом являлся *n*-изокамфил пирокатехин (Схема 1.6.1 а) с выходом до 50 %. Кроме того, выделены моно- (Схема 1.6.1 б) и диалкилированные (Схема 1.6.1 в) фенолы, также содержащие изокамфильный алкильный заместитель.

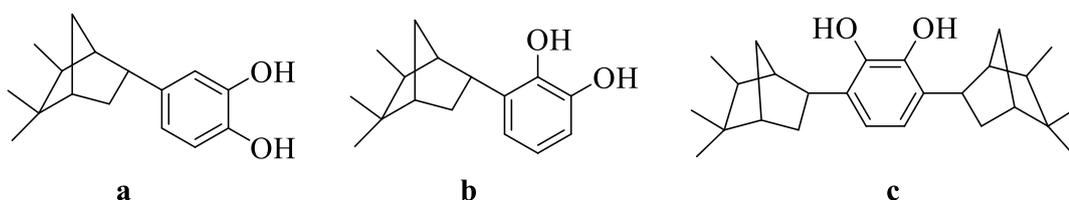


Схема 1.6.1

Возможно алкилирование с помощью галогенпроизводных. При прямом алкилировании незамещенного пирокатехина 2,5-диметил-2,5-дихлоргексаном в

хлористом метиле с использованием избытка AlBr_3 образуется 6,7-дигидрокси-1,1,4,4-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (Схема 1.6.2) [78].

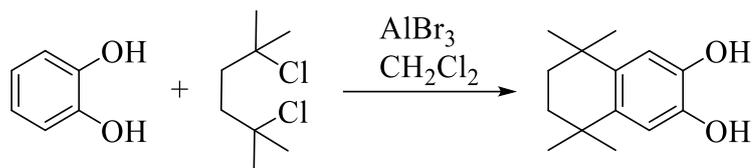


Схема 1.6.2

Введение алкильных групп возможно через несколько стадий. Так получение 3,6-диметилпирокатехина включает преобразование пирокатехина в 3,6-бис(морфолинометил)пирокатехин с последующим ацетилизом и восстановлением на платиновом катализаторе [79] (Схема 1.6.3).

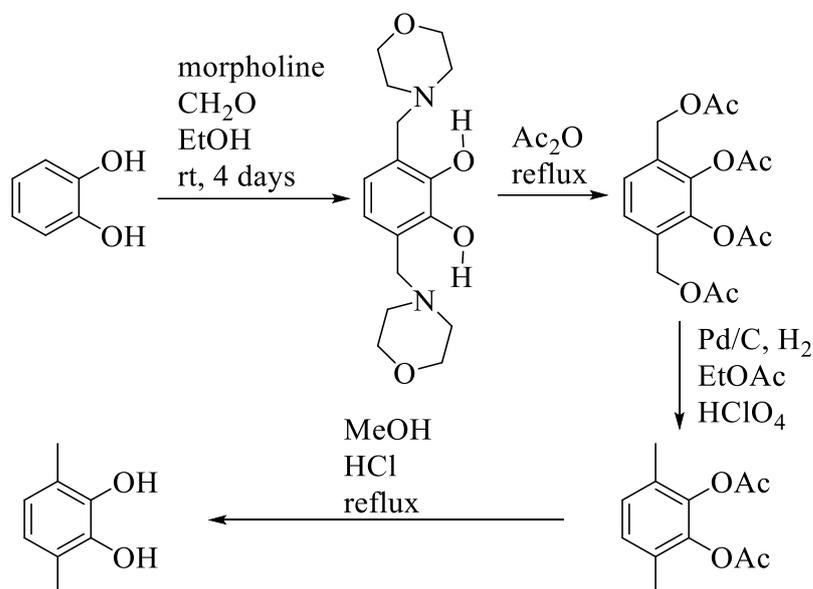


Схема 1.6.3

Наиболее простой метод заключается в алкилировании с помощью спиртов (Схема 1.6.4) [80].

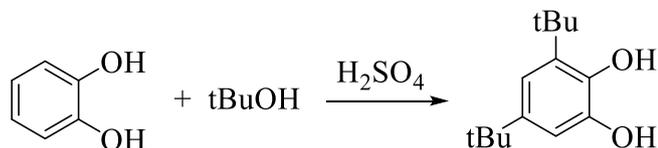


Схема 1.6.4

Разработана удобная методика препаративного синтеза циклогексилзамещенных *o*-бензохинонов, у которых степень стерической защиты диоксоленового фрагмента ниже, чем у *трет*-бутильных аналогов. Тем не менее

новые *o*-бензохиноны и их восстановленные производные стабильны (Схема 1.6.5) [81].

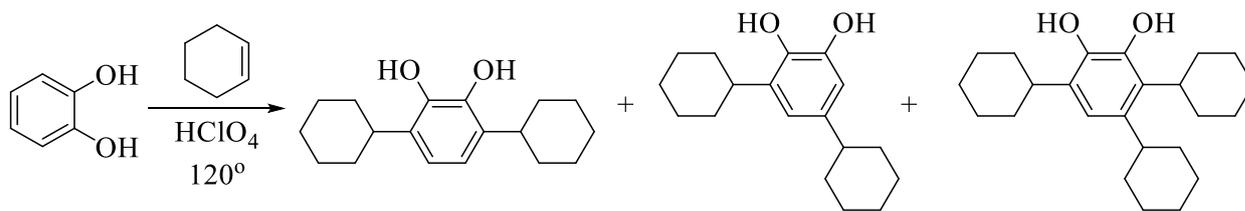


Схема 1.6.5

1.7 Синтез функционализированных пирокатехинов

В химии координационных соединений особым интересом пользуются лиганды, имеющие несколько центров координации. Для введения дополнительных функциональных групп в пирокатехины порой необходима защита гидроксильных групп. В настоящее время выработаны определенные стратегии, позволяющие использовать защиту различных групп в процессе синтеза. Эти подходы изложены в обзоре M.Schelhaas, и H.Waldmann [82].

Поскольку пространственно-экранированные пирокатехины имеют стабильную окисленную форму (*o*-бензохиноновую), то мы рассмотрим известные методы синтеза алкилированных функционализированных пирокатехинов. Существенным синтетическим ограничением функционализации 3,5- и 3,6-ди-*трет*-бутил-пирокатехинов/*o*-бензохинонов является наличие двух *трет*-бутильных групп, ограничивающих атаку и нуклеофилов, и электрофилов в кольцо пирокатехина/*o*-бензохинона.

Одним из способов модификации пространственно-экранированного пирокатехина или *o*-бензохинона является наличие функциональной группы, способной к селективным и эффективным превращениям без затрагивания пирокатехинового фрагмента, что позволяет использовать один и тот же структурный блок для синтеза широкого ряда соединений. Например, для аминов и карбоновых кислот – это получение соответствующих амидов, для альдегидной группы – реакция Виттига, реакции конденсации и др.. Для этих классов соединений существуют эффективные методики модификации. Катехолальдегиды могут являться стартовым соединением при синтезе катехоламинов и катехолкарбоновых кислот. Известно несколько способов для введения альдегидной группы в бензольное кольцо: реакция Вильсмейера-Хаака, реакция Даффа, реакция Реймера-Тимана, реакция Гаттермана-Коха и реакция с использованием металлоорганических производных.

Использование литийорганических производных является одной из методик синтеза замещенных альдегидов. На первой стадии получают галоидное

производное (как правило бром- или йод-производное), которое затем металлируют и используют полученное металлоорганическое производное в качестве сильного нуклеофила. Для получения альдегидов данным металлоорганическим соединением необходимо обработать производные муравьиной кислоты (эфиры или амиды, например, распространенный растворитель N,N-диметилформамид). Данный способ использован [83] для получения в конечном итоге пирокатехина с нитронилнитроксильной группой (Схема 1.7.1).

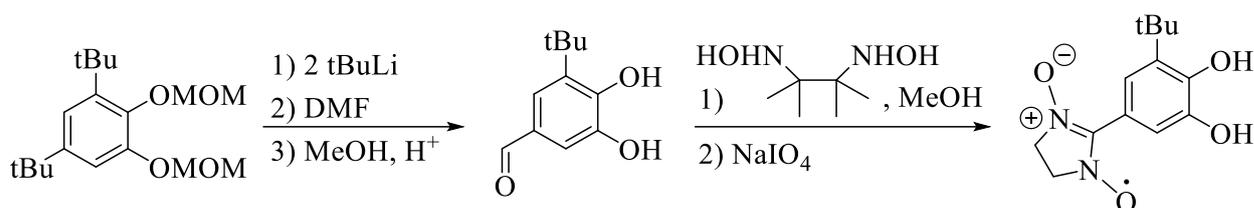


Схема 1.7.1

Более эффективным методом для синтеза 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксibenзальдегида является реакция Даффа [84]. Взаимодействие 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина с уротропином в атмосфере аргона в ледяной уксусной кислоте при 90 °С в течение 1 ч позволяет получить 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксibenзальдегид в одну стадию с выходом до 75% без использования колоночной хроматографии (Схема 1.7.2). Авторам [78] также удалось с помощью этого метода осуществить функционализацию 5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3-диола.

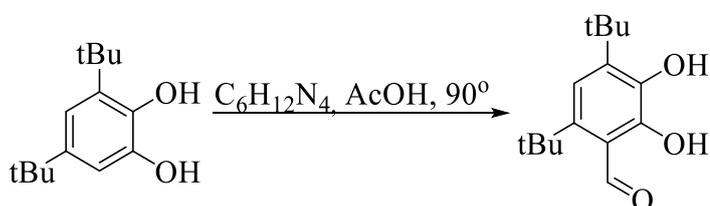


Схема 1.7.2

Еще одним способом является функционализация с помощью ацилирования, так получали промежуточный продукт в работе [85] (Схема 1.7.3).

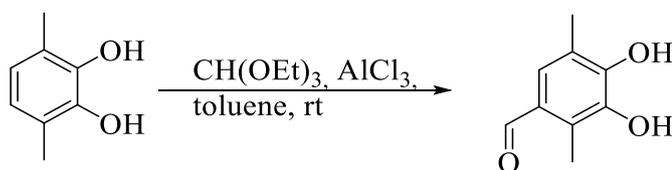


Схема 1.7.3

После введения карбонильной группы в пирокатехиновый фрагмент возможно получение соответствующих алкенов по реакции Виттига с использованием защитных групп, которые затем, например, эпоксидируют для использования в качестве линкера пептидных фрагментов (Схема 1.7.4) [86].

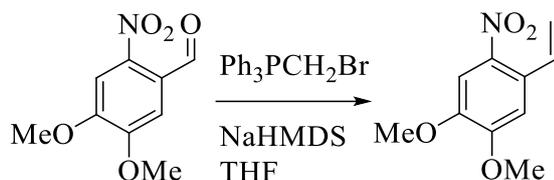


Схема 1.7.4

Наличие альдегидной группы также подразумевает возможность восстановления катехолальдегидов до соответствующих бензиловых спиртов (Схема 1.7.5) [87].

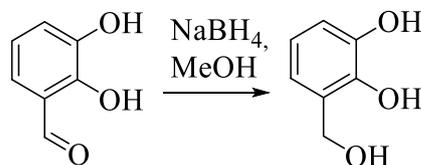


Схема 1.7.5

Катехолальдегид можно окислить до соответствующей карбоновой кислоты. Дигидроксibenзойная кислота и ее производные широко представлены в химии биологически активных соединений (сидерофоров и антиоксидантов) [67; 88–92]. Введение карбоксильной группы хорошо изучено для непространственно-экранированных пирокатехинов, так, например, возможно введение сразу двух кислотных групп в пирокатехиновый фрагмент [93; 94]. О синтезе стерически затрудненного производного пирокатехиновой кислоты сообщается в работе [95] (Схема 1.7.6).

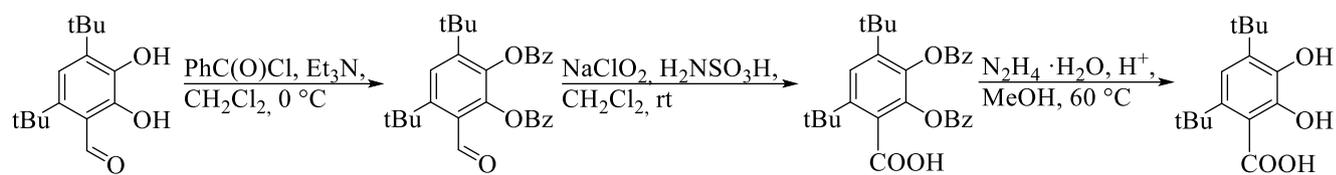


Схема 1.7.6

Функционализация пирокатехинов возможна с использованием и без использования защитных групп. Для того, чтобы избежать стадий добавления и снятия защиты с гидроксильных групп иногда функционализируют сначала *o*-бензохинон (глава 1.9), а затем восстанавливают его до пирокатехина.

1.8 Получение *o*-бензохинонов

В настоящее время одним из важнейших направлений синтетической органической химии является получение биологически активных соединений с полезными свойствами. Многие представители класса хинонов обладают выраженной биологической активностью. В связи с этим представляют интерес как методы синтеза хинонов, так и их химическая активность в качестве непредельных (ароматических) дикарбонильных соединений. Устойчивость окисленных форм существенно зависит не только от электронных факторов заместителей, но и от стерической загруженности ароматического кольца. Так, если стерически неэкранированные *o*-бензохиноны легко присоединяют воду даже в нейтральной среде и способны к межмолекулярной конденсации, то для пространственно-экранированных *o*-бензохинонов данные процессы не характерны, и они могут быть легко выделены при окислении соответствующих пирокатехинов. Пространственные затруднения (например, объемные заместители такие как *трет*-бутильные группы) стабилизируют промежуточную свободно-радикальную *o*-семихиноновую форму данных соединений.

Наиболее распространенный метод синтеза *o*-бензохинонов – окисление одно- и двухатомных фенолов (Схема 1.8.1-Схема 1.8.5). Один из способов получения хинонов заключается в окислении одноатомных фенолов солью Фреми (нитрозодисульфат калия). Эта реакция осуществляется в исключительно мягких условиях в водном спирте или ацетоне с выходом 90%. Другим одноэлектронным окислителем фенолов является оксид серебра(I). Этот реагент, согласно данным последних лет, особенно пригоден для окисления 1,2-дигидроксибензола и его производных до *o*-бензохинона.

Выделяют несколько препаративных методов получения *o*-бензохинонов:

- 1) взаимодействие пирокатехина с одним эквивалентом SO_2Cl_2 на холоду в абс.эфире (Схема 1.8.1) [96];

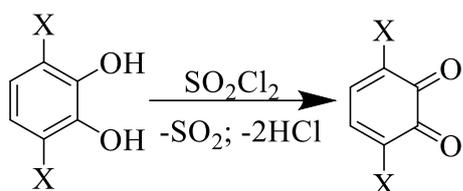


Схема 1.8.1

2) окисление в водном метаноле солью Фреми (Схема 1.8.2) [97];

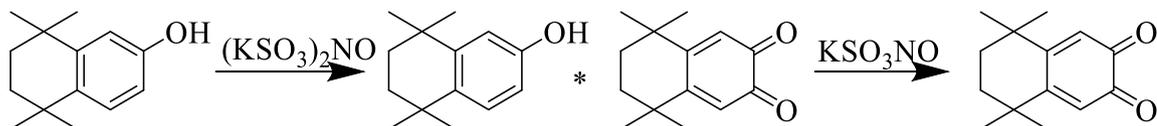


Схема 1.8.2

3) окисление с помощью $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в водно-эфирной среде в присутствии оснований (NaHCO_3 , KOH или K_2CO_3) (Схема 1.8.3) [97];

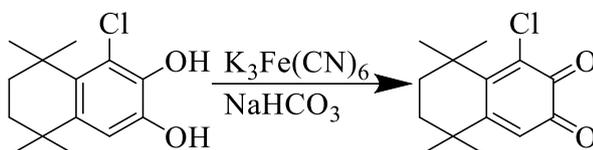


Схема 1.8.3

4) распространенный метод Вильштеттера с использованием Ag_2O в сухом CH_2Cl_2 при добавлении осушителя. Используется в случае, если хинон быстро реагирует с водой. В этих условиях в свое время получен незамещенный *o*-бензохинон (Схема 1.8.4) [98];

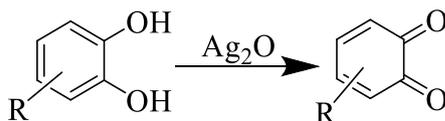


Схема 1.8.4

5) каталитическое окисление пирокатехинов в присутствии солей меди (Схема 1.8.5) [99].

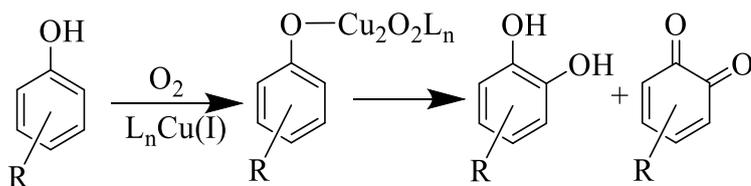


Схема 1.8.5

1.9 Получение функционализированных *o*-бензохинонов

Хиноны как непредельные дикетоны способны присоединять нуклеофильные агенты, в том числе и металлоорганические соединения. В зависимости от 1,2- или 1,4-направления нуклеофильного присоединения образуются разные соединения. Если присоединение происходит по 1,2-направлению, то образуются новые соединения, например, хинонимины, а если по 1,4-направлению, то в пирокатехиновое или хиноновое кольцо входит новый заместитель. Возможность протекания и направление процесса зависят от природы реагента, стерических и электронных свойств хинона, от условий проведения реакции. В качестве нуклеофилов могут использоваться различные реагенты: металлоорганические соединения [100], спирты [101], первичные и вторичные амины [102; 103], СН-кислоты [104; 105]. Наиболее изучены реакции функционализации 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона (3,6-DBQ). Проведены исследования, касающиеся влияния природы органического радикала в металлоорганическом соединении на состав продуктов реакций с 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном [106] (Схема 1.9.1). При взаимодействии 3,6-DBQ с цинк- и кадмийорганическими соединениями наблюдается два направления протекания реакции.

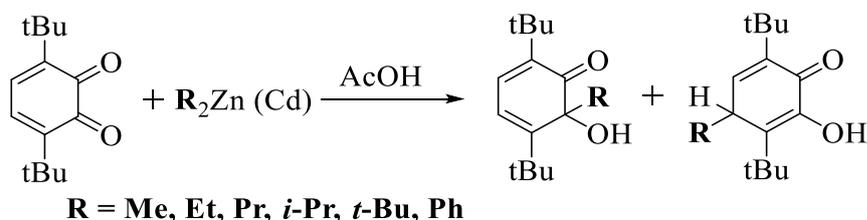


Схема 1.9.1

Взаимодействие 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона с β -дикетоном – димедоном в бензоле приводит к продукту 1,4-присоединения – 3,6-ди-*трет*-бутил-4-(2-гидрокси-4,4-диметил-6-оксоциклогекс-1-енил)пирокатехину (Схема 1.9.2). В этих соединениях пятичленный цикл не может свободно вращаться относительно хинонового или пирокатехинового кольца, что приводит к появлению атропоизомеров.

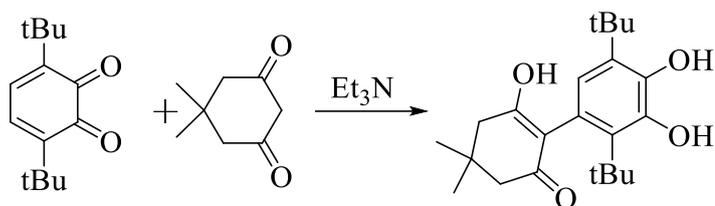


Схема 1.9.2

Реакция 3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинона с рядом первичных ароматических аминов (анилин, *o*-толуидин, 2,6-диметиланилин, 2,6-диизопропиланилин, *n*-фенилендиамин, бензидин) в метаноле в присутствии катализатора – муравьиной кислоты приводит не к замещенным *o*-бензохинонам, а к 2-гидрокси-3,6-ди-*tert*-бутил-*N*-арил-*p*-хинониминам. В данном случае происходит нуклеофильное 1,4-присоединение замещённых анилинов (Схема 1.9.3).

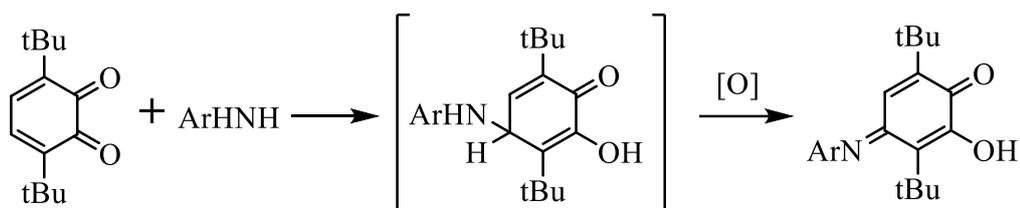


Схема 1.9.3

После перегруппировки первичного продукта присоединения образуется 4-ариламино-3,6-ди-*tert*-бутилпирокатехин, который легко окисляется исходным хиноном и частично кислородом воздуха. Устойчивость *p*-хинониминной формы связана с сопряжением арильного заместителя с π -системой *p*-хинонимина, с одной стороны, и образованием внутримолекулярной водородной связи, с другой.

Взаимодействие 3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинона с рядом вторичных алифатических аминов (пиперидин, морфолин, 1-фенилпиперазин, 1-(дифенилметил)-пиперазин) в ацетонитриле, с последующим окислением реакционной смеси щелочным раствором феррицианида калия, приводит к образованию 4-аминозамещённых-3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинонов с высокими выходами (Схема 1.9.4).

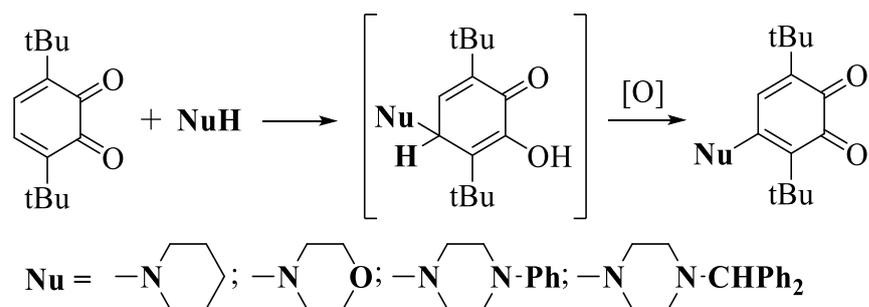


Схема 1.9.4

Наличие в пиперазине двух реакционных центров осложняет картину: взаимодействие не останавливается на образовании 4-замещённого *o*-бензохинона, а приводит к двум различным продуктам в зависимости от условий. В ацетонитриле при эквимольном соотношении реагентов происходит вторая внутримолекулярная реакция нуклеофильного присоединения.

Взаимодействие 3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинона со спиртами протекает в несколько стадий и катализируется основаниями (обычно KOH или NaOH). На первой стадии происходит атака нуклеофила в положение 4, после перегруппировки продукта присоединения образуется алкокси-замещённый пирокатехин, который окисляется до соответствующего *o*-бензохинона присутствующим в реакционной среде 3,6-Q (Схема 1.9.5).

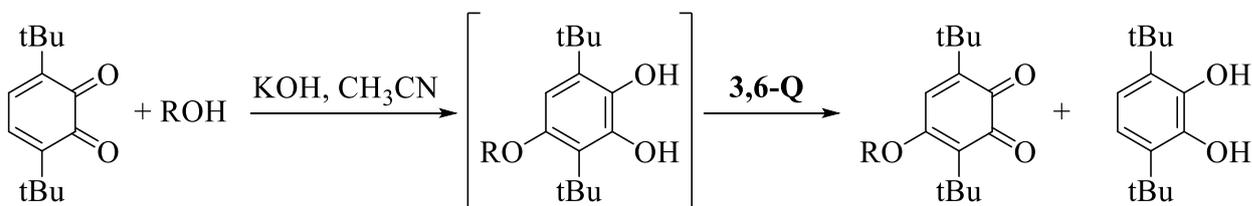


Схема 1.9.5

1.10 Модификация боковой цепи для пирокатехинов с карбонильной группой

При наличии в пирокатехине/*o*-бензохиноне такой функциональной группы, как $-\text{NH}_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{H}$, возможно получить различные амиды, основания Шиффа, алкены, аллены и т.д.. Для нашей работы в качестве стартового соединения выбран 2,3-дигидрокси-4,6-ди-*трет*-бутилбензальдегид, поэтому рассмотрим модификацию боковой цепи лиганда через карбонильную группу.

Наиболее часто встречающаяся реакция по карбонильной группе является реакция конденсации с аминами, в ходе которой получают основания Шиффа. В последние десятилетия такие лиганды (основания Шиффа) [107] привлекли к себе большое внимание исследователей не только своим структурным разнообразием (фундаментальные исследования), но и своими различными физико-химическими свойствами, открывающими широкую область применения (практическая точка зрения) [108]. Основания Шиффа используют в качестве стабилизирующих агентов для комплексов металлов в различных степенях окисления [109; 110]. Реакцию конденсации, как правило, проводят в метаноле при нагревании (Схема 1.10.1) [111].

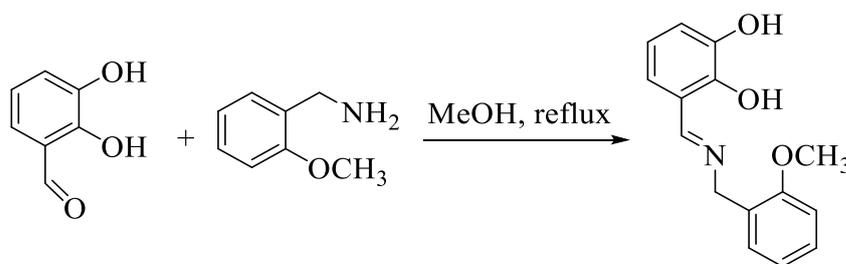


Схема 1.10.1

С помощью этой реакции получают *o*-бензохиноны с радикальным заместителем, который является дополнительным независимым несопряженным магнитным центром в комплексах металлов [112]. С помощью этого метода синтезирован мощный ингибитор тирозиназы, который можно использовать в целях сохранения пищевых продуктов и осветления кожи [113]. По реакции конденсации возможно получение многоэлементных систем. Например, по реакции конденсации карбонильной группы $-\text{C}=\text{O}$ с фосфинной и аминной

группами $-PH_2$, $-NH_2$ получают композиты, обладающие хорошей термической стабильностью и огнестойкостью, а также механическими и диэлектрическими свойствами, которые могут быть использованы для изготовления электронных корпусов [114]. Реакцию проводят в смеси хлороформа и этанола при перемешивании и нагревании до $55^\circ C$ в атмосфере азота.

В работе [115] описывается синтез противомикробных каркасных ингибиторов. Авторы получают оксимы путем медленного добавления глиоксилата натрия к диалкоксиамину ($ClH_3NOCH_2CH_2ONH_3Cl$) и ацетату натрия с последующим добавлением 2,4,5-тригидроксibenзальдегида (Схема 1.10.2).

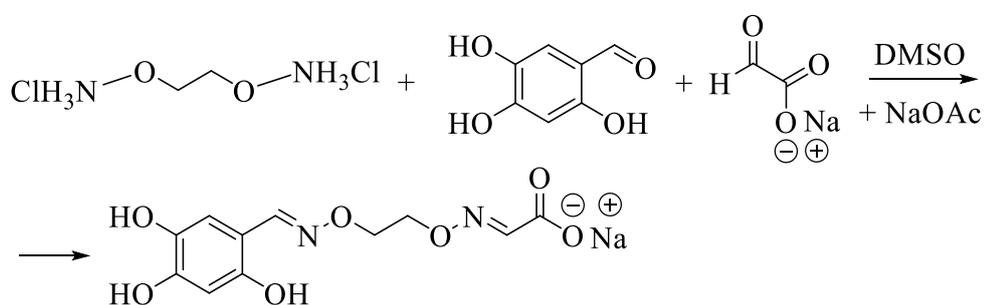


Схема 1.10.2

С помощью конденсации по Кневенагелю дионов с ароматическими альдегидами без добавления катализаторов при комнатной температуре (Схема 1.10.3) получают с высокими выходами промежуточные продукты для синтеза различных видов биологически активных соединений [116–118].

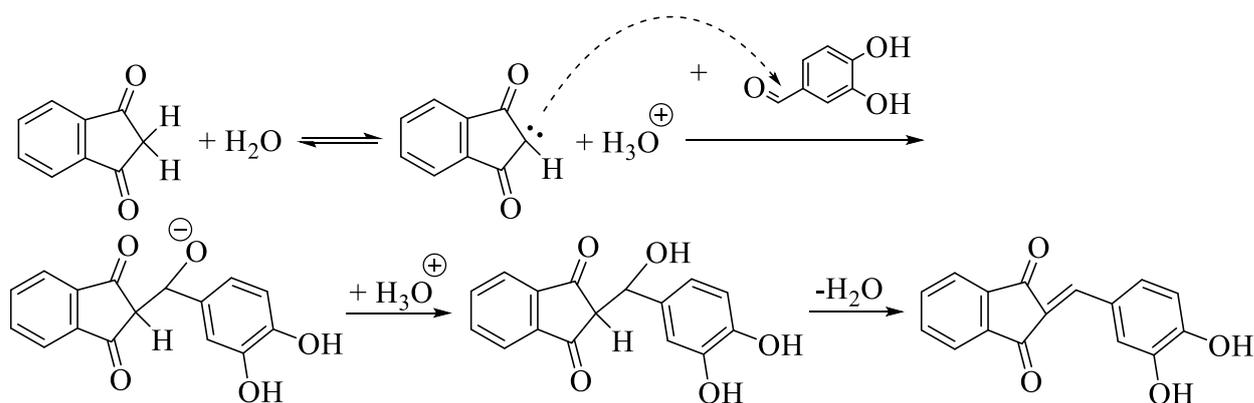


Схема 1.10.3

Ароматические альдегиды являются исходными соединениями в синтезе халконов через конденсацию. Эти вещества проявляют выраженную антиканцерогенную активность, действуя на множество различных мишеней в

системе клеточной сигнализации. Кроме того, они представляют интерес как антиоксиданты, антигистаминные и противовоспалительные агенты, обладают антибактериальной активностью, и убивают простейших паразитов. Особенностью халконов является сравнительная простота химического строения, что позволяет на их основе синтезировать большое разнообразие молекул, обладающих биологической активностью и, в некоторых случаях, лекарственными свойствами. Однако и среди халконов растительного происхождения много веществ, представляющих интерес для медицины.

В работе [119] ряд производных пиридазин-халкона синтезирован путем конденсации Клайзена-Шмидта 6-(3-ацетилфениламино)пиридазин-3(2H)-она с замещенным бензальдегидом в присутствии гидроксида калия. Антимикробную, антибактериальную и противогрибковую активность показали соединения на основе 2-ацетилпиридина и арилальдегида (Схема 1.10.4) [120]. Реакцию проводили в этаноле и в присутствии щелочи, затем через сутки реакцию охлаждали и подкисляли соляной кислотой.

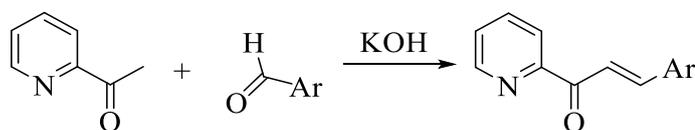


Схема 1.10.4

При добавлении тиосемикарбазида, в две стадии (через образование тиосемикарбазона) образуются полигетероциклические лиганды, например, 5-(3,4-диметоксифенил)-3-(пиридин-2-ил)-4,5-дигидро-1H-пиразол-1-карботиоамид [121]. На основе подобных лигандов получены комплексы меди, которые проявляют меньшую цитотоксичность, чем хлорид меди(II), по отношению к раковым клеткам.

При реакции катехолальдегида с кетонами в кислотах получают аналоги куркумина [122; 123], агенты против ВИЧ [124] (Схема 1.10.5).

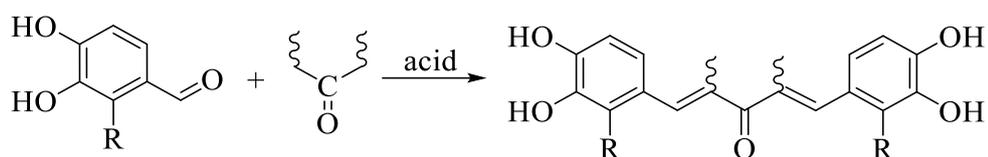


Схема 1.10.5

С помощью трехкомпонентного сочетания ароматических альдегидов, фенолов, и триэтилфосфита получены библиотеки высокофункциональных 3,4-диарил-2Н-хроменов [125].

Восстановление альдегидной группы позволяет получить соответствующие бензиловые спирты, но при проведении реакции восстановления пространственно-экранированного катехолальдегида с помощью NaBH_4 в метаноле и последующей обработкой H_2SO_4 образуется алкоксипроизводное (Схема 1.10.6) [126].

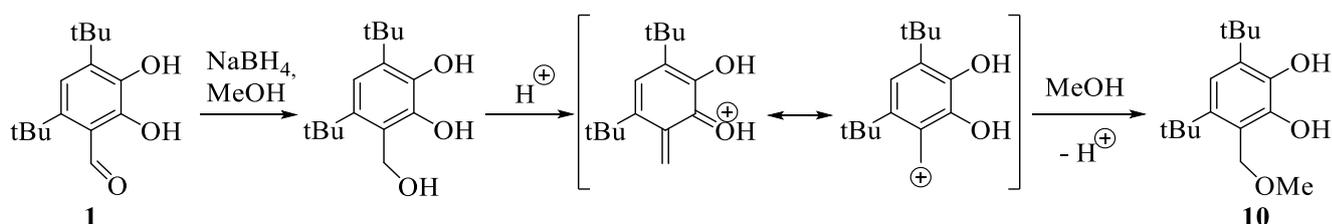


Схема 1.10.6

Катехолэфир **10** можно рассматривать как производное *o*-гидроксибензилового спирта, который является известным предшественником очень реакционноспособных *o*-хинонметидов [127–130]. Хинонметид может быть получен термическим воздействием, фотохимическим превращением, под действием кислот и др.. Благодаря генерации хинонметида открываются новые пути функционализации пирокатехинов/*o*-бензохинонов. Для этих активных молекул характерны реакции циклоприсоединения [131–133], нуклеофильного присоединения [134–137], алкилирования [138; 139], соединения [140], перегруппировки [141], таутомерии [142; 143], фотохимические превращения [144–148].

1.11 Заключение

Анализ литературных данных показывает, что редокс-активные соединения, производные пространственно-экранированных *o*-бензохинонов и пирокатехинов, широко применяются в координационной химии непереходных металлов. По катехолатным комплексам сурьмы(V) накоплен обширный материал, позволяющий рассматривать их как перспективные объекты с точки зрения фундаментальной и прикладной науки (обратимое присоединение кислорода, антиоксиданты, антипаразитарные и противоопухолевые средства, реагенты в тонком химическом синтезе и мн.др.). В зависимости от природы лиганда катехолатные комплексы сурьмы изменяют свои окислительно-восстановительные свойства, что дает возможность в значительной степени расширить границы редокс-превращений с участием данных соединений. Функционализация лигандов позволит управлять и оптимизировать электрохимические свойства координационных соединений с редокс-активными лигандами. Получать функционализированные лиганды можно из 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида. Необходимо синтезировать и провести систематические исследования пространственно-экранированных имино-, алкокси-, N-гетероциклических производных 6-метилзамещенных 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехинов/*o*-бензохинонов и комплексов сурьмы на их основе, чтобы найти зависимость свойств и строения комплексов сурьмы от функциональной группы.

2 Обсуждение результатов

Данная диссертационная работа посвящена синтезу и изучению окислительно-восстановительных свойств функционализированных пространственно-экранированных пирокатехинов/*o*-бензохинонов, а также получению комплексов сурьмы(V) на их основе и изучению влияния функциональных групп на строение и электрохимические свойства комплексов. Рассмотрены 3 серии пирокатехинов/*o*-бензохинонов на основе 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида (**1**) и комплексы сурьмы(V) на их основе.

В первой части работы (разделы 2.1-2.6) рассматривается получение функционализированных редокс-активных лигандов, во второй части работы - особенности синтеза комплексов сурьмы(V) из лигандов, изучение влияния заместителей в лиганде на строение полученных комплексов (разделы 2.7-2.9). В завершении работы рассмотрены электрохимические свойства новых соединений (раздел 2.10).

2.1 Взаимодействие катехолальдегида с аминами

Вариация заместителей в шестом положении углеродного кольца пространственно экранированного пирокатехина/*o*-бензохинона позволяет расширить окислительно-восстановительные свойства этих соединений. Основания Шиффа могут существовать в двух таутомерных формах, енольной и кетонной, как в растворе, так и в твердом состоянии. Кето/енольная таутомерия влияет на фотофизические и фотохимические свойства этих соединений.

Ранее в ИМХ РАН [84] и белорусскими исследователями [149] синтезирован 4,6-ди-*tert*-бутил-2,3-дигидроксibenзальдегид **1**.

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 катехолальдегида **1** с различными первичными аминами получены новые пространственно-экранированные катехолальдимины **2-9** на основе алифатического амина (**2**) и анилинов со следующими заместителями в пара-положении: F, Cl, Br, I, NO₂, CH₃, OCH₃ (соединения **3, 4, 5, 6, 7, 8, 9**) (Схема 2.1.1). Выход монозамещенных производных около 90%.

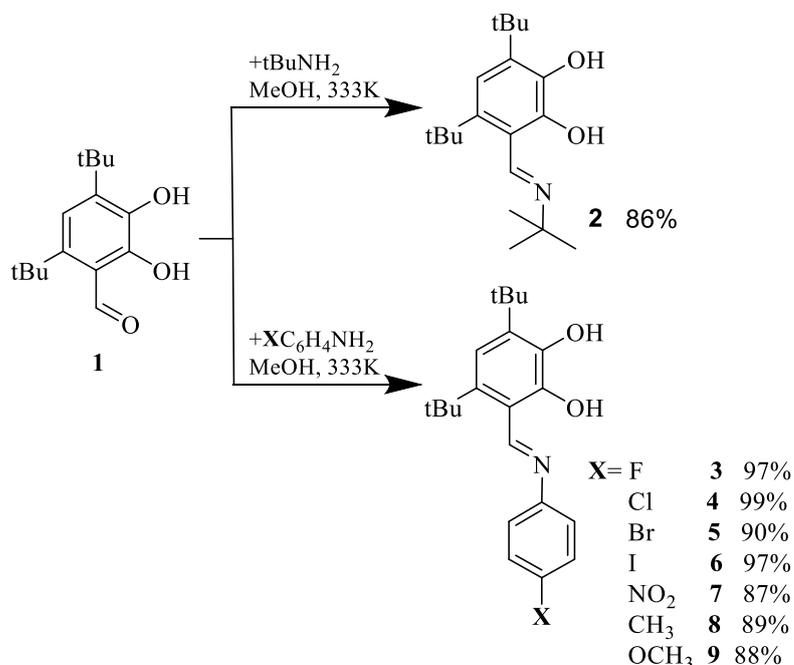


Схема 2.1.1

Стоит отметить следующие факты: реакция катехоальдегида **1** с алифатическим амином (*трет*-бутиламин) протекает легче, чем с ароматическими аминами; нагревание в данных реакциях необходимо только для ускорения протекания процесса и несущественно влияет на выход реакции; реакция протекает без использования дополнительных кислотных катализаторов (по-видимому, как сам катехоальдегид **1**, так и образующиеся катехоальдимины могут выступать в качестве кислотных катализаторов).

Таким образом, катехоальдегид может быть эффективно использован для получения пространственно-экранированных пирокатехинов, содержащие аминогруппы, при этом высокие выходы реакций позволяют осуществлять экономию пирокатехина, а селективность взаимодействия позволяет не использовать защитные группы при модификации соединения.

Полученные пирокатехины хорошо кристаллизуются из метанола, устойчивы по отношению к кислороду воздуха, высоким температурам и УФ-излучению, хорошо растворяются в хлороформе, хлористом метиле и не растворяются в воде.

Пирокатехины охарактеризованы по данным ИК спектроскопии, ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии, элементного анализа. Для всех соединений кристаллизацией из метанола получены монокристаллы и выполнен рентгеноструктурный анализ.

Для катехоальдиминов **2-9** характерна прототропная таутомерия (Схема 2.1.2) [150]. В случае производного алифатического амина в кристаллическом состоянии наблюдается хинометидная форма **B**, а катехоальдимины на основе ароматических аминов в кристаллическом состоянии находятся в катехольной **A** и хинометидной **B** формах. Однако по данным ЯМР для всех соединений в растворах наблюдалась лишь одна из форм. Изменение температуры не оказывало существенного влияния на спектры ЯМР.

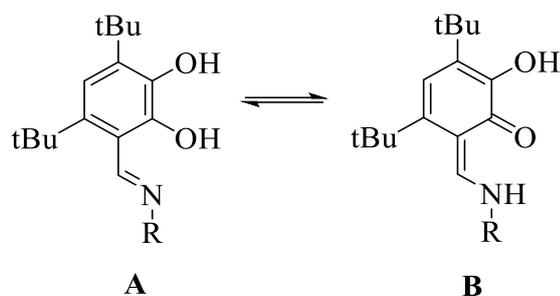


Схема 2.1.2

Спектры ^1H ЯМР пирокатехинов **2-9** имеют наборы одинаковых сигналов от метилен-катехольного фрагмента: два синглета от протонов *трет*-бутильных групп, синглет от протона ароматического кольца пирокатехина (6.5-6.6 м.д. для алифатического производного **2** и 6.8-6.9 м.д. для ароматических производных **3-9**) и протон группы $\text{CH}=\text{N}$ (8.8-8.9 м.д. для **2** и 9.3-9.4 м.д. для **3-9**).

В ^1H ЯМР-спектрах сигналы N..H..O слегка уширены и наблюдаются в слабом поле при 15.91 м.д. в пирокатехине **2** на основе алифатического амина и в диапазоне 15.48-16.19 м.д. в пирокатехинах на основе анилинов в растворителе CDCl_3 , что свидетельствует о сильной внутримолекулярной водородной связи. Второй сигнал от гидроксильной группы OH в **2** проявляется как широкий синглет в области 7.0-7.5 м.д., сигналы от $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ и $\text{CH}=\text{N}$ в **2** наблюдаются при 6.50 м.д. и 8.87 м.д. соответственно. При переходе от алифатического амина к ароматическим аминам происходит смещение сигналов OH в сильное поле (для ароматических соединений они наблюдаются в интервале 6.25-6.58 м.д.), с одновременным смещением в слабое поле сигналов $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ и $\text{CH}=\text{N}$ (сигналы наблюдаются в 6.85-6.86 м.д. и 9.36-9.42 м.д. соответственно).

В ^{13}C ЯМР-спектре наблюдаются сигналы N- $\underline{\text{C}}_{\text{am}}$ при 55.05 м.д. для **2** и 153.34-158.68 м.д. для соединений **3-9**. Смещается в сильное поле сигнал $\text{C}_{\text{ar}}-\underline{\text{C}}=\text{N}$ по сравнению с исходным катехолальдегидом 159.56-166.07 м.д. (**2-9**) против 195.59 м.д. (**1**).

Электрохимические свойства соединений **2-6** и **8** исследованы методом циклической вольтамперометрии в растворах дихлорметана, содержащих 0.1 М

NBu_4ClO_4 (ТВАР) в качестве фонового электролита на стеклоуглеродном электроде (Глава 2.10 Электрохимические свойства).

На Рисунок 2.1.1 показано молекулярное строение полученных катехоальдегидов **2-9** согласно данным рентгеноструктурных исследований (избранные длины связей в Приложении 1).

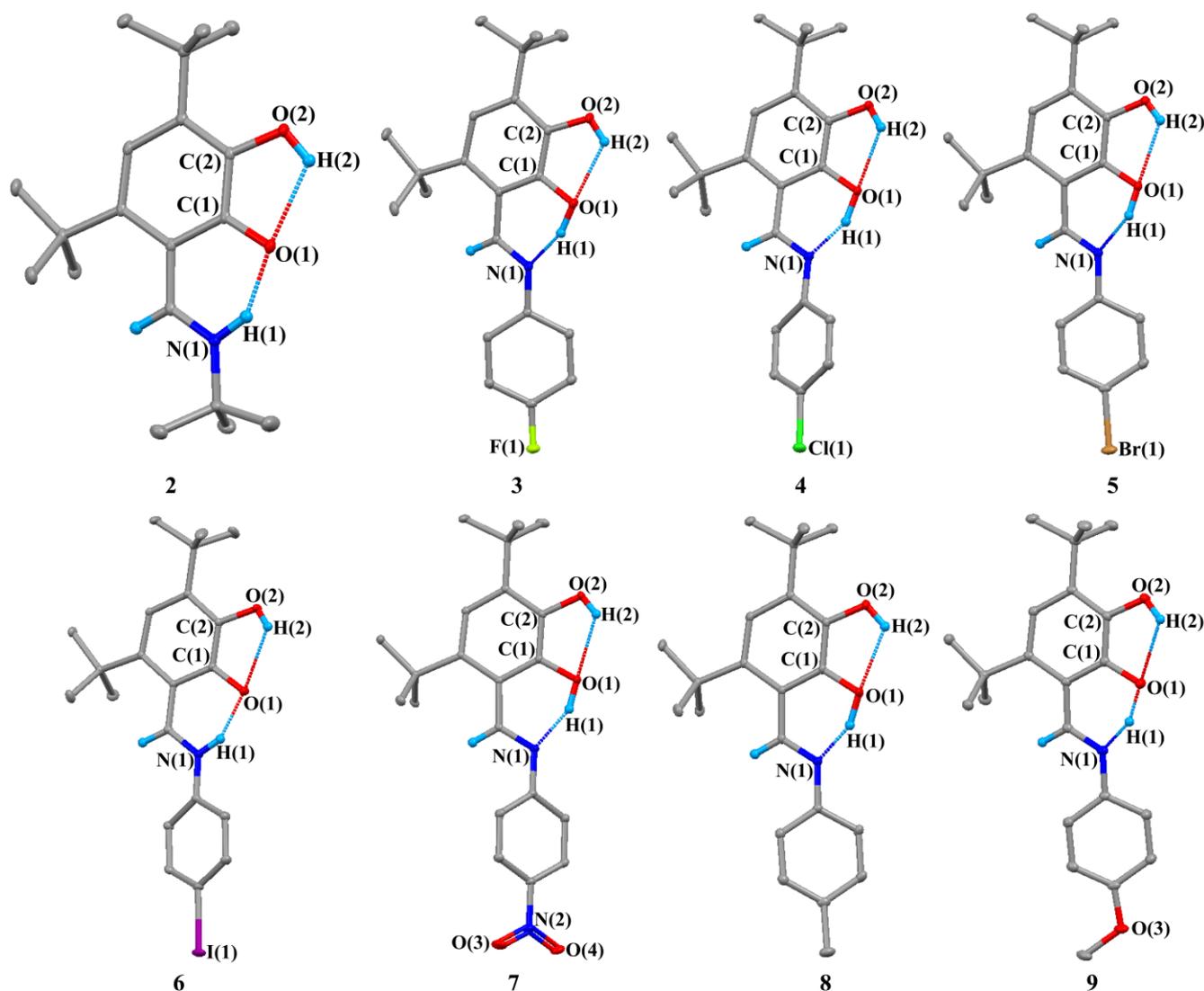


Рисунок 2.1.1 Молекулярное строение катехоальдиминов **2-9**. Эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода (кроме H(1), H(2)) не показаны.

По данным РСА, длины связей в ОССО-фрагментах пирокатехинов **2-9** (C-O 1.2977(15)-1.3747(14) Å; C-C 1.394(2)-1.4286(13) Å) соответствуют катехолатной форме [151–155]. Следует отметить, что атом водорода H(2) всегда находится у атома кислорода O(2) (O(2)-H(2) 0.73(3)-0.884(16) Å; H(2)...O(1) 1.95(2)-2.20(3) Å), а атом H(1) может быть у атома кислорода O(1) либо азота N(1). Наблюдаются близкие расстояния O(1)...N(1) (2.4435(12)-2.5125(12) Å) для всех

катехолальдиминов из-за сильной внутримолекулярной водородной связи O(1)...H(1)...N(1)) [156].

Соединения **2** и **6** находятся в хинометидной форме. Расстояния N(1)-H(1) находятся в диапазоне 0.86(2)-1.01(2) Å, а расстояния O(1)···H(1) - 1.62(2)-1.682(16) Å для **2** и **6**. Пирокатехины **3-5** и **7-8** в кристаллическом состоянии находятся в катехольной форме. В этих катехолальदिминах расстояния O(1)···H(1) варьируются в диапазоне от 0.93(3) до 1.024(15) Å. Расстояния N(1)-H(1) находятся в пределах 1.479(15)-1.64(2) Å. Наиболее противоречивая ситуация наблюдается для соединения **9**: согласно рентгеноструктурному анализу атом H(1) образует искаженный шестичленный цикл C(1)C(6)C(15)O(1)H(1)N(1) с расстояниями O...H и N...H 1.25(3) и 1.29(3) Å, соответственно.

При переходе от хинометидной формы (например, соединение **6**) к катехольной (например, соединение **4**) наиболее существенным является изменение длин связей салицилальдиминового фрагмента: происходит удлинение связей C(1)-O(1) (с 1.3188(17) Å до 1.3497(12) Å) с одновременным укорочением связей C(1)-C(2) (с 1.407(2) до 1.3961(14) Å) и связей C(1)-C(6) (с 1.4249(19) до 1.4111(14) Å). Структурные изменения отражают миграцию протона от атома азота к атому кислорода с сохранением электронейтральности молекулы.

В кристаллах молекулы **2-6** и **8-9** образуют димерные пары за счет образования двух межмолекулярных водородных связей O...H (Рисунок 2.1.2). Расстояния O(2)-H(2)...O(1A) изменяются от 1.963(19) до 2.316(17) Å. Эти значения сопоставимы с внутримолекулярными взаимодействиями O(2)-H(2)...O(1) в этих соединениях (2.039(19)-2.20(3) Å).

В кристалле пирокатехина **7** межмолекулярные водородные связи O...H образуют бесконечные цепочки (Рисунок 2.1.2), расстояние O(2)-H(2)...O(4A) и расстояние O(3A)...H(18B)-C(18A) равны 2.189(19) Å и 2.715(16) Å, соответственно.

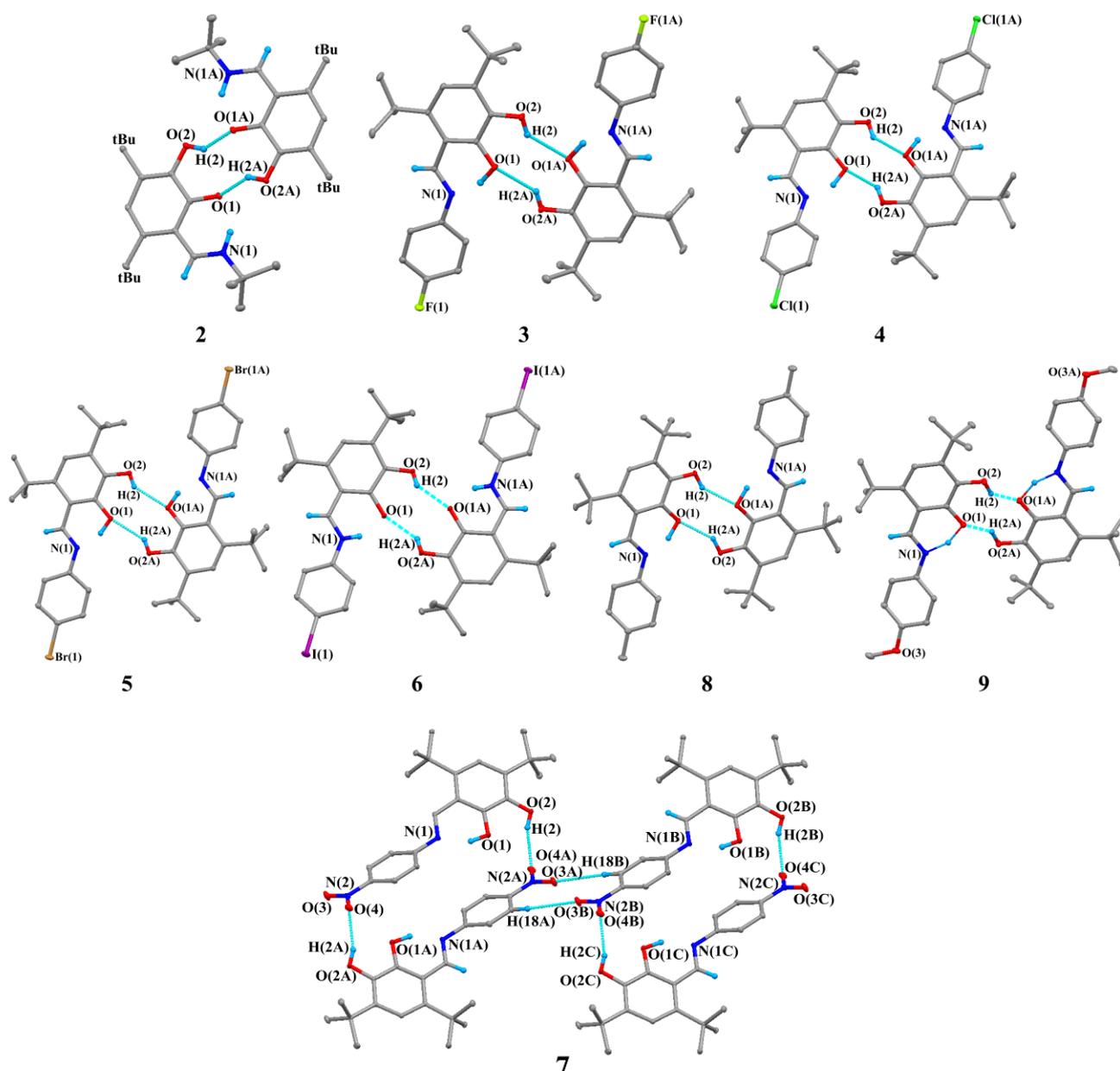


Рисунок 2.1.2 Молекулярное строение димеров катехоальдиминов 2-9. Эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода (кроме Н(1), Н(2)) не показаны.

Таким образом, данные РСА подтверждают наличие сильной внутримолекулярной водородной связи N(1)..H(1)..O(1). Существование различных структурных форм даже для одного и того же класса соединений указывает на легкую миграцию атома Н(1) от атома кислорода к атому азота. Хинометидная форма характерна для соединений на основе алифатического амина, тогда как производные анилинов могут существовать в кристаллическом виде как в катехольной, так и в хинометидной формах.

2.2 Восстановление катехолальдегидов

Наличие альдегидной группы в соединении **1** подразумевает возможность получения соответствующего бензилового спирта при восстановлении, однако в присутствии метанола после обработки альдегида NaBH_4 и раствором серной кислоты вместо катехолбензилового спирта получен с количественным выходом катехолэфир - замещенный 3,5-ди-*трет*-бутил-6-метоксиметилпирокатехин **10**. Механизм его образования предложен в работе [126] (Схема 2.2.1). Эта реакция селективна и не затрагивает пирокатехиновый фрагмент.

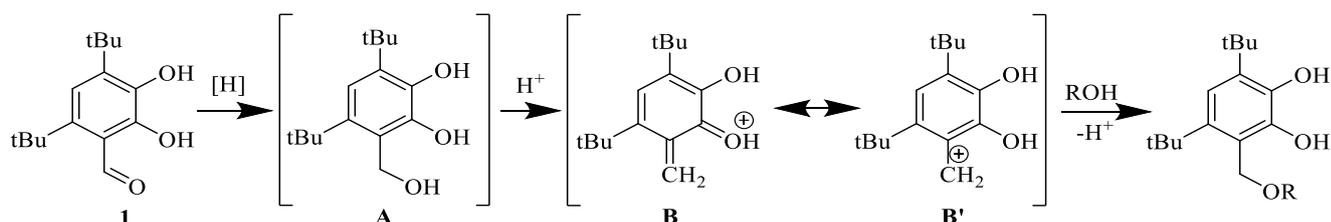


Схема 2.2.1

Восстановлением катехолальдегида **1** в присутствии различных спиртов (метанола, этанола, изопропилового, *трет*-бутильного, гексилового спиртов) получены новые функционализированные пространственно-экранированные пирокатехины **10**, **11**, **12**, **13** и **14**, соответственно (Схема 2.2.2) [154]. Выход продуктов составил от 90% до 95%. В аналогичных условиях реакция с *трет*-бутиловым спиртом осложняется дегидратацией продукта реакции.

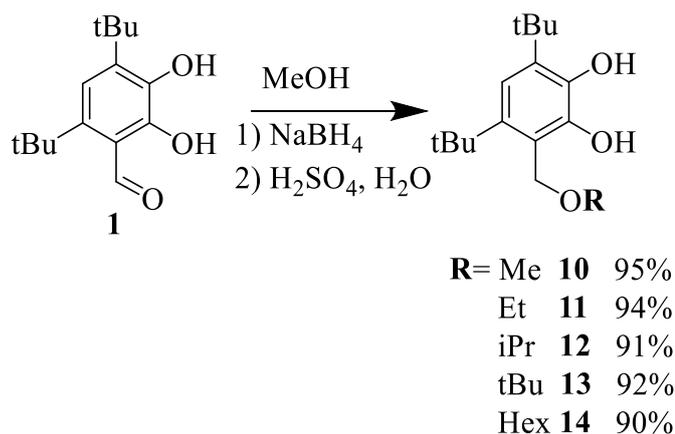


Схема 2.2.2

Полученные пирокатехины имеют очень хорошую растворимость в органических растворителях, в том числе гексане. Все пирокатехины выделены в виде лёгких мелкокристаллических порошков. Данные пирокатехины не

устойчивы в присутствии кислорода воздуха, при повышенных температурах, при нахождении на свету, в отличие от катехолаальдиминов, полученных в разделе 2.1. Вероятно, что при нахождении на свету (УФ-излучение) данные соединения образуют *o*-хинометид, 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 замещённых пирокатехинов. Много работ посвящено генерации и химии *o*-хинонметидов [127; 129; 130; 157; 158]. Эти реакционноспособные частицы вступают в огромное число, в том числе селективных, превращений и генерируются из разнообразных производных, в том числе и из гидроксibenзилового спирта.

При проведении реакции с *трет*-бутиловым спиртом образовывалась смесь продуктов. По данным ЯМР и ТСХ предположено, что в данной смеси 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-пирокатехина **15** синтезирован иначе, в качестве растворителя использовали не спирт, а уксусную кислоту (Схема 2.2.3).

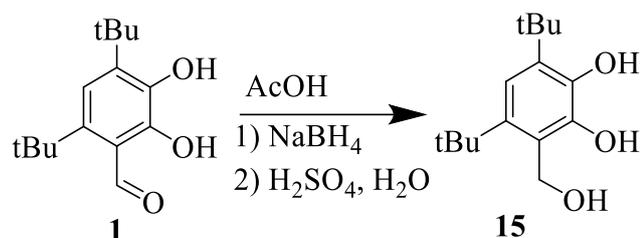


Схема 2.2.3

Все полученные соединения охарактеризованы по данным ИК спектроскопии, ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии, элементного анализа.

В ^1H ЯМР-спектрах при переходе к более донорному заместителю (от H к tBu) сигнал от OH группы смещается в слабое поле и проявляется в виде уширенного синглета при 7.06 м.д. (**15**), 8.10 м.д. (**10**), 8.30 м.д. (**11**), 8.31 м.д. (**14**), 8.35 м.д. (**12**) и 8.49 м.д. (**13**).

По сравнению с катехолаальдимидами сигнал от ОН группы находится в более сильном поле (7.06-8.49 м.д. против 15-16 м.д.), это свидетельствует о том, что в алкоксиметилпирокатехинах внутримолекулярная водородная связь слабее, чем в иминопирокатехинах.

2.3 Расщепление простых эфиров ароматическими гетероциклическими соединениями

Хинометид может быть получен в результате термического воздействия, фотохимического превращения, протонирования кислотой и т.д. Нами показана возможность использования алкоксиметилпирокатехина (**10**) в качестве алкилирующего агента для получения различных функциональных пирокатехинов через образование хинонметида с помощью кислотного катализа [152]. По данному методу получен бис-пирокатехин **10a** (Схема 2.3.1).

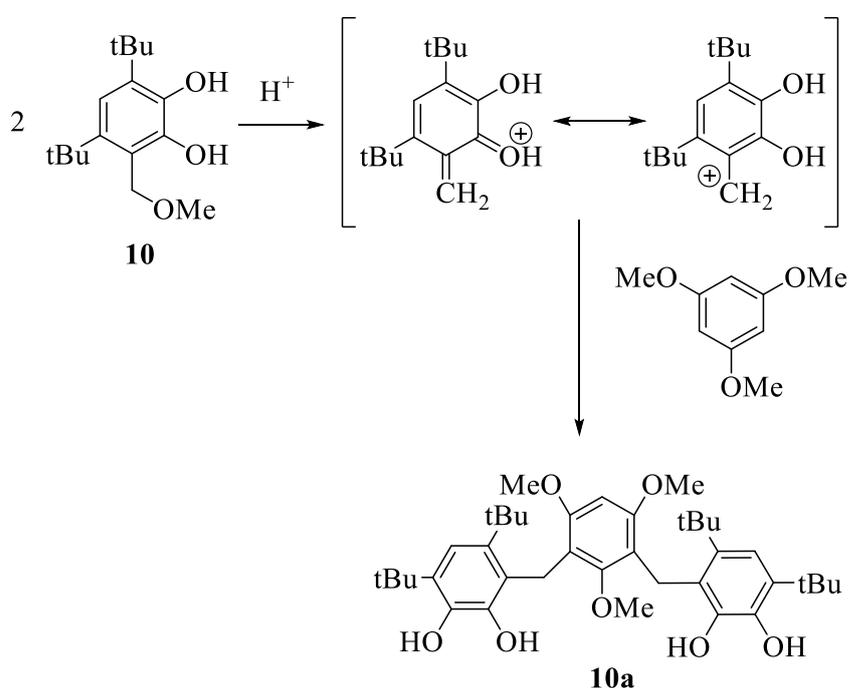


Схема 2.3.1

Мы использовали данную способность метоксиметилпирокатехина для синтеза третьего ряда соединений. При нагревании **10** в уксусной кислоте при 50°C образуется протонированная форма хинонметида, которая подвергается нуклеофильной атаке N-гетероциклическими соединениями. Формально этот процесс можно рассматривать как алкилирование атома азота в гетероциклах (Схема 2.3.2).

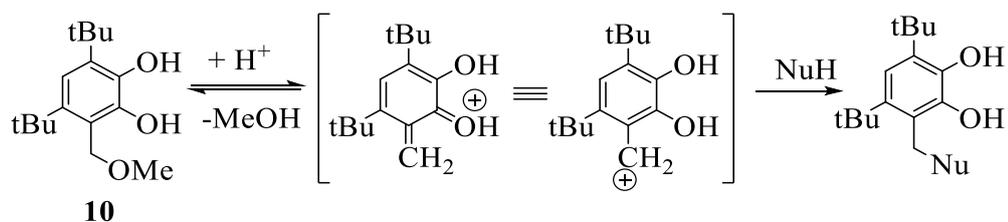


Схема 2.3.2

Таким образом, при взаимодействии пирокатехина **10** с NH-содержащими гетероциклами в присутствии уксусной кислоты с выходами от 37% до 97% получены пирокатехины **16-23** (Схема 2.3.3). Пирокатехины выделяли в виде белых кристаллических порошков. Данные соединения кристаллизуются в метаноле.

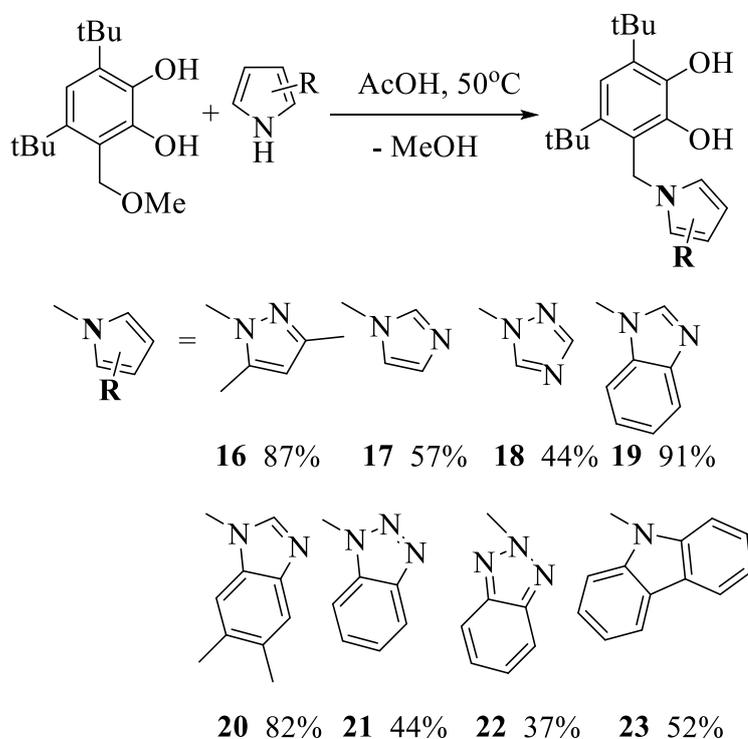


Схема 2.3.3

В аналогичных условиях реакция с бензотриазолом осложняется тем, что реакция может идти по двум направлениям, а именно алкилирование по боковому и центральному атому азота, так как бензотриазол может существовать в двух таутомерных формах. Смесь продуктов делили методом колоночной хроматографии.

В ^1H ЯМР-спектрах пирокатехинов **16-23** имеются наборы сходных сигналов от метиленипирокатехинового фрагмента: два синглета от протонов

tert-бутильных групп, синглеты от ароматического протона углеродного кольца пирокатехина и протоны CH₂-группы.

Для соединений **16**, **18**, **19** выращены монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурных исследований, из метанола и для **22** - из гексана. Кристаллическое строение данных соединений подтверждено методом РСА (избранные длины связей в Приложении 1) (Рисунок 2.3.1).

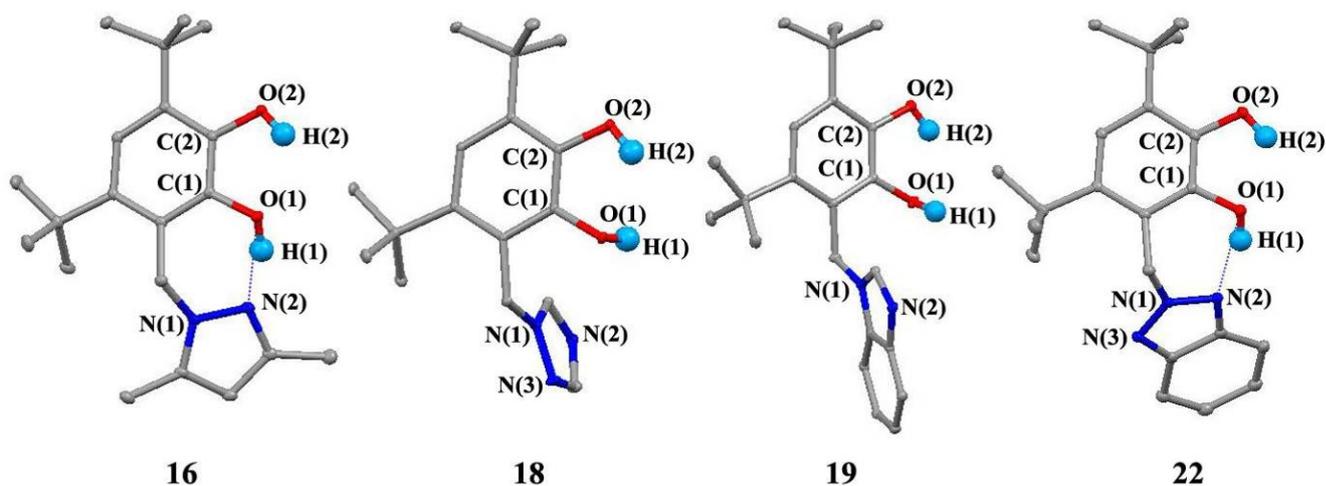


Рисунок 2.3.1 Молекулярное строение пирокатехинов **16**, **18**, **19**, **22**. Эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода (кроме H(1), H(2)) не показаны.

Для соединений **16**, **18**, **19**, **22** длины связей C(1)-O(1) и C(2)-O(2) (1.3749(15) и 1.3699(14), 1.3835(11) и 1.3768(11), 1.3877(16) и 1.3742(16), 1.3798(13) и 1.3780(13) Å, соответственно) характерны для пирокатехинов, связи углеродного кольца C(1-6) имеют ароматический характер с расстояниями 1.3879(18)-1.4083(17), 1.3957(13)-1.4137(13), 1.394(2)-1.4168(19), 1.3908(16)-1.4130(15) Å, соответственно [159–161].

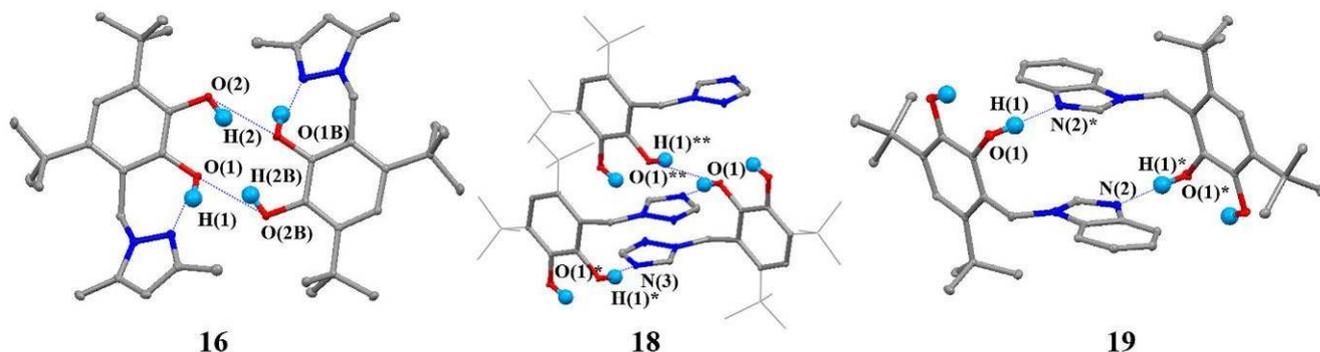


Рисунок 2.3.2 Межмолекулярные водородные связи пирокатехинов **16**, **18** и **19**. Эллипсоиды 50% вероятности. Атомы водорода (кроме H(1), H(2)) не показаны.

Элементарная ячейка соединения **16** содержит две независимые молекулы (**16A** и **16B**) (Рисунок 2.3.2). Геометрические характеристики молекул **16A** и **16B** близки, поэтому рассматривается только молекула **16B**.

В молекулах **16B** и **22** наблюдаются внутримолекулярные водородные связи $O(2)-H(2)\dots N(2)$ с расстоянием $H(2)\dots N(2)$ равным $1.738(2)$ Å и $1.833(19)$ Å соответственно (Рисунок 2.3.1). Помимо внутримолекулярной водородной связи в **16B** существуют и межмолекулярные взаимодействия с соседней молекулой **16B** $O(1)\dots H(2B)-O(2B)$ и $O(2)-H(2)\dots O(1B)$ (соответствующие расстояния составляют $2.12(1)$ Å). Молекула **16A** образует водородные связи с молекулой метанола.

Элементарная ячейка соединения **18** содержит одну независимую молекулу, которая имеет два типа межмолекулярных водородных связей (Рисунок 2.3.2). Первая представляет собой межмолекулярную водородную связь со второй молекулой $O(1)^*-H(1)^*\dots N(3)$ с расстоянием $H(1)^*\dots N(3)$ $1.85(1)$ Å. Второй тип водородных связей - это межмолекулярное взаимодействие с третьей молекулой через водородную связь $O(1)**-H(1)**\dots O(1)$ (соответствующее расстояние $H(1)**\dots O(1)$ составляет $2.50(1)$ Å).

Элементарная ячейка соединения **19** содержит одну независимую молекулу. Молекулы между собой образуют димеры с двумя межмолекулярными водородными связями одного типа (Рисунок 2.3.2). Связи образуются через $O(1)-H(1)\dots N(2)^*$ и $O(1)^*-H(1)^*\dots N(2)$ с расстояниями $H(1)\dots N(2)$ равным $1.83(1)$ Å.

2.4 Окисление катехолаальдиминов

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

После окисления *o*-бензохиноны на основе аминов и анилинов легко вступают в реакции нуклеофильного присоединения с водой и другими нуклеофилами (Схема 2.4.1) (это превращение описано нами в статье [150]), поэтому выделить всех представителей ряда катехолаальдиминов не удалось.

Основность атома азота в иминовом фрагменте предопределяет легкость протекания реакции нуклеофильного присоединения. Ранее показано, что депротонирование катехолаальдиминов вызывает изменение положения альдиминового фрагмента относительно плоскости катехол/хинонового кольца [151; 162; 163]. В пирокатехинах альдиминовый фрагмент находится практически в плоскости ароматического кольца и направлен в сторону атомов кислорода в результате стабилизации за счет образования внутримолекулярной водородной связи. В *o*-бензохинонах такая внутримолекулярная водородная связь отсутствует. В результате отталкивания между электронными парами атомы О и N стабилизируют конформацию с альдиминовым фрагментом, повернутым от атомов кислорода в сторону *трет*-бутильных групп. Нуклеофильная атака облегчается в такой конформации.

Мы предполагаем, что фактором, способствующим атаке нуклеофила, является образование водородной связи между атомом азота альдиминового фрагмента и нуклеофилом. Чем сильнее эта водородная связь, тем легче должно протекать нуклеофильное присоединение к этим производным. Сила водородной связи коррелирует с электронодонорными свойствами заместителя у атома азота и больше, когда заместитель у атома азота более донорный.

Таким образом, было невозможно получить *o*-бензохинон из пирокатехина **2** на основе алифатического амина. Использование электронодонорных заместителей (алкил) снижает стабильность соответствующей формы *o*-

бензохинона в реакции с нуклеофилами, поскольку основность азота увеличивается: таким образом, соответствующие *o*-бензохиноны менее стабильны и легче реагируют с нуклеофильными агентами. Менее донорные заместители (ароматические заместители) приводят к стабилизации катехольной формы, из-за которой нуклеофильная атака протекает медленнее, что позволяет выделить стабильные *o*-бензохиноны.

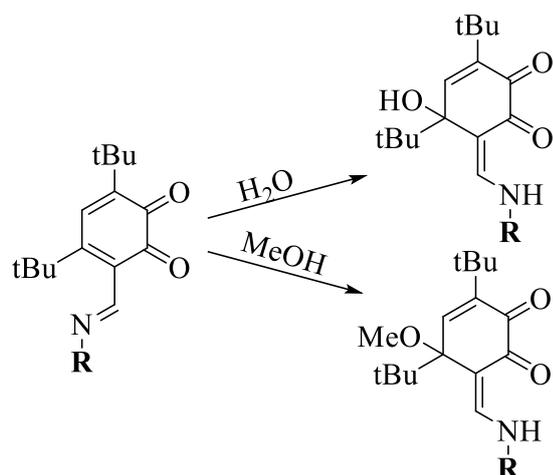


Схема 2.4.1

Соединения **24-28** (Схема 2.4.2) выделены из эфира в виде аморфного порошка жёлтого цвета, с выходами от 40% до 50%; выделить монокристаллы для данных соединений не удалось. Все соединения охарактеризованы с помощью данных ИК спектроскопии, ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии, элементного анализа.

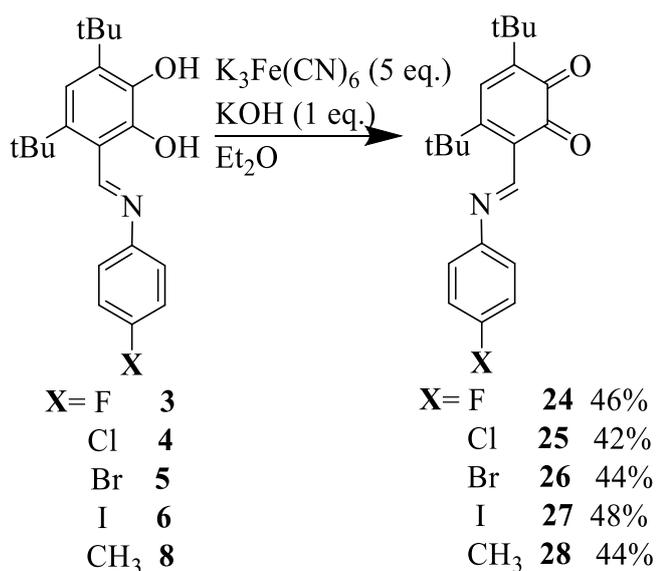


Схема 2.4.2

В ИК спектрах наблюдаются полосы поглощения в диапазоне от 1650 см^{-1} до 1700 см^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ хинонового фрагмента.

В ^{13}C ЯМР-спектре подтверждается наличие двух $\text{C}=\text{O}$ групп в виде сигналов в диапазонах при 178.46-178.61 и 181.23-181.46 м.д., что подтверждает наличие хиноновой структуры.

Сигналы от $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ в ^1H ЯМР-спектре смещаются в слабое поле и наблюдаются в диапазоне 7.10-7.15 м.д., против 6.85-6.89 м.д. в исходных пирокатехинах. Это свидетельствует об изменении сопряженной системы кольца. В ^1H ЯМР-спектре исчезают сигналы от OH групп.

Электрохимические свойства соединений **24-28**, исследованы методом циклической вольтамперометрии (Глава 2.10 Электрохимические свойства).

2.5 Окисление алкоксиметилпирокатехинов

При наличии в 6-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). Соединения **10b**, **29**, **30**, **31**, **32**, **33** и **34** (Схема 2.5.1) выделены при перекристаллизации из гексана в виде кристаллов и охарактеризованы с помощью данных ИК спектроскопии, ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии, элементного анализа [154].

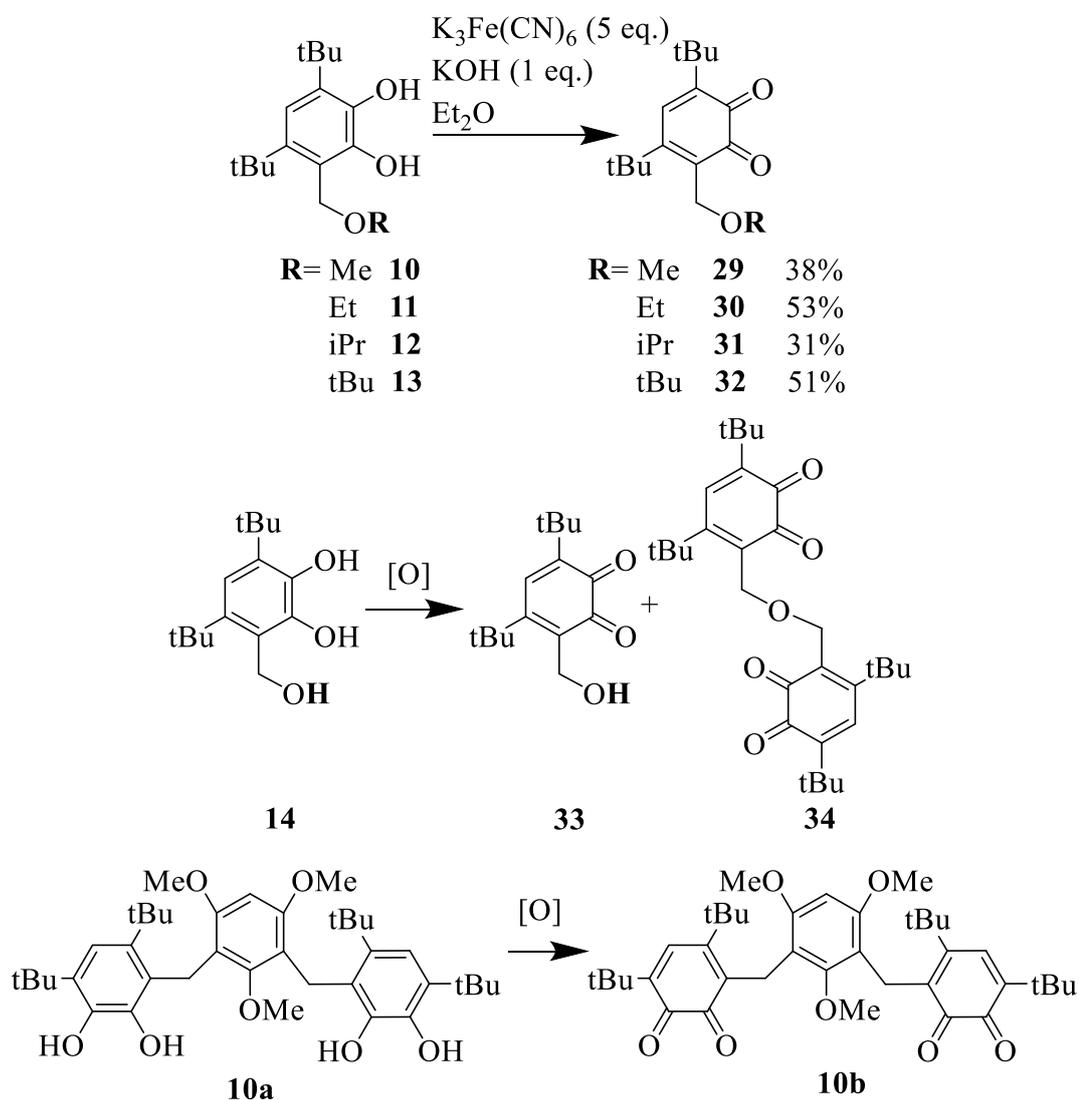


Схема 2.5.1

Интересным результатом является то, что при окислении гидроксиметильного производного **14** и последующей кристаллизации образуется в основном бис-*o*-бензохинон **34**. Межмолекулярная дегидратация спиртов с

образование простого эфира катализируется, как правило, кислотами (Схема 2.5.2), однако в данной реакции образование бис-*o*-бензохинона протекает в щелочных условиях.

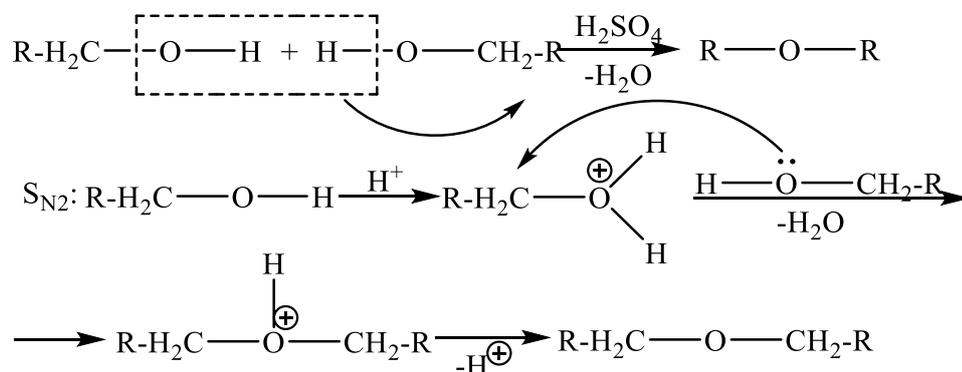


Схема 2.5.2

При проведении этой же реакции с последующим разделением на хроматографической колонке выделено 9% 3,5-ди-*трет*-бутил-6-гидроксиметил-*o*-бензохинона **33**.

В ИК спектрах наблюдаются полосы поглощения в диапазоне от 1650 см⁻¹ до 1700 см⁻¹, которые относятся к валентным колебаниям С=О хинонового фрагмента.

Наличие двух С=О групп также подтверждается появлением в ¹³С ЯМР-спектрах сигналов при 179.57 и 182.48 м.д. для **29**, 179.54 и 182.37 м.д. для **30**, 179.53 и 182.34 м.д. для **31**, 179.55 и 182.24 м.д. для **32**, 179.36 и 183.26 м.д. для **33**, 179.42 и 182.17 м.д. для **34**.

В ¹³С ЯМР-спектре гидрокси-*o*-бензохинона **33** наблюдается дополнительный сигнал карбонильного фрагмента. Вероятно, данный факт связан с возможностью реализации в молекуле двух заторможенных форм с наличием и отсутствием водородной связи СН₂ОН...О=C (Схема 2.5.3). Изменение локальной электронной плотности и приводит к появлению двух сигналов от одной карбонильной группы при 176.87 м.д. (с Н-связью) и 179.36 м.д. (без Н-связи).

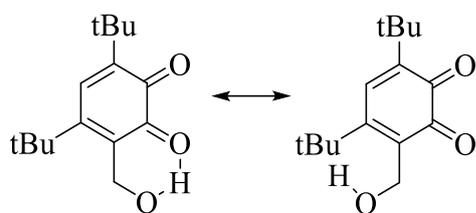


Схема 2.5.3

Для всех *o*-бензохинонов **29-34** в ^1H ЯМР-спектре исчезают сигналы от ОН групп. В соединении **33** сигнал гидроксильной группы при метиленовом атоме углерода не наблюдается, а сигнал от самой метиленовой группы расположен в более слабом поле (4.60 м.д.), чем в бис-*o*-бензохиноне **34** (4.46 м.д.), так как атом водорода менее донорный заместитель, чем хиноновая группа в бис-*o*-бензохиноне.

Полученные соединения являются твердыми мелкокристаллическими веществами. Для алкоксиметил-*o*-бензохинонов (**29**, **30**, **32**) выращены монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурных исследований (избранные длины связей в Приложение 2).

В элементарной ячейке, как правило, содержится два изомера, отличающихся положением алкоксигруппы относительно плоскости *o*-бензохинона (Рисунок 2.5.1). Для всех соединений не наблюдается взаимодействий между изомерами, отсутствуют водородные связи.

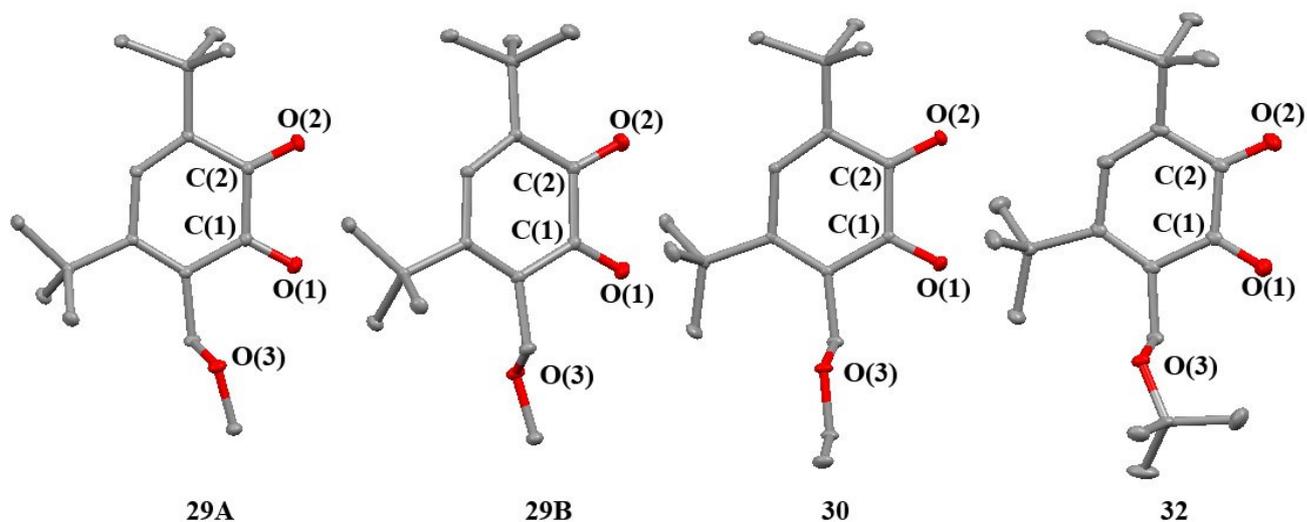


Рисунок 2.5.1 Молекулярное строение *o*-бензохинонов **29А** и **29В**, **30**, **32**. Эллипсоиды с вероятностью 30%. Атомы водорода не показаны.

Наблюдается относительно свободное вращение алкоксигруппы относительно плоскости хинонового фрагмента. Стоит отметить, что увеличение стерических затруднений даже в довольно удаленном от хинона положении приводит к появлению искажения в хиноновой структуре, которое отражается в появлении неэквивалентности длин связей карбонильного фрагмента (например, в *трет*-бутоксипроизводном длины связей C=O составляют 1.2080(17)Å и 1.2143(17)Å) и увеличению торсионного угла O(1)C(1)C(2)O(2) (от 0.5° в метоксипроизводном до 15° в *трет*-бутоксипроизводном).

Длины связей карбонильных фрагментов уменьшаются при введении более донорного заместителя 1.2191(10) и 1.2191(10) Å, 1.2156(11) и 1.2157(11) Å, 1.2080(17) и 1.2143(17) Å (длины связей C(1)-O(1) и C(2)-O(2) для **29**, **30**, **32** соответственно), а расстояние O(3)-C(8) увеличивается 1.4186(10) Å для **29**, 1.4256(10) Å для **30** и 1.4445(16) Å для **32**.

Электрохимические свойства соединений **29**, **30**, **32** исследованы методом циклической вольтамперометрии (Глава 2.10 Электрохимические свойства).

2.6 Окисление пирокатехин-гетероциклов

При окислении почти всех представителей ряда пирокатехин-гетероциклов получены *o*-бензохиноны **35-41** с выходами от 38% до 88% (Схема 2.6.1). Метиленаминовые производные пирокатехина ранее получены реакцией Манниха с 3,5-ди-*tert*-бутилпирокатехином, но соответствующие *o*-бензохиноны являлись нестабильными [164]. 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 УФ-излучению, кислороду и влаге воздуха. Соединения выделены при перекристаллизации из *n*-гексана в виде кристаллов и порошков, охарактеризованы с помощью данных ИК спектроскопии, ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии, элементного анализа.

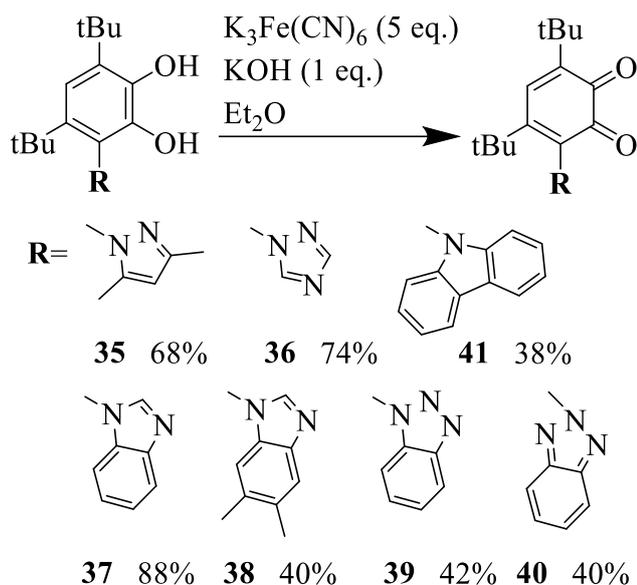


Схема 2.6.1

При окислении в ^1H ЯМР-спектрах сигнал от ароматического протона хинонового фрагмента смещается в более слабое поле, а синглеты метиленовых групп смещаются в сильное поле (Таблица 2.6.1). Сигналы от карбонильных групп *o*-бензохинонов находятся в диапазоне 178.37-179.80 и 181.06-182.38 м.д. В ИК спектрах *o*-бензохинонов валентные колебания карбонильных групп наблюдались при 1620-1690 cm^{-1} .

Таблица 2.6.1 Значения химических сдвигов протонов в пирокатехинах и *o*-бензохинонах (м.д.)

Пирокатехины	16	18	19	20	21	22	23
C _{ar} H	6.98	6.98	6.94	7.00	7.04	7.03	7.13
C _{ar} -CH ₂ -N	5.29	5.61	5.52	5.50	5.93	6.22	5.65-5.78
<i>o</i> -бензохиноны	35	36	37	38	39	40	41
C _{ar} H	7.14	7.13	7.19	7.18	7.17	7.20	7.24
C _{ar} -CH ₂ -N	5.05	5.41	5.25	5.22	5.76	5.94	5.46

Для соединений **35** и **38** удалось вырастить монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурных исследований (избранные длины связей в Приложение 2). В элементарной ячейке обоих соединений содержатся изомеры, отличающиеся расположением заместителя относительно плоскости *o*-бензохинона (Рисунок 2.6.1). Взаимодействия между изомерами не наблюдается.

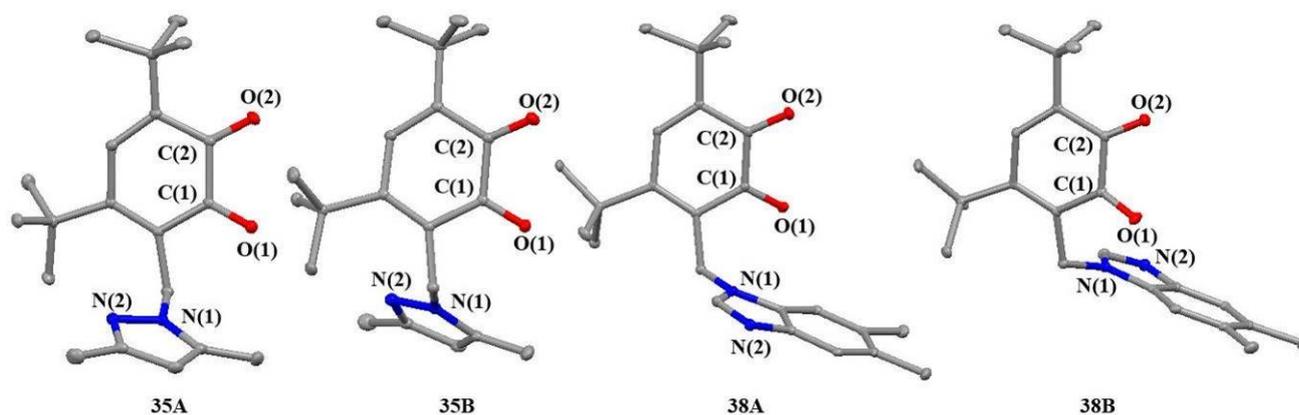


Рисунок 2.6.1 Молекулярное строение *o*-бензохинонов **35** и **38**. Эллипсоиды с вероятностью 30%. Атомы водорода не показаны.

При окислении пирокатехинов в *o*-бензохиноны происходит перераспределение длин связей: чередование более коротких и более длинных связей С-С в кольце С(1-6) (Приложение 2); связи С(1)-О(1) и С(2)-О(2) (1.2159 (11), 1.2173 (11) Å для **35** и 1.214(3), 1.214(3) Å для **38**) имеют характер двойных связей. Сравнивая структуру исходного пирокатехина **16** и полученного хинона **35** наибольшее удлинение наблюдается для связи С(1)-С(2) (от 1.3943(18) Å в молекулах **16А** и 1.3925(16) в молекулах **16В** до 1.5483(12) Å в **35**). Часть *o*-бензохинона искажена: двугранный угол О(1)С(1)С(2)О(2) равен 15.3° в *o*-бензохиноне **35**, тогда как этот же угол равен 1.8° (молекула **16А**) и 3.8°

(молекула **16B**) в пирокатехине **16**. Также водородная связь, которая стабилизирует конформации с короткими контактами O(2)...N(2) (2.620-2.652 Å) в **16**, отсутствует в **35** (для соединения **38** водородные связи также отсутствуют), и, как следствие, гетероциклический пиразольный фрагмент в **35** отворачивается от атома кислорода фрагмента *o*-бензохинона. Расстояние O(2)...N(2) в **35** составляет 4.236 Å. Угол между углеродным кольцом и пиразольным кольцом в *o*-бензохиноне **35** составляет 74.23°, что больше этого угла в обеих независимых молекулах А и В пирокатехина **16** (46.71° и 38.96° соответственно).

Электрохимические свойства соединений **35**, **37** исследованы методом циклической вольтамперометрии (Глава 2.10 Электрохимические свойства).

2.7 Синтез комплексов трифенилсурьмы из пирокатехинов / *o*-бензохинонов на основе аминов

При синтезе комплексов сурьмы мы использовали два основных метода: окислительное присоединение *o*-бензохинонов к трифенилсурьме и реакция замещения между пирокатехином и дибромтрифенилсурьмой в присутствии оснований.

Катехолатные комплексы сурьмы **42-47** получали по реакции замещения Ph_3SbBr_2 с 3,5-ди-*tert*-бутил-6-формилпирокатехином (**1**) и 3,5-ди-*tert*-бутил-6-(метилиминометил)пирокатехином (**35Cat(6-CH=N-Me)H₂**), а также с катехолаальдимидами **2**, **4**, **5** и **6**, при комнатной температуре (Схема 2.7.1) 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.

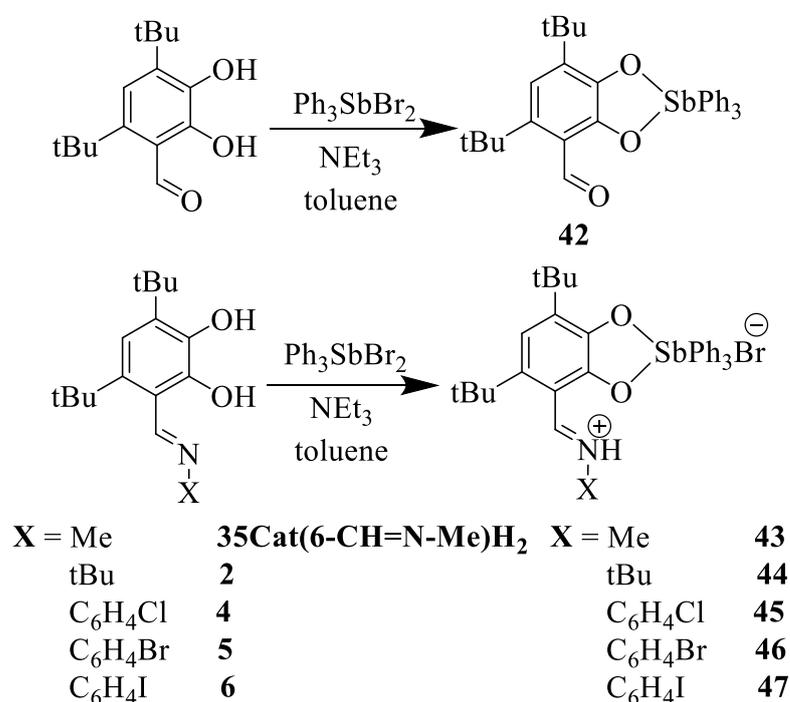


Схема 2.7.1

При взаимодействии дибромтрифенилсурьмы с пирокатехином **1** в присутствии триэтиламина образуется комплекс **42**. В ¹H ЯМР-спектре комплекса **42** сигнал от ароматического протона катехольного фрагмента смещается в

сильное поле (с 6.88 м.д. до 6.79 м.д. для **1** и **42** соответственно), а синглет от карбонильной группы смещается в слабое поле (с 10.71 м.д. до 10.91 м.д. для **1** и **42** соответственно).

В ^{13}C ЯМР-спектре комплекса наблюдается сдвиг в сильное поле синглетов от формильной группы $\text{C}=\text{O}$ с 195.59 м.д. до 193.41 м.д., протона катехолатного кольца лиганда $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ с 115.19 м.д. до 113.03 м.д..

Кристаллы комплекса **42**, 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). Таким образом, комплекс **42** является координационным полимером из-за межмолекулярной координации атома кислорода формильной группы к атому сурьмы соседней молекулы (Схема 2.7.2). В этом случае наблюдается формирование одномерной полимерной структуры (Рисунок 2.7.1), которые расположены в кристаллической решетке параллельно друг другу.

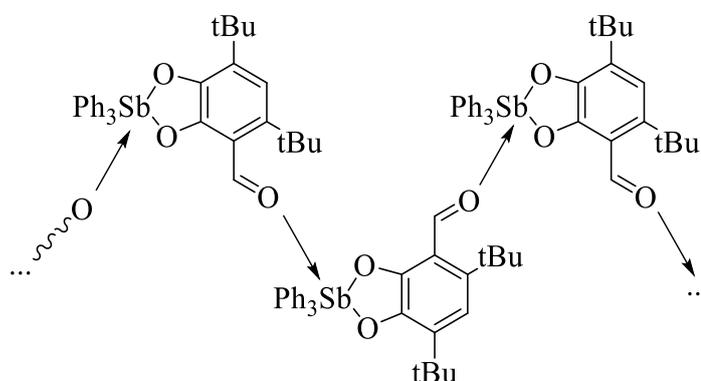


Схема 2.7.2

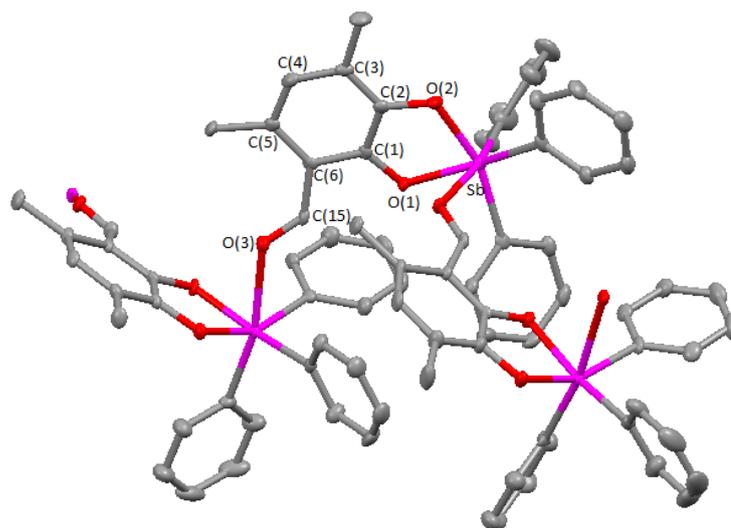


Рисунок 2.7.1 Строение 1D цепочки координационного полимера комплекса **42** в кристаллах $[(6\text{-CH=O})\text{-}3,5\text{-DBCat})\text{SbPh}_3]_n$. Атомы водорода, метилы трет-бутильных групп не показаны.

Кристаллическая ячейка содержит 4 фрагмента координационной полимерной цепи, каждый из которых состоит из 3-х мономерных звеньев, которые немного отличаются друг от друга. Для удобства рассмотрим второе мономерное звено.

Центральный атом сурьмы во всех звеньях находится в искаженном октаэдрическом окружении. Атомы кислорода O(1) и O(2) катехолатного фрагмента и атомы углерода C(20) и C(32) двух фенильных групп лежат в основании пирамиды, а углерод C(26) третьей фенильной группы и атом кислорода O* формильной группы соседних звеньев занимают апикальные положения. Атом сурьмы выходит из плоскости основания пирамиды на 0.307(10) Å. Пятичленный металлоцикл и шестичленное кольцо катехолатного лиганда в молекуле искажены. Геометрические характеристики редокс-активного лиганда характерны для катехолатной формы такого лиганда [165–167].

При взаимодействии дибромтрифенилсурьмы с пирокатехинами **2** и $(35\text{Cat}(6\text{-CH=N-Me})\text{H}_2)$ в присутствии триэтиламина образуются комплексы **43** и **44** соответственно (Схема 2.7.1). Эти комплексы можно рассматривать как цвиттерионы [168], продукты присоединения HBr к катехолатам пятикоординационной сурьмы с бромид-анионом, скоординированном на атом сурьмы, и протоном на атоме азота, или продукты координации

монодепротонированной хинометидной формы лиганда на атом сурьмы (Схема 2.7.3). Протон координируется на неподелённую электронную пару азота, в то время как бромид-анион скоординирован на сурьме.

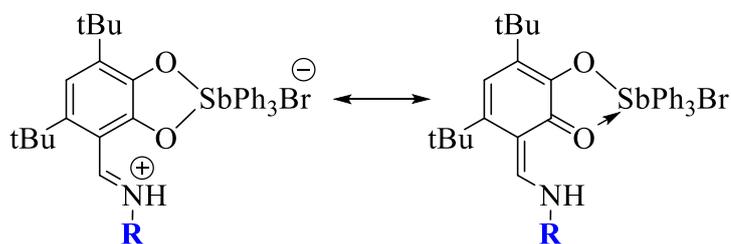


Схема 2.7.3

Снижение основности атома азота в катехолаальдимидах (переход от алифатических производных аминов к анилинам – синтез комплексов **45**, **46** и **47**) также не позволяет отщепить атом водорода O..N-фрагмента при получении катехолатных комплексов сурьмы(V). При проведении реакций образуется смесь продуктов, которую можно разделить только путем перекристаллизации. Удалось выделить монокристаллы соединений **43**, **44**, **45** и **46**. При проведении этих же реакций в присутствии сильных оснований (например, KOH) данный протон оставался на атоме азота, что подтверждалось наличием сигнала от N-H-группы в ^1H ЯМР-спектре при 10.90-15.4 м.д. и отсутствием сигналов от гидроксильных групп пирокатехина.

Следует отметить, что для некоторых производных (при синтезе из **35Cat(6-CN=N-Ph)H₂**, **3-5**) при перекристаллизации выделены другие органические производные сурьмы(V) (**48-51**): бис-катехолаты дифенилсурьмы(V) **48-50** и катехолат тетрафенилсурьмы(V) **51**, комплекс **42** и пероксидный комплекс **49a** (Схема 2.7.4).

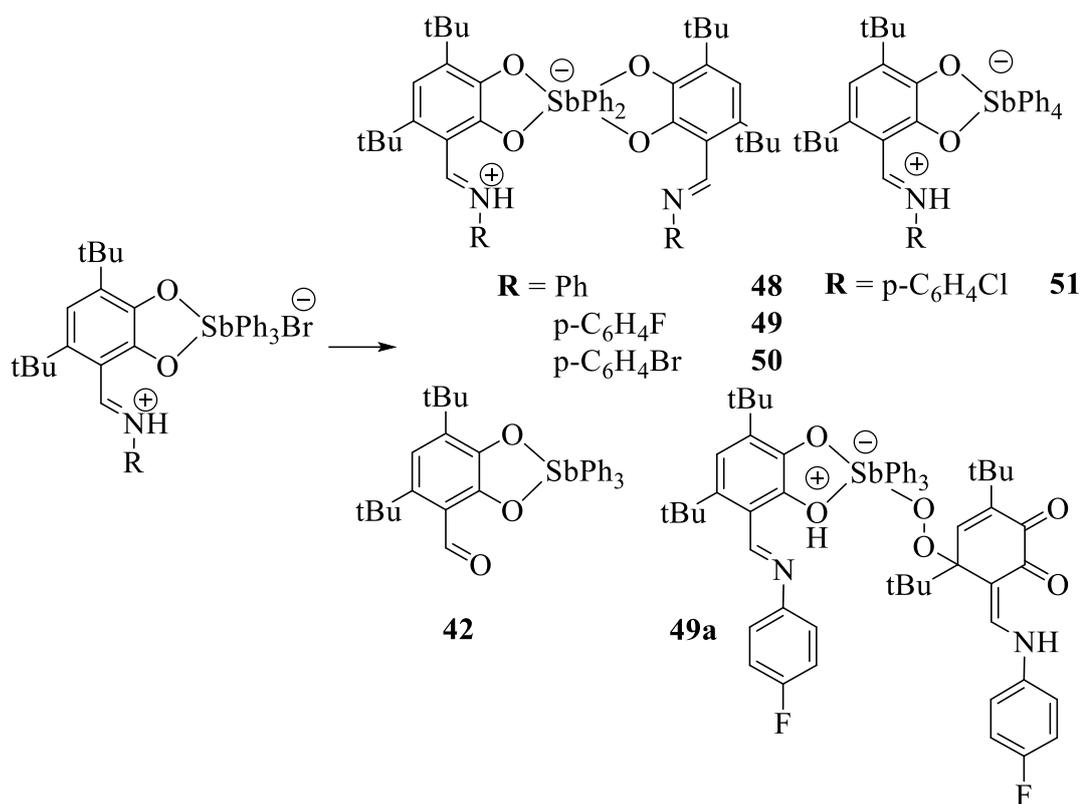


Схема 2.7.4

Эти комплексы могут рассматриваться как продукты симметризации [167]. Выращены монокристаллы побочных продуктов реакции (**48-51** и **49a**), которые охарактеризовали методом РСА.

Нами проведен встречный синтез производных тетрафенилсурьмы и дифенилсурьмы из Ph_4SbOH и Ph_2SbCl_3 соответственно (Схема 2.7.5). По данным ЯМР спектроскопии в качестве основных продуктов образовывались необходимые нам соединения.

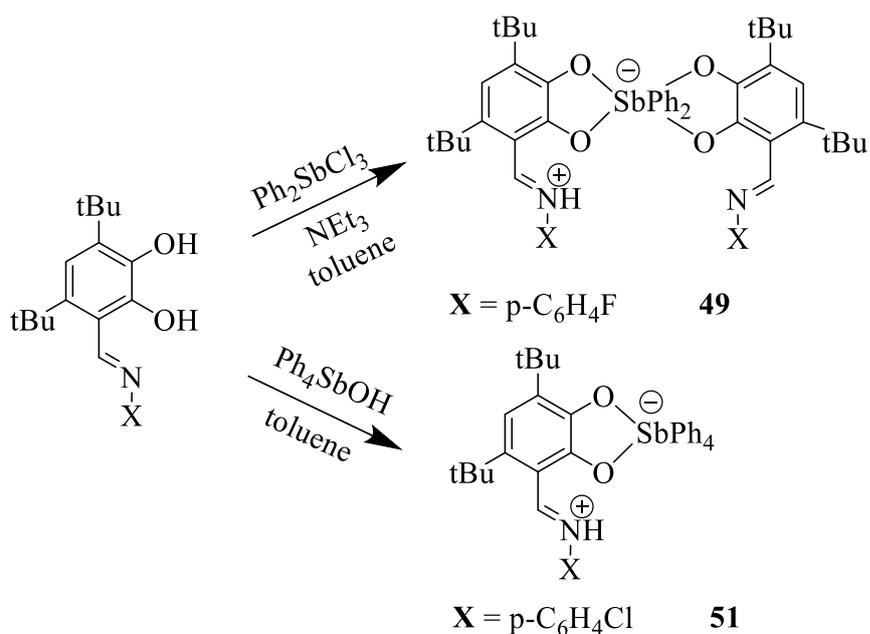


Схема 2.7.5

Исследована возможность функционализации лиганда в координационной сфере металла. Поскольку из катехолаальдиминов 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 1.7.6). 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).

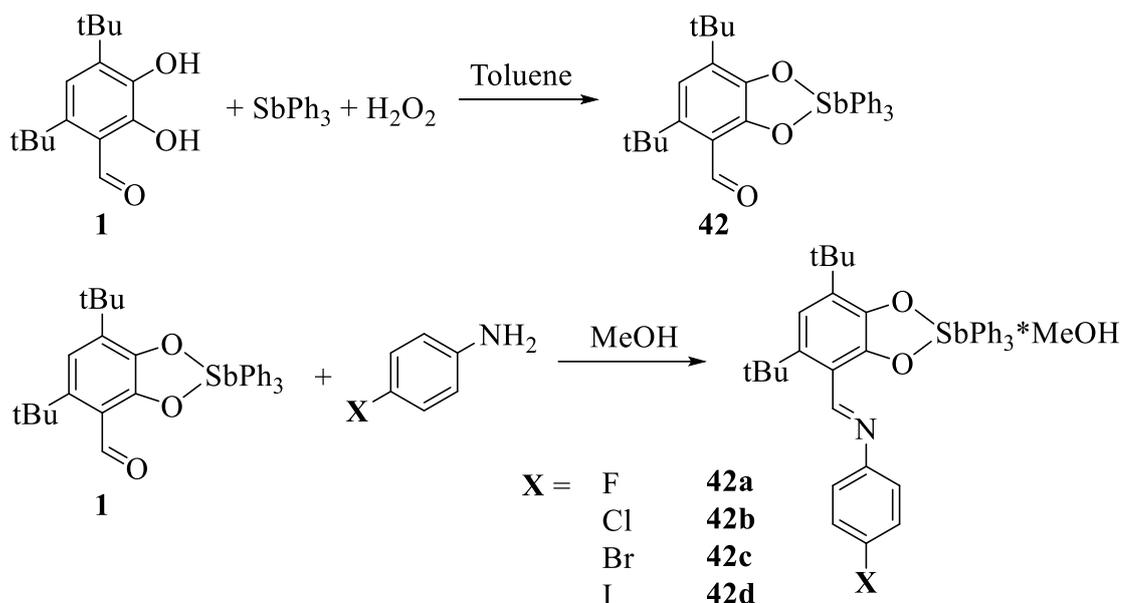


Схема 2.7.6

Тем не менее, на основе этих лигандов можно получить классические катехолаты пятикоординационной сурьмы(V) (комплексы **52-54**); они образуются в результате реакции окислительного присоединения *o*-бензохинонов к трифенилстибину (Схема 2.7.7), 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. В спектрах ЯМР ^1H отсутствует сигнал от водорода на азоте в области 10-15 м.д. Эти комплексы выделены из растворов *n*-гексана в виде ярко-желтых микрокристаллических порошков. Данные спектров ЯМР ^1H , ^{13}C подтверждают предложенный состав комплексов.

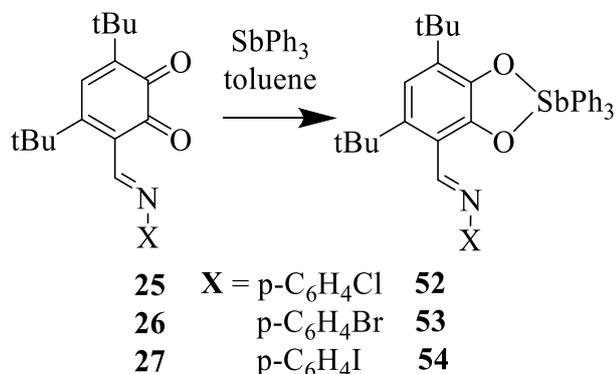


Схема 2.7.7

Однако данные соединения плохо кристаллизуются, по-видимому, из-за относительно свободного вращения альдиминового фрагмента. Стоит отметить, что они кристаллизуются как в конформации, в которой альдиминовый фрагмент повернут от атома сурьмы и нет взаимодействия катехолатного фрагмента с альдиминовым фрагментом, так и когда данные фрагменты находятся в сопряжении (Схема 2.7.8).

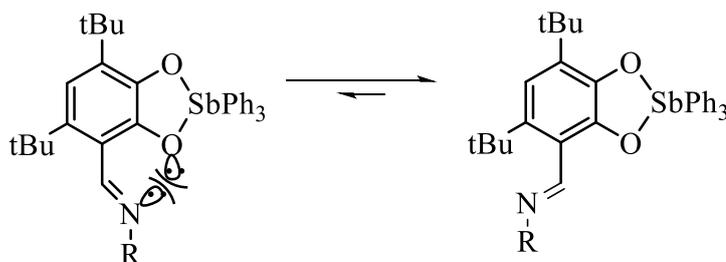


Схема 2.7.8

Для комплексов **43**, **44**, **45** и **46** проведен рентгеноструктурный анализ (Рисунок 2.7.2), эти комплексы имеют сходную молекулярную структуру. В соответствии с данными РСА, в кристаллической ячейке комплекса **43** находятся три независимые молекулы (А, В, С). Геометрические характеристики молекул А, В и С близки. Рассмотрим только молекулу В.

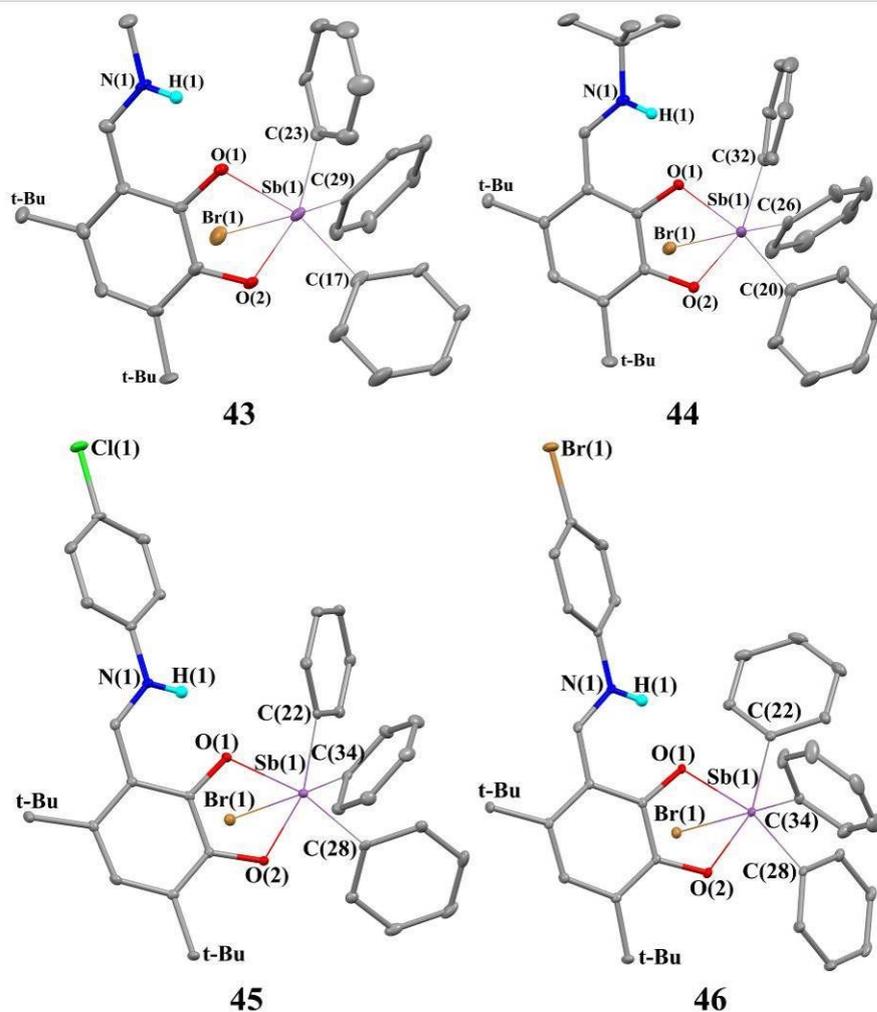


Рисунок 2.7.2 Молекулярная структура комплексов сурьмы **43В**, **44**, **45** и **46**, полученных кристаллизацией из хлористого метилена, н-гексана, толуола и хлористого метилена соответственно. Эллипсоиды с вероятностью 30%. Атомы водорода (кроме Н(1)) не показаны.

Атомы сурьмы в комплексах **43-46** координирован тремя фенильными лигандами, одним катехолатным лигандом и одним анионом брома. Таким образом, координационное число атома сурьмы в комплексах равно шести, а координационное окружение представляет собой искаженный октаэдр. Экваториальная плоскость образована атомами кислорода O(1) и O(2) и атомами углерода двух фенильных колец. Катехолатный лиганд имеет асимметричную координацию в комплексах, так как расстояния Sb(1)-O(2) значительно короче, чем расстояния Sb(1)-O(1).

В свою очередь, расстояния C(1)-O(1) несколько короче, чем расстояния C(2)-O(2). Такая асимметрия катехолатного лиганда обусловлена участием атома O(1) в внутримолекулярной водородной связи N⁺(1)-H(1)...O(1). Расстояния

O(1)...H(1) составляют 1.903-2.027, 1.929, 1.880 и 1.925 Å в комплексах **43-46** соответственно. В результате этого O...H взаимодействия образуется почти плоский шестичленный цикл OСССНН. Геометрические характеристики катехолатного лиганда хорошо согласуются с данными по ранее опубликованным родственным комплексам олова [168] и сурьмы [165].

Пятичленные металлоциклы SbOССО в комплексах не плоские. Двугранные углы между фрагментами SbOO и OССО составляют 7.50-13.07°, 13.88, 12.98 и 12.64° в комплексах **43-46** соответственно. Плоскость заместителя X-C₆H₄ в комплексах **45** (X = Cl) и **46** (X = Br) повернута относительно плоскости катехолатного кольца. Двугранные углы между этими плоскостями составляют 28.95 и 41.97° в комплексах **45** и **46** соответственно. Расстояние C-Br(1) в комплексе **46** (1.901(2) Å) больше, чем расстояние C-Cl(1) (1.7444(19) Å). И это пропорционально разнице ионных радиусов этих галогенов [169].

Расстояния Sb-C_{Ph} в комплексах **43-46** варьируются в широких пределах (2.091(8)-2.211(9) Å), однако они хорошо согласуются с ранее опубликованными комплексами Sb(V) с фенильными лигандами [170–172].

По данным рентгеноструктурного анализа комплексы **48** и **49** имеют сходную молекулярную структуру (Рисунок 2.7.3). 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**.

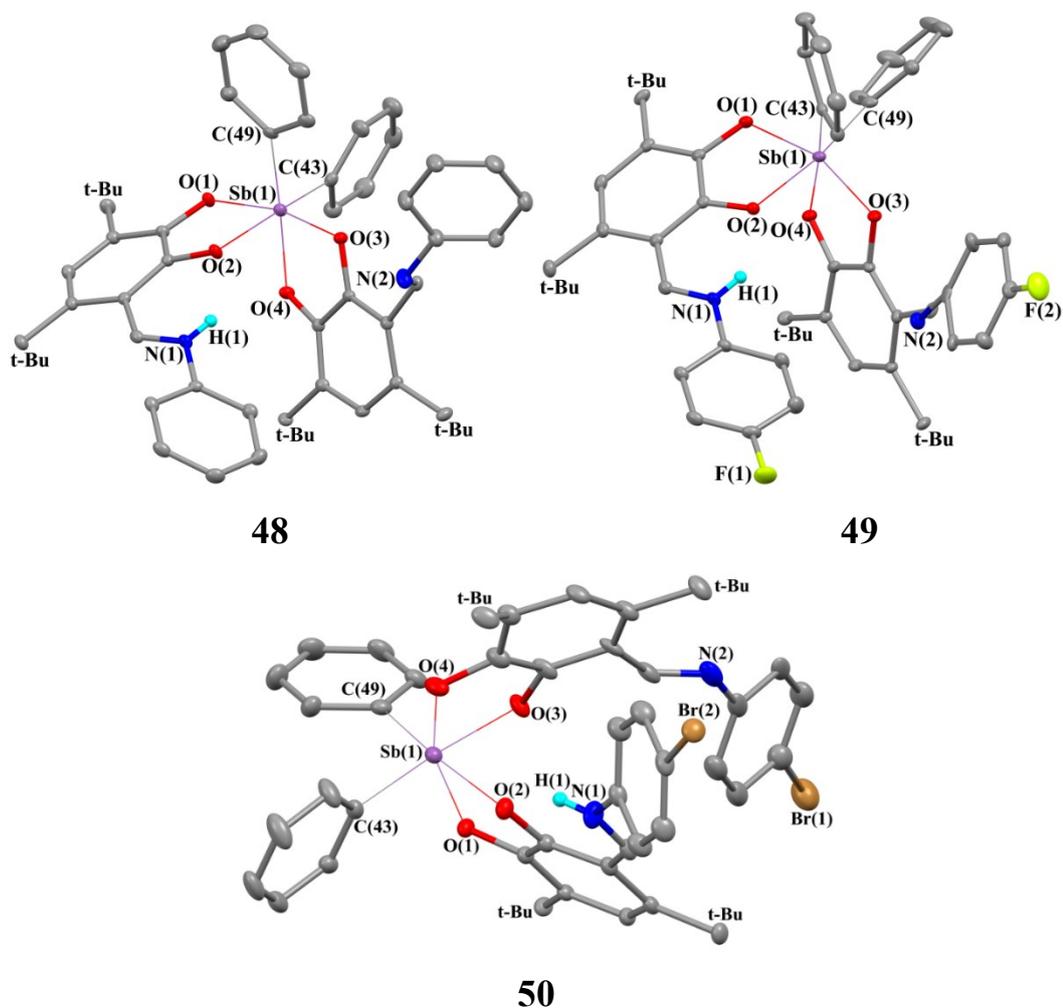


Рисунок 2.7.3 Молекулярное строение комплексов сурьмы **48**, **49** и **50**. Эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода (кроме H(1)) не показаны.

Геометрические характеристики одного из катехолатных лигандов (O(1)O(2)) в комплексах **48-50** отлично согласуются с данными характеристиками в комплексах **43-46**. Как и в комплексах **43-46**, сильная водородная связь O...H приводит к образованию шестичленного цикла OCCCNH. Расстояния O...H составляют 2.058, 1.890 и 1.953 Å в комплексах **48-50** соответственно. Интересно отметить, что в комплексах **49** и **50**, где расстояние O...H несколько меньше, чем в комплексе **48**, где шестичленный цикл OCCCNH расположен практически в плоскости катехолатного лиганда. Двугранные углы между этими фрагментами составляют 2.78 и 3.18° в комплексах **49** и **50** соответственно. В свою очередь, в комплексе **48** плоскость шестичленного цикла OCCCNH составляет с плоскостью катехолатного лиганда угол 14.18°.

Оба расстояния С-О во втором лиганде (O(3)O(4)) равны друг другу и близки к ранее опубликованным данным по родственным комплексам катехолата сурьмы [152; 166]. Атом азота N(2) выходит из плоскости ароматического кольца катехолатного лиганда в комплексах **48** и **49**. Двугранные углы между плоскостью С=N-CPh и плоскостью катехолатного лиганда O(3)O(4) равны 74.55 и 70.78° в комплексах **48** и **49** соответственно. В комплексе **50** этот же угол равен 7.92°. Однако атом азота в этом случае повернут в противоположную сторону от атома кислорода, в отличие от лиганда O(1)O(2).

Как и в комплексах **43-46**, все пятичленные металлоциклы SbOCCO в комплексах **48-50** существенно не плоские. Двугранные углы между фрагментами SbOO и OCCO составляют 13.71 и 9.80°, 17.04 и 12.24°, 21.38 и 16.44° в комплексах **48-50** соответственно.

В отличие от комплексов **48-50**, в комплексе **51** атом сурьмы координирован четырьмя фенильными лигандами и только одним катехолатным лигандом (Рисунок 2.7.4). Координационное число атома сурьмы в комплексе **51** равно шести, а координационное окружение представляет собой искаженный октаэдр, как и в комплексах **43-46** и **48-50**.

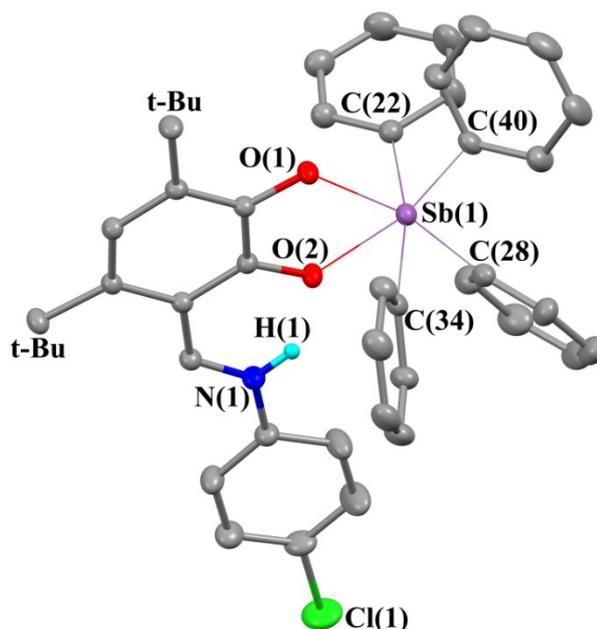


Рисунок 2.7.4 Молекулярное строение комплекса **51**. Эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода (кроме H(1)) не показаны.

Одна из связей СО в катехолатном лиганде комплекса **51** несколько короче из-за участия атома кислорода во внутримолекулярном взаимодействии O...Н (1.799 Å) аналогично лиганду O(1)O(2) в комплексах **43-46** и **48-50**. В отличие от комплекса **45** все атомы заместителя CN(H)C₆H₄Cl в комплексе **51** целиком лежат в плоскости катехолатного лиганда. Среднее отклонение атомов от плоскости 0.037 Å.

Расстояния Sb-O и Sb-C_{Ph} в комплексе **51** несколько больше соответствующих значений в комплексах **48-50**. Вероятно, к такому изменению геометрии приводят стерические факторы. Как и в комплексах **43-46** и **48-50**, пятичленный металлоцикл SbOCCO в комплексе **51** не плоский. Двугранный угол между фрагментами SbOO и OCCO составляет 8.85°.

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 2.7.5). Координационное окружение, как и в случае комплекса **49**, представляет собой искаженный октаэдр.

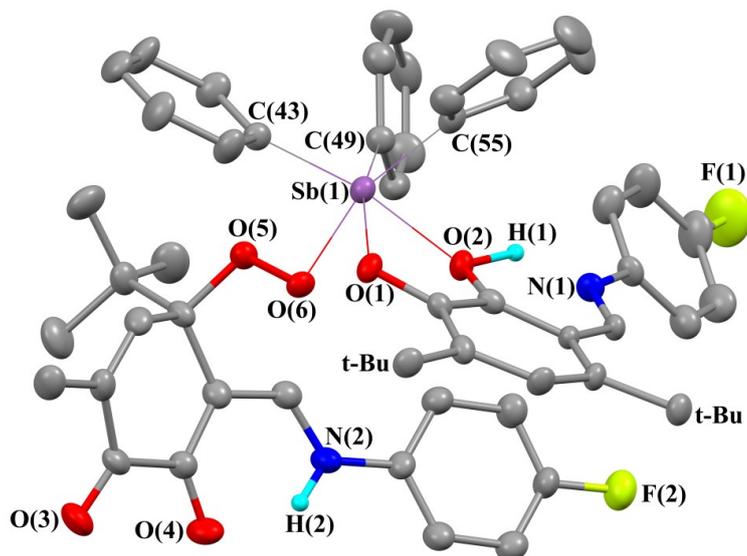


Рисунок 2.7.5 Молекулярное строение комплекса **49a**. Эллипсоиды 20% вероятности. Атомы водорода (за исключением H(1) и H(2)) не показаны.

Геометрические характеристики катехолатного лиганда в комплексе **49a** хорошо согласуются с лигандом O(1)O(2) в комплексе **49**. Как и в комплексе **49**,

сильная водородная связь N(1)-H(1)...O(2) приводит к образованию шестичленного цикла OСССNH и искажению координации этого лиганда на атом сурьмы. Расстояние O(2)...H(1) в комплексе **49a** составляет 1.31(5) Å. Расстояния C(22)-O(3) и C(23)-O(4) в комплексе **49a** (1.202(6) и 1.233(6) Å) значительно короче, чем в комплексе **49** (1.361(2) и 1.364(2) Å). Таким образом, OССO-фрагмент O(3)O(4) лиганда в **49a** соответствует хиноновой форме [126; 173], а в комплексе **49** – катехолатной форме лиганда [152; 166]. Шестичленный цикл C(22)-C(27) в значительной степени не плоский. Отклонение атома C(25) от плоскости, составленной остальными атомами этого шестичленного цикла, составляет 0.406 Å.

Расстояния Sb(1)-O(6) (2.072(3) Å) и O(5)-O(6) (1.468(4) Å) в **49a** находятся в хорошем согласии с комплексами шестикоординационной сурьмы с пероксидными производными (2.0624(6) – 2.0800(19) Å и 1.4590(9) – 1.468(3) Å для Sb-O и O-O связей соответственно) [53; 174]. Все расстояния Sb-C_{Ph} в комплексах **49** и **49a** лежат в узком интервале значений 2.124(2)-2.158(6) Å, и хорошо согласуются с ранее опубликованными данными по родственным комплексам сурьмы [53; 152; 166].

Как и в комплексе **49** пятичленный цикл Sb(1)O(1)C(1)C(2)O(2) в **49a** в значительной степени не плоский. Двугранный угол между плоскостями SbOO и OССO составляет 20.40°. F-C₆H₄-N-фрагмент составляет с плоскостью катехолатного фрагмента двугранный угол 20.40°.

В кристаллах **49** и **49a** соседние молекулы комплексов формируют димерные мотивы (Рисунок 2.7.6, Рисунок 2.7.7). Лиганды O(1)O(2) соседних молекул в **49** располагаются таким образом, что двугранные углы между ароматическими кольцами составляют 22.22°, а расстояния между их центрами 3.911 Å. Такие значения лишь незначительно превышают геометрический критерий существования π...π взаимодействия [175].

В свою очередь соседние молекулы в кристалле **49a** располагаются таким образом, что между ними наблюдаются укороченные межмолекулярные расстояния C-H...O (Рисунок 2.7.7). Геометрические характеристики (Таблица

2.7.1) свидетельствуют о наличии водородных связей между молекулами [176; 177].

Таблица 2.7.1 Межмолекулярные водородные C-H...O связи в кристалле **49a**.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	∠ (DHA)
C(9)- H(9A)...O(4)	0.93	2.285	3.110(8)	147.6
C(31)- H(31A)...O(6)	0.93	2.631	3.498(7)	155.3

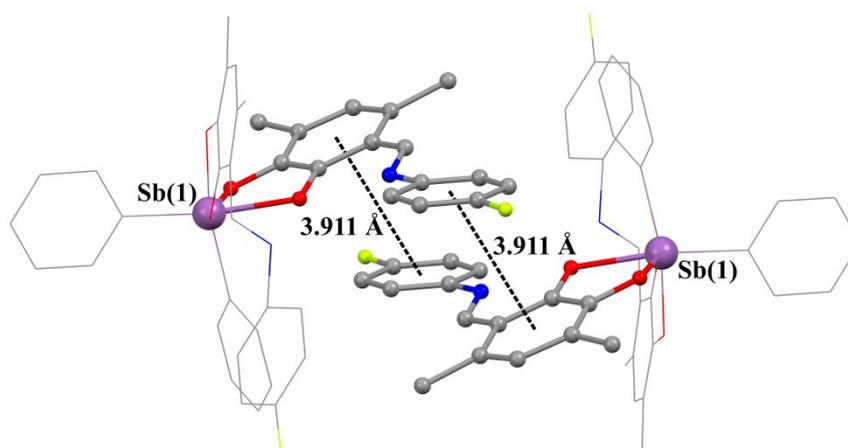


Рисунок 2.7.6 Димерный мотив в кристаллической упаковке комплекса **49**. Атомы водорода и углероды СН₃-групп в *трет*-бутильных заместителях не приведены для наглядности.

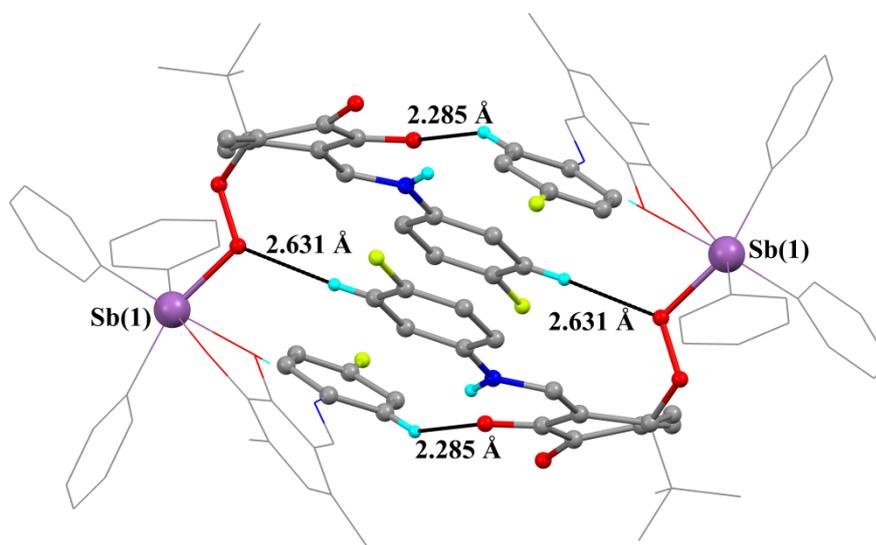


Рисунок 2.7.7 Димерный мотив в кристаллической упаковке комплекса **49a**. Атомы водорода и углероды СН₃-групп в *трет*-бутильных заместителях не приведены для наглядности.

Комплексы **53** и **54** являются изоструктурными соединениями (Рисунок 2.7.8). Комплекс **52** имеет похлжую структуру с комплексами **53** и **54**. Атомы сурьмы в комплексах **52–54** координированы тремя фенильными лигандами и

одним катехолатным лигандом. Атом сурьмы в **52–54** имеет искаженное тетрагонально-пирамидальное окружение, параметр τ [178] составляет 0.04, 0.11 и 0.08 для комплексов **52–54** соответственно. Следует отметить, что одна из молекул ацетонитрила в кристалле **52** ориентирована таким образом, что расстояние между атомом азота и атомом сурьмы составляет 2.855 Å, что меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов. Этот факт свидетельствует о слабом взаимодействии сольватной молекулы ацетонитрила с атомом сурьмы.

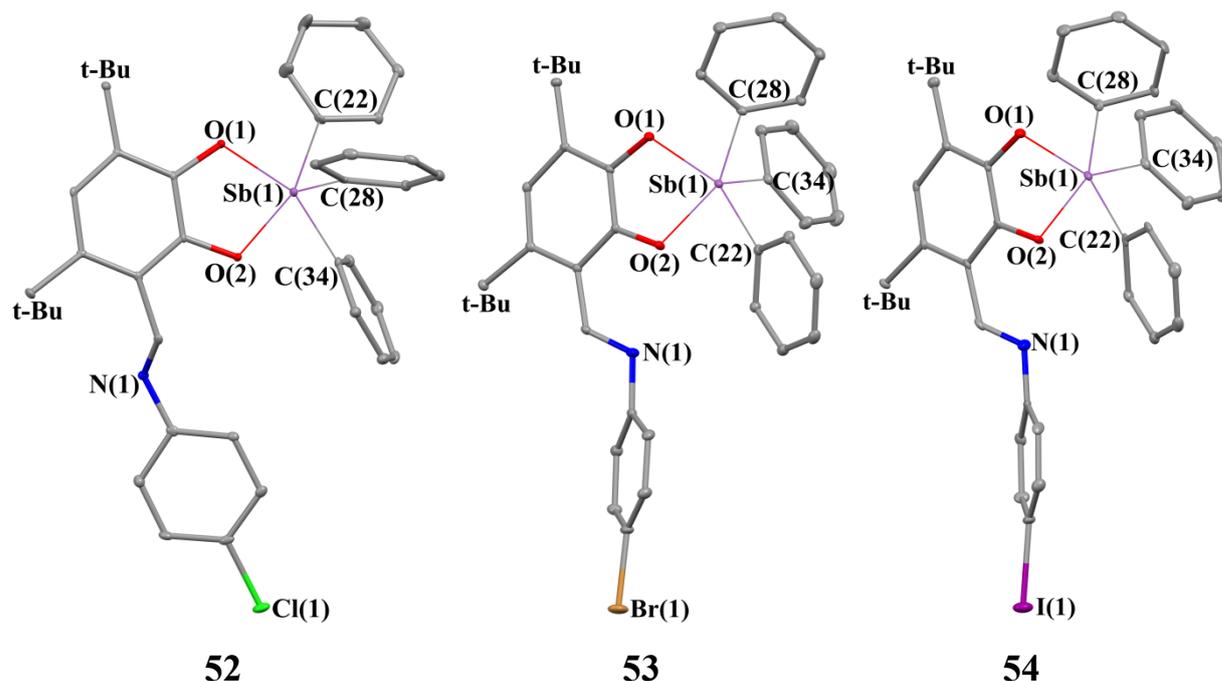


Рисунок 2.7.8 Молекулярное строение комплексов **52**, **53** и **54**. Эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны.

Расстояния Sb-O и распределение расстояний в OCCO-фрагменте в комплексах **52–54** согласуются с катехолатными лигандами O(3)O(4) в комплексах **48-50** и ранее опубликованными родственными катехолатными комплексами сурьмы [152; 166].

Атом азота N(1) в заместителе незначительно отклоняется от плоскости катехолатного лиганда в комплексах **53** и **54**. Двугранные углы между плоскостью C=N-C_{Ph} и плоскостью катехолатного лиганда в этих комплексах составляют 18.14 и 17.02°, соответственно. В случае комплекса **52** атом азота отклоняется от плоскости лиганда, как и катехолатные лиганды O(3)O(4) в комплексах **48** и **49**.

Двугранный угол между плоскостью $C=N-C_{Ph}$ и плоскостью катехолатного лиганда составляет 70.37° .

Пятичленные металлоциклы $SbOCCO$ в комплексах **53** и **54** значительно отклоняются от плоскости. Двугранные углы между фрагментами $SbOO$ и $OCCO$ составляют 17.67 и 17.44° для **53** и **54** соответственно. В свою очередь, этот металлоцикл в комплексе **52** почти плоский. Соответствующий двугранный угол равен 4.59° .

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. Показана возможность функционализации лиганда в координационной сфере металла.

2.8 Синтез комплексов трифенилсурьмы из алкоксипроизводных пирокатехинов/*o*-бензохинонов

Иная ситуация наблюдается для алкоксипроизводных. Взаимодействие алкоксиметилпирокатехинов **11** и **14** с дибромтрифенилсурьмой(V) в толуоле приводит к получению катехолатных комплексов 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 в данном случае будут отсутствовать (Схема 2.8.1).

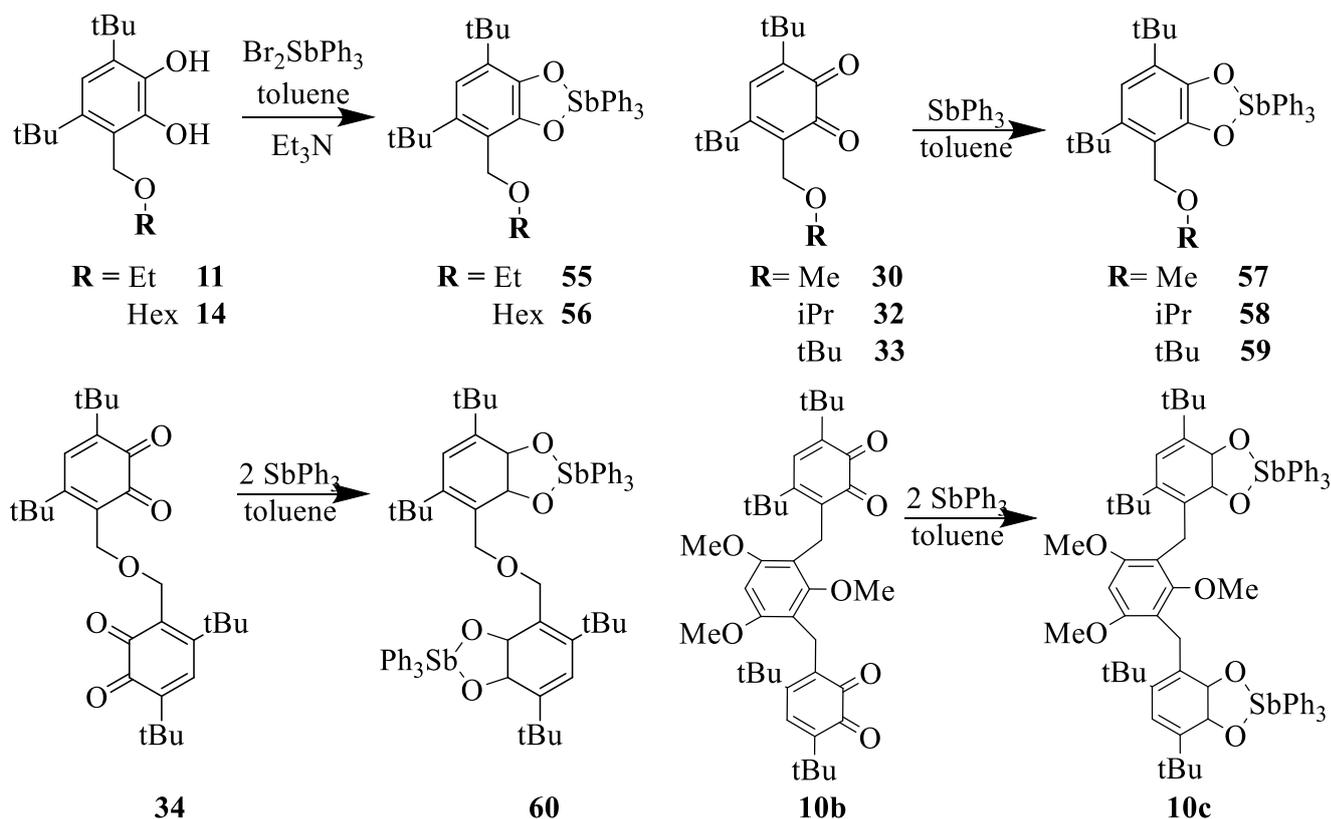


Схема 2.8.1

Полученные комплексы охарактеризованы с помощью методов ИК спектроскопии, ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии. Молекулярное строение соединений

55-60 и **10c** в кристаллическом состоянии подтверждено с помощью РСА (Рисунок 2.8.1 и Рисунок 2.8.2).

Кристаллы соединений **55**, **57**, **58**, **59**, **60**, **10b** пригодные для рентгеноструктурных исследований, выращены при перекристаллизации веществ из *n*-гексана, а для соединений **56** и **57** из метанола (Рисунок 2.8.1, Рисунок 2.8.2, Рисунок 2.8.3). Молекулярные структуры комплексов опубликованы нами в работах [152; 154].

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. Гексоксиметилсодержащий комплекс **56** не кристаллизуется в таких растворителях, как *n*-гексан, толуол, хлороформ, и его закристаллизовали из метанола в виде сольвата. Позднее также удалось перекристаллизовать комплекс **57** из метанола в виде сольвата.

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-*трет*-бутилкateхoлатного лиганда образуются комплексы пятикоординационной сурьмы.

Ранее было показано, что в зависимости от заместителя в кateхoлатном лиганде комплексы трифенилсурьмы(V) находятся в тетрагонально-пирамидальном либо тригонально-бипирамидальном окружении.



Рисунок 2.8.1 Молекулярное строение комплексов **55**, **57**, **58**, **59**. Эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны.

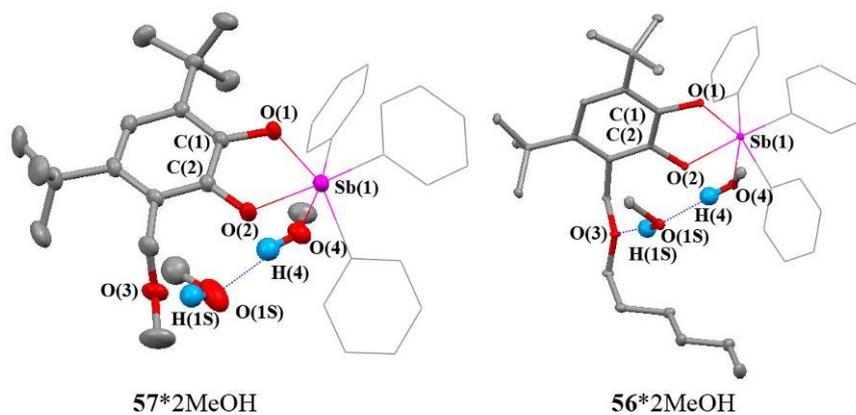


Рисунок 2.8.2 Молекулярное строение комплексов **56** и **57** из метанола. Эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода (за исключением водородов гидроксильных групп метанола) не показаны.

Комплексы **56** и **57**, полученные из метанола, изоструктурны. Центральный атом сурьмы Sb(1) в кристаллах **56** располагается в искаженном октаэдрическом окружении. Основание октаэдра образовано атомами O(1), O(2) катехолатного лиганда и C(20) и C(32) двух фенильных групп (Рисунок 2.8.2). Расстояния Sb(1)-C(20) и Sb(1)-C(32) равны 2.1391(15) и 2.1374(14) Å, что длиннее апикальной связи Sb(1)-C(26) 2.1218(14) Å, которая расположена противоположно донорно-акцепторной связи Sb(1)-O(4) (2.4207(11) Å) с координированным метанолом. Вторая молекула растворителя фиксируется между атомами кислорода O(3) гексоксиметильной группы и O(4) координированного метанола посредством водородной связи. Расстояние O(3)...H(1S)-O(1S) составляет 1.879(10) Å, расстояние O(1S)...H(4)-O(4) составляет 1.809(10) Å. Соответствующие углы O(3)H(1S)O(1S) и O(1S)H(4)O(4) составляют 174(2)° и 171(2)° соответственно.

По данным РСА элементарная ячейка катехолатов, как правило, содержит два изомера с разными позициями алкоксигруппы по отношению к плоскости O,O'-хелатирующего лиганда (Рисунок 2.8.4), кроме соединения **60** (Рисунок 2.8.3). В бис-катехолатном комплексе **60** наблюдается эквивалентность катехолатных фрагментов относительно атома O(3) эфирного мостика.

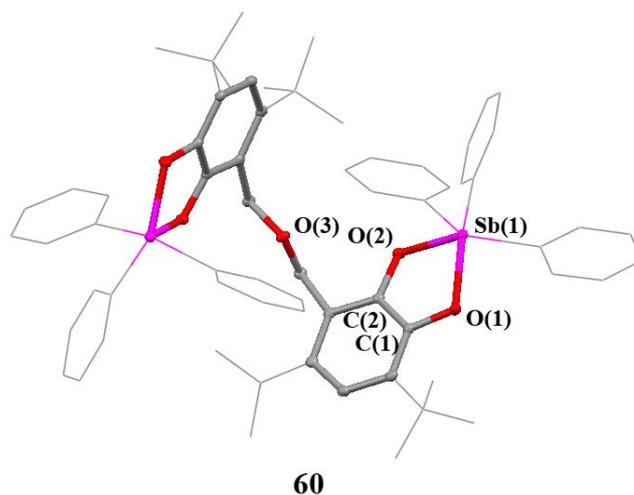


Рисунок 2.8.3 Молекулярное строение комплекса **60**, полученного из гексана. Эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны.

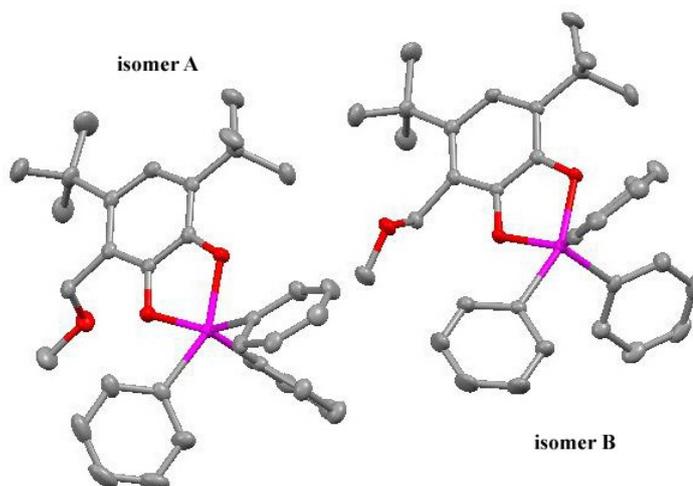


Рисунок 2.8.4 Молекулярное строение изомеров комплекса **57**. Эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны.

В обоих изомерах комплексов **55**, **57**, **58**, **59** и комплексе **60** центральный атом сурьмы находится в искаженном тетрагонально-пирамидальном окружении. В изомерах соединений **56** и **57** атом сурьмы находится в искажённом бипирамидальном окружении, так как координационная сфера сурьмы дополнена до 6 за счёт образования донорно-акцепторной связи Sb-O с атомом кислорода метанола. Основание пирамиды во всех комплексах образуют атомы O(1), O(2), C(20) и C(32).

Геометрические характеристики комплексов близки, рассмотрим подробнее на примере соединения **57**.

Угол изгиба между плоскостями, образованными O(1)..C(1)..C(2)..O(2) и O(1)..Sb(1)..O(2), вдоль линии O(1)...O(2) 2.80° в **57A** и 6.11° в **57B**. Стоит отметить, что этот изгиб в изомерах происходит в разных направлениях по отношению к апикальной группе: центральный атом сурьмы Sb(1) сдвинут на 0.132 Å в направлении апикальной фенильной группы в изомере **57A**, в то время как в изомере **57B** - на 0.085 Å от апикальной фенильной группы.

Геометрические характеристики редокс-активных лигандов соответствуют катехолатной форме. Связи O(1)-C(1) и O(2)-C(2) (1.358(3) и 1.357(4) Å, соответственно) находятся в диапазоне длин для одинарных связей O-C в различных катехолатах сурьмы [11; 179–182].

В кристаллической ячейке алкоксиметил-содержащих катехолатов трифенилсурьмы наблюдаются короткие контакты между атомом углерода C(26) в пара-положении апикальной фенильной группы (напр., атома C(26) в **57**) и π -системой катехолатного кольца соседней молекулы (Рисунок 2.8.5). Контакты «C(26)-H(26)...C(3-6)*» варьируются в диапазоне 2.730-2.890(2) Å и C(26)-H(26)*...C(4-6) в диапазоне 2.705-2.865(2) Å, что близко к аналогичному взаимодействию «C-H ... π -система» (<3.05 Å), обсуждаемому Нишио в работе [183].

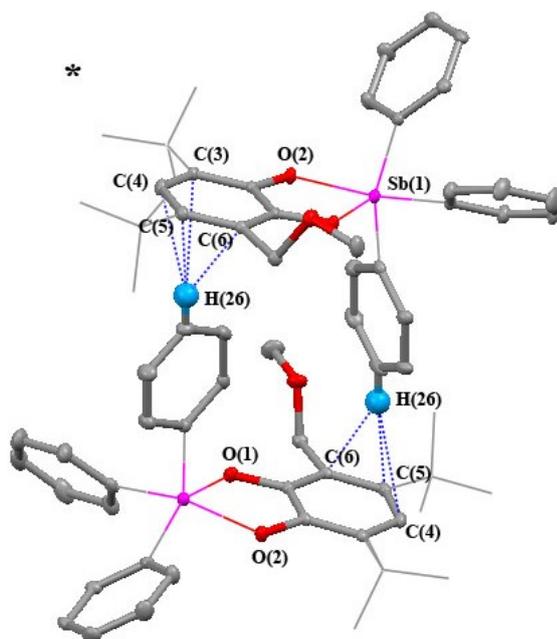


Рисунок 2.8.5 Взаимодействие «C-H... π -система» между соседними молекулами в кристалле катехолата **57** (атомы водорода, кроме H(26), не показаны).

Комплекс **10c** закристаллизован в виде сольвата с молекулой воды на одном из двух атомов сурьмы путем медленной кристаллизации из *n*-гексана на воздухе (Рисунок 2.8.6). Атомы сурьмы в кристаллах имеет пятикоординационное тетрагонально-пирамидальное окружение. Основание пирамиды образовано атомами O(1), O(2), C(40) и C(52). Валентные углы O(1)–Sb(1)–C(40) и O(2)–Sb(1)–C(52) составляют 144.83(2)° и 155.31(2)° соответственно. Молекула воды координирована с Sb(2), поэтому принимает искаженное октаэдрическое окружение. Ароматические циклы C(1–6), C(26–31) и C(16–21) не компланарны. Атомы сурьмы выходят из плоскости хелатирующих катехолатных лигандов. Центральные атомы Sb(1) и Sb(2) смещены на 0.468 и 0.104 Å от катехолатных плоскостей. Геометрические характеристики окислительно-восстановительно-активных лигандов соответствуют катехолатной форме.

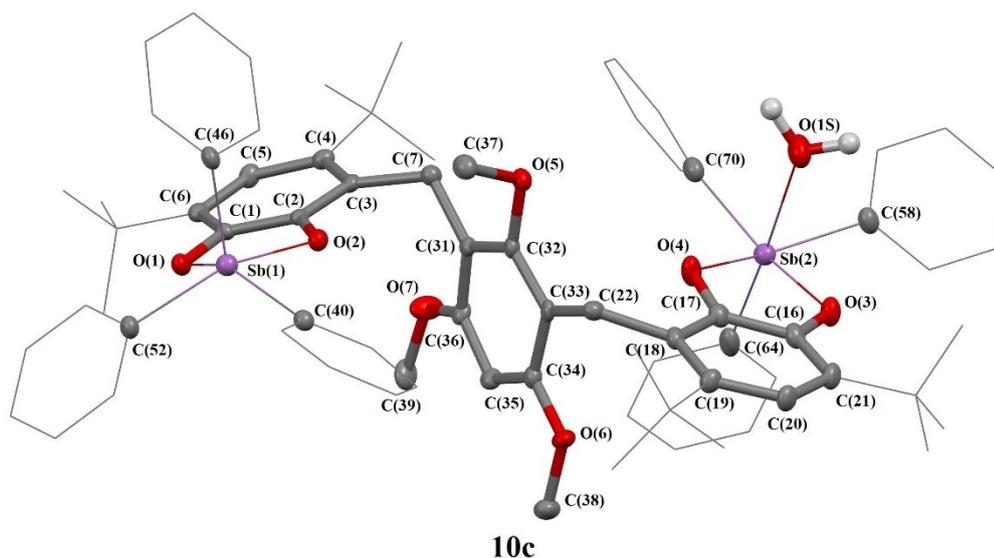


Рисунок 2.8.6 Молекулярное строение комплекса **10c**. Эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны (за исключением атомов водорода молекулы воды).

Комплекс **10c** образует димерную структуру из-за образования двух типов межмолекулярных водородных связей с участием воды [H₂O(S) и H₂O(S)'], координированных с атомами Sb(2) и Sb(2)' (Рисунок 2.8.7). Первый тип водородных связей: две прочные двухцентровые Н-связи с участием метоксигрупп O(5)C(37) и O(5)ⁱC(37)ⁱ [расстояния O(5)...H(1S)ⁱ и H(1S)...O(5)ⁱ равны 1.80(2) Å]; второй тип: четыре слабых трехцентровых Н-связи с участием атомов кислорода O(4)ⁱ, O(4) и O(1S)ⁱ, O(1S) (координированная вода).

Расстояния $\text{H}(2\text{S})^i \dots \text{O}(4)$, $\text{H}(2\text{S}) \dots \text{O}(4)^i$ и $\text{H}(2\text{S})^i \dots \text{O}(1\text{S})$, $\text{H}(2\text{S}) \dots \text{O}(1\text{S})^i$ составляют 2.32(3) и 2.45(5) Å соответственно.

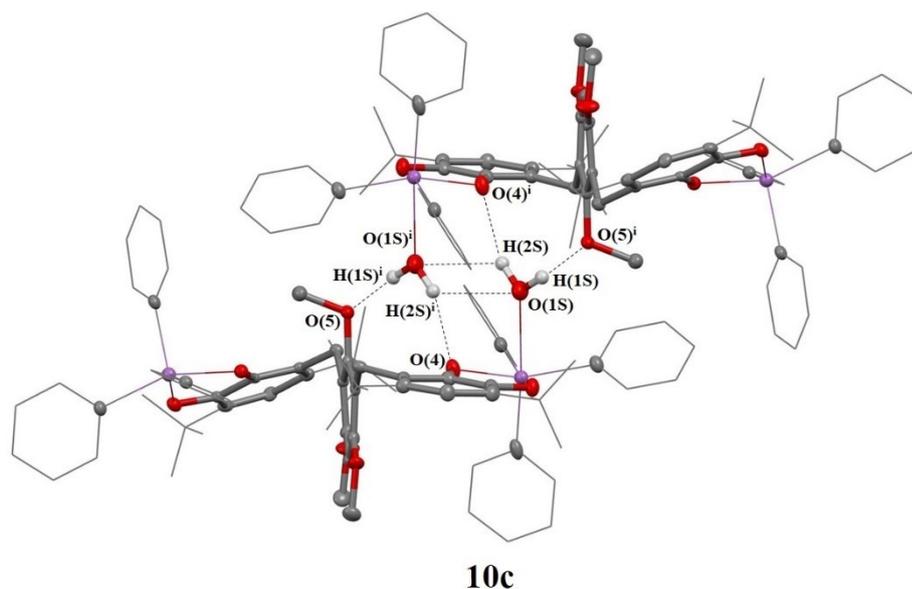


Рисунок 2.8.7 Димерный фрагмент комплекса **10c**.

Электрохимические свойства соединений **55**, **57-60** исследованы методом циклической вольтамперометрии (Глава 2.10 Электрохимические свойства).

2.9 Синтез комплексов трифенилсурьмы из пирокатехинов/*o*-бензохинонов с гетероциклическим заместителем

Функционализация 3,5-ди-*tert*-бутилпирокатехина группой $\text{CH}_2\text{-X}$ в 6-м положении, где группа X имеет дополнительные гетероатомы, способные координироваться с металлом, является актуальной задачей при построении полиядерных комплексов на основе редокс активных лигандов. Комплексы **61-66** с N-гетероциклическими группами получали из доступных *o*-бензохинонов **35-41** с трифенилстибином в растворе толуола (Схема 2.9.1), реакция протекала медленно с изменением цвета растворов с красно-зеленоватого на желтый.

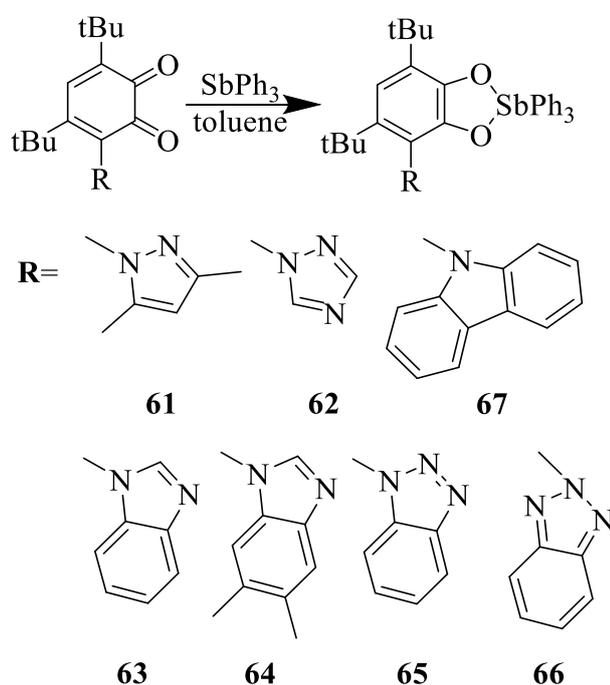


Схема 2.9.1

Комплексы **61**, **62**, **64-67** охарактеризованы с помощью методов ИК спектроскопии, ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии. Комплекс **63** не растворяется в большинстве органических растворителей (*n*-гексан, толуол, CHCl_3 , Et_2O , THF, ДМСО и др.), что исключает анализ с помощью ЯМР, поэтому комплекс анализировали с помощью ИК-спектроскопии и элементного анализа. Молекулярное строение соединений **61**, **62**, **65-67** в кристаллическом состоянии подтверждено с помощью РСА (Рисунок 2.9.1). 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. Предположительно и комплекс **63** является координационным полимером, в котором атом азота бензимидазольной группы также координируется на атом сурьмы соседней молекулы (Схема 2.9.2), вследствие чего продукт сложно растворить и закристаллизовать. Комплекс **62** является димерным соединением, в котором атом сурьмы также имеет шестикординационное окружение за счет дополнения координационной сферы металла атомом азота из соседней молекулы.

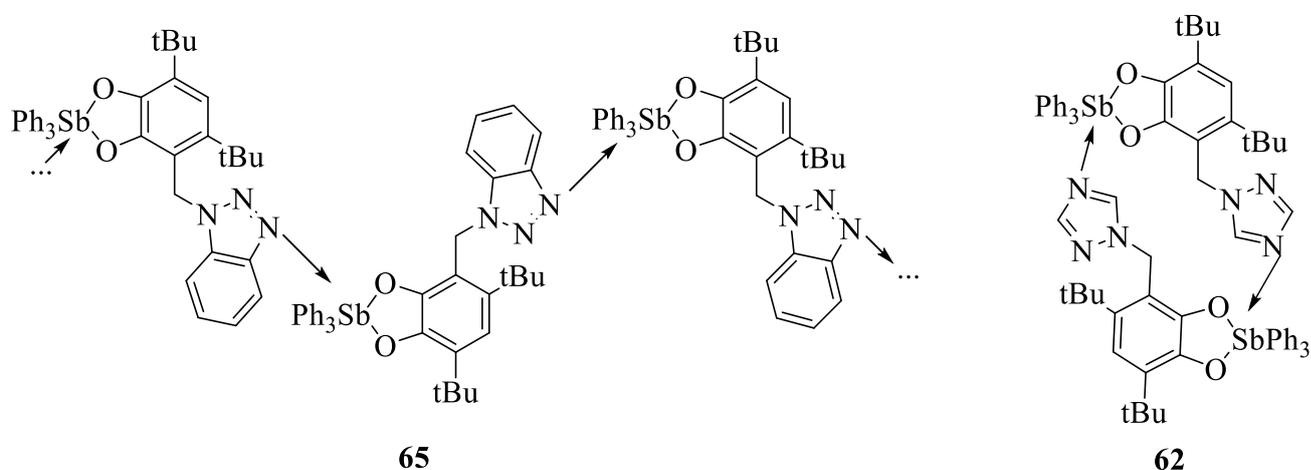


Схема 2.9.2

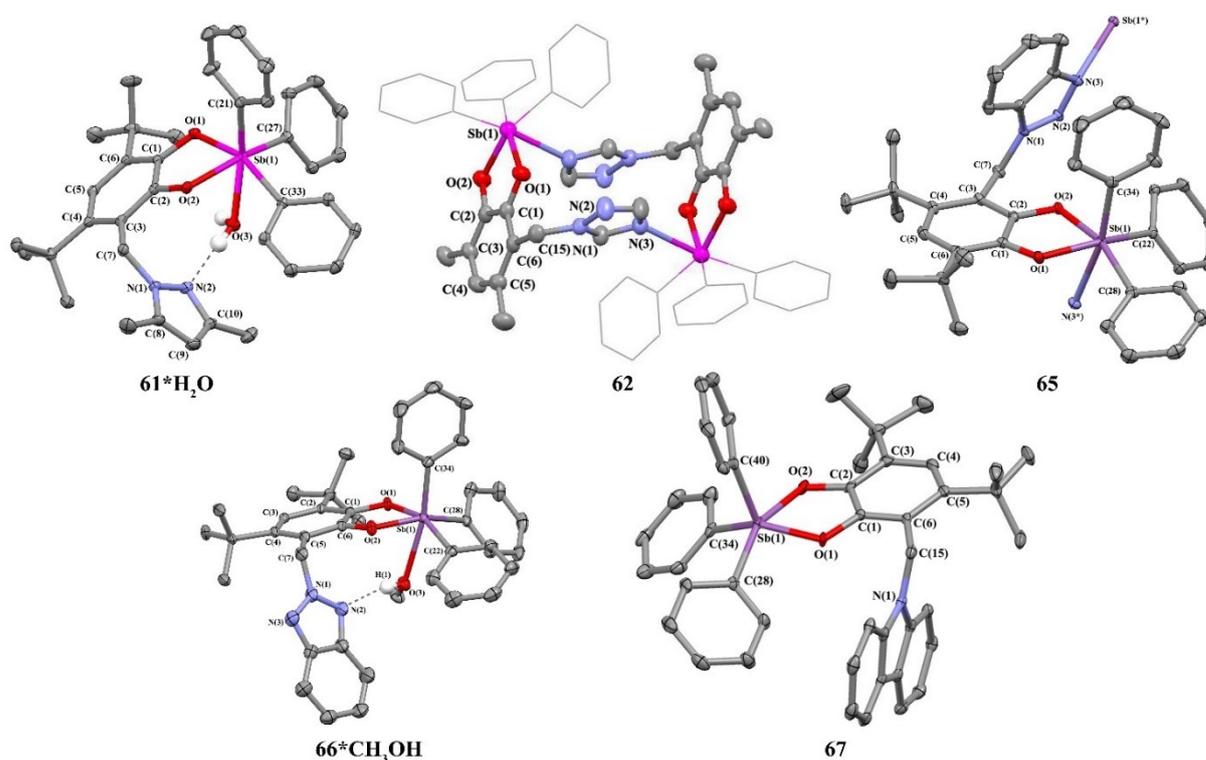


Рисунок 2.9.1 Молекулярное строение комплексов **61***H₂O из метанола, **62** из гексана, **65** из смеси гексана-трихлорметана, **66***MeOH из метанола и **67** из смеси гексан-толуол. Эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода (за исключением водородов воды и гидроксильной группы метанола) не показаны.

Комплекс **67** был закристаллизован из смеси не способных к специфической сольватации растворителей (гексан, толуол) в виде производного пятикоординационной сурьмы, находящейся в искаженном квадратно-пирамидальном окружении (Рисунок 2.9.1). 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 2.9.2), которые расположены в кристаллической решетке параллельно друг другу.

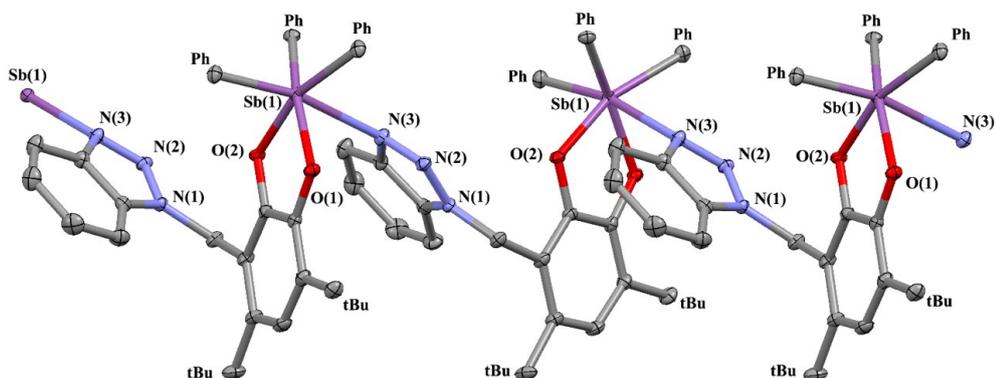


Рисунок 2.9.2 Структура 1D цепочки координационного полимера комплекса **65**. Атомы водорода, метилы трет-бутильных групп не показаны.

Аналогичный комплекс с бензотриазол-2-ильной группой **66** не удалось закристаллизовать из неполярного растворителя. Кристаллизация из раствора метанола позволила получить кристаллы шестикоординационного производного **66*MeOH** (Рисунок 2.9.1), 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)...H(3) составляет 2.219(2) Å).

Подобная ситуация наблюдается в молекулярной структуре диметилпиразолильного производного катехолата трифенилсурьмы(V) **61*H₂O** (Рисунок 2.9.1) – 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).

Центральный атом сурьмы Sb(1) в комплексе **61*H₂O** находится в искаженном тетрагональном пирамидальном окружении. Основание пирамиды образуется атомами кислорода O(1), O(2) хелатирующего лиганда и атомами углерода C(20), C(32) фенильных групп, апикальные положения занимаются атомом углерода C(26) третьей фенильной группы и атомом кислорода O(3) координированной молекулы воды. Угол связи между апикальными атомами C(26)-Sb(1)-O(3) составляет 172.02(7)°, в то время как углы O(1)-Sb(1)-C(20) и O(2)-Sb(1)-C(32) составляют 152.72(7)° и 157.80(7)° соответственно.

Угол изгиба между плоскостями образованными O(1)..C(1)..C(2)..O(2) и O(1)..Sb(1)..O(2) вдоль линии O(1)...O(2) равен 20.7(2)°. Связи C(1)-O(1) (1.356(2) Å), C(2)-O(2) (1.363(2) Å) и C-C расстояния (1.390(3)-1.414(3) Å) редокс-активного лиганда лежат в диапазоне расстояний, характерных для дианионного катехолатного лиганда [11; 21; 179–181], а также расстояния Sb(1)-O(1) и Sb(1)-O(2) характерны для катехолатов сурьмы(V) [21; 22; 24; 27; 167; 184].

Угол между плоскостями пиразольного кольца и катехолатным углеродным кольцом составляет 72.66°, что близко к соответствующему *o*-бензохинону **35**. Тем не менее, если кольцо пиразола в *o*-бензохиноне вращается таким образом, что атом N(2) повёрнут к *трет*-бутильной группе у атома C(5), то атом азота N(2) в пиразольном остатке катехолата сурьмы повёрнут к атому кислорода. Наблюдается водородная связь между координированной молекулой воды и атомом N(2). Расстояние O(3)-H...N(2) составляет 1.984(2) Å.

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

Электрохимические свойства соединений **62**, **63**, **65-67** исследованы методом циклической вольтамперометрии (Глава 2.10 Электрохимические свойства).

2.10 Электрохимические свойства

С помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА) исследованы электрохимические свойства некоторых представителей полученных соединений, а именно пирокатехинов **2-6, 8** и *o*-бензохинонов **24-28** на основе аминов, алкоксиметил-*o*-бензохинонов **29, 30, 32**, гетероциклических *o*-бензохинонов **35, 37** и комплексов сурьмы **55, 57-60, 62, 63, 65-67**. ЦВА фиксировались в растворах дихлорметана, содержащих 0.1 М NBu_4ClO_4 в качестве фонового электролита на стеклоуглеродном рабочем электроде.

Обычно, замещенные пирокатехины окисляются электрохимически в одну стадию с переносом двух электронов. При увеличении рН пик окисления становится необратимым [57], и нестабильная форма QH_2^{2+} сразу дважды депротонируется. Однако соединения **2-6, 8** окисляются в две стадии. Это различие связано с введением в 3-е положение альдиминового фрагмента, образующего сильные внутримолекулярные водородные связи.

Первая волна окисления для всех рассмотренных катехолаальдиминов является электрохимически необратимой. Такое поведение типично для окисления пространственно-экранированных фенолов без сильных внутримолекулярных водородных связей. Причина необратимости — это быстрая стадия депротонирования катион-радикала после переноса электрона. Вторая стадия квазиобратима. Для катехолаальдиминов **2** (на основе алифатического амина) степень обратимости ($I_c / I_a = 0.93$) больше, чем для ароматических производных ($I_c / I_a = 0.43-0.85$). Возможной причиной являются электрохимические процессы, связанные с электроокислением анилинов [185]. Подобное поведение ранее наблюдалось для фенольных производных [186], содержащих дополнительные внутримолекулярные водородные связи.

Окислительно-восстановительные реакции для системы «пирокатехин - *o*-бензохинон» ряда катехолаальдиминов легко представить с помощью Схема 2.10.1 [57].

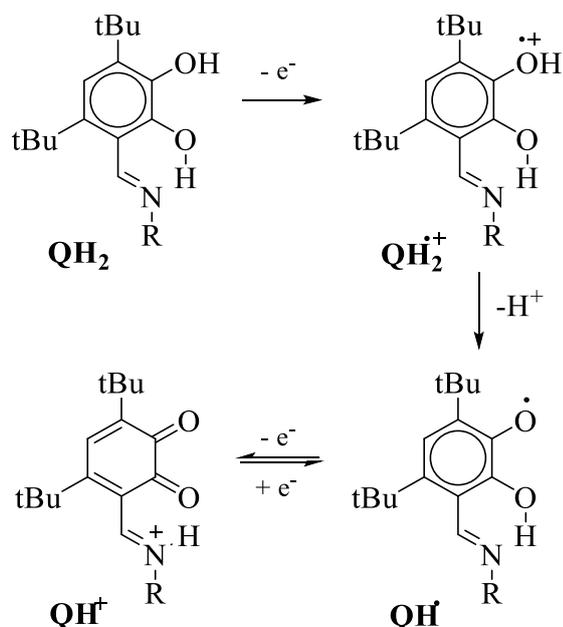


Схема 2.10.1

Таким образом, процесс окисления катехолаальдиминов можно описать следующей последовательностью реакций: на первой стадии происходит одноэлектронное окисление пирокатехина до формы $\text{QH}_2^{\bullet+}$ (Схема 2.10.1) с последующей быстрой стадией депротонирования окисленного фенольного фрагмента $\text{O}(2)\text{H}(2)$ с образованием феноксильного радикала [187], содержащего салицилальдиминный фрагмент (форма QH^{\bullet} , Схема 2.10.1). На втором этапе этот феноксильный радикал окисляется с образованием протонированной формы *o*-бензохинона QH^+ (Схема 2.10.1). Депротонирование в этом случае не наблюдается из-за наличия сильной внутримолекулярной водородной связи $\text{O}(1)\cdots\text{H}(1)\cdots\text{N}(1)$ в салицилальдиминном фрагменте, что позволяет наблюдать обратимый окислительный процесс (Рисунок 2.10.1).

Соединение **3** обладает самой слабой способностью к электрохимическому окислению в исследуемой линейке пирокатехинов. Этот факт можно объяснить наличием электроноакцепторного атома фтора в N-заместителе. Пирокатехин **2** окисляется легче других пирокатехинов в данном ряду и имеет обратимый пик второго окисления, что обусловлено наличием в заместителе при атоме азота донорной *tert*-бутильной группы. Результаты обработки данных, полученных в ходе эксперимента, в Таблица 2.10.1.

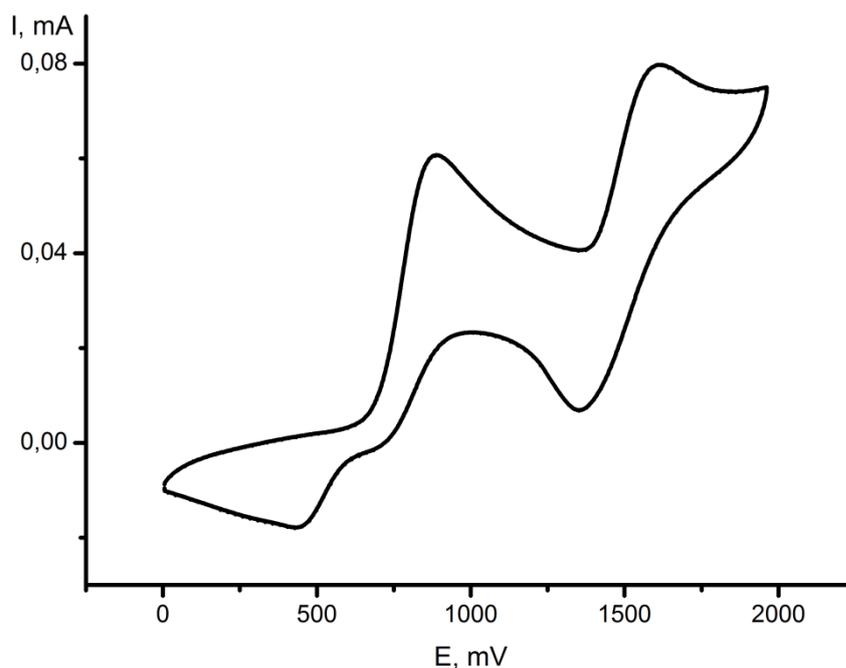


Рисунок 2.10.1 Кривые ЦВА для соединения **2**. $C = 5 \cdot 10^{-3}$ М, Ar, CH_2Cl_2 , 0.1М NBu_4ClO_4 , 100 мВ/с, отн. Ag/AgCl/KCl (нас.), при развертке потенциала от 0.0 до 2.0 В.

Таблица 2.10.1 Значения окислительно-восстановительных потенциалов соединений **2-6** и **8** по данным ЦВА ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ М, аргон, CH_2Cl_2 , 0.1М NBu_4ClO_4 , относительно Ag/AgCl/KCl (нас)).

Соединение	$E^{\text{ox}1}_{\text{p}}$, В	$E^{\text{ox}2}_{1/2}$, В	I_c/I_a
2	0.77	1.50	0.93
3	0.93	1.49	0.43
4	0.92	1.47	0.71
5	0.92	1.48	0.43
6	0.90	1.45	0.68
8	0.84	1.45	0.85

Исследованы электрохимические свойства *o*-бензохинонов с альдиминовым фрагментом. Для соединений **24-28** наблюдается типичное для *o*-бензохинонов поведение (Схема 2.10.2).

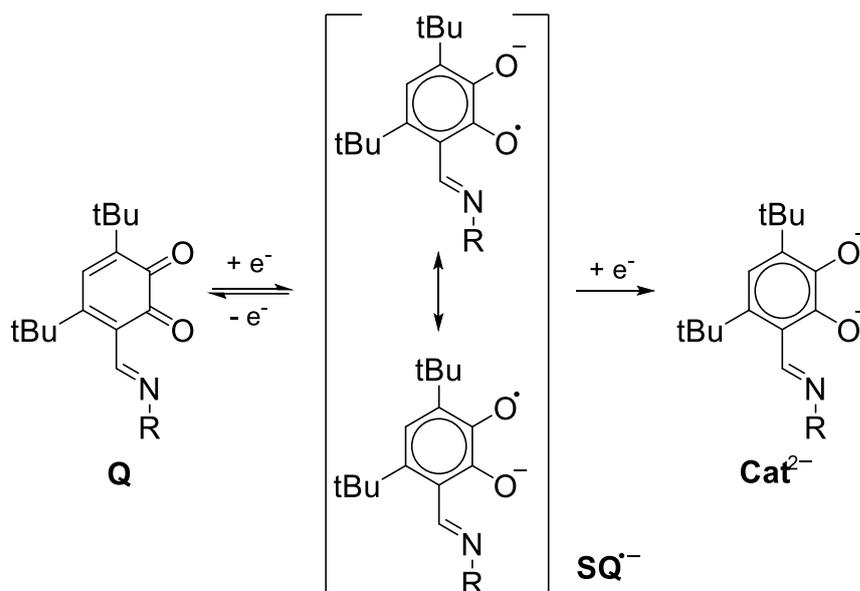


Схема 2.10.2

Первая стадия восстановления при $E^{\text{red}1}_{1/2} = -0.38 - -0.32$ В (Таблица 2.10.2) обратима и приводит к образованию относительно стабильного аниона *o*-семихинона. Степень обратимости находится в диапазоне 0.71-0.83. Второй окислительно-восстановительный процесс ($E^{\text{red}2}$) необратим и соответствует дальнейшему восстановлению аниона. Необратимость процесса восстановления свидетельствует о наличии химической стадии сразу после переноса электрона (Рисунок 2.10.2). Потенциал первой полувольты ($E^{\text{red}1}_{1/2}$) слабо зависит от альдиминового заместителя в группе X-N=CH. Заместитель X-N имеет слабый индуктивный эффект на катехолатное ароматическое кольцо через метиленовый линкер. Однако тенденция к смещению в катодную область наблюдается в ряду: -C₆H₄-F > -C₆H₄-Cl > -C₆H₄-Br > -C₆H₄-I > -C₆H₄-Me.

Результаты обработки данных, полученных в ходе эксперимента, в Таблица 2.10.2.

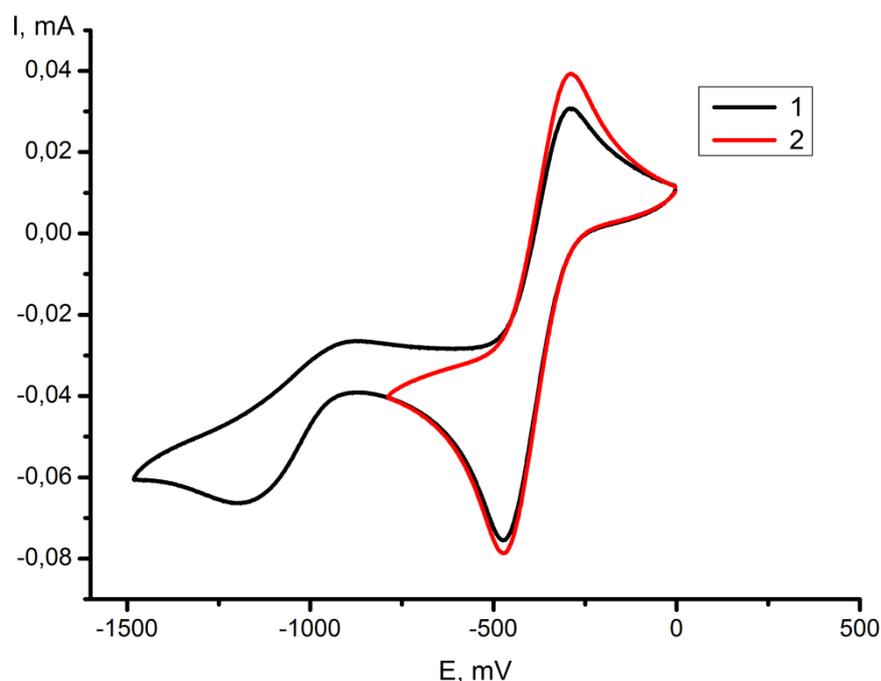


Рисунок 2.10.2 Кривые ЦВА для соединения **28**. $C = 5 \cdot 10^{-3}$ М, Ar, CH_2Cl_2 , 0.1М NBu_4ClO_4 , 100 мВ/с, отн. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (нас.), 1 - при развертке потенциала от -1.5 до 0.0 В, 2 – от 0.8 до 0.0 В.

Таблица 2.10.2 Значения окислительно-восстановительных потенциалов *o*-бензохинонов **24-28** по данным ЦВА ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ М, аргон, CH_2Cl_2 , 0.1М NBu_4ClO_4 , относительно $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (нас)).

Соединение	$E^{\text{red}1}_{1/2}$, В	I_a/I_c	$E^{\text{red}2}_p$, В
24	-0.34	0.77	-1.00
25	-0.35	0.83	-0.98
26	-0.36	0.71	-0.96
27	-0.37	0.80	-0.95
28	-0.38	0.83	-1.04

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 (Рисунок 2.10.3) и **35**, **37** с гетероциклическим заместителем (Рисунок 2.10.4) видно, что первый пик является обратимым и соответствует переходу в состояние анион-радикала (семихинона). Вторые пики являются необратимыми и уширенными, что свидетельствует о протекании побочных процессов сразу после переноса электрона.

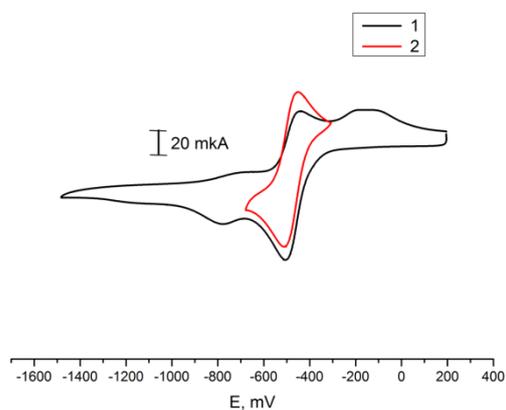


Рисунок 2.10.3 Кривые ЦВА для соединения **29**. $C = 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, аргон, MeCN, 0.1M NBu_4ClO_4 , 100 мВ/с, отн. Ag/AgCl/KCl (нас.), 1 – в интервале от -1,5 В до 0,2 В; 2 – при развертке потенциала от -0,7 В до -0,3 В.

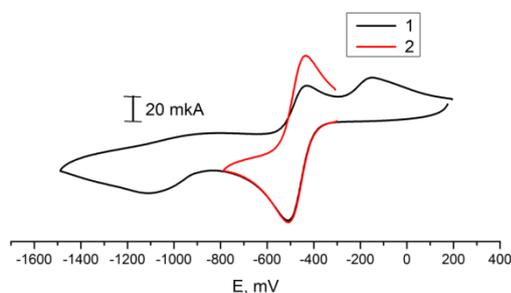


Рисунок 2.10.4 Кривые ЦВА соединения **35**. $C = 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, аргон, MeCN, 0,1M NBu_4ClO_4 , 100 мВ/с, отн. Ag/AgCl/KCl (нас.), 1 – при развертке потенциала от -1,5 В до 0,2 В; 2 – при развертке потенциала от -0,8 В до -0,3 В.

Данные, полученные из циклических вольтамперограмм, в Таблица 2.10.3.

Таблица 2.10.3 Значения окислительно-восстановительных потенциалов *o*-бензохинонов **29**, **30**, **32**, **35**, **37** по данным ЦВА ($C = 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, аргон, MeCN, 0.1M NBu_4ClO_4 , относительно Ag/AgCl/KCl (нас)).

Соединение	$E^{\text{red}}_{1/2}$, В	I_a/I_c	$E^{\text{red}}_{\text{p}}$, В
29	-0.46	0.77	-0.75
30	-0.49	0.80	-0.98
32	-0.51	0.88	-0.97
35	-0.49	1.10	-1.13
37	-0.43	1.15	-1.07

Смещение потенциала восстановления в отрицательную область в ряду соединений **29**, **30**, **32** согласуется с увеличением положительного индуктивного

эффекта в ряду заместителей $-\text{CH}_2\text{OMe}$, $-\text{CH}_2\text{OEt}$, $-\text{CH}_2\text{OtBu}$, и как следствие, уменьшении 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 2.10.4.

Таблица 2.10.4 Значения потенциалов окисления комплексов сурьмы, полученные методом ЦВА (CH_2Cl_2 , $C = 3 \cdot 10^{-3}$ М, аргон, 0.15 М Bu_4NClO_4 , относительно $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (нас)).

Соединение	$E^1_{1/2}$, В	I_c/I_a	E^2 , В
57 $\text{CH}_2\text{-OMe}$	0.89	0.80	1.40
55 $\text{CH}_2\text{-OEt}$	0.89	0.83	1.41
58 $\text{CH}_2\text{-OiPr}$	0.89	0.81	1.38
59 $\text{CH}_2\text{-OtBu}$	0.88	0.78	1.38
60 $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$	0.94	0.70	1.44
62 $\text{CH}_2\text{-1,2,4-triazol}$	1.07* (2 e)	-	-
63 $\text{CH}_2\text{-1-benzimidazol}$	0.86 (2e)	0.50	-
65 $\text{CH}_2\text{-benzo1,2,3-triazol-1-yl}$	0.96 (1.5 e)	0.61	1.38
66 $\text{CH}_2\text{-benzo1,2,3-triazol-2-yl}$	0.97 (1 e)	0.79	1.43
67 $\text{CH}_2\text{-carbazol}$	0.92 (1 e)	0.84	1.19
			1.42
(3,6-Cat)SbPh₃	0.89		1.40

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.

На значения потенциалов полуволны ($E^1_{1/2}$) и второго пика окисления (E^2 , В) увеличение числа атомов углерода в углеводородной группе начинает

сказываться только в случае соединений **58** и **59**, что свидетельствует о слабом индуктивном эффекте групп через метиленовый мостик (Рисунок 2.10.5).

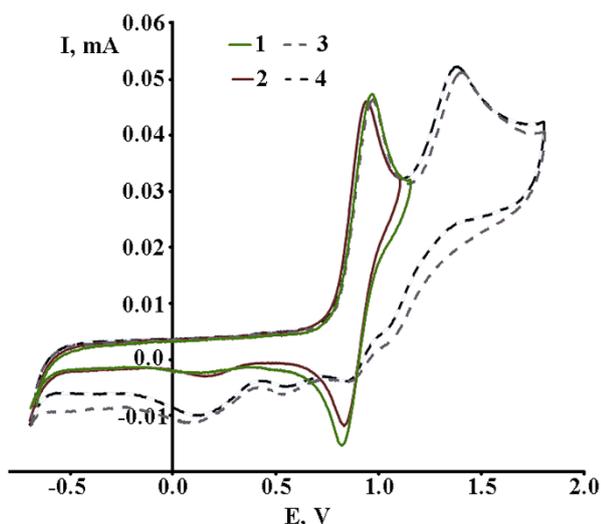


Рисунок 2.10.5 Кривые ЦВА катехолатных комплексов: кривые 1 и 3 - комплекс **57**; кривые 2 и 4 - комплекс **58**. $C = 3 \cdot 10^{-3}$ М, аргон, CH_2Cl_2 , 0,1М NBu_4ClO_4 , 100 мВ/с, отн. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (нас.), 1 – при развертке потенциала от -0.7 В до 1.2 В; 2 – при развертке потенциала от -0.7 В до 1.1 В; 3 и 4 - при развертке потенциала от -0.7 В до 1.8 В.

Для биядерного комплекса **60** первый редокс-переход является двухэлектронным квазиобратимым процессом без разделения стадии на два одноэлектронных процесса (Рисунок 2.10.6), что указывает на отсутствие электронного взаимодействия между двумя катехолатными фрагментами. В результате происходит генерирование дикатиона $[\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{SQ})\text{CH}_2\text{-O-CH}_2(\text{SQ})\text{SbPh}_3]^{2+}$. Более низкое значение отношения токов предполагает меньшую стабильность электрогенерированного дикатионного комплекса. Второй редокс-переход является необратимым и приводит к дальнейшему окислению одного из семихиноновых фрагментов.

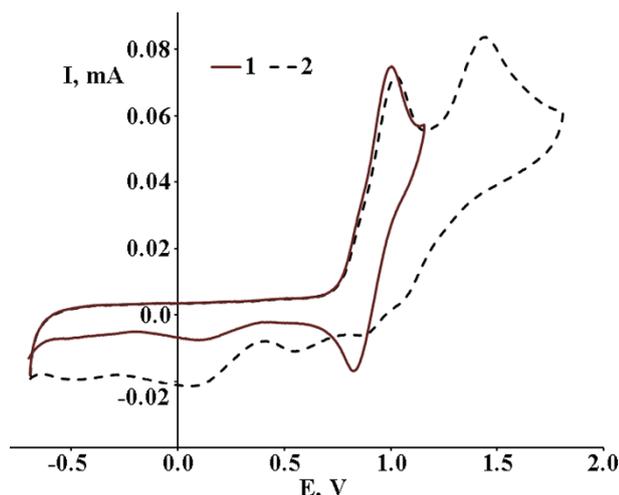


Рисунок 2.10.6 Кривые ЦВА бискатехолатного комплекса **60**. $C = 3 \cdot 10^{-3}$ M, аргон, CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4ClO_4 , 100 мВ/с, отн. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (нас.), 1 – при развертке потенциала от -0.7 В до 1.2 В; 2 – при развертке потенциала от -0.7 В до 1.1 В; 3 и 4 – при развертке потенциала от -0.7 В до 1.8 В.

Интересно отметить, что наблюдаемые значения первых потенциалов окисления комплексов несколько выше ранее установленного значения 0.7 В как порогового для комплексов, способных обратимо присоединять молекулярный кислород (Схема 2.10.3), в ЯМР спектрах растворов данных комплексов, выставленных на воздух, наблюдаются незначительны изменения в спектрах ЯМР, характерные для комплексов, присоединяющих молекулярный кислород с образованием спироэндопероксидов. Данные результаты показывают необходимость дальнейших исследований закономерностей процесса связывания молекулярного кислорода комплексами сурьмы с редокс-активными лигандами.

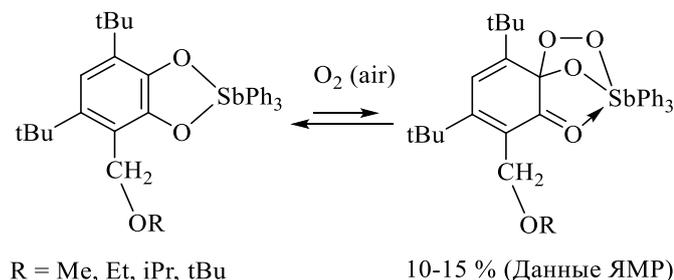


Схема 2.10.3

Для комплексов **62**, **63**, **65-67**, содержащих гетероциклический фрагмент, наблюдается зависимость электрохимических свойств от строения азотсодержащего гетероциклического фрагмента в катехолатном лиганде.

Для соединения **62** с фрагментом триазола наблюдается один необратимый двухэлектронный процесс окисления при потенциале 1.07 В (Рисунок 2.10.7). Близкие данные ранее получены для катехолатных комплексов сурьмы с электроакцепторными атомами хлора в катехолатном лиганде (3,4,5,6-тетрахлоркатехолат сурьмы). Генерируемый при электроокислении комплекс является не стабильным и подвергается распаду.

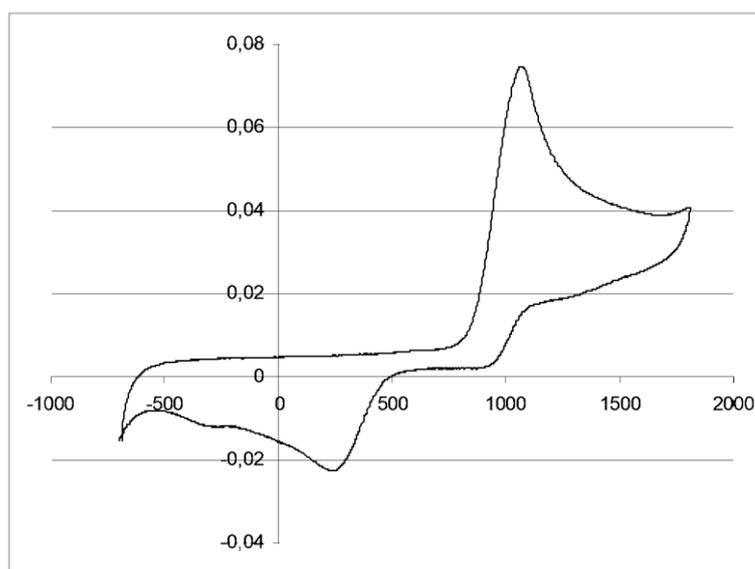


Рисунок 2.10.7 Кривые ЦВА катехолатного комплекса **62**. $C = 3 \cdot 10^{-3}$ М, аргон, CH_2Cl_2 , 0.15 М NBu_4ClO_4 , 100 мВ/с, отн. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (нас.), при развертке потенциала от -0.7 до 1.8 В.

При переходе к **63** происходит сливание двух стадий окисления в один квазиобратимый процесс при 0.86 В. Коэффициент обратимости равен 0.5.

Для соединения **65** уже фиксируется слабовыраженная вторая стадия окисления при 1.38 В (Рисунок 2.10.8). Первый пик - квазиобратимый, но число электронов превышает единицу и близко к 1.5. При переходе от **63** к **65** незначительно повышается коэффициент обратимости. В результате первой стадии образуется нестабильный монокатионный комплекс. Возможно, что частичная координация гетероциклического фрагмента способствует увеличению стабильности электрогенерированного монокатионного комплекса. Увеличение числа электронов до 1.5 свидетельствует о протекании быстрой химической реакции, приводящей к продукту, который окисляется в этом же диапазоне потенциалов.

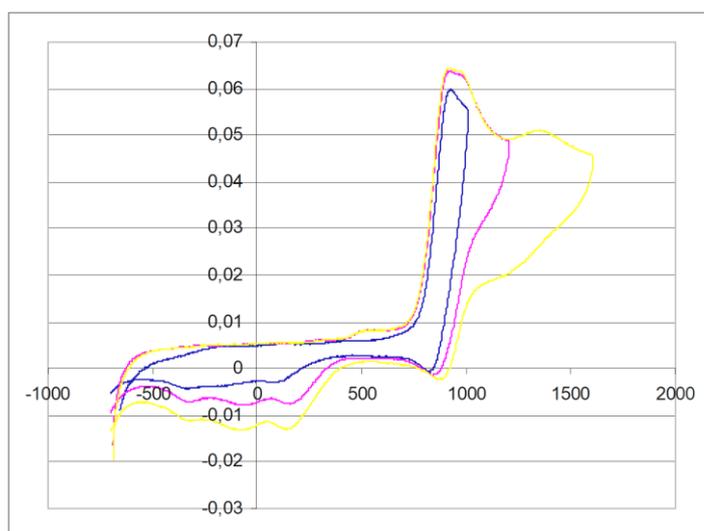


Рисунок 2.10.8 Кривые ЦВА катехолатного комплекса **65**. $C = 3 \cdot 10^{-3}$ М, аргон, CH_2Cl_2 , 0.15 М NBu_4ClO_4 , 100 мВ/с, отн. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (нас.), при развертке потенциала от -0.7 до 1.8 В.

Соединение **66** характеризуется четким разделением двух анодных стадий (Рисунок 2.10.9). На первой стадии электрохимическое окисление протекает в одноэлектронную квазиобратимую стадию, приводящую к генерированию относительно устойчивого во времени ЦВА эксперимента монокатионного комплекса $[(\text{SQ})\text{SbPh}_3]^+$. Особенностью является увеличение разности ($\Delta E = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$) между значением потенциала прямого анодного (1045 мВ) и обратного катодного пиков (880 мВ), составляющее 165 мВ, что больше, чем для квазиобратимого процесса. Подобное явление можно объяснить структурной перестройкой, происходящей при окислении, и ведущей к координации гетероциклического фрагмента. В ряду исследуемых соединений данный комплекс отличается максимальным значением отношения токов (0.79), что указывает на бóльшую стабильность электрогенерированного монокатиона.

Второй редокс-переход является необратимым и отвечает дальнейшему окислению монокатионного комплекса до неустойчивого дикатиона $[(\text{BQ})\text{SbPh}_3]^{2+}$. Электрогенерируемый комплекс распадается с отщеплением свободного *o*-бензохинона, пик восстановления которого наблюдается на обратной ветви ЦВА кривой при -0.37 В.

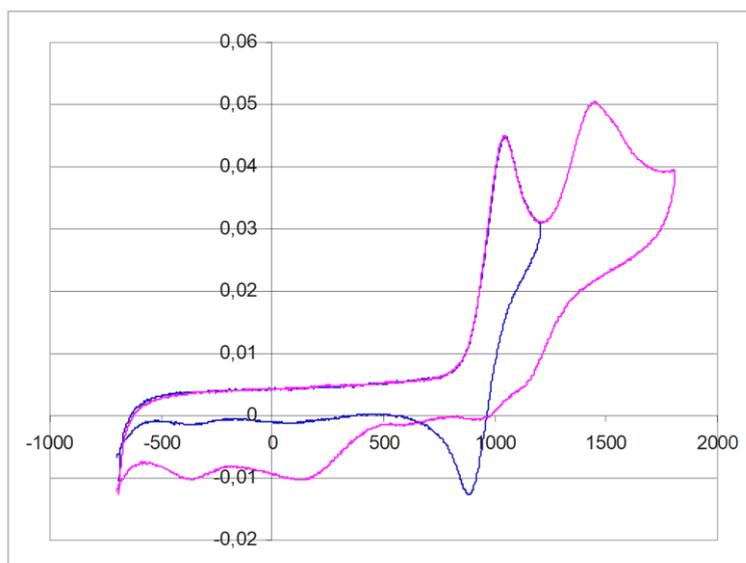


Рисунок 2.10.9 Кривые ЦВА катехолатного комплекса **66**. $C = 3 \cdot 10^{-3}$ М, аргон, CH_2Cl_2 , 0.15 М NBu_4ClO_4 , 100 мВ/с, отн. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (нас.), при развертке потенциала от -0.7 до 1.8 В.

Для комплекса **67** также свойственно два редокс-перехода по катехолатному лиганду с образованием моно- и дикатионных форм комплексов (Рисунок 2.10.10). Первый редокс-процесс – одноэлектронный и квазиобратимый (в данном случае не наблюдается увеличения $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$), коэффициент обратимости которого возрастает до 0.84. Вторая стадия является необратимой. В ацетонитриле наблюдаются аналогичные закономерности ($E_{1/2}^1 = 0.84$ В; $E_p = 1.13$ В). 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_2 .

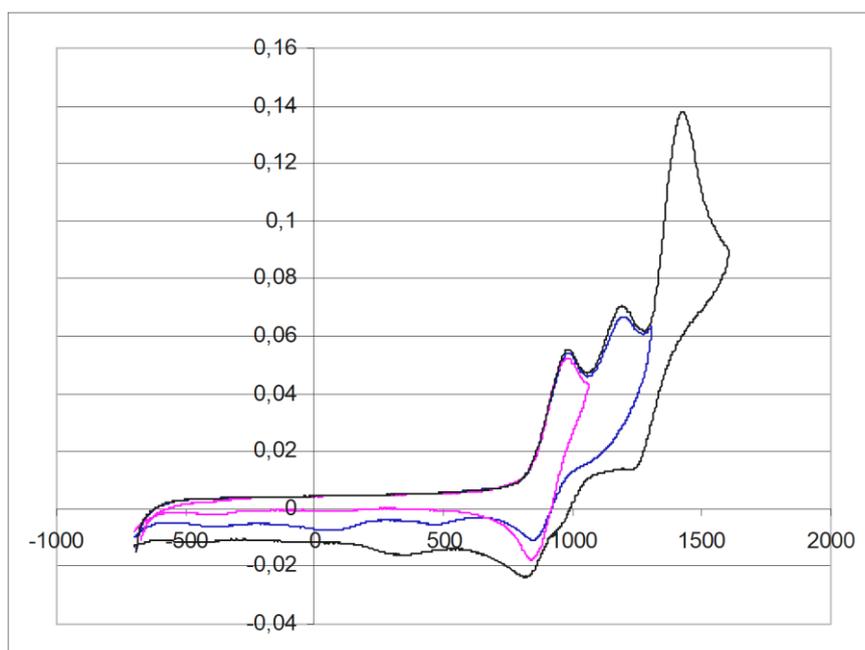


Рисунок 2.10.10 Кривые ЦВА катехолатного комплекса **67**. $C = 3 \cdot 10^{-3}$ М, аргон, CH_2Cl_2 , 0,15 М NBu_4ClO_4 , 100 мВ/с, отн. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (нас.), при развертке потенциала от -0,7 до 1,8 В.

С помощью спектроскопии ЯМР показано, что данные комплексы, в которых заместитель в положении 6 – N-гетероциклическая группа – по сути, представляет восстановленный вариант иминометильного заместителя, не реагируют с кислородом и не образуют соответствующие спироэндопероксиды. Согласно данным циклической вольтамперометрии, первые потенциалы окисления данных комплексов лежат в диапазоне 0,85-0,95 В относительно $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (нас.), что на 0,2 В выше значения 0,7 В.

3 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 [187].

Для проведения колоночной хроматографии использовали силикагель Macherey-Nagel (0.063-0.2 mm). В качестве элюэнта использовали смесь этилацетата и петролейного эфира (1:20).

ЯМР спектроскопия: ^1H и ^{13}C ЯМР спектры регистрировали на спектрометрах Bruker Avance DPX-200 (200 МГц), Bruker Avance III (400 МГц), Bruker Avance Neo (300 МГц). Химические сдвиги приведены в шкале δ (м.д.) относительно дейтерированного растворителя в качестве внутреннего стандарта. Для регистрации спектров ЯМР использовались CDCl_3 , d_6 -ДМСО.

ИК-спектроскопия: ИК спектры в области 400-4000 cm^{-1} регистрировали на спектрометре с Фурье-преобразователем "Specord M-80" в вазелиновом масле и пленке.

Масс-спектрометрия: масс-спектры регистрировали на хромато-масс-спектрометре "Polaris Q/Trace GC Ultra (Thermo Electron Corporation)".

Элементный анализ был проведен на С,Н,N-анализаторе Euro EA 3000, а также методом пиролитического разложения в токе кислорода.

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов проводились на дифрактометрах «Smart Apex» и Oxford Xcalibur Eos (Mo-K α , графитовый монохроматор, $\delta=0.71073 \text{ \AA}$).

3.1 Синтез катехолаальдиминов

В плоскодонной колбе растворяли 1 экв. пирокатехина **1** в метаноле (с расчетом 1г катехолаальдегида **1** в 10 мл MeOH) и добавляли 1 экв. амина. Реакционную смесь кипятили в течение 2-3 часов с обратным холодильником при интенсивном перемешивании. Реакционную смесь охладили, выпавший продукт фильтровали (для увеличения выхода продукта можно добавить 1 мл воды). Фильтрат промывали холодным метанолом и сушили.

Соединение 2. 3,5-ди-трет-бутил-6-(трет-бутилиминометил)-пирокатехин.

Использовано 1.00 г соединения **1**. Выделен ярко-жёлтый порошок с выходом 1.05 г (86%). $T_{пл}=152-154^{\circ}\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{NO}_2$ (%): C, 78.70; H, 9.25; N, 3.67; O, 8.39. Найдено (%): C, 78.65; H, 9.32; N, 5.33.

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 478 сл, 579 сл, 676 сл, 785 сл, 853 сл, 924 сл, 990 сл, 1030 сл, 1040 сл, 1077 сл, 1166 ср, 1188 ср, 1223 ср, 1242 ср, 1301 сл, 1357 ср, 1398 ср, 1524 сл, 1620 ср, 3292 ср.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.41 (с, 9H, N-tBu), 1.43 (с, 9H, tBu), 1.47 (с, 9H, tBu), 6.50 (с, 1H, $\text{C}_{ар}\text{H}$), 7.0-7.5 (ш с, 1H, OH), 8.87 (с, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 15.92 (ш с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 29.23, 29.76, 33.22, 34.94, 35.33, 55.13, 108.62, 110.87, 134.41, 138.96, 144.43, 158.74, 166.15.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): 305.24 $[\text{M}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{NO}_2$ $M=305.08$).

Соединение 3. 3,5-ди-трет-бутил-6-(4-фторфенилиминометил)-пирокатехин.

Использовано 3.75 г соединения **1**. Выделен красный порошок с выходом 5.00 г (97%). $T_{пл}=180-182^{\circ}\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{FNO}_2$ (%): C, 73.44; H, 7.63; F, 5.53; N, 4.08; O, 9.32. Найдено (%): C, 73.46; H, 7.62.

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 528 сл, 636 сл, 767 ср, 827 ср, 853 сл, 866 сл, 902 ср, 942 ср, 982 ср, 1003 ср, 1026 сл, 1058 ср, 1078 сл, 1167 ср, 1192 ср, 1222 ср, 1260 ср, 1296 ср, 1366 ср, 1395 ср, 1555 ср, 1558 ср, 1604 ср, 3401 ср.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.44 (с, 9H, tBu), 1.51 (с, 9H, tBu), 6.36 (с, 1H, OH), 6.85 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.07-7.31 (м, 4H, $\text{C}_{\text{an}}\text{H}$), 9.36 (с, 1H, $\text{CH}=\text{N}$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 29.22, 33.40, 35.37, 35.68, 113.03, 114.23, 116.26, 116.71, 122.31, 122.48, 137.65, 140.72, 142.28, 143.68, 153.36, 159.09, 161.85, 164.00.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 343.1 $[\text{M}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{FNO}_2$ $M=343.19$).

Соединение 4. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(4-хлорфенилиминометил)-пирокатехин.

Использовано 3.52 г соединения **1**. Выделен красный порошок с выходом 5.00 г (99%). $T_{\text{пл}}=179-181^\circ\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{ClNO}_2$ (%): C, 70.08; H, 7.28; Cl, 9.85; N, 3.89; O, 8.89. Найдено (%): C, 70.07; H, 7.23; N, 3.73

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 529 сл, 636 сл, 771 сл, 831 ср, 903 сл, 979 ср, 1011 ср, 1090 ср, 1168 ср, 1192 ср, 1199 ср, 1224 ср, 1263 ср, 1293 ср, 1299 ср, 1366 ср, 1397 ср, 1418 ср, 1479 ср, 1557 ср, 1590 ср, 1605 ср, 3430 ср.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.44 (с, 9H, tBu), 1.50 (с, 9H, tBu), 6.35 (ш с, 1H, OH), 6.85 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.21 (д, 2H, $J = 8.7$ Гц, $\text{C}_{\text{an}}\text{H}$), 7.42 (д, 2H, $J = 8.7$ Гц, $\text{C}_{\text{an}}\text{H}$), 9.36 (с, 1H, $\text{CH}=\text{N}$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 29.20, 33.42, 35.41, 35.70, 113.02, 114.38, 122.22, 129.80, 132.46, 138.00, 140.88, 142.29, 145.97, 153.42, 162.19.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 359.00 $[\text{M}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{ClNO}_2$ $M=359.17$).

Соединение 5. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(4-бромфенилиминометил)-пирокатехин.

Использовано 2.50 г соединения **1**. Выделен красный порошок с выходом 3.63 г (90%). $T_{\text{пл}}=194-196^\circ\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{BrNO}_2$ (%): C, 62.38; H, 6.48; Br, 19.76; N, 3.46; O, 7.91. Найдено (%): C, 62.33; H, 6.49; N, 3.34

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 527 сл, 574 сл, 602 сл, 636 сл, 669 сл, 706 сл, 768 сл, 827 ср, 853 сл, 866сл, 902 сл, 941 сл, 982 ср, 1006 сл, 1025 сл, 1071 ср, 1166 ср, 1191 ср, 1221 с, 1261 ср, 1297 ср, 1395 с, 1555 сл, 1559 сл, 1571 сл, 1604 ср, 1894 сл, 1924 сл, 3387 ср, 3392 ср.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.46 (с, 9H, tBu), 1.51 (с, 9H, tBu), 6.34 (с, 1H, OH), 6.86 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.15 (д, 2H, $J = 8.4$ Гц, $\text{C}_{\text{an}}\text{H}$), 7.56 (д, 2H, $J = 8.4$ Гц, $\text{C}_{\text{an}}\text{H}$), 9.38 (с, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 15.48 (с, 1H, O..H..N). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 29.23, 33.43, 35.41, 35.71, 113.07, 114.34, 120.24, 122.62, 132.75, 137.83, 140.81, 142.29, 146.61, 153.47, 162.24.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 404.68 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{BrNO}_2$ $M=403.11$).

Соединение 6. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(4-йодфенилиминометил)-пирокатехин.

Использовано 3.00 г соединения 1. Выделен красный порошок с выходом 5.26 г (97%). $T_{\text{пл}}=202-204^\circ\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{I}$ (%): C, 61.02; H, 6.34; N, 3.39; O, 7.74; I, 21.5. Найдено (%): C, 61.01; H, 6.41; ; N, 3.46.

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 528 сл, 636 сл, 767 ср, 827 ср, 853 сл, 866 сл, 902 ср, 942 ср, 982 ср, 1003 ср, 1026 сл, 1058 ср, 1078 сл, 1167 ср, 1192 ср, 1222 ср, 1260 ср, 1296 ср, 1366 ср, 1395 ср, 1555 ср, 1558 ср, 1604 ср, 3401 ср.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.44 (с, 9H, tBu), 1.50 (с, 9H, tBu), 6.34 (с, 1H, OH), 6.85 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.02 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц, $\text{C}_{\text{an}}\text{H}$), 7.76 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц, $\text{C}_{\text{an}}\text{H}$), 9.36 (с, 1H, $\text{CH}=\text{N}$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 29.22, 33.42, 35.39, 35.69, 91.19, 113.05, 114.33, 122.91, 137.88, 138.73, 140.85, 142.29, 147.27, 153.58, 162.21.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)):450.8 $[\text{M}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{Y}$ $M=451.10$).

Соединение 7. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(4-нитрофенилиминометил)-пирокатехин.

Использовано 1.0 г соединения 1. Выделен красный порошок с выходом 1.29 г (87%). $T_{\text{пл}}=224-225^\circ\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ (%): C, 68.09; H, 7.07; N, 7.56; O, 17.28. Найдено (%): C, 67.91; H, 7.37; N, 7.67.

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 528 сл, 555 сл, 572 сл, 632 сл, 663 сл, 696 сл, 755 сл, 769 сл, 859 ср, 868 ср, 906 сл, 978 ср, 994 сл, 1071 ср, 1109 ср, 1167 ср,

1207 ср, 1219 ср, 1276 ср, 1343 с, 1424 ср, 1511 с, 1558 ср, 1585 ср, 1601 ср, 3492 ср.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.44 (с, 9H, tBu), 1.51 (с, 9H, tBu), 6.25 (ш с, 1H, OH), 6.89 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.36 (д, 2H, $J = 8.9$ Гц, $\text{C}_{\text{an}}\text{H}$), 8.33 (д, 2H, $J = 8.9$ Гц, $\text{C}_{\text{an}}\text{H}$), 9.42 (с, 1H, $\text{CH}=\text{N}$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 29.11, 33.48, 35.50, 35.73, 113.16, 114.94, 121.67, 125.44, 139.10, 141.48, 142.16, 145.99, 152.93, 153.54, 164.35.

Соединение 8. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(*n*-толилиминометил)-пирокатехин.

Использовано 1.0 г соединения **1**. Выделен ярко-оранжевый порошок с выходом 1.21 г (89%). $T_{\text{пл}}=184-185^\circ\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}_2(\%)$: С, 77.84; Н, 8.61; N, 4.13; O, 9.43. Найдено (%): С, 77.76; Н, 8.70; N, 4.02.

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 495 сл, 531 сл, 612 сл, 637 сл, 671 сл, 709 сл, 746 сл, 786 сл, 817 ср, 825 сл, 859 сл, 901 сл, 959 сл, 982 ср, 1015 сл, 1024 сл, 1037 сл, 1076 сл, 1165 ср, 1190 сл, 1220 ср, 1259 ср, 1294 сл, 1309 сл, 1363 с, 1396 ср, 1510 ср, 1547 сл, 1593 ср, 1613 сл, 1895 сл, 2727 сл, 3370 с.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.49 (с, 9H, tBu), 1.54 (с, 9H, tBu), 2.42 (с, 3H, Me), 6.37 (с, 1H, OH), 6.83 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.17-7.37 (м, 4H, $\text{C}_{\text{an}}\text{H}$), 9.40 (с, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 16.15 (с, 1H, O..H..N). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 20.99, 29.19, 33.30, 35.23, 35.60, 112.57, 113.63, 120.55, 130.23, 136.79, 140.26, 142.56, 143.91, 155.52, 160.38.

Соединение 9. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(4-метоксифенилиминометил)-пирокатехин.

Использовано 1.0 г соединения **1**. Выделен красный порошок с выходом 1.25 г (88%). $T_{\text{пл}}=152-153^\circ\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}_3(\%)$: С, 74.33; Н, 8.22; N, 3.94; O, 13.50. Найдено (%): С, 74.24; Н, 8.01; N, 4.13.

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 463 сл, 503 сл, 537 сл, 571 сл, 588 сл, 639 сл, 675 сл, 716 сл, 746 сл, 787 сл, 832 ср, 864 сл, 902 сл, 984 ср, 1032 ср, 1076 сл, 1111 сл, 1168 ср, 1181 ср, 1223 ср, 1255 с, 1300 сл, 1356 ср, 1367 ср, 1397 с, 1440 ср, 1456 ср, 1510 ср, 1557 ср, 1614 с, 3352 ср.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.51 (с, 9H, tBu), 1.56 (с, 9H, tBu), 3.86 (с, 3H, OMe), 6.58 (ш с, 1H, OH), 6.86 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.00 (д, 2H, $J = 8.8$ Гц, $\text{C}_{\text{an}}\text{H}$), 7.30 (д, 2H, $J = 8.8$ Гц, $\text{C}_{\text{an}}\text{H}$), 9.40 (с, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 16.19 (с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 29.19, 33.27, 35.20, 35.56, 55.44, 112.74, 113.62, 114.83, 121.82, 136.66, 139.67, 140.13, 142.44, 154.65, 158.68, 159.56.

3.2 Синтез алкоксиметилпирокатехинов

В плоскодонной колбе при перемешивании без нагревания растворяли 1 экв. пирокатехина **1** в 30-40% избытке спирта и добавляли небольшими порциями 1 экв. NaBH_4 до обесцвечивания раствора. Далее готовили 20% раствор серной кислоты и приливали в десятикратном избытке по отношению к боргидриду натрия для нейтрализации образующийся в ходе реакции борной кислоты. Выпавший продукт фильтровали (для увеличения выхода продукта можно добавить несколько миллилитров воды). Фильтрат промывали дистиллированной водой и сушили без нагревания на воздухе. Хранили в холодильнике и в темноте.

Соединение 10. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-метоксиметил-пирокатехин

Использовано 5 г соединения **1**. Выделен светло-жёлтый порошок с выходом 5.09 г (95%). $T_{\text{пл}}=56-57^\circ\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3(\%)$: С, 72.14; Н, 9.84; О, 18.02. Найдено (%): С, 72.02; Н, 9.90.

ИК (вазелиновое масло, ν/cm^{-1}): 483 сл, 574 сл, 617 сл, 642 сл, 749 сл, 772 сл, 868 сл, 889 сл, 925 сл, 950 ср, 1001 сл, 1033 ср, 1061 с, 1166 сл, 1200 ср, 1215 ср, 1224 ср, 1261 с, 1291 ср, 1356 с, 1365 с, 1420 с, 1481 ср, 1508 сл, 1573 сл, 1622 сл, 3238 ср, 3418 ср, 3530 сл.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.38 (с, 9H, tBu), 1.42 (с, 9H, tBu), 3.52 (с, 3H, O- CH_3), 4.95 (с, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_2-\text{O}$), 5.97 (с, 1H, OH), 6.87 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 8.10 (с. 1H, OH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 29.45, 32.13, 34.92, 35.35, 58.19, 71.17, 115.55, 118.58, 133.96, 137.61, 142.08, 144.55.

Соединение 11. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-этоксиметил-пирокатехин

Использовано 2.5 г соединения **1**. Выделен светло-персиковый порошок с выходом 2.64 г (94%). $T_{пл}=62-65^{\circ}\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3$ (%): С, 72.82; Н, 10.06; О, 17.12. Найдено (%):С, 72.84; Н, 10.01.

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 482 сл, 554 сл, 573 сл, 615 сл, 652 сл, 768 сл, 865 сл, 895 сл, 951 ср, 995 сл, 1032 сл, 1078 ср, 1121 сл, 1170 сл, 1217 ср, 1242 ср, 1261 ср, 1291 ср, 1366 ср, 1420 ср, 1508 ср, 1576 ср, 1627 сл, 2487 с, 3530 с.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.31 (т, $J = 7.1$ Гц, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.37 (с, 9H, tBu), 1.41 (с, 9H, tBu), 3.70 (к, 2H, $J = 7.1$ Гц, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-$), 4.90 (с, 2H, $\text{C}_{ар}-\text{CH}_2-\text{O}$), 5.96 (с, 1H, OH), 6.85 (с, 1H, $\text{C}_{ар}\text{H}$), 8.30 (с. 1H, OH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 15.20, 29.45, 32.08, 34.89, 35.33, 66.22, 69.28, 115.47, 118.83, 133.82, 137.45, 142.07, 144.58.

Соединение 12. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-изопропоксиметил-пирокатехин

Использовано 2.5 г соединения **1**. Выделен светло-сиреневый порошок. Выход 2.68 г (91%). $T_{пл}=78-81^{\circ}\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3$ (%): С, 73.43; Н, 10.27; О, 16.30. Найдено (%): С, 73.46; Н, 10.24.

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 572 сл, 617 сл, 832 сл, 915 сл, 955 сл, 999 сл, 1029 сл, 1053 ср, 1117 ср, 1139 сл, 1241 ср, 1262 сл, 1291 сл, 1419 ср, 3467 сл.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.29 (д, $J = 6.1$ Гц, 6H, iPr). 1.35 (с, 9H, tBu), 1.39 (с, 9H, tBu), 3.85 (септ, $J = 6.1$ Гц, 1H, $\text{O}-\text{CH}$), 4.93 (с, 2H, $\text{C}_{ар}-\text{CH}_2-\text{O}$), 5.95 (с, 1H, OH), 6.85 (с, 1H, $\text{C}_{ар}\text{H}$), 8.35 (ш.с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 22.06, 29.44, 32.07, 34.88, 35.31, 66.85, 72.19, 115.47, 119.17, 133.73, 137.24, 142.15, 144.62.

Соединение 13. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-третбутоксиметил-пирокатехин

Использовано 5 г соединения **1**. Выделен белый порошок. Выход 5.65 г (92%). $T_{пл}=89-92^{\circ}\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_3$ (%): С, 73.98; Н, 10.46; О, 15.56. Найдено (%): С, 73.94; Н, 10.51.

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 468 сл, 516 сл, 571 сл, 617 сл, 653 сл, 723 сл, 781 сл, 863 ср, 893 сл, 953 ср, 999 ср, 1016 сл, 1047 ср, 1174 ср, 1181 ср, 1203 ср, 1244 с, 1264 с, 1290 ср, 1369 с, 1378 с, 1419 с, 1466 ср, 1511 сл, 1575 сл, 1628 сл, 3461 ср.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.36 (с, 9H, O-tBu), 1.38 (с, 9H, tBu), 1.40 (с, 9H, tBu), 4.87 (с, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2\text{-O}$), 5.93 (с, 1H, OH), 6.84 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 8.49 (с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 27.54, 29.45, 32.06, 34.85, 35.32, 60.99, 75.11, 115.49, 119.36, 133.54, 137.08, 142.16, 144.67.

Соединение 14. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-гексоксиметил-пирокатехин

Использовано 2.5 г соединения **1**. Выделен белый порошок. Выход 2 г (58%). Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_3$ (%): С, 74.95; Н, 10.78; О, 14.26. Найдено (%): С, 74.86; Н, 10.81.

ИК (вазелиновое масло, ν/cm^{-1}): 484 сл, 546 сл, 574 сл, 653 сл, 724 сл, 774 сл, 847 ср, 870 ср, 922 ср, 944 ср, 990 ср, 1032 ср, 1085 с, 1119 ср, 1169 ср, 1200 с, 1216 с, 1241 с, 1264 с, 1289 ср, 1357 с, 1376 с, 1422 с, 1463 с, 1509 сл, 1574 сл, 1629 сл, 3050-3380 ср, 3487 с, 3526 ср.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц, δ , м.д.): 0.92 (т, $J = 6.8$ Гц, 3H, CH_3), 1.28-1.47 (м, 6H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$), 1.38 (с, 9H, tBu), 1.43 (с, 9H, tBu), 1.63-1.73 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.64 (т, $J = 6.6$ Гц, 2H, CH_2), 4.98 (с, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2\text{-O}$), 5.96 (с, 1H, OH), 6.87 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 8.31 (с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц, δ , м.д.): 13.99, 22.54, 25.71, 29.40, 29.58, 31.53, 32.04, 34.85, 35.28, 69.51, 70.96, 115.40, 118.83, 133.72, 137.35, 142.01, 144.56.

Соединение 15. (3,5-ди-*трет*-бутил-6-гидроксиметил-пирокатехин)

В данной реакции использовали уксусную кислоту (15 мл) в качестве растворителя.

Использовано 1 г соединения **1**. Выделен белый порошок, который был использован в дальнейших исследованиях без перекристаллизации. Перекристаллизовать в гексане на воздухе не удалось из-за того, что вещество разлагалось, о чем свидетельствовало изменение цвета вещества на красный. Выход 0.8 г (79%). Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (%): С, 71.39; Н, 9.59; О, 19.02. Найдено (%): С, 71.44; Н, 10.01.

ИК (вазелиновое масло, ν/cm^{-1}): 469 сл, 575 сл, 610 сл, 659 сл, 757 сл, 774 сл, 868 сл, 874 сл, 942 сл, 949 сл, 992 ср, 1032 сл, 1058 с, 1202 ср, 1220 ср, 1234 ср,

1297 ср, 1366 с, 1391 ср, 1421 с, 1480 ср, 1495 сл, 1561 сл, 1573 сл, 1608 сл, 1624 сл, 1746 сл, 1763 сл, 3293 ср, 3392 ср, 3465 с, 3540 ср.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.33 (с, 9H, tBu), 1.39 (с, 9H, tBu), 4.83 (ш. с, 1H, OH), 5.07 (с, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2\text{-O}$), 5.76 (с, 1H, OH), 6.87 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.06 (с. 1H, OH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 29.45, 32.15, 34.91, 35.33, 68.36, 115.97, 118.80, 134.82, 138.46, 142.06, 144.48.

Соединение 10а. 6,6'-[(2,4,6-триметокси-1,3-фенилен)-бис-(метилен)]-бис-(3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин)

3,5-Ди-*трет*-бутил-6-метоксиметилпирокатехин **10** (2.68 г, 10 ммоль) и 1,3,5-триметоксибензол (0.84 г, 5 ммоль) растворяли в AcOH (10 мл), и смесь перемешивали при 50 °С в течение 4 часов. Добавляли воду (5 мл), осадок фильтровали и сушили на вакууме, затем перекристаллизовывали из *n*-гексана. Выделен **10а** 2.48 г (78%) в виде белых кристаллов. $T_{\text{пл}}=165\text{-}167^\circ\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{39}\text{H}_{56}\text{O}_7$ (%): С, 73.55; Н, 8.86. Найдено (%): С, 73.61; Н, 8.83.

ИК (вазелиновое масло, v/cm^{-1}): 453 сл, 514 ср, 565 сл, 603 сл, 639 сл, 678 ср, 716 ср, 744 сл, 760 сл, 784 сл, 805 сл, 810 ср, 868 ср, 888 сл, 924 сл, 933 сл, 973 ср, 1022 ср, 1036 сл, 1095 с, 1122 сл, 1164 сл, 1173 сл, 1184 сл, 1208 ср, 1217 ср, 1240 с, 1260 ср, 1286 с, 1296 ср, 1319 сл, 1365 ср, 1372 с, 1400 ср, 1414 с, 1483 ср, 1489 ср, 1588 ср, 1601 с, 3330 ср, 3443, 3507, 3518.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.48 и 1.37 (с, по 18 H, tBu), 3.21 (с, 3 H, OMe), 3.70 (с, 6 H, OMe), 4.19 (с, 4 H, CH_2), 5.87 (с, 2 H, OH), 6.11 (с, 2 H, OH), 6.34 (с, 1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 6.93 (с, 2 H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 24.35, 29.53, 32.05, 34.69, 36.22, 55.89, 62.33, 93.75, 114.91, 116.66, 123.67, 131.76, 138.10, 142.32, 142.59, 157.71.

3.3 Синтез пирокатехин-гетероциклов

В плоскодонной колбе растворяли 1 экв. пирокатехина **10** и 1 экв. ненасыщенного гетероциклического соединения азота в AcOH (10 мл) и перемешивали при 50°С в течение суток с обратным холодильником.

Реакционную смесь охладили, выпавший продукт фильтровали (для увеличения выхода продукта можно добавить 5 мл воды).

Соединение 16. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)метилпирокатехин

Использовано 2.131 г (8 ммоль) соединения **10** и 0.768 г (8 ммоль) 3,5-диметилпиразола. Продукт был закристаллизован из гексана, высушен на вакууме и выделен в виде белого кристаллического порошка. Выход составил 2.30 г (87%). $T_{пл}=109-110^{\circ}\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$ (%): С, 72.69; Н, 9.15; N, 8.48; O, 9.68. Найдено (%): С, 72.55; Н, 9.20; N, 8.33.

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 465 сл, 533 ср, 569 сл, 589 сл, 626 ср, 649 сл, 662 сл, 704 сл, 747 сл, 772 сл, 806 ср, 825 ср, 850 ср, 921 сл, 934 сл, 979 ср, 1027 ср, 1040 сл, 1047 ср, 1124 сл, 1170 ср, 1200 ср, 1232 ср, 1259 ср, 1269 ср, 1295 с, 1368 с, 1401 ср, 1457 с, 1418 с, 1550 ср, 1614 сл, 3443 ср, 3501 ср.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.44 (с, 9H, tBu), 1.46 (с, 9H, tBu), 2.21 (с, 3H, CH_3), 2.45 (с, 3H, CH_3), 5.29 (с, 2H, $\text{C}_{ар}\text{-CH}_2\text{-N}$), 5.85 (с, 1H, $\text{C}_{\text{Het}}\text{H}$), 6.59 (с, 1H, OH), 6.98 (с, 1H, $\text{C}_{ар}\text{H}$), 11.91 (с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 11.74, 13.26, 29.35, 32.51, 34.88, 35.35, 45.30, 105.43, 116.47, 120.64, 134.04, 138.17, 139.40, 144.53, 145.29, 147.31.

Соединение 17. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(имидазол-1-ил)метилпирокатехин

Использовано 2.131 г (8 ммоль) соединения **10** и 0.544 г (8 ммоль) имидазола. Выход составил 1.38 г (57%). $T_{пл}=160-161^{\circ}\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (%): С, 71.49; Н, 8.67; N, 9.26; O, 10.58. Найдено (%): С, 71.24; Н, 8.16; N, 9.02.

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 619 сл, 645 сл, 766 сл, 787 сл, 816 сл, 867 сл, 934 сл, 989 ср, 1026 ср, 1037 сл, 1102 сл, 1150 ср, 1216 сл, 1241 с, 1299 с, 1362 ср, 1405 с, 1480 ср, 1495 ср, 1561 с, 1604 сл, 1710 ср, 3172 ср, 3235 ср.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц, δ , м.д.): 1.31 (с, 9H, tBu), 1.43 (с, 9H, tBu), 5.37 (с, 2H, $\text{C}_{ар}\text{-CH}_2\text{-N}$), 6.73 (с, 1H, $\text{C}_{\text{Het}}\text{H}$), 6.79 (с, 1H, $\text{C}_{\text{Het}}\text{H}$), 6.87 (с, 1H, $\text{C}_{ар}\text{H}$), 6.96 (с, 1H, $\text{C}_{\text{Het}}\text{H}$), 7.32-7.94 (ш с, 2H, OH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц, δ , м.д.): 29.52, 32.21, 35.11, 35.59, 45.06, 116.71, 119.15, 119.38, 126.56, 136.02, 136.57, 139.36, 144.11, 145.73.

Соединение 18. 3,5-ди-трет-бутил-6-(1,2,4-триазол-2-ил)метилпирокатехин

Использовано 2.66 г (10 ммоль) соединения **10** и 0.690 г (10 ммоль) 1,2,4-триазола. Выход составил 1.34 г (44%). Вычислено для $C_{17}H_{25}N_3O_2$ (%): С, 67.30; Н, 8.31; N, 13.85; O, 10.55. Найдено (%): С, 67.42; Н, 8.38; N, 13.63.

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 544 сл, 572 сл, 604 сл, 641 сл, 677 ср, 737 сл, 748 сл, 799 сл, 820 сл, 864 сл, 876 сл, 881 сл, 921 сл, 937 сл, 975 ср, 992 сл, 1015 ср, 1033 сл, 1045 ср, 1132 с, 1168 сл, 1194 ср, 1227 ср, 1246 сл, 1276 с, 1329 сл, 1351 с, 1357 с, 1425 с, 1483 с, 1515 ср, 1608 ср, 1760 сл, 3149 ср, 3462 с.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.41 (с, 9H, tBu), 1.44 (с, 9H, tBu), 5.61 (с, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2\text{-N}$), 6.60 (ш с, 1H, OH), 6.98 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.97 (с, 1H, $\text{C}_{\text{het}}\text{H}$), 8.14 (с, 1H, $\text{C}_{\text{het}}\text{H}$), 9.76 (с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 29.36, 32.80, 35.07, 35.67, 47.15, 117.21, 119.13, 135.66, 138.64, 142.91, 144.20, 144.37, 150.95.

Соединение 19. 3,5-ди-трет-бутил-6-(бензоимидазол-1-ил)метилпирокатехин

Использовано 2.131 г (8 ммоль) соединения **10** и 0.950 г (8 ммоль) бензоимидазола. Выход составил 2.58 г (91%). $T_{\text{пл}}=230\text{-}231^\circ\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (%): С, 74.97; Н, 8.01; N, 7.95; O, 9.08. Найдено (%): С, 74.95; Н, 8.05; N, 7.88.

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 467 ср, 477 сл, 552 ср, 628 сл, 658 ср, 680 сл, 744 с, 775 ср, 814 ср, 874 ср, 902 ср, 919 сл, 935 ср, 995 ср, 1012 сл, 1036 сл, 1043 ср, 1090 ср, 1164 ср, 1181 ср, 1199 ср, 1217 с, 1235 ср, 1249 сл, 1265 сл, 1290 с, 1298 с, 1321 сл, 1343 сл, 1364 с, 1374 с, 1403 с, 1426 с, 1447 с, 1481 с, 1500 с, 1570 сл, 1591 сл, 1614 ср, 3468 с.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.32 (с, 9H, tBu), 1.45 (с, 9H, tBu), 5.52 (с, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2\text{-N}$), 6.76 (с, 1H, OH), 6.91-7.10 (м, 3H, $\text{C}_{\text{het}}\text{H}$), 7.21 (т, $J = 7.7$ Гц, 1H, $\text{C}_{\text{het}}\text{H}$), 7.45 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H, $\text{C}_{\text{het}}\text{H}$), 8.32 (ш с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 29.59, 32.19, 35.17, 35.65, 42.71, 109.82, 117.27, 118.23, 120.07, 122.81, 122.99, 133.25, 136.45, 139.46, 140.81, 141.47, 144.77.

Соединение 20. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(5,6-диметилбензоимдазол-1-ил)метилпирокатехин

Использовано 2.131 г (8 ммоль) соединения **10** и 1.170 г (8 ммоль) 4,5-диметилбензоимдазола. Выход составил 2.50 г (82%). $T_{\text{пл}}=259-261^{\circ}\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ (%): С, 75.75; Н, 8.48; N, 7.36; O, 8.41. Найдено (%): С, 75.06; Н, 8.12; N, 7.23.

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 459 ср, 595 ср, 617 сл, 665 сл, 750 сл, 793 сл, 845 ср, 854 сл, 867 сл, 897 сл, 947 сл, 997 сл, 1024 сл, 1050 сл, 1061 сл, 1128 сл, 1172 сл, 1201 ср, 1213 ср, 1226 сл, 1242 ср, 1272 ср, 1290 с, 1330 сл, 1366 с, 1398 ср, 1422 ср, 1512 ср, 1610 сл, 1729 сл, 2671 сл, 2727 сл, 3420 с.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.28 (с, 9H, tBu), 1.42 (с, 9H, tBu), 2.22 (с, 3H, CH_3), 2.37 (с, 3H, CH_3), 5.50 (с, 2H, $\text{C}_{\text{ар}}-\text{CH}_2-\text{N}$), 7.00 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ар}}\text{H}$), 7.02-7.12 (ш с, 2H, $\text{C}_{\text{het}}\text{H}$), 7.22 (с, 1H, $\text{C}_{\text{het}}\text{H}$).

Соединение 21. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(бензо[1,2,3]триазол-1-ил)метилпирокатехин

Использовано 2.663 г (10 ммоль) соединения **10** и 1.191 г (10 ммоль) бензо[1,2,3]триазола. Выделили из смеси метанола с водой. Выход составил 1.56 г (44%). $T_{\text{пл}}=170-171^{\circ}\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$ (%): С, 71.36; Н, 7.70; N, 11.89; O, 9.05. Найдено (%): С, 71.45; Н, 7.64; N, 11.83.

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 523 сл, 544 ср, 579 сл, 647 сл, 666 сл, 683 сл, 752 с, 768 сл, 781 сл, 800 сл, 869 сл, 918 сл, 941 сл, 987 сл, 1001 сл, 1042 сл, 1111 ср, 1126 сл, 1144 ср, 1171 ср, 1197 сл, 1232 ср, 1255 сл, 1277 с, 1294 сл, 1359 ср, 1422 ср, 1493 ср, 1571 сл, 1595 сл, 1615 сл, 2554 сл, 2602 сл, 3446 ср, 3474 ср.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.41 (с, 9H, tBu), 1.44 (с, 9H, tBu), 5.93 (с, 2H, $\text{C}_{\text{ар}}-\text{CH}_2-\text{N}$), 6.41 (ш с, 1H, OH), 7.04 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ар}}\text{H}$), 7.31-7.47 (м, 1H, C_6H_4), 7.55 (м, 2H, C_6H_4), 8.03 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H, C_6H_4). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 29.40, 32.66, 35.05, 35.50, 45.62, 109.99, 117.62, 119.84, 120.37, 124.44, 128.05, 132.89, 135.62, 138.87, 144.28, 144.47, 145.30.

Соединение 22. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(бензо[1,2,3]триазол-2-ил)метилпирокатехин

Использовано 2.663 г (10 ммоль) соединения **10** и 1.191 г (10 ммоль) бензо[1,2,3]триазола. Полученное соединение удалось закристаллизовать из горячего гексана. Выход составил 1.31 г (37%). $T_{\text{пл}}=157-158^{\circ}\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$ (%): С, 71.36; Н, 7.70; N, 11.89; О, 9.05. Найдено (%): С, 71.43; Н, 7.68; N, 11.75.

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 498 с, 570 сл, 612 сл, 628 сл, 645 сл, 658 сл, 748 сл, 759 с, 787 ср, 855 ср, 870 сл, 912 сл, 939 сл, 960 сл, 986 ср, 1027 сл, 1039 сл, 1148 ср, 1167 сл, 1200 сл, 1220 ср, 1252 с, 1267 ср, 1293 с, 1352 с, 1416 с, 1501 сл, 1568 сл, 1618 сл, 2678 сл, 2721 сл, 3517 с.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.44 (с, 9H, tBu), 1.54 (с, 9H, tBu), 6.22 (с, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_2-\text{N}$), 6.51 (с, 1H, OH), 7.03 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.42 (дд, $J = 6.6, 3.1$ Гц, 2H, C_6H_4), 7.86 (дд, $J = 6.6, 3.1$ Гц, 2H, C_6H_4), 10.05-10.40 (ш с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 29.28, 32.73, 35.04, 35.76, 53.80, 117.30, 117.71, 119.32, 127.08, 135.26, 139.02, 143.17, 144.13, 144.31.

Соединение 23. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(карбазол-1-ил)метилпирокатехин

Использовано 1.131 г (8 ммоль) соединения **10** и 1.337 г (8 ммоль) карбазола. Полученное соединение выделяли из смеси метанола и воды. Выход составил 1.67 г (52%). $T_{\text{пл}}=179-182^{\circ}\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_2$ (%): С, 80.76; Н, 7.78; N, 3.49; О, 7.97. Найдено (%): С, 80.73; Н, 7.59; N, 3.52.

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 522 сл, 561 сл, 615 сл, 655 сл, 746 с, 765 сл, 783 сл, 842 сл, 875 сл, 923 сл, 948 сл, 994 ср, 1029 сл, 1054 сл, 1123 сл, 1152 сл, 1199 сл, 1213 ср, 1240 с, 1260 ср, 1285 ср, 1321 ср, 1337 сл, 1365 с, 1418 с, 1482 с, 1596 сл, 1624 сл, 1727 сл, 2726 сл, 3452 сл, 3484 с.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.46 (с, 9H, tBu), 1.51 (с, 9H, tBu), 5.65-5.78 (м, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_2-\text{N}$ и 2H, OH), 7.13 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.18-7.56 (м, 6H, $\text{C}_{\text{Het}}\text{H}$), 8.10 (д, $J = 7.2$ Гц, 2H, $\text{C}_{\text{Het}}\text{H}$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 29.46, 32.49, 35.00, 35.90, 45.25, 110.91, 117.13, 118.04, 120.39, 120.56, 124.53, 126.17, 134.66, 137.71, 141.41, 142.34, 143.88.

3.4 Окисление пирокатехинов до *o*-бензохинонов

Растворяли 1 экв. пирокатехина в 10 мл Et₂O и при интенсивном перемешивании добавляли водные растворы, содержащие 1.1 экв. КОН, 1.1 экв. K₂CO₃ и 5 экв. K₃Fe(CN)₆. Перемешивание прекращали через 60 минут и далее выделяли продукт с помощью фильтрования.

Соединение 24. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(4-фторфенилиминометил)-*o*-бензохинон.

Использовано 1.0 г соединения 3. Выделен светло-коричневого цвета порошок с выходом 0.46 г (46%). Вычислено для C₂₁H₂₄FNO₂(%): С, 73.88; Н, 7.09; F, 5.56; N, 4.10; O, 9.37. Найдено (%): С, 74.15; Н, 6.86; N, 4.15.

ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 466 сл, 531 ср, 566 ср, 602 ср, 667 сл, 790 с, 809 сл, 838 с, 842 с, 864 сл, 883 сл, 906 сл, 919 сл, 838 сл, 996 ср, 1022 сл, 1077 сл, 1094 сл, 1125 сл, 1150 ср, 1158 сл, 1200 с, 1230 с, 1276 с, 1297 с, 1367 с, 1414 сл, 1502 с, 1572 ср, 1594 ср, 1620 ср, 1638 ср, 1657 с, 1682 с.

¹H ЯМР (CDCl₃, 200 МГц, δ, м.д.): 1.27 (с, 9H, tBu), 1.34 (с, 9H, tBu), 6.98-7.24 (м, 5H, C_{ар}H и C_{ан}H), 8.40 (с, 1H, CH=N). ¹³C ЯМР (CDCl₃, 50 МГц, δ, м.д.): 29.07, 30.40, 35.55, 38.44, 115.76, 116.21, 122.19, 122.36, 132.63, 136.18, 149.34, 158.09, 159.28, 178.47, 181.28.

Соединение 25. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(4-хлорфенилиминометил)-*o*-бензохинон.

Использовано 1.0 г соединения 4. Выделен светло-коричневого цвета порошок с выходом 0.42 г (42%). T_{пл}=137-139°C. Вычислено для C₂₁H₂₄ClNO₂(%): С, 70.48; Н, 6.76; Cl, 9.91; N, 3.91; O, 8.94. Найдено (%): С, 70.43; Н, 6.71; N, 3.83.

ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 595 сл, 835 сл, 860 сл, 996 сл, 1092 сл, 1168 сл, 1203 сл, 1241 сл, 1275 сл, 1298 сл, 1359 сл, 1367 сл, 1483 ср, 1619 сл, 1638 сл, 1662 ср, 1682 ср.

¹H ЯМР (CDCl₃, 200 МГц, δ, м.д.): 1.28 (с, 9H, tBu), 1.34 (с, 9H, tBu), 7.12 (с, 1H, C_{ар}H), 7.11 (д, 2H, J = 8.5 Гц, C_{ан}H), 7.36 (д, 2H, J = 8.5 Гц, C_{ан}H), 8.40 (с, 1H,

CH=N). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 29.12, 30.46, 35.61, 38.48, 122.06, 129.38, 132.39, 132.60, 136.12, 149.50, 149.62, 158.85, 159.37, 178.49, 181.28.

Соединение 26. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(4-бромфенилиминометил)-*о*-бензохинон.

Использовано 1.0 г соединения 5. Выделен светло-коричневого цвета порошок с выходом 0.39 г (39%). Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{BrNO}_2$ (%): С, 62.69; Н, 6.01; Br, 19.86; N, 3.48; O, 7.95. Найдено (%): С, 62.73; Н, 6.14; N, 3.54.

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 485 сл, 534 с, 591 с, 644 с, 670 сл, 700 сл, 745 сл, 758 сл, 814 ср, 834 с, 860 ср, 882 сл, 906 сл, 922 сл, 939 сл, 997 ср, 1009 с, 1022 сл, 1072 с, 1100 сл, 1125 сл, 1169 ср, 1204 ср, 1241 ср, 1275 ср, 1298 сл, 1367 с, 1466 с, 1482 с, 1577 сл, 1619 ср, 1638 ср, 1661 с, 1683 с.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.28 (с, 9H, tBu), 1.34 (с, 9H, tBu), 7.05 (д, 2H, $J = 8.5$ Гц, $\text{C}_{\text{ан}}\text{H}$), 7.11 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ар}}\text{H}$), 7.51 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц, $\text{C}_{\text{ан}}\text{H}$), 8.40 (с, 1H, CH=N).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц, δ , м.д.): 29.07, 30.41, 35.58, 38.46, 120.23, 122.40, 132.31, 132.49, 136.08, 149.42, 150.00, 158.94, 159.36, 178.36, 181.15.

Соединение 27. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(4-йодфенилиминометил)-*о*-бензохинон.

Использовано 1.0 г соединения 6. Выделен светло-коричневого цвета порошок с выходом 0.48 г (48%). $T_{\text{пл}}=139-141^\circ\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{I}$ (%): С, 56.13; Н, 5.38; I, 28.24; N, 3.12; O, 7.12. Найдено (%): С, 56.08; Н, 5.41; N, 3.16.

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 533 сл, 591 сл, 636 сл, 815 сл, 839 сл, 858 сл, 922 сл, 939 сл, 997 сл, 1005 сл, 1055 сл, 1171 сл, 1203 сл, 1213 сл, 1242 сл, 1275 сл, 1298 сл, 1367 ср, 1479 ср, 1579 сл, 1619 сл, 1638 сл, 1660 ср, 1682 ср.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.27 (с, 9H, tBu), 1.33 (с, 9H, tBu), 6.92 (д, 2H, $J = 8.4$ Гц, $\text{C}_{\text{ан}}\text{H}$), 7.10 (с, 1H, $\text{C}_{\text{q}}\text{H}$), 7.70 (д, 2H, $J = 8.4$ Гц, $\text{C}_{\text{ан}}\text{H}$), 8.39 (с, 1H, CH=N). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 29.12, 30.45, 35.62, 38.49, 91.28, 122.74, 132.56, 136.11, 138.35, 149.52, 150.80, 159.00, 159.38, 178.46, 181.23.

Соединение 28. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(*n*-толилиминометил)-*о*-бензохинон.

Использовано 1.0 г соединения **8**. Выделен светло-коричневого цвета порошок с выходом 0.44 г (44%). Вычислено для $C_{22}H_{27}NO_2$ (%): С, 78.30; Н, 8.06; N, 4.15; O, 9.48. Найдено (%): С, 77.96; Н, 8.24; N, 4.21.

ИК (вазелиновое масло, ν/cm^{-1}): 512 сл, 530 сл, 569 ср, 603 ср, 812 ср, 826 ср, 837 ср, 862 ср, 883 сл, 905 сл, 923 сл, 951 сл, 996 ср, 1021 сл, 1041 сл, 1075 сл, 1110 сл, 1126 сл, 1173 сл, 1214 ср, 1242 ср, 1279 с, 1359 с, 1365 с, 1506 с, 1559 с, 1622 с, 1633 с, 1663 с, 1683 с.

1H ЯМР ($CDCl_3$, 200 МГц, δ , м.д.): 1.28 (с, 9H, tBu), 1.34 (с, 9H, tBu), 2.37 (с, 3H, Me), 7.02-7.40 (м, 5H, $C_{ar}H$ и C_qH), 8.43 (с, 1H, $CH=N$). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 50 МГц, δ , м.д.): 20.97, 29.10, 30.46, 35.54, 38.41, 120.71, 129.42, 133.11, 136.27, 136.64, 148.56, 149.17, 157.34, 158.98, 178.61, 181.46

Соединение 29. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-метоксиметил-*о*-бензохинон.

Использовано 2.68 г соединения **7**. Выделены красно-зелёные кристаллы из *n*-гексана с выходом 1.01 г (38%). $T_{пл}=43-45^\circ C$. Вычислено для: $C_{16}H_{24}O_3$ (%): С, 72.69; Н, 9.15; O, 18.16. Найдено (%): С, 72.60; Н, 9.19.

ИК (вазелиновое масло, ν/cm^{-1}): 502 сл, 539 сл, 599 сл, 667 сл, 691 сл, 837 сл, 865 сл, 904 сл, 918 сл, 932 сл, 939 сл, 955 ср, 1023 сл, 1035 ср, 1097 с, 1191 ср, 1213 ср, 1232 ср, 1280 ср, 1307 сл, 1366 с, 1387 с, 1396 с, 1476 ср, 1486 ср, 1558 сл, 1569 сл, 1616 ср, 1653 с, 1676 с.

1H ЯМР ($CDCl_3$, 200 МГц, δ , м.д.): 1.23 (с, 9H, tBu), 1.38 (с, 9H, tBu), 3.35 (с, 3H, O- CH_3), 4.36 (с, 2H, $C_{ar}-CH_2-O$), 7.08 (с, 1H, $C_{ar}H$). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 50 МГц, δ , м.д.): 29.10, 30.02, 35.41, 38.70, 58.45, 63.87, 132.59, 137.12, 148.66, 159.71, 179.57, 182.48.

Соединение 30. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-этоксиметил-*о*-бензохинон.

Использовано 1.97 г **11**. Выделены красно-зелёные кристаллы с выходом 0.88 г (45%). $T_{пл}=77-79^\circ C$. Вычислено для $C_{17}H_{26}O_3$ (%): С, 73.34; Н, 9.41; O, 17.24. Найдено (%): С, 73.40; Н, 9.02.

ИК (вазелиновое масло, ν/cm^{-1}): 604 сл, 739 сл, 858 сл, 898 сл, 920 сл, 939 сл, 1003 сл, 1039 сл, 1094 ср, 1126 ср, 1214 сл, 1233 ср, 1278 сл, 1304 сл, 1355 ср, 1368 ср, 1485 ср, 1568 сл, 1620 сл, 1653 с, 1677 ср.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.16 (д, 3H, $J = 7.0$ Гц, $-\text{CH}_3$), 1.22 (с, 9H, tBu), 1.38 (с, 9H, tBu), 3.51 (к, 2H, $J = 7.0$ Гц, $\text{O}-\text{CH}_2$), 4.40 (с, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_2-\text{O}$), 7.07 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 15.16, 29.05, 29.97, 35.33, 38.63, 61.93, 66.16, 132.17, 137.15, 148.46, 159.46, 179.54, 182.37.

Соединение 31. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-изопропоксиметил-*о*-бензохинон.

Использовано 5.88 г соединения **12**. Выделено кристаллическое вещество красно-зелёного цвета с выходом 1.79 г (30%). $T_{\text{пл}}=44-46^\circ\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_3$ (%): С, 73.93; Н, 9.65; О, 16.41. Найдено (%): С, 73.91; Н, 9.68.

ИК (вазелиновое масло, ν/cm^{-1}): 501 сл, 537 сл, 603 сл, 670 сл, 692 сл, 739 сл, 810 сл, 822 сл, 849 сл, 861 сл, 20 сл, 938 сл, 1008 сл, 1035 ср, 1060 с, 1126 ср, 1145 ср, 1175 сл, 1213 ср, 1232 ср, 1278 ср, 1304 сл, 1331 сл, 1368 с, 1567 сл, 1620 сл, 1660 с, 1676 ср.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.18 (д, 6H, $J = 6.1$ Гц, $(-\text{CH}_3)_2$), 1.23 (с, 9H, tBu), 1.39 (с, 9H, tBu), 3.65 (септ, 1H, $J = 6.1$ Гц, CH), 4.40 (с, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_2-\text{O}$), 7.08 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 22.05, 29.08, 30.12, 35.35, 38.59, 59.81, 71.95, 133.15, 137.22, 148.39, 159.17, 179.53, 182.34.

Соединение 32. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-третбутоксиметил-*о*-бензохинон.

Использовано 5.65 г соединения **13**. Выделено кристаллическое вещество красно-зелёного цвета с выходом 2.82 г (50%). $T_{\text{пл}}=66-68^\circ\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_3$ (%): С, 74.47; Н, 9.87; О, 15.66. Найдено (%): С, 74.54; Н, 9.91.

ИК (вазелиновое масло, ν/cm^{-1}): 507 сл, 542 сл, 603 сл, 766 сл, 857 сл, 890 сл, 921 сл, 939 сл, 1007 сл, 1024 сл, 1055 с, 1119 ср, 1194 с, 1211 сл, 1234 ср, 1251 сл, 1277 сл, 1303 сл, 1364 с, 1504 сл, 1567 сл, 1620 сл, 1657 с, 1681 с.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.23 (с, 9H, $\text{O}-\text{tBu}$), 1.24 (с, 9H, tBu), 1.40 (с, 9H, tBu), 4.34 (с, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_2-\text{O}$), 7.07 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 27.48, 29.06, 30.17, 35.29, 53.98, 73.85, 135.54, 137.35, 148.16, 158.92, 179.55, 182.24, 210.67.

Соединение 33. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-гидроксиметил-*о*-бензохинон.

Использовано 2.5 г соединения **15**. Получено вещество красно-зелёного цвета с выходом 0.219 г (9%). Вычислено для $C_{19}H_{30}O_3$ (%): С, 71.97; Н, 8.86; О, 19.17. Найдено (%): С, 71.94; Н, 8.91.

ИК (вазелиновое масло, ν/cm^{-1}): 504 сл, 532 сл, 604 сл, 733 сл, 790 сл, 870 сл, 914 ср, 938 сл, 987 ср, 1023 ср, 1040 ср, 1114 сл, 1200 ср, 1209 ср, 1234 ср, 1279 ср, 1302 ср, 1367 с, 1388 с, 1410 ср, 1469 ср, 1482 ср, 1618 с, 1656 с, 1681 с.

1H ЯМР ($CDCl_3$, 200 МГц, δ , м.д.): 1.22 (с, 9H, tBu), 1.37 (с, 9H, tBu), 4.60 (с, 2H, $C_{ar}-CH_2-O$), 7.09 (с, 1H, $C_{ar}H$). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 50 МГц, δ , м.д.): 29.02, 30.56, 35.42, 37.68, 56.45, 135.51, 136.73, 148.47, 158.75, 179.36, 183.26.

Соединение 34. 6,6'-оксибис-3,5-ди-трет-бутил-о-бензохинон.

Использовано 0.53 г соединения **15**. Выделено кристаллическое вещество красно-зелёного цвета с выходом 0.94 г (93%). Вычислено для $C_{19}H_{30}O_3$ (%): С, 74.65; Н, 8.77; О, 16.57. Найдено (%): С, 74.69; Н, 8.81.

ИК (вазелиновое масло, ν/cm^{-1}): 503 сл, 573 сл, 601 сл, 801 с, 867 сл, 917 сл, 941 сл, 1215 ср, 1233 ср, 1260 с, 1369 с, 1423 ср, 1561 сл, 1615 ср, 1653 с, 1680 ср.

1H ЯМР ($CDCl_3$, 200 МГц, δ , м.д.): 1.23 (с, 18H, tBu), 1.40 (с, 18H, tBu), 4.46 (с, 4H, $C_{ar}-CH_2-O$), 7.09 (с, 2H, $C_{ar}H$). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 50 МГц, δ , м.д.): 29.09, 30.40, 35.45, 38.53, 62.49, 132.27, 137.07, 148.82, 160.14, 179.42, 182.17.

Соединение 10b. 6,6'-[(2,4,6-триметокси-1,3-фенилен)бис(метилен)]бис-3,5-ди-трет-бутил-о-бензохинон.

Использовано 1.92 г соединения **10a**. Выделено кристаллическое вещество красно-зелёного цвета с выходом 1.67 г (88%). $T_{пл} = 191-193^\circ C$. Вычислено для $C_{39}H_{52}O_7$ (%): С, 74.02; Н, 8.28. Найдено (%): С, 74.07; Н, 8.20.

ИК (вазелиновое масло, ν/cm^{-1}): 490 сл, 601 ср, 610 ср, 676 сл, 746 сл, 800 ср, 848 сл, 856 сл, 901 ср, 907 ср, 918 сл, 929 сл, 937 сл, 973 ср, 980 ср, 1019 ср, 1090 с, 1115 с, 1150 сл, 1183 ср, 1196 ср, 1212 ср, 1240 ср, 1278 ср, 1316 сл, 1329 сл, 1368 с, 1377 с, 1398 сл, 1565 сл, 1582 ср, 1594 ср, 1618 сл, 1662 с, 1678 с.

1H ЯМР ($CDCl_3$, 200 МГц, δ , м.д.): 1.24 и 1.17 (с, по 18 H, tBu), 3.56 (с, 9 H, 3 OMe), 3.96 (с, 4 H, 2 CH_2), 6.09 (с, 1H, CAr_2-H), 7.02 (с, 2 H, C_q-H). ^{13}C ЯМР

(CDCl₃, 50 МГц, δ, м.д.): 22.16, 29.15, 29.86, 34.92, 37.62, 55.65, 60.48, 93.12, 115.35, 139.00, 139.19, 145.51, 150.50, 156.37, 156.65, 183.54, 184.80.

Соединение 35. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(3,5-диметилпиразол-1-ил)метил-*о*-бензохинон.

Использовано 1.64 г соединения **16**. Выделено кристаллическое вещество красно-зелёного цвета с выходом 1.12 г (68%). T_{пл}=107-108°C. Вычислено для C₂₀H₂₈N₂O₂(%): С, 73.14; Н, 8.59; N, 8.53; O, 9.74. Найдено (%): С, 73.22; Н, 8.66; N, 8.23.

ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 470 сл, 505 ср, 529 ср, 589 сл, 596 сл, 628 сл, 665 сл, 699 ср, 740 сл, 805 ср, 818 с, 841 ср, 859 ср, 909 ср, 927 сл, 942 сл, 975 сл, 989 сл, 998 сл, 1017 ср, 1032 с, 1100 ср, 1131 ср, 1159 сл, 1191 ср, 1210 ср, 1220 ср, 1239 с, 1266 ср, 1279 ср, 1301 ср, 1360 с, 1422 сл, 1502 сл, 1553 с, 1568 ср, 1621 ср, 1649 с, 1668 с, 1683 с.

¹H ЯМР (CDCl₃, 200 МГц, δ, м.д.): 1.25 (с, 9H, tBu), 1.49 (с, 9H, tBu), 2.13 (с, 3H, CH₃), 2.38 (с, 3H, CH₃), 5.05 (с, 2H, C_{ар}-CH₂-N), 5.73 (с, 1H, C_{Het}H), 7.14 (с, 1H, C_{ар}H). ¹³C ЯМР (CDCl₃, 50 МГц, δ, м.д.): 11.16, 13.61, 29.10, 30.35, 35.33, 38.91, 42.31, 104.77, 131.28, 137.80, 139.75, 147.17, 148.14, 158.78, 179.20, 182.06.

Соединение 36. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(1,2,4-триазол-2-ил)метил-*о*-бензохинон.

Использовано 1.34 г соединения **18**. Выделено кристаллическое вещество красно-зелёного цвета с выходом 0.98 г (74%). T_{пл}=103-104°C. Вычислено для C₁₈H₂₄N₂O₂(%): С, 67.75; Н, 7.69; N, 13.94; O, 10.62. Найдено (%): С, 67.27; Н, 7.36; N, 13.79.

ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 507 сл, 551 сл, 597 сл, 645 сл, 659 сл, 677 ср, 734 сл, 756 ср, 784 сл, 815 сл, 841 сл, 877 ср, 896 сл, 909 ср, 942 сл, 958 сл, 980 сл, 1018 с, 1090 сл, 1142 с, 1164 сл, 1209 с, 1238 с, 1275 с, 1310 сл, 1346 ср, 1366 с, 1426 сл, 1508 с, 1572 ср, 1625 ср, 1667 с, 1686 с, 1736 сл, 3120 с, 3320 сл, 3432 сл.

¹H ЯМР (CDCl₃, 200 МГц, δ, м.д.): 1.24 (с, 9H, tBu), 1.49 (с, 9H, tBu), 5.41 (с, 2H, C_{ар}-CH₂-N), 7.13 (с, 1H, C_{ар}H), 7.88 (с, 1H, C_{Het}H), 8.26 (с, 1H, C_{Het}H). ¹³C ЯМР

(CDCl₃, 50 МГц, δ, м.д.): 29.02, 30.39, 35.55, 39.13, 43.89, 128.87, 136.85, 144.22, 149.51, 151.20, 160.74, 178.37, 181.65.

Соединение 37. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(бензоимдазол-1-ил)метил-*о*-бензохинон.

Использовано 1.77 г соединения **19**. Выделено кристаллическое вещество красно-зелёного цвета с выходом 1.55 г (88%). T_{пл}=159-160°C. Вычислено для C₂₂H₂₆N₂O₂(%): С, 75.40; Н, 7.48; N, 7.99; O, 9.13. Найдено (%): С, 74.95; Н, 8.05; N, 7.88.

ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 467 ср, 507 сл, 514 ср, 566 ср, 586 сл, 618 ср, 670 сл, 691 сл, 740 с, 764 сл, 792 сл, 849 ср, 856 сл, 892 ср, 914 ср, 929 ср, 937 сл, 1007 ср, 1079 сл, 1149 сл, 1202 ср, 1211 ср, 1224 с, 1252 сл, 1281 ср, 1287 с, 1300 ср, 1322 ср, 1388 с, 1396 с, 1490 с, 1498 с, 1576 ср, 1588 сл, 1616 ср, 1628 ср, 1665 с, 1688 с.

¹H ЯМР (CDCl₃, 200 МГц, δ, м.д.): 1.29 (с, 9H, tBu), 1.37 (с, 9H, tBu), 5.25 (с, 2H, C_{ar}-CH₂-N), 7.19 (с, 1H, C_{ar}H), 7.25-7.33 (м, 2H, C₆H₄), 7.40-7.55 (м, 1H, C₆H₄), 7.69 (с, 1H, C_{Het}H), 7.74-7.87 (м, 1H, C₆H₄). ¹³C ЯМР (CDCl₃, 50 МГц, δ, м.д.): 29.08, 30.11, 35.67, 38.87, 39.81, 109.63, 120.43, 122.36, 123.07, 129.17, 133.90, 136.43, 141.40, 143.71, 150.05, 160.93, 178.64, 181.78.

Соединение 38. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(4,5-диметилбензоимдазол-1-ил)метил-*о*-бензохинон.

Использовано 1.0 г соединения **20**. Выделено кристаллическое вещество красно-зелёного цвета с выходом 0.4 г (40%). Вычислено для C₂₄H₃₀N₂O₂(%): С, 76.16; Н, 7.99; N, 7.40; O, 8.45. Найдено (%): С, 76.23; Н, 8.14; N, 7.82.

ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 477 сл, 503 сл, 580 сл, 598 сл, 611 сл, 637 сл, 675 сл, 750 сл, 845 ср, 870 ср, 904 сл, 918 сл, 934 сл, 1000 ср, 1024 сл, 1110 сл, 1177 ср, 1216 ср, 1233 ср, 1276 ср, 1306 ср, 1325 ср, 1339 ср, 1365 с, 1395 с, 1493 с, 1503 с, 1612 сл, 1672 с, 1686 с, 2727 сл.

¹H ЯМР (CDCl₃, 200 МГц, δ, м.д.): 1.30 (с, 9H, tBu), 1.37 (с, 9H, tBu), 2.37 (с, 3H, CH₃), 2.41 (с, 3H, CH₃), 5.22 (с, 2H, C_{ar}-CH₂-N), 7.18 (с, 1H, C_{ar}H), 7.25 (с, 1H, C_{Het}H), 7.56 (с, 1H, C_{Het}H), 7.67 (с, 1H, C_{Het}H). ¹³C ЯМР (CDCl₃, 50 МГц, δ, м.д.):

20.19, 20.62, 29.11, 30.12, 35.70, 38.90, 39.91, 110.01, 119.97, 129.02, 131.87, 132.22, 132.72, 140.14, 141.04, 150.13, 161.01, 163.38, 178.61, 181.71.

Соединение 39. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(бензо[1,2,3]триазол-1-ил)метил-*о*-бензохинон.

Использовано 1.0 г соединения **21**. Выделено кристаллическое вещество красно-зелёного цвета с выходом 0.42 г (42%). $T_{пл}=138-140^{\circ}\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2(\%)$: С, 71.77; Н, 7.17; N, 11.96; O, 9.10. Найдено (%): С, 72.04; Н, 7.36; N, 11.87.

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 493 сл, 548 сл, 572 сл, 621 сл, 662 сл, 682 сл, 746 с, 763 ср, 779 ср, 838 сл, 865 сл, 903 сл, 925 сл, 939 сл, 999 сл, 1079 с, 1115 сл, 1136 сл, 1160 ср, 1212 сл, 1231 ср, 1280 ср, 1311 ср, 1452 с, 1558 сл, 1613 ср, 1656 с, 1679 с.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.25 (с, 9H, tBu), 1.54 (с, 9H, tBu), 5.76 (с, 2H, $\text{C}_{ar}\text{-CH}_2\text{-N}$), 7.17 (с, 1H, C_{ar}H), 7.34 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H, $\text{C}_{\text{Het}}\text{H}$), 7.51 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H, $\text{C}_{\text{Het}}\text{H}$), 7.81 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H, $\text{C}_{\text{Het}}\text{H}$), 8.00 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H, $\text{C}_{\text{Het}}\text{H}$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 29.03, 30.26, 35.48, 39.32, 42.11, 110.43, 119.60, 123.91, 127.40, 129.15, 133.33, 137.21, 145.53, 149.05, 160.44, 178.41, 181.40.

Соединение 40. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(бензо[1,2,3]триазол-2-ил)метил-*о*-бензохинон.

Использовано 1.2 г соединения **22**. Выделено кристаллическое вещество красно-зелёного цвета с выходом 0.48 г (40%). $T_{пл}=111-112^{\circ}\text{C}$. Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2(\%)$: С, 71.77; Н, 7.17; N, 11.96; O, 9.10. Найдено (%): С, 71.54; Н, 7.23; N, 11.62.

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 465 сл, 494 ср, 562 сл, 596 ср, 625 сл, 648 сл, 678 ср, 752 с, 813 сл, 831 ср, 853 с, 869 сл, 907 с, 931 сл, 935 сл, 980 сл, 1003 с, 1022 сл, 1078 сл, 1146 ср, 1176 с, 1197 сл, 1232 ср, 1276 с, 1317 с, 1456 с, 1566 с, 1616 с, 1652 с, 1660 с, 1682 с, 1794 сл, 2672 сл, 2723 сл.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.30 (с, 9H, tBu), 1.38 (с, 9H, tBu), 5.94 (с, 2H, $\text{C}_{ar}\text{-CH}_2\text{-N}$), 7.20 (с, 1H, C_{ar}H), 7.35 (дд, $J = 6.6, 3.1$ Гц, 2H, $\text{C}_{\text{Het}}\text{H}$), 7.82 (дд, $J =$

6.6, 3.1 Гц, 2H, C_{Het}H). ¹³C ЯМР (CDCl₃, 50 МГц, δ, м.д.): 29.11, 30.07, 35.63, 38.73, 50.36, 118.05, 126.21, 128.38, 136.79, 144.21, 149.56, 160.43, 178.75, 181.34.

Соединение 41. 3,5-ди-*трет*-бутил-6-(карбазол-1-ил)метил-*о*-бензохинон.

Использовано 1.0 г соединения **23**. Выделено кристаллическое вещество красно-зелёного цвета с выходом 0.38 г (38%). Вычислено для C₂₇H₂₉NO₂(%): С, 81.17; Н, 7.32; N, 3.51; О, 8.01. Найдено (%): С, 81.33; Н, 7.52; N, 3.57.

ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 487 сл, 528 сл, 564 сл, 591 сл, 615 сл, 662 сл, 744 ср, 769 сл, 783 сл, 825 сл, 837 сл, 845 сл, 889 сл, 903 сл, 920 сл, 948 сл, 1002 ср, 1028 сл, 1060 сл, 1122 сл, 1153 сл, 1219 ср, 1226 сл, 1267 сл, 1282 сл, 1301 сл, 1322 ср, 1366 ср, 1484 ср, 1550 сл, 1596 сл, 1612 сл, 1627 сл, 1656 ср, 1676 сл, 1763 сл, 1881 сл, 1918 сл.

¹H ЯМР (CDCl₃, 200 МГц, δ, м.д.): 1.26 (с, 9H, tBu), 1.45 (с, 9H, tBu), 5.46 (с, 2H, C_{ar}-CH₂-N), 7.19 (д, J = 6.2 Гц, 2H, C_{Het}H), 7.24 (с, 1H, C_{ar}H), 7.41 (д, J = 6.2 Гц, 4H, C_{Het}H), 8.05 (д, J = 6.2 Гц, 2H, C_{Het}H). ¹³C ЯМР (CDCl₃, 50 МГц, δ, м.д.): 29.12, 30.25, 35.39, 38.75, 40.86, 109.62, 119.09, 120.21, 123.38, 125.60, 133.41, 137.10, 140.79, 148.50, 157.61, 179.80, 182.38.

3.5 Синтез комплексов

Синтез, выделение и исследование свойств комплексов проводили в вакуумированных ампулах в отсутствие кислорода. При проведении всех реакций избегали нагревания смеси.

Метод 1. Растворяли дибромтрифенилсурьму в толуоле и отдельно готовили раствор соответствующего пирокатехина. После дегазирования постепенно приливали один раствор к другому. Затем приливали два эквивалента триэтиламина. Спустя 3 часа фильтровали от аммонийной соли, толуол удаляли выпариванием при пониженном давлении, остаток растворяли в н-гексане (30 мл).

Метод 2. Растворяли в толуоле и отдельно готовили раствор соответствующего *о*-бензохинона. После дегазирования постепенно приливали один раствор к другому. Спустя сутки толуол удаляли выпариванием при пониженном давлении, остаток растворяли в н-гексане (30 мл).

Метод 3. Растворяли трифенилстибин и соответствующий пирокатехин в толуоле, после чего приливали перекись водорода H_2O_2 . Спустя 3 часа фильтровали выпавший осадок.

Метод 4. Дегазировали и растворяли катехолатный комплекс сурьмы(V) **42** и анилин в метаноле. Реакционную смесь грели в течение нескольких часов, затем фильтровали полученный осадок.

Соединение 42. 6-формил-3,5-ди-трет-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V).

Метод 3. Использовано 0.7 г соединения **1**. Выпавший жёлтый осадок отфильтровали. Сменили растворитель на метанол для перекристаллизации. Выделено 1.583 г (94%).

Вычислено для $C_{33}H_{35}O_3Sb$ (%): C, 65.91; H, 5.87; O, 7.98; Sb, 20.25. Найдено (%): C, 65.73; H, 5.68; Sb, 20.12.

1H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ , м.д.): 1.42 (с, 9H, tBu), 1.45 (с, 9H, tBu), 6.79 (с, 1H, $C_{ar}H$), 7.45-7.55 (м, 9H, $SbPh_3$), 7.76-7.82 (м, 6H, $SbPh_3$), 10.91 (с, 1H, $CH=O$).
 ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 50 МГц, δ , м.д.): 29.17, 31.47, 35.16, 36.03, 113.03, 119.33, 129.36, 131.45, 135.16, 137.02, 137.61, 140.01, 142.91, 153.62, 193.41.

Соединение 42a. 6-(4-фторфенилиминометил)-3,5-ди-трет-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V)* CH_3OH .

Метод 4. Использовано 0.3 г соединения **42**. Выпавший тёмно-красный осадок отфильтровали и высушили. Выделено 0.344 г (95%).

1H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ , м.д.): 1.45 (с, 18H, tBu), 6.72 (с, 1H, $C_{ar}H$), 7.13 (д, 4H, $J = 6.8$ Гц, $C_{an}H$), 7.30-7.45 (м, 9H, $SbPh_3$), 7.79 (д, 6H, $J = 6.8$ Гц, $SbPh_3$), 9.07 (с, 1H, $CH=N$).

Соединение 42b. 6-(4-хлорфенилиминометил)-3,5-ди-трет-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V)* CH_3OH .

Метод 4. Использовано 0.3 г соединения **42**. Выпавший тёмно-красный осадок отфильтровали и высушили. Выделено 0.329 г (89%).

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.43 и 1.45 (с, 18H, tBu), 6.79 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.13 (д, 2H, $J = 7.2$ Гц, $\text{C}_{\text{an}}\text{H}$), 7.30-7.46 (м, 11H, $\text{C}_{\text{an}}\text{H}$ и SbPh_3), 7.78 (д, 6H, $J = 7.2$ Гц, SbPh_3), 9.06 (с, 1H, $\text{CH}=\text{N}$).

Соединение 42с. 6-(4-бромфенилиминометил)-3,5-ди-*трет*-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V)* CH_3OH .

Метод 4. Использовано 0.3 г соединения 42. Выпавший тёмно-красный осадок отфильтровали и высушили. Выделено 0.338 г (86%).

^1H ЯМР (CDCl_3 , 300 МГц, δ , м.д.): 1.42 и 1.45 (с, 18H, tBu), 6.78 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.08 (д, 2H, $J = 7.3$ Гц, $\text{C}_{\text{an}}\text{H}$), 7.34-7.45 (м, 9H, SbPh_3), 7.50-7.56 (м, 2H, $\text{C}_{\text{an}}\text{H}$), 7.78 (д, 6H, $J = 7.3$ Гц, SbPh_3), 9.05 (с, 1H, $\text{CH}=\text{N}$).

Соединение 42d. 6-(4-йодфенилиминометил)-3,5-ди-*трет*-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V)* CH_3OH .

Метод 4. Использовано 0.3 г соединения 42. Выпавший тёмно-красный осадок отфильтровали и высушили. Выделено 0.333 г (80%).

^1H ЯМР (CDCl_3 , 300 МГц, δ , м.д.): 1.43 и 1.45 (с, 18H, tBu), 6.78 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 6.95 (д, 2H, $J = 8.2$ Гц, $\text{C}_{\text{an}}\text{H}$), 7.33-7.47 (м, 9H, SbPh_3), 7.68-7.86 (м, 8H, $J = 7.3$ Гц, $\text{C}_{\text{an}}\text{H}$ и SbPh_3), 9.05 (с, 1H, $\text{CH}=\text{N}$).

Соединение 43. (6-MeN $^+\text{H}=\text{CH}$ -3,5-DVCat) SbPh_3Br^-

Метод 1. Использовано 0.132 г соединения 35Cat(6- $\text{CH}=\text{N}$ -Me) H_2 (3,5-ди-*трет*-бутил-6-(метилиминометил)пирокатехин). При этом окраска раствора менялась с оранжевой на красную. Выделенный жёлтый порошок перекристаллизовывали в хлористом метиле на воздухе. Выделено 0.276 г (79%).

Вычислено для $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{BrNO}_2\text{Sb}$ (%): C, 58.73; H, 5.65; Br, 11.49; N, 2.01; O, 4.60; Sb, 17.51. Найдено (%): C, 58.54; H, 5.44; N, 2.14; Sb, 17.49.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.43 (с, 9H, tBu), 1.46 (с, 9H, tBu), 3.37 (с, 3H, N-Me), 6.78 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.27-7.41 (м, 9H, SbPh_3), 7.81 (д, 6H, SbPh_3), 8.79 (с, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 12.10-13.10 (ш с, 1H, NH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 8.58, 28.94, 33.69, 35.63, 38.09, 107.83, 114.96, 125.18, 128.03, 128.96, 133.92, 142.72, 145.07, 145.77, 147.97, 166.47.

Соединение 44. (6-tBuN⁺H=CH-3,5-DBCat)SbPh₃Br⁻

Метод 1. Использовано 0.150 г соединения **2**. При этом окраска раствора менялась с оранжевой на красную. После смены растворителя на гексан из раствора были выращены кристаллы жёлтого цвета. Выделено 0.294 г (81%).

Вычислено для C₃₇H₄₅BrNO₂Sb (%): C, 60.26; H, 6.15; Br, 10.84; N, 1.90; O, 4.34; Sb, 16.51. Найдено (%): C, 60.23; H, 6.17; N, 1.65; Sb, 16.54.

¹H ЯМР (CDCl₃, 200 МГц, δ, м.д.): 1.34 (с, 9H, N-tBu), 1.46 (с, 9H, tBu), 1.49 (с, 9H, t-Bu), 6.80 (с, 1H, C_{ar}H), 7.28-7.40 (м, 9H, SbPh₃), 7.79-7.92 (м, 6H, SbPh₃), 8.89 (с, 1H, CH=N), 12.65 (ш с, 1H, NH). ¹³C ЯМР (CDCl₃, 50 МГц, δ, м.д.): 28.83, 28.88, 33.54, 35.21, 35.47, 56.41, 107.42, 114.67, 127.62, 128.63, 133.96, 138.39, 142.17, 145.20, 148.07, 159.34, 159.83.

Соединение 45. (6-p-ClC₆H₄N⁺H=CH-3,5-DBCat)SbPh₃Br⁻

Метод 1. Использовано 0.250 г соединения **4**. При этом окраска раствора менялась с оранжевой на красную. Полученный раствор отфильтровали от соли и затем хранили при -18°C. Выделено 0.463 г (84%).

Вычислено для C₃₉H₄₀BrClNO₂Sb (%): C, 59.15; H, 5.09; Br, 10.09; Cl, 4.48; N, 1.77; O, 4.04; Sb, 15.38. Найдено (%): C, 59.12; H, 5.14; Br, 10.08; Cl, 4.53; Sb, 15.44.

¹H ЯМР (CDCl₃, 200 МГц, δ, м.д.): 1.42 (с, 9H, tBu), 1.50 (с, 9H, tBu), 6.59 (с, 1H, C_{ar}H), 6.94 (д, 2H, J = 8.8 Гц, C_{an}H), 7.37 (д, 6H, J = 8.8 Гц, SbPh₃), 7.46 (д, 2H, J = 8.8 Гц C_{an}H), 7.75-7.82 (м, 9H, SbPh₃), 9.36 (с, 1H, CH=N), 15.35 (с ш, 1H, NH).

Соединение 46. (6-p-BrC₆H₄N⁺H=CH-3,5-DBCat)SbPh₃Br⁻

Метод 1. Использовано 0.200 г соединения **5**. При этом окраска раствора менялась с оранжевой на красную. Полученный раствор отфильтровали от соли и затем он хранился при -18°C. Красный порошок выделили и растворили в хлористом метиле на воздухе. Выделено 0.299 г (72%).

Вычислено для C₃₉H₄₀Br₂NO₂Sb (%): C, 56.01; H, 4.82; Br, 19.11; N, 1.67; O, 3.83; Sb, 14.56. Найдено (%): C, 56.13; H, 5.01; N, 1.59; Sb, 14.32.

¹H ЯМР (CDCl₃, 200 МГц, δ, м.д.): 1.50 (с, 9H, tBu), 1.52 (с, 9H, tBu), 6.86 (с, 1H, C_{ar}H), 6.94 (д, J = 8.7 Гц, 2H, C_{an}H), 7.36 (м, 9H, SbPh₃), 7.57 (д, J = 8.7 Гц, 2H,

$C_{an}H$), 7.86 (м, 6H, $SbPh_3$), 9.23 (д, $J = 6.4$ Гц, 1H, $CH=N$), 14.19 (д, $J = 6.4$ Гц, 1H, NH).

Соединение 47. (6-*p*- $IC_6H_4N^+H=CH-3,5-DBCat$) $SbPh_3Br^-$

Метод 1. Использовано 0.110 г соединения **6** и триэтиламина 10 экв. При этом окраска раствора менялась с оранжевой на красную. После смены растворителя на эфир из раствора выпали красные хлопья. Выделено 0.179 г (84%).

Вычислено для $C_{39}H_{40}BrINO_2Sb$ (%): C, 53.03; H, 4.56; Br, 9.05; I, 14.37; N, 1.59; O, 3.62; Sb, 13.78. Найдено (%): C, 53.07; H, 4.51; N, 1.43; Sb, 13.83.

1H ЯМР ($CDCl_3$, 200 МГц, δ , м.д.): 1.43 (с, 9H, tBu), 1.46 (с, 9H, tBu), 6.79 (с, 1H, $C_{ar}H$), 6.97 (д, 2H, $J = 8.2$ Гц, $C_{an}H$), 7.41 (д, 6H, $J = 8.2$ Гц, $SbPh_3$), 7.52 (д, 2H, $J = 8.2$ Гц $C_{an}H$), 7.76 (т, 9H, $J = 8.2$ Гц, $SbPh_3$), 9.04 (с, 1H, $CH=N$), 10.92 (с ш, 1H, NH).

Соединение 48. (6- $C_6H_5N^+H=CH-3,5-DBCat$)(6- $C_6H_5N=CH-3,5-DBCat$) $SbPh_2$

Комплекс выделен перекристаллизацией из диэтилового эфира в виде красных кристаллов и охарактеризован структурно.

Соединение 49. (6-*p*- $FC_6H_4N^+H=CH-3,5-DBCat$)(6-*p*- $FC_6H_4N=CH-3,5-DBCat$) $SbPh_2$

Комплекс выделен перекристаллизацией из диэтилового эфира в виде красных кристаллов и охарактеризован структурно.

Соединение 49а. (6-*p*- $FC_6H_4N^+H=CH-3,5-DBCat$)(6-*p*- $FC_6H_4N=CH-3,5-DBCat$) $SbPh_2$

Комплекс выделен перекристаллизацией из диэтилового эфира в виде темно-красных кристаллов и охарактеризован структурно.

Соединение 50. (6-*p*- $BrC_6H_4N^+H=CH-3,5-DBCat$)(6-*p*- $BrC_6H_4N=CH-3,5-DBCat$) $SbPh_2$

Комплекс выделен перекристаллизацией из диэтилового эфира в виде красных кристаллов и охарактеризован структурно.

Соединение 51. 6-*p*- $ClC_6H_4N^+H=CH-3,5-DBCat$ $SbPh_4$

Комплекс выделен перекристаллизацией из диэтилового эфира в виде красных кристаллов и охарактеризован структурно.

Соединение 52. 6-(4-хлорфенилиминометил)-3,5-ди-*трет*-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V).

Метод 2. Вычислено для $C_{39}H_{39}ClNO_2Sb$ (%): C, 65.89; H, 5.53; Cl, 4.99; N, 1.97; O, 4.50; Sb, 17.13. Найдено (%): C, 65.86; H, 5.57; Cl, 4.94; Sb, 17.15.

ИК (вазелиновое масло, ν/cm^{-1}): 503 сл, 524 сл, 624 ср, 656 сл, 663 сл, 694 с, 811 ср, 882 ср, 993 с, 1025 ср, 1073 ср, 1093 сл, 1174 ср, 1200 ср, 1232 с, 1261 сл, 1306 сл, 1331 сл, 1359 сл, 1432 ср, 1545 сл, 1584 с, 1615 с, 1623 с, 3052 сл, 3069 сл.

1H ЯМР ($CDCl_3$, 200 МГц, δ , м.д.): 1.45 (с, 9H, tBu), 1.48 (с, 9H, tBu), 6.83 (с, 1H, $C_{ar}H$), 7.30-7.60 (м, 13H, C_6H_4 и $SbPh_3$), 7.70-7.80 (м, 6H, $SbPh_3$), 9.07 (с, 1H, $CH=N$). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 50 МГц, δ , м.д.): 29.46, 32.55, 34.97, 36.01, 113.37, 121.80, 128.58, 128.86, 129.00, 129.22, 130.93, 135.19, 136.22, 137.36, 138.42, 143.98, 151.09, 162.25.

Соединение 53. 6-(4-бромфенилиминометил)-3,5-ди-*трет*-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V).

Метод 2. Реакцию проводили в растворе CH_3CN .

Вычислено для $C_{39}H_{39}BrNO_2Sb$ (%): C, 62.01; H, 5.20; Br, 10.58; N, 1.85; O, 4.24; Sb, 16.12. Найдено (%): C, 62.13; H, 5.26; Br, 10.42; Sb, 16.23.

ИК (вазелиновое масло, ν/cm^{-1}): 456 ср, 465 ср, 516 сл, 535 сл, 598 сл, 636 сл, 657 сл, 695 с, 752 сл, 780 сл, 828 сл, 849 сл, 995 с, 1009 ср, 1023 сл, 1074 с, 1098 сл, 1164 ср, 1194 сл, 1218 сл, 1241 с, 1255 с, 1304 сл, 1332 ср, 1369 с, 1404 с, 1431 с, 1480 с, 1525 сл, 1577 с, 1628 с.

1H ЯМР ($CDCl_3$, 400 МГц, δ , м.д.): 1.45 (с, 9H, tBu), 1.46 (с, 9H, tBu), 6.79 (с, 1H, $C_{ar}H$), 7.05 (д, 4H, $J=8.4$ Гц, C_6H_4), 7.32-7.49 (м, 9H, $SbPh_3$), 7.54 (д, 2H, $J=8.4$ Гц, C_6H_4), 7.73-7.85 (м, 6H, $SbPh_3$), 9.08 (с, 1H, $CH=N$). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 100 МГц, δ , м.д.): 29.44, 32.50, 34.93, 36.00, 113.31, 118.67, 122.23, 129.01, 130.95, 132.15, 135.20, 136.21, 137.31, 138.39, 143.99, 151.24, 162.43.

Соединение 54. 6-(4-йодфенилиминометил)-3,5-ди-*трет*-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V).

Метод 2. Вычислено для $C_{39}H_{39}INO_2Sb$ (%): C, 58.38; H, 4.90; I, 15.82; N, 1.75; O, 3.99; Sb, 15.17. Найдено (%): C, 58.36; H, 4.93; I, 15.85; Sb, 15.16.

1H ЯМР ($CDCl_3$, 200 МГц, δ , м.д.): 1.43 (с, 9H, tBu), 1.46 (с, 9H, tBu), 6.79 (с, 1H, $C_{ar}H$), 6.97 (д, 2H, $J = 8.0$ Гц, $C_{an}H$), 7.30-7.55 (м, 11H, $C_{an}H$ и $SbPh_3$), 7.65-7.85 (м, 6H, $SbPh_3$), 9.04 (с, 1H, $CH=N$).

Соединение 55. (6-этоксиметил-3,5-ди-*трет*-бутил-катехолато) трифенилсурьма(V) ($6-CH_2OEt-3,5-Cat$) $SbPh_3$

Метод 1. Использовано 0.295 г соединения **11** и триэтиламина 2.2 экв.. При этом цвет раствора полностью перешел в желтый. После смены растворителя на гексан полученный раствор хранили при $-18^\circ C$ в течение суток, что позволило получить ярко-желтый кристаллический порошок. Выход 587 мг (91%).

ИК (вазелиновое масло, v/cm^{-1}): 454 с, 498 сл, 514 сл, 534 сл, 562 сл, 617 ср, 627 ср, 655 сл, 666 сл, 691 с, 738 с, 749 ср, 784 ср, 817 сл, 850 сл, 857 сл, 868 ср, 899сл, 921 сл, 962 ср, 996 сл, 1005 сл, 1024 сл, 1033 сл, 1067 с, 1089 с, 1126 сл, 1160 сл, 1185 сл, 1192 ср, 1243 сл, 1265 сл, 1289 ср, 1317 сл, 1333 сл, 1350 сл, 1415 с, 1432 ср, 1439 с, 1479 с, 1553 сл, 1576 сл, 1594 сл.

1H ЯМР (200 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 1.30 (т, $J = 7.0$ Гц, 3H, $-CH_3$), 1.43 (ш.с, 18H, 2 tBu), 3.70 (к, $J = 7.0$ Гц, 2H, $-O-CH_2-$), 4.86 (с, 2H, $C_{ar}-CH_2-O$), 6.73 (с, 1H, $C_{ar}H$), 7.38-7.59 (м, 9H, Ph), 7.80-7.86 (м, 6H, Ph). ^{13}C ЯМР (50 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 15.55, 29.65, 32.68, 34.69, 35.89, 66.00, 66.52, 112.70, 118.54, 129.02, 130.99, 132.48, 135.26, 137.40, 138.19, 143.08, 147.85.

Соединение 56. (6-гексоксиметил-3,5-ди-*трет*-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V) ($6-CH_2ONex-3,5-Cat$) $SbPh_3$

Метод 1. Использовано 0.035 г соединения **14**. Цвет раствора полностью перешел в желтый. После смены растворителя на гексан полученный раствор хранили при $-18^\circ C$ в течение суток, что позволило получить ярко-желтый кристаллический порошок. Выделено 64 мг (91%).

Вычислено для $C_{40}H_{51}O_3Sb$ (%): C, 68.13; H, 7.18; O, 6.98; Sb, 17.71. Найдено (%): C, 68.22; H, 6.96; Sb, 17.30.

ИК-спектр (пленка, cm^{-1}): 455 сл, 611 сл, 628 сл, 693 ср, 733 ср, 748 сл, 785 сл, 862 сл, 870 сл, 925 сл, 958 сл, 997 сл, 1015 ср, 1022 ср, 1067 ср, 1076 ср, 1241 сл, 1264 ср, 1286 ср, 1353 сл, 1367 ср, 1410 ср, 1434 ср.

^1H ЯМР (200 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.89 (т, $J = 6.7$ Гц, 3H, CH_3), 1.25-1.34 (м, 4H, CH_2), 1.43-1.39 (м, 2H, CH_2), 1.43 (с, 18H, 2 tBu), 1.67 (м, 2H, CH_2), 3.63 (т, $J = 6.7$ Гц, 2H, O- CH_2), 4.84 (с, 2H, C_{ar} - CH_2 -O), 6.72 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.40-7.54 (м, 9H, Ph), 7.78-7.88 (м, 6H, Ph). ^{13}C ЯМР (50 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.06, 22.64, 26.14, 29.61, 32.66, 29.98, 31.78, 34.67, 35.83, 66.81, 71.17, 112.57, 118.40, 128.92, 130.80, 132.42, 135.18, 137.24, 138.64, 143.17, 147.89.

Соединение 57. (6-метоксиметил-3,5-ди-*трет*-бутил-катехолато) трифенилсурьма(V) (6- CH_2OMe -3,5-Cat) SbPh_3

Метод 2. Использовано 0.276 г соединения **29**. Цвет раствора полностью перешел в желтый. После смены растворителя на гексан полученный раствор хранили при -18°C в течение суток, что позволило получить ярко-желтый кристаллический порошок. Выход 580 мг (92%).

Вычислено для $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{O}_3\text{Sb}$ (%): C, 66.14; H, 6.37; Sb, 19.72. Найдено (%): C, 66.01; H, 6.25; Sb, 19.90.

ИК (вазелиновое масло, ν/cm^{-1}): 456 с, 490 сл, 512 сл, 532 сл, 564 сл, 611 ср, 627 ср, 655 сл, 661 сл, 678 сл, 695 с, 737 с, 748 ср, 759 ср, 785 ср, 812 сл, 861 ср, 871 ср, 933 ср, 958 ср, 1005 сл, 1023 сл, 1055 с, 1074 с, 1091 ср, 1157 сл, 1189 ср, 1209 сл, 1241 с, 1265 с, 1285 с, 1316 ср, 1331 сл, 1359 ср, 1416 с, 1432 с, 1476 с, 1549 сл, 1579 сл, 1590 сл.

^1H ЯМР (200 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.43 (ш.с, 18H, 2 tBu), 3.53 (с, 3H, -O- CH_3), 4.83 (с, 2H, C_{ar} - CH_2 -O), 6.74 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.45-7.50 (м, 9H, Ph), 7.80-7.86 (м, 6H, Ph). ^{13}C ЯМР (50 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 29.63, 32.68, 34.71, 35.89, 58.31, 68.37, 112.69, 118.46, 129.05, 131.01, 132.62, 135.25, 137.42, 138.16, 143.09, 147.85.

Соединение 58. (6-изопропоксиметил-3,5-ди-*трет*-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V) (6- CH_2OiPr -3,5-Cat) SbPh_3

Метод 2. Использовано 0.188 г соединения **31**. Цвет раствора изменился на желтый. После смены растворителя на гексан полученный раствор хранили при -

18°C в течение суток, что позволило получить ярко-желтый кристаллический порошок. Выделено 280 мг (68%).

ИК-спектр (пленка, cm^{-1}): 609 сл, 623 сл, 693 сл, 743 сл, 776 сл, 843 сл, 871 сл, 920 сл, 959 сл, 997 сл, 1039 сл, 1066 ср, 1125 сл, 1142 сл, 1175 сл, 1239 сл, 1261 сл, 1285 ср, 1331 сл, 1366 ср, 1410 с, 1434 ср, 1592 сл.

^1H ЯМР (200 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.27 (д, $J = 6.1$ Гц, 6H, $(-\text{CH}_3)_2$), 1.43 (ш.с, 18H, 2 tBu), 3.81 (м, $J = 6.1$ Гц, 1H, CH), 4.84 (с, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_2-\text{O}$), 6.73 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.39-7.55 (м, 9H, Ph), 7.76-7.90 (м, 6H, Ph). ^{13}C ЯМР (50 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 22.39, 29.68, 32.73, 34.68, 35.94, 64.36, 71.56, 112.80, 118.78, 129.01, 130.97, 132.36, 135.27, 137.52, 138.22, 143.09, 147.82.

Соединение 59. (6-*трет*-бутоксиметил-3,5-ди-*трет*-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V) ($6-\text{CH}_2\text{OtBu}-3,5\text{-Cat}$) SbPh_3

Метод 2. Использовано 0.101 г соединения **32**. Цвет раствора полностью перешел в желтый. После смены растворителя на гексан полученный раствор хранили при -18°C в течение суток, что позволило получить желтый порошок. Выделено 143 мг (66%).

ИК-спектр (пленка, cm^{-1}): 509 сл, 531 сл, 558 сл, 628 сл, 656 сл, 665 сл, 691 с, 735 с, 748 ср, 766 сл, 790 сл, 851 сл, 863 сл, 898 сл, 916 сл, 961 ср, 998 ср, 1005 ср, 1018 сл, 1050 с, 1068 с, 1194 с, 1240 ср, 1264 ср, 1287 ср, 1306 сл, 1315 сл, 1361 с, 1408 с, 1433 с, 1476 с, 1550 сл, 1577 сл, 1592 сл, 1651 сл, 1657 сл.

^1H ЯМР (200 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.31 (с, 3H, O-tBu), 1.42 (с, 9H, tBu), 1.43 (с, 9H, tBu), 4.77 (с, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_2-\text{O}$), 6.73 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.42-7.52 (м, 9H, Ph), 7.74-7.87 (м, 6H, Ph). ^{13}C ЯМР (50 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 27.86, 29.67, 32.80, 34.66, 36.00, 57.56, 72.64, 112.80, 119.10, 129.00, 130.93, 132.14, 135.23, 135.43, 137.78, 138.19, 142.92, 148.16.

Соединение 60. 6,6'-окси-бис(((метилен)-3,5-ди-*трет*-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V)) ($\text{SbPh}_3(3,5\text{-Cat}-6-\text{CH}_2-\text{O}-6'\text{-CH}_2-3',5'\text{-Cat})\text{SbPh}_3$)

Метод 2. Использовано 0.125 г соединения **34**. Цвет раствора полностью перешел в желто-зелёный. После смены растворителя на гексан полученный

раствор хранили при -18°C в течение суток, что позволило получить жёлтый кристаллический порошок. Выход 313 мг (95%).

ИК-спектр (пленка, cm^{-1}): 513 сл, 537 сл, 616 сл, 626 сл, 692 ср, 735 ср, 749 ср, 788 сл, 858 сл, 871 сл, 963 сл, 988 сл, 997 сл, 1041 ср, 1072 ср, 1182 сл, 1193 сл, 1239 сл, 1262 ср, 1287 ср, 1318 сл, 1343 сл, 1366 сл, 1408 с, 1433 ср, 1479 ср.

^1H ЯМР (200 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.30 (с, 18H, tBu), 1.46 (с, 18H, tBu), 5.09 (с, 4H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2\text{-O}$), 6.64 (с, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7.13 (т, $J = 7.2$ Гц, 12H, Ph), 7.1 (д, $J = 7.2$ Гц, 6H, Ph), 7.76 (д, $J = 7.2$ Гц, 12H, Ph). ^{13}C ЯМР (50 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 31.58, 32.77, 34.68, 35.65, 66.64, 118.86, 119.79, 128.86, 130.72, 132.01, 135.43, 137.44, 138.00, 142.36, 149.20.

Соединение 10с. бис-катехолат бис-трифенилсурьмы(V) ($\text{SbPh}_3(3,5\text{-Cat-6-CH}_2\text{-}[(\text{MeO})_3\text{C}_6\text{H}_1]\text{-6'-CH}_2\text{-3',5'-Cat})\text{SbPh}_3$)

Метод 2. Использовано 0.320 г соединения **10b**. Цвет раствора изменился на жёлтый. После смены растворителя на *n*-гексан полученный раствор хранили при -18°C в течение суток, что позволило получить ярко-жёлтый кристаллический порошок трифенилсурьмы (V). Выход 572 мг (85%).

ИК-спектр (пленка, cm^{-1}): 452 с, 482 ср, 515 сл, 550 сл, 592 сл, 611 ср, 617 ср, 665 сл, 677 сл, 693 с, 735 с, 743 с, 800 ср, 845 сл, 853 сл, 883 сл, 937 сл, 983 ср, 997 ср, 1022 ср, 1050 ср, 1061 сл, 1071 ср, 1089 ср, 1118 ср, 1171 сл, 1182 сл, 1203 ср, 1240 ср, 1262 ср, 1290 ср, 1316 сл, 1330 сл, 1365 ср, 1377 с, 1404 с, 1432 с, 1477 с, 1581 ср, 1595 ср.

^1H ЯМР (200 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.46 (с, 36 H, 4 tBu), 2.95 (с, 3 H, OMe), 3.11 (с, 6 H, 2 OMe), 4.25 (с, 4 H, CH_2), 5.93 (с, 1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 6.74 (с, 2 H, $\text{C}_{\text{Cat}}\text{-H}$), 7.34–7.46 (м, 15 H, Ph), 7.52–7.62 (м, 15 H, Ph). ^{13}C ЯМР (50 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 26.37, 29.85, 32.42, 34.49, 36.01, 56.04, 59.44, 96.36, 111.88, 118.74, 123.48, 128.85, 129.59, 130.65, 135.31, 136.23, 138.06, 141.69, 146.96, 156.72, 158.36.

Соединение 61. (6-(3,5-диметилпиразолил)метил-3,5-ди-*трет*-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V)

Метод 2. Хранили полученный раствор при -18°C в течение суток, что позволило получить желтый порошок. Выделено 590 мг (87%).

Вычислено для $C_{38}H_{43}N_2O_2Sb$ (%): C, 66.97; H, 6.36; N, 4.11; O, 4.90; Sb, 17.87.
Найдено (%): C, 67.05; H, 6.42; N, 3.95; Sb, 17.66.

ИК (вазелиновое масло, ν/cm^{-1}): 456 сл, 481 с, 506 ср, 530 с, 552 ср, 586 с, 615 ср, 634 ср, 657 с, 666 с, 679 ср, 694 сл, 732 сл, 744 ср, 761 с, 772 сл, 819 с, 826 ср, 844 с, 864 ср, 877 ср, 929 с, 940 ср, 970 ср, 990 сл, 1027 ср, 1056 сл, 1067 ср, 1118 с, 1151 с, 1160 с, 1176 с, 1192 ср, 1244 сл, 1262 сл, 1290 сл, 1312 ср, 1333 с, 1354 ср, 1377 ср, 1384 сл, 1409 сл, 1433 сл, 1480 сл, 1552 сл, 1577 с, 1595 с.

1H ЯМР ($CDCl_3$, 200 МГц, δ , м.д.): 1.43 (ш.с, 9H, tBu), 1.86 и 2.19 (оба с, 6H, - CH_3), 5.48 (с, 2H, $C_{ar}-CH_2-$), 5.69 (с, 1H, Pyrazole), 6.79 (с, 1H, $C_{ar}H$), 7.35-7.50 (м, 9H, $SbPh_3$), 7.52-7.60 (м, 6H, $SbPh_3$). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 50 МГц, δ , м.д.): 11.29, 13.83, 29.61, 32.52, 34.69, 35.66, 47.82, 104.60, 112.86, 116.30, 128.99, 130.86, 132.43, 134.99, 137.14, 138.07, 139.47, 142.56, 145.87, 148.27.

Соединение 62. (6-(1,2,4-триазол-2-ил)метил-3,5-ди-*трет*-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V)

Метод 2. Раствор трифенилстибина (90.3 мг, 0.3 ммоль) в толуоле добавляли по каплям при перемешивании к раствору *о*-бензохинона (105.9 мг, 0.3 ммоль). Цвет раствора полностью перешел в желтый. Далее смесь нагревали в течение получаса. Хранили полученный раствор при $-18^\circ C$ в течение 3 суток, что позволило получить ярко-желтый порошок трифенилсурьмы (V). Выход 184 мг (93%).

Вычислено для $C_{35}H_{38}N_3O_2Sb$ (%): C, 64.23; H, 5.85; N, 6.42; O, 4.89; Sb, 18.60.
Найдено (%): C, 64.18; H, 5.96; N, 6.39; Sb, 18.72.

ИК (вазелиновое масло, ν/cm^{-1}): 460 ср, 464 ср, 483 сл, 509 сл, 552 сл, 612 сл, 672 ср, 697 ср, 735 с, 753 с, 759 с, 799 сл, 855 сл, 869 сл, 885 сл, 947 сл, 980 сл, 997 сл, 1003 сл, 1017 сл, 1032 сл, 1060 ср, 1072 ср, 1124 с, 1194 ср, 1213 сл, 1239 ср, 1264 ср, 1278 ср, 1295 ср, 1316 сл, 1357 ср, 1366 ср, 1414 с, 1431 с, 1480 с, 1524 сл, 1591 сл.

1H ЯМР ($CDCl_3$, 200 МГц, δ , м.д.): 1.13 (с, 9H, tBu), 1.53 (с, 9H, tBu), 5.49 (с, 2H, $C_{ar}-CH_2-N$), 6.68 (с, 1H, $C_{ar}H$), 7.00 (ш с, 1H, =CH-), 7.23 (т, 3H, $J = 7.4$ Гц, $SbPh_3$), 7.33 (т, 3H, $J = 7.4$ Гц, $SbPh_3$), 7.41 (д, 6H, $J = 7.4$ Гц, $SbPh_3$), 7.53-7.60 (м,

2H, SbPh₃), 7.71 (с, 1H, -CH=), 8.19-8.28 (м, 1H, SbPh₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃, 50 МГц, δ, м.д.): 29.84, 32.00, 34.93, 35.35, 49.37, 112.05, 112.39, 128.65, 129.59, 130.01, 131.74, 133.62, 134.12, 134.48, 139.94, 142.37, 143.41, 148.44, 150.30.

Соединение 63. (6-(бензоимидазол-1-ил)метил-3,5-ди-трет-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V)

Метод 2. Бледно-желтый осадок отфильтровывали и промыли толуолом, далее сушили при пониженном давлении. Выделено 670 мг (95%).

Вычислено для C₄₀H₄₁N₂O₂Sb(%): C, 68.29; H, 5.87; N, 3.98; O, 4.55; Sb, 17.31. Найдено (%): C, 68.15; H, 5.95; N, 3.84; Sb, 17.11.

ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 452 ср, 468 с, 492 ср, 524 сл, 538 сл, 571 сл, 601 ср, 610 ср, 619 ср, 662 ср, 693 с, 700 ср, 733 ср, 742 с, 752 с, 763 ср, 778 ср, 808 ср, 818 сл, 850 ср, 876 ср, 903 ср, 949 ср, 1000 ср, 1003 сл, 1024 сл, 1058 с, 1073 ср, 1092 сл, 1124 сл, 1149 ср, 1181 с, 1193 сл, 1230 ср, 1241 ср, 1255 ср, 1285 ср, 1296 ср, 1312 сл, 1320 ср, 1365 ср, 1378 ср, 1414 с, 1431 с, 1480 с, 1507 ср, 1595 сл, 1617 сл.

Соединение 64. (6-(4,5-диметилбензоимидазол-1-ил)метил-3,5-ди-трет-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V)

Метод 2. Раствор трифенилстибина (102 мг, 0.3 ммоль) в 20 мл толуола добавляли по каплям при перемешивании к раствору о-бензохинона в толуоле (110 мг, 0.3 ммоль, 10-15 мл толуола). Цвет раствора изменяется на жёлтый, затем обесцвечивается и выпадает белый осадок. Отфильтровали и высушили осадок. Выход 210 мг (95%).

Вычислено для C₄₂H₄₃N₂O₂Sb(%): C, 68.95; H, 6.20; N, 3.83; O, 4.37; Sb, 16.64. Найдено (%): C, 68.88; H, 6.24; N, 3.78; Sb, 16.62.

ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 455ср, 470ср, 510 сл, 528 сл, 559 сл, 580 сл, 607 сл, 626 сл, 658 сл, 695 с, 745 ср, 758 сл, 796 сл, 838 сл, 853 ср, 863 сл, 872 сл, 955 сл, 998 сл, 1005 сл, 1028 сл, 1053 ср, 1067 ср, 1123 сл, 1174 ср, 1195 ср, 1242 с, 1266 ср, 1293 ср, 1337 ср, 1365 ср, 1412 с, 1431 с, 1496 сл, 1512 с, 1549 сл, 1591 сл.

¹H ЯМР ((CD₃)₂SO, 200 МГц, δ, м.д.): 1.30 (с, 9H, tBu), 1.42 (с, 9H, tBu), 2.38 (с, 6H, 2 -CH₃), 5.44 (с, 2H, C_{ar}-CH₂-), 6.68 (с, 1H, C_{ar}H), 7.05-7.78 (м, 18H, SbPh₃,

Benzimidazole). ^{13}C ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 50 МГц, δ , м.д.): 19.99, 20.25, 21.06, 29.40, 32.10, 34.43, 36.19, 110.50, 111.30, 114.06, 119.28, 125.33, 128.20, 128.22, 128.92, 129.27, 129.50, 130.50, 131.74, 133.00, 133.97, 135.65, 137.36, 141.71, 142.19, 144.03, 144.32, 148.96.

Соединение 65. (6-(бензо[1,2,3]триазол-1-ил)метил-3,5-ди-*трет*-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V)

Метод 2. Раствор трифенилстибина (118 мг, 0.3 ммоль) в 20 мл толуола добавляли по каплям при перемешивании к раствору *o*-бензохинона **39** (117 мг, 0.3 ммоль) в толуоле (10 мл). Цвет раствора изменился жёлтый. Далее смесь нагревали в течение полутора часов, затем раствор концентрировали, начал выпадать осадок. Интенсивно перемешали раствор и оставили греть еще на 20 минут. Остывший раствор хранили при 5°C в течение 2 дней. Толуол удаляли выпариванием при пониженном давлении, остаток растворяли в *n*-гексане (30 мл), выпал нерастворимый осадок, прилили 10 мл толуола. и убрали в холодильник. Хранили полученный раствор при 5°C в течение 5 суток, что позволило получить ярко-желтый порошок. Выход 167 мг (71%). Кристаллы пригодные для РСА были выращены из дейтерированного хлороформа при комнатной температуре.

Вычислено для $\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{O}_2\text{Sb}(\%)$: С, 66.49; Н, 5.72; N, 5.96; O, 4.54; Sb, 17.28. Найдено (%): С, 66.51; Н, 5.68; N, 5.87; Sb, 17.34.

ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 448 ср, 461 ср, 487 сл, 503 сл, 528 сл, 544 сл, 609 сл, 629 сл, 664 сл, 692 с, 801 ср, 852 сл, 879 сл, 936 сл, 999 ср, 1026 ср, 1061 с, 1069 с, 1131 сл, 1158 ср, 1195 ср, 1242 с, 1264 с, 1287 ср, 1308 с, 1329 ср, 1365 ср, 1418 с, 1477 с, 1552 сл, 1588 ср, 1610 сл, 1808 сл, 1875 сл, 1896 сл.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.44 (с, 9H, tBu), 1.49 (с, 9H, tBu), 6.23 (с, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2\text{-N}$), 6.66 (д, 1H, $J = 8.3$ Гц, C_6H_4), 6.87 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 6.94 (м, 1H, C_6H_4), 7.10-7.15 (м, 1H, C_6H_4), 7.28-7.38 (м, 12H, SbPh_3), 7.38-7.45 (м, 3H, SbPh_3), 7.96 (д, 1H, $J = 8.3$ Гц, C_6H_4). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 29.54, 32.51, 34.79, 35.69, 48.43, 111.12, 112.64, 113.05, 119.23, 123.02, 126.16, 129.02, 131.01, 133.27, 133.65, 134.08, 134.73, 137.04, 142.33, 145.80, 148.84.

Соединение 66. (6-(бензо[1,2,3]триазол-2-ил)метил-3,5-ди-*трет*-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V)

Метод 2. Раствор трифенилстибина (118 мг, 0.3 ммоль) в 20 мл толуола добавляли по каплям при перемешивании к раствору *о*-бензохинона в толуоле (117 мг, 0.3 ммоль, 10-15 мл толуола). Цвет раствора полностью перешел в желтый. Далее смесь нагревали в течение получаса, затем раствор концентрировали. Толуол удаляли выпариванием при пониженном давлении спустя сутки, остаток растворяли в *n*-гексане (30 мл), выпал нерастворимый осадок, прилили 10 мл толуола и убрали в морозильник. Хранили полученный раствор при -18°C в течение 3 суток, что позволило получить ярко-желтый порошок трифенилсурьмы (V). Смесь толуола и *n*-гексана удаляли выпариванием при пониженном давлении спустя 2 суток, остаток растворяли в *n*-гексане (30 мл), интенсивно перемешали при 70°C. Хранили раствор при -18°C в течение 3 суток, что позволило получить ярко-желтый порошок трифенилсурьмы (V). Выход 194 мг (83%).

Вычислено для C₃₉H₄₀N₃O₂Sb(%): C, 66.49; H, 5.72; N, 5.96; O, 4.54; Sb, 17.28. Найдено (%): C, 66.54; H, 5.79; N, 5.83; Sb, 17.35.

ИК (вазелиновое масло, v/cm⁻¹): 455 ср, 479 сл, 497 сл, 517 сл, 538 сл, 568 сл, 613 сл, 655 сл, 665 сл, 693 ср, 745 с, 759 сл, 790 сл, 851 сл, 871 сл, 943 сл, 998 ср, 1055 ср, 1063 ср, 1182 сл, 1207 сл, 1241 ср, 1263 ср, 1283 ср, 1314 ср, 1415 с, 1434 сл, 1556 сл, 1595 сл, 1659 с.

¹H ЯМР (CDCl₃, 200 МГц, δ, м.д.): 1.46 (с, 9H, tBu), 1.47 (с, 9H, tBu), 6.31 (с, 2H, C_{ar}-CH₂-N), 6.86 (с, 1H, C_{ar}H 7.19-7.25 (м, 5H, SbPh₃), 7.28-7.43 (м, 5H, SbPh₃), 7.45-7.53 (м, 5H, SbPh₃), 7.55-7.60 (м, 1H, C₆H₄), 7.86 (дд, 2H, J = 6.5, 2.9 Гц, C₆H₄), 8.25 (дд, 1H, J = 6.5, 2.9 Гц, C₆H₄). ¹³C ЯМР (CDCl₃, 50 МГц, δ, м.д.): 29.50, 32.45, 34.76, 35.52, 55.17, 112.69, 113.73, 118.29, 128.88, 130.92, 133.24, 135.01, 137.23, 137.45, 142.29, 144.08, 149.08.

Соединение 67. (6-(карбазол-1-ил)метил-3,5-ди-*трет*-бутил-катехолато)трифенилсурьма(V)

Метод 2. Использовано 0.1 г соединения **41**. Цвет раствора полностью перешел в желтый. После смены растворителя на гексан полученный раствор хранили при -18°C в течение суток, что позволило получить белый порошок. Выход составил 43%.

Вычислено для $\text{C}_{45}\text{H}_{44}\text{NO}_2\text{Sb}(\%)$: C, 71.82; H, 5.89; N, 1.86; O, 4.25; Sb, 16.18. Найдено (%): C, 71.74; H, 5.78; N, 1.77; Sb, 16.24.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 200 МГц, δ , м.д.): 1.49 (с, 18H, tBu), 5.82 (с, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2\text{-N}$), 6.91 (с, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 6.96-7.40 (м, 21H, SbPh₃, Carbazole), 8.07 (д, 2H, $J = 7.3$ Гц, Carbazole). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 50 МГц, δ , м.д.): 29.72, 32.71, 34.81, 36.94, 44.64, 110.47, 112.86, 115.52, 118.12, 119.58, 122.96, 125.15, 128.80, 130.67, 133.00, 134.14, 134.76, 136.89, 137.26, 141.26, 142.85, 148.40.

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 CH_2R -фрагмент, устойчивы к действию нуклеофилов.
3. Показано, что для производных катехолаальдимины комплексы пятикоординационной сурьмы(V) могут быть получены только из *o*-бензохинонов. При взаимодействии дибромида 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 CH_2R -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 (H_2O , CH_3OH) на атом сурьмы (для CH_2R -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-*о*-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 литературы

1. Pierpont C.G. Coordination Chemistry of *o*-semiquinones / C.G. Pierpont, J.K. Kelly // PATAI'S Chemistry of Functional Groups. – 2013.
2. Piskunov A. V. The synthetic aspects in *o*-quinonato and *o*-iminoquinonato coordination chemistry of non-transition metals / A. V Piskunov, A.I. Poddel'skii // Global Journal of Inorganic Chemistry. – 2011. – Т. 2. – № 2. – С. 110-149.
3. Coordination Chemistry of *o*-Quinone Complexes / B.I. Kharisov [и др.] // Journal of Coordination Chemistry. – 2002. – Т. 55. – № 7. – С. 745-770.
4. Complexes of Metal Halides with Unreduced *o*-(Imino)quinones / I.V. Ershova [и др.] // Inorganic Chemistry. – 2021. – Т. 60. – № 16. – С. 12309-12322.
5. Bohle D.S. π -Coordination of *ortho*-benzoquinone: synthesis and structure of $[\{\text{Ru}_2(\eta^4\text{-}\mu^2\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2)(\text{CO})_4(\text{AsPh}_3)\}_2]$ and $[\text{Ru}_2(\eta^4\text{-}\mu^2\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2)(\text{CO})_4(\mu^2\text{-I})\text{I}]$ / D.S. Bohle, P.A. Goodson // Chemical Communications. – 1992. – № 17. – С. 1205-1207.
6. Lange C.W. Nickel complexes containing catecholate, benzoquinone and semiquinone radical ligands / C.W. Lange, C.G. Pierpont // Inorganica Chimica Acta. – 1997. – Т. 263. – № 1-2. – С. 219-224.
7. Synthesis and Characterization of Ruthenium Terpyridine Dioxolene Complexes: Resonance Equilibrium between RuIII–Catechol and RuII–Semiquinone Forms / M. Kurihara [и др.] // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1998. – Т. 71. – № 4. – С. 867-875.
8. Zinc-Containing Radical Anions via Single Electron Transfer to Donor–Acceptor Adducts / L.L. Cao [и др.] // Chemistry – A European Journal. – 2018. – Т. 24. – № 16. – С. 3980-3983.
9. Synthesis and characterization of (tetramethylethylenediamine)(9,10-phenanthrenequinone)(9,10-phenanthrenediolato) copper (II), a copper complex containing mixed-charge 9,10-phenanthrenequinone ligands / G. Speier [и др.] // Inorganic Chemistry. – 1992. – Т. 31. – № 6. – С. 1017-1020.

10. Kikuchi T. Mechanistic Approaches to Molecular Catalysts for Water Oxidation / T. Kikuchi, K. Tanaka // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2014. – Т. 2014. – № 4. – С. 607-618.
11. Triphenylantimony(V) Catecholates and *o*-Amidophenolates: Reversible Binding of Molecular Oxygen / V.K. Cherkasov [и др.] // Chemistry - A European Journal. – 2006. – Т. 12. – № 14. – С. 3916-3927.
12. Triphenylantimony(V) Catecholates Based on *o*-Quinones, Derivatives of Benzo[*b*][1,4]-Dioxines and Benzo[*b*][1,4]-Dioxepines / A.I. Poddel'skii [и др.] // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2019. – Т. 45. – № 2. – С. 133-141.
13. Electrochemical transformations of catecholate and *o*-amidophenolate complexes with triphenylantimony(V) / I.V. Smolyaninov [и др.] // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2010. – Т. 36. – № 9. – С. 644-650.
14. Hellsing B. Molecular oxygen on metals / B. Hellsing, S. Gao // Chemical Physics Letters. – 1991. – Т. 187. – № 1-2. – С. 137-142.
15. Pierpont C.G. Studies on charge distribution and valence tautomerism in transition metal complexes of catecholate and semiquinonate ligands / C.G. Pierpont // Coordination Chemistry Reviews. – 2001. – Тт. 216-217. – С. 99-125.
16. Pierpont C.G. Transition metal complexes of *o*-benzoquinone, *o*-semiquinone, and catecholate ligands / C.G. Pierpont, R.M. Buchanan // Coordination Chemistry Reviews. – 1981. – Т. 38. – № 1. – С. 45-87.
17. Poddel'sky A.I. Transition metal complexes with bulky 4,6-di-*tert*-butyl-N-aryl(alkyl)-*o*-iminobenzoquinonato ligands: Structure, EPR and magnetism / A.I. Poddel'sky, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov // Coordination Chemistry Reviews. – 2009. – Т. 253. – № 3-4. – С. 291-324.
18. Pierpont C. Unique properties of transition metal quinone complexes of the MQ₃ series / C. Pierpont // Coordination Chemistry Reviews. – 2001. – Тт. 219-221. – С. 415-433.
19. A series of metal complexes with the non-innocent N,N'-bis(pentafluorophenyl)-*o*-phenylenediamido ligand: Twisted geometry for tuning the electronic structure

- / M.M. Khusniyarov [и др.] // Dalton Transactions. – 2008. – № 10. – С. 1355-1365.
20. Piskunov A.V. The synthetic aspects in *o*-quinonato and *o*-iminoquinonato coordination chemistry of non-transition metals / A.V. Piskunov, A.I. Poddel'skii // Global Journal of Inorganic Chemistry. – 2011. – Т. 2. – № 2. – С. 110-149.
21. Hall M. Synthesis and crystal structure of bis(triphenylantimony catecholate) hydrate. A new square-pyramidal antimony(V) compound / M. Hall, D.B. Sowerby // Journal of the American Chemical Society. – 1980. – Т. 102. – № 2. – С. 628-632.
22. Pentacoordinated molecules. 67. Formation and structure of cyclic five-coordinated antimony derivatives. The first square-pyramidal geometry for a bicyclic stiborane / R.R. Holmes [и др.] // Inorganic Chemistry. – 1987. – Т. 26. – № 1. – С. 157-163.
23. Pentacoordinated molecules. 68. Distortion coordinate for nonrigid five-coordinated antimony. Synthesis and structure of oxygen- and sulfur-containing cyclic organostiboranes / R.R. Holmes [и др.] // Inorganic Chemistry. – 1987. – Т. 26. – № 1. – С. 163-168.
24. Tian Z. Oxidation of elemental antimony by substituted *ortho*-benzoquinones / Z. Tian, D.G. Tuck // Dalton Transactions. – 1993. – Т. 13. – № 9. – С. 1381.
25. Додонов В.А. Синтезы диоксастиболоанов на основе трифенилсурьмы, гидропероксида *трет*-бутила и некоторых многоатомных фенолов / В.А. Додонов, А.Ю. Федоров, С.Н. Забурдяева // Журнал общей химии. – 1996. – Т. 66. – № 9. – С. 1498-1500.
26. Синтез и строение шестикоординированных донорно- акцепторных комплексов $R_3(C_6H_4O_2)Sb...L$ ($R = Ph, L = OSM_e_2, ONC_5H_5; R = Me, L = ONC_5H_5, NC_5H_5$) и $R_3(C_2H_4O_2)Sb...L$ ($R = Ph, L = ONC_5H_5; R = Cl, C_6F_5, L = OPPh_3$) / Г.К. Фукин [и др.] // Известия Академии Наук Сер. хим. – 1999. – Т. 9. – С. 1744-1753.

27. Oxidative addition reaction of *o*-quinones to triphenylantimony: novel triphenylantimony catecholate complexes / V.K. Cherkasov [и др.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2005. – Т. 690. – № 5. – С. 1273-1281.
28. Циклические эндопероксиды на основе катехолатов трифенилсурьмы(V). Обратимое связывание молекулярного кислорода / Г.А. Абакумов [и др.] // Доклады Академии Наук. – 2005. – Т. 405. – № 2. – С. 199-203.
29. Mononuclear Antimony(V) Catecholate Complexes with Additional Pyridine Ligands / L.S. Okhlopkova [и др.] // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2020. – Т. 46. – № 7. – С. 466-476.
30. Reversible Binding of Dioxygen by a Non-Transition-Metal Complex / G.A. Abakumov [и др.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2005. – Т. 44. – № 18. – С. 2767-2771.
31. New morpholine- and piperazine-functionalized triphenylantimony(V) catecholates: The spectroscopic and electrochemical studies / A.I. Poddel'sky [и др.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2010. – Т. 695. – № 8. – С. 1215-1224.
32. Addition of alkynes to a gallium bis-amido complex: Imitation of transition-metal-based catalytic systems / I.L. Fedushkin [и др.] // Chemistry - A European Journal. – 2012. – Т. 18. – № 1. – С. 255-266.
33. Schmidbaur H. Comprehensive Coordination Chemistry. The Synthesis, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds. / H. Schmidbaur [и др.] – Oxford: Pergamon Press, Angewandte Chemie. – 1989. – Т. 101. – № 6. – С. 808-809.
34. Mabrouk H.E. The direct electrochemical synthesis of tin(II) derivatives of aromatic 1,2-diols, and a study of their oxidative addition reactions / H.E. Mabrouk, D.G. Tuck // Dalton Transactions. – 1988. – № 10. – С. 2539.
35. Annan T.A. One-electron transfer processes in the reaction of elemental gallium, indium, and tin with tetrahalogeno- *ortho*-benzoquinones / T.A. Annan, D.G. Tuck // Canadian Journal of Chemistry. – 1989. – Т. 67. – № 11. – С. 1807-1814.

36. Synthetic routes to lead(II) derivatives of aromatic 1,2-diols and orthoquinones / G.M. Barnard [и др.] // *Inorganica Chimica Acta*. – 2003. – Т. 349. – С. 142-148.
37. Новые катехолатные и *o*-семихиноновые комплексы свинца(II) / Г.А. Абакумов [и др.] // *Известия Академии Наук Сер. хим.* – 2006. – Т. 7. – С. 1103-1111.
38. Комплексы цинка и кадмия на основе 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона / А.В. Пискунов [и др.] // *Координационная Химия*. – 2011. – Т. 37. – № 3. – С. 1-13.
39. Sau A.C. New geometrical form for tin. Synthesis and structure of the spirocyclic complex $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][(\text{C}_7\text{H}_6\text{S}_2)_2\text{SnCl}]$ and the related monocyclic derivative $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][(\text{C}_7\text{H}_6\text{S}_2)\text{Ph}_2\text{SnCl}]$ / A.C. Sau, R.O. Day, R.R. Holmes // *Inorganic Chemistry*. – 1981. – Т. 20. – № 9. – С. 3076-3081.
40. Molecular structure of fluoro derivatives of anionic pentacoordinated germanium. A new geometrical form for germanium / R.O. Day [и др.] // *Inorganic Chemistry*. – 1982. – Т. 21. – № 1. – С. 281-286.
41. Stereochemically Nonrigid Five-Coordinated Germanates. Synthesis and Structure of Hydroxy-and Halo-Containing Spirocyclic Germanium(IV) Complexes / R.R. Holmes [и др.] // *Inorganic Chemistry*. – 1985. – Т. 24. – № 2. – С. 193–199.
42. Sau A.C. A New Geometrical Form of Germanium. Synthesis and Structure of Tetraethylammonium 2-Chloro-2,2,-spirobis(1,3,2-benzodioxagermole) / A.C. Sau, R.O. Day, R.R. Holmes. – 1980. – Т. 20. – № 9. – С. 3076–3081.
43. A new geometrical form of silicon. Synthesis and structure of tetraethylammonium bis(1,2-benzenediolato)fluorosilicate(IV) / J.J. Harland [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1981. – Т. 103. – № 17. – С. 5269-5270.
44. Square-pyramidal and trigonal-bipyramidal anionic (ethanedithiolato)stannates. Binuclear centers with tin-sulfur bonding / R.R. Holmes [и др.] // *Inorganic Chemistry*. – 1988. – Т. 27. – № 7. – С. 1232-1237.

45. Free radical fixation by tin(IV) diphenylcatecholate complexes / A. V. Lado [и др.] // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2006. – Т. 32. – № 3. – С. 173-179.
46. New organobimetallic compounds containing catecholate and *o*-semiquinolate ligands / A. V. Piskunov [и др.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2008. – Т. 693. – № 1. – С. 128-134.
47. Binding of NO by Nontransition Metal Complexes / E. V. Piyakina [и др.] // Mendeleev Communications. – 2012. – Т. 22. – № 4. – С. 208-210.
48. New bis-*o*-benzosemiquinonato tin(IV) complexes / E. V. Piyakina [и др.] // Inorganica Chimica Acta. – 2013. – Т. 394. – С. 282-288.
49. Comparative studies of electron transfer in orthoquinone derivatives of gallium, indium and thallium / M.A. Brown [и др.] // Inorganica Chimica Acta. – 2000. – Т. 300-302. – С. 613-621.
50. Synthesis and molecular structure of indium complexes based on 3,6-di-*tert*-butyl-*o*-benzoquinone. Looking for indium(i) *o*-semiquinolate / A. V. Piskunov [и др.] // Dalton Transactions. – 2011. – Т. 40. – № 3. – С. 718-725.
51. Исследование комплексов металлов II группы с N-(2-окси-3, 5-ди-*т*-бутилфенил)-4, 6-ди-*т*-бутил-*o*-иминобензохиноновым лигандом методом ЭПР / А.В. Пискунов [и др.] // Известия академии наук. Серия химическая. – 2011. – № 12. – С. 2473-2473.
52. The interaction of N,N'-bis(2,6-dimethylphenyl)imidazol-2-ylidene with *o*-benzosemiquinonato zinc(ii) and indium(iii) complexes / E. V. Piyakina [и др.] // New Journal of Chemistry. – 2012. – Т. 36. – № 10. – С. 1944.
53. Triphenylantimony(V) *o*-amidophenolates with unsymmetrical N-aryl group for a reversible dioxygen binding / A.I. Poddel'sky [и др.] // Applied Organometallic Chemistry. – 2011. – Т. 25. – № 3. – С. 180-189.
54. New dioxygen-inert triphenylantimony(v) catecholate complexes based on *o*-quinones with electron-withdrawing groups / A.I. Poddel'sky [и др.] // Russian Chemical Bulletin. – 2009. – Т. 58. – № 3. – С. 532-537.

55. Электрохимические превращения катехолатных и *o*-амидофенолятных комплексов трифенилсурьмы(V) / Г.А. Абакумов [и др.] // Координационная Химия. – 2010. – Т. 9. – С. 650-656.
56. Грунова Е.В. Пространственно-экранированные катехолаты и *o*-амидофеноляты трифенилсурьмы(V): синтез, строение и свойства: дис. ... канд. хим. наук.: 02.00.08 / Грунова Екатерина Владимировна. – Н. Новгород, 2006 – 140 с.
57. Two-electron, Two-proton oxidation of catechol: Kinetics and apparent catalysis / Q. Lin [и др.] // Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Т. 119. – № 3. – С. 1489-1495.
58. Photoreduction of *ortho*-benzoquinones in the presence of *para*-substituted N,N-dimethylanilines / S.A. Chesnokov [и др.] // Russian Chemical Bulletin. – 2000. – Т. 49. – № 9. – С. 1506-1511.
59. Electrochemical transformations and anti/prooxidant activity of sterically hindered *o*-benzoquinones / I. V. Smolyaninov [и др.] // Russian Chemical Bulletin. – 2017. – Т. 66. – № 7. – С. 1217-1229.
60. Catechol thioethers with physiologically active fragments: Electrochemistry, antioxidant and cryoprotective activities / I. V. Smolyaninov [и др.] // Bioorganic Chemistry. – 2019. – Т. 89. – С. 103003.
61. The influence of triphenylantimony(V) catecholate and its spiroendoperoxide on lipid peroxidation / I.V. Smolyaninov [и др.] // Applied Organometallic Chemistry. – 2014. – Т. 28. – № 4. – С. 274-279.
62. Radical scavenging activity of sterically hindered catecholate and *o*-amidophenolate complexes of LSb^VPh₃ type / I.V. Smolyaninov [и др.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2011. – Т. 696. – № 13. – С. 2611-2620.
63. Antimony(V) catecholato complexes based on 4,5-dialkylsubstituted *o*-benzoquinone. The spectroscopic and electrochemical studies. Crystal structure of [Ph₄Sb]⁺[Ph₂Sb(4,5-Cat)₂]⁻ / A.I. Poddel'sky [и др.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2010. – Т. 695. – № 4. – С. 530-536.

64. SAMPLES I.B. Serial Review: Flavonoids and Isoflavones (Photoestrogens): Absorption, Metabolism, and Bioactivity / I.B. SAMPLES // Free Radical Biology & Medicine. – 2004. – Т. 37. – Serial Review. – № 9. – С. 1324-1350.
65. Antioxidant and pro-oxidant actions of the plant phenolics quercetin, gossypol and myricetin: effects on lipid peroxidation, hydroxyl radical generation and bleomycin-dependent damage to DNA / M.J. Laughton [и др.] // Biochemical pharmacology. – 1989. – Т. 38. – № 17. – С. 2859-2865.
66. Surh Y.-J. Molecular mechanisms of chemopreventive effects of selected dietary and medicinal phenolic substances / Y.-J. Surh // Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis. – 1999. – Т. 428. – № 1-2. – С. 305-327.
67. Potent 1,2,4-Triazole-3-thione Radical Scavengers Derived from Phenolic Acids: Synthesis, Electrochemistry, and Theoretical Study / N. Ivanović [и др.] // ChemistrySelect. – 2016. – Т. 1. – № 13. – С. 3870-3878.
68. Denisov E.T. The reactivity of natural phenols / E.T. Denisov, T.G. Denisova // Russian Chemical Reviews. – 2009. – Т. 78. – № 11. – С. 1047-1073.
66. Kiss L.E. Medicinal chemistry of catechol O-methyltransferase (COMT) inhibitors and their therapeutic utility / L.E. Kiss, P. Soares-Da-Silva // Journal of Medicinal Chemistry. – 2014. – Т. 57. – № 21. – С. 8692-8717.
70. Yang J. Jack of all trades: Versatile catechol crosslinking mechanisms / J. Yang, M.A. Cohen Stuart, M. Kamperman // Chemical Society Reviews. – 2014. – Т. 43. – № 24. – С. 8271-8298.
68. Patent DE2101992A1. 4-alkyl-pyrocatechols prodn - by oxidation of 4-alkyl-phenols / Germany – 1972.
72. Hydroxylation of *p*-substituted phenols by tyrosinase: Further insight into the mechanism of tyrosinase activity / J.L. Muñoz-Muñoz [и др.] // Biochemical and Biophysical Research Communications. – 2012. – Т. 424. – № 2. – С. 228-233.
70. *Ortho*-hydroxylation of 4-*tert*-butylphenol by nonheme iron(III) complexes as a functional model reaction for tyrosine hydroxylase / T. Funabiki [и др.] // Chemical Communications. – 1997. – № 2. – С. 151-152.

74. Экологически значимый метод получения стабилизатора мономеров - *трет*-бутилпирокатехина / М.И. Маллябаева [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – Т. 4. – С. 24-25.
75. Thakur K.G. D-Glucose as green ligand for selective copper-catalyzed phenol synthesis from aryl halides with an easy catalyst removal / K.G. Thakur, G. Sekar // Chemical Communications. – 2011. – Т. 47. – № 23. – С. 6692-6694.
73. H₂O₂ in WEB: a highly efficient catalyst system for the Dakin reaction / B. Saikia [и др.] // Green Chemistry. – 2015. – Т. 17. – С. 4533-4536.
74. Чукичева И.Ю. Природные и синтетические терпенофенолы / И.Ю. Чукичева, А.В. Кучин // Российский Химический Журнал. – 2004. – Т. 48. – № 3. – С. 21-37.
78. Synthesis of 1-Substituted 5,5,8,8-Tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalene-2,3-diols and 5,5,8,8-Tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalene-2,3-dione / M.A. Zhrebtsov [и др.] // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2020. – Т. 56. – № 3. – С. 534-537.
79. Sinhababu A.K. An Efficient Method for the Conversion of Phenolic Mannich Bases to C-Methylated Phenols. Synthesis of 3,6-Dimethylcatechol / A.K. Sinhababu, R.T. Borchardt // Synthetic Communications. – 1982. – Т. 12. – № 12. – С. 983-988.
80. Synthesis and Antioxidant Properties of Some Derivatives of Alkylated Pyrocatechol // Russian Journal of General Chemistry. – 1996. – Т. 11. – № 66. – С. 1842-1846.
81. Alkylation of catechol with cyclohexene. Novel sterically hindered *o*-quinones and catechols / T.N. Kocherova [и др.] // Russian Chemical Bulletin. – 2020. – Т. 69. – № 12. – С. 2383-2389.
79. Schelhaas M. Protecting Group Strategies in Organic Synthesis / M. Schelhaas, H. Waldmann // Angewandte Chemie International Edition. – 1996. – Т. 35. – № 18. – С. 2056-2083.
80. Synthesis and Structure of a Complex Having a Quartet Ground State with Three Entirely Different Spin Carriers: Nitronyl Nitroxide, *o*-Semiquinone, and CuII /

- D.A. Shultz [и др.] // *Inorganic Chemistry*. – 2000. – Т. 39. – № 26. – С. 6091-6093.
84. 4,6-Di-*tert*-butyl-2,3-dihydroxybenzaldehyde / M. Arsenyev [и др.] // *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*. – 2013. – Т. 69. – № 10. – С. o1565-o1565.
85. Synthesis and radical-scavenging activity of a dimethyl catechin analogue / K. Imai [и др.] // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2014. – Т. 24. – № 11. – С. 2582-2584.
86. Native Chemical Ligation Directed by Photocleavable Peptide Nucleic Acid (PNA) Templates / S. Middel [и др.] // *ChemBioChem*. – 2017. – Т. 18. – № 23. – С. 2328-2332.
87. Lakouraj M.M. Ionene-bound borohydrides: Efficient, selective, and versatile polymer-supported reducing agents / M.M. Lakouraj, M. Tajbakhsh, M.S. Mahalli // *Monatshefte fur Chemie*. – 2008. – Т. 139. – № 2. – С. 117-123.
88. Cefiderocol (S-649266), A new siderophore cephalosporin exhibiting potent activities against *Pseudomonas aeruginosa* and other gram-negative pathogens including multi-drug resistant bacteria: Structure activity relationship / T. Aoki [и др.] // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2018. – Т. 155. – С. 847-868.
89. A Synthetic Dual Drug Sideromycin Induces Gram-Negative Bacteria To Commit Suicide with a Gram-Positive Antibiotic / R. Liu [и др.] // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2018. – Т. 61. – № 9. – С. 3845-3854.
90. Development of 1,3a,6a-triazapentalene-labeled enterobactin as a fluorescence quenching sensor of iron ion / T. Hayashi [и др.] // *Tetrahedron Letters*. – 2017. – Т. 58. – № 20. – С. 1961-1964.
88. Neumann W. Evaluation of a reducible disulfide linker for siderophore-mediated delivery of antibiotics / W. Neumann, E.M. Nolan // *Journal of Biological Inorganic Chemistry*. – 2018. – Т. 23. – № 7. – С. 1025-1036.
92. Synthesis and antioxidant activity of 1,3,4-oxadiazoles and their diacylhydrazine precursors derived from phenolic acids / N. Mihailović [и др.] // *RSC Advances*. – 2017. – Т. 7. – № 14. – С. 8550-8560.

93. An improved large scale synthesis of 2, 3-dihydroxyterephthalic acid and dimethyl 2, 3-dihydroxyterephthalate / B.C. Chen [и др.] // Organic Preparations and Procedures International. – 1999. – Т. 31. – № 1. – С. 106-109.
94. Waters S.P. Synthesis of the isocoumarin portion of the rubromycins / S.P. Waters, M.C. Kozlowski // Tetrahedron Letters. – 2001. – Т. 42. – № 21. – С. 3567-3570.
95. Synthesis and structure of sterically hindered *o*-benzoquinone carboxylic acid / M.A. Zherebtsov [и др.] // Mendeleev Communications. – 2021. – Т. 31. – № 2. – С. 268-270.
93. Litos C. Bis(tetraphenylphosphonium) bis(1-carboxybenzene-2,3-diolato-κ²-O,O')-cis-dioxomolybdate(VI) / C. Litos, A. Karaliota, S. Parsons // Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online. – 2006. – Т. 62. – № 4. – С. m928-m930.
97. Crystal and supramolecular structures of dioxomolybdenum(VI) and dioxotungsten(VI) complexes of dihydroxybenzoic acids / B. Monteiro [и др.] // Polyhedron. – 2010. – Т. 29. – № 2. – С. 719-730.
98. Ingold C.K. CCXXXI.—The structure of the benzene nucleus. Part IV. The reactivity of bridged linkings / C.K. Ingold // Journal of the Chemical Society, Transactions. – 1923. – Т. 123. – С. 2081-2088.
96. Разуваев Г.А. Комплексы *o*-семихинонов с хлоридами металлов (III) группы / Г.А. Разуваев, Г.А. Абакумов, С.Е. Климов // Координационная Химия. – 1971. – Т. 201. – № 3. – С. 624-627.
97. Addition reaction of aluminum, cadmium, and zinc methyl derivatives to 3,6-di-*tert*-butyl-*o*-benzoquinone. Novel hydroxydienones and *o*-quinones / G.A. Abakumov [и др.] // Metalloorganicheskaya Khimiya. – 1991. – Т. 4. – № 4. – С. 925-931.
98. Free Radicals Based On Alkoxy-Substituted 3,6-di-*tert*-butyl-*o*-benzoquinones / A.I. Prokof'ev [и др.] // Izvestiya Akademii Nauk SSSR Seriya Khimicheskaya. – 1980. – Т. 29. – С. 2707.

102. Functionalization of sterically hindered *o*-benzoquinones: amino-substituted 3,6-di(*tert*-butyl)-*o*-benzoquinones / G.A. Abakumov [и др.] // Russian Chemical Bulletin. – 2007. – Т. 56. – № 9. – С. 1849-1856.
103. Quinonimines and aminoquinones, the reaction products of 3,6-di(*tert*-butyl)-*o*-benzoquinone with primary and secondary amines / G.A. Abakumov [и др.] // Russian Chemical Bulletin. – 2006. – Т. 55. – № 7. – С. 1195-1199.
104. Reaction of 3,6-di-*tert*-butyl-*o*-benzoquinone with dimedone. Functionalized derivatives of hindered-*o*-quinones and catechols / G.A. Abakumov [и др.] // Russian Chemical Bulletin. – 1997. – Т. 46. – № 12. – С. 2093-2095.
105. Functionalized derivatives of sterically hindered-*o*-quinones and pyrocatechols. 3,6-di-*tert*-butyl-4-dicyanomethyl-1,2-benzoquinone and its isomers / G.A. Abakumov [и др.] // Russian Chemical Bulletin. – 1997. – Т. 46. – № 2. – С. 337-340.
103. Курский Ю.А. Структура и реакционная способность замещённых *o*-хинонов и их производных: дис. ... канд. хим. наук.: 02.00.03 / Курский Юрий Алексеевич. – Н. Новгород, 2011 – 227 с.
107. Schiff H. Untersuchungen über Salicinderivate; / H. Schiff // Annalen der Chemie und Pharmacie. – 1869. – Т. 150. – № 2. – С. 193-200.
108. Synthesis, spectroscopic and X-ray characterization of a copper(II) complex with the Schiff base derived from pyridoxal and aminoguanidine: NMR spectral studies of the ligand / V.M. Leovac [и др.] // Journal of Inorganic Biochemistry. – 2007. – Т. 101. – № 7. – С. 1094-1097.
109. Novel ruthenium(II) and (III) compounds with multidentate Schiff base chelates bearing biologically significant moieties / I.N. Booyesen [и др.] // Polyhedron. – 2014. – Т. 79. – С. 250-257.
110. Synthesis, characterization and DFT investigation of new metal complexes of Ni(II), Mn(II) and VO(IV) containing N,O-donor Schiff base ligand / D. Aggoun [и др.] // Journal of Molecular Structure. – 2021. – Т. 1231. – С. 129923.
111. A selective naked-eye chemosensor derived from 2-methoxybenzylamine and 2,3-dihydroxybenzaldehyde – synthesis, spectral characterization and

- electrochemistry of its bis-bidentates Schiff bases metal complexes / A. Djouhra [и др.] // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2017. – Т. 184. – С. 299-307.
112. Functionalization of sterically hindered catechol and *o*-benzoquinone with 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl / N.O. Druzhkov [и др.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2016. – Т. 65. – № 12. – С. 2855-2860.
113. Structure-Based Design, Synthesis, Biological Evaluation and Molecular Docking Study of 4-Hydroxy-N'-methylenbenzohydrazide Derivatives Acting as Tyrosinase Inhibitors with Potentiate Anti-Melanogenesis Activities / A. Irajli [и др.] // *Medicinal Chemistry*. – 2020. – Т. 16. – № 7. – С. 892-902.
114. Polyhedral oligomeric silsesquioxane hybridized with DOPO and phenylboronic acid for flame-retarded epoxy resin / Z. Birong [и др.] // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2021. – Т. 32. – № 6. – С. 2339-2351.
115. Hydroxybenzaldoximes Are D-GAP-Competitive Inhibitors of *E. coli* 1-Deoxy-D-Xylulose-5-Phosphate Synthase / D. Bartee [и др.] // *ChemBioChem*. – 2015. – Т. 16. – № 12. – С. 1771-1781.
116. Yang P.H. Clean synthesis of 2-arylideneindan-1,3-diones in water / P.H. Yang, Q.Z. Zhang, W. Sun // *Research on Chemical Intermediates*. – 2012. – Т. 38. – № 3-5. – С. 1063-1068.
117. Synthesis and characterization of 2-benzylidene-1,3-indandione derivatives as in vitro quantification of amyloid fibrils / H. Adibi [и др.] // *Journal of the Iranian Chemical Society*. – 2020. – Т. 17. – № 2. – С. 423-432.
118. *In vitro* anti-melanogenic effects of chimeric compounds, 2-(substituted benzylidene)-1,3-indanedione derivatives with a β -phenyl- α , β -unsaturated dicarbonyl scaffold / I.Y. Ryu [и др.] // *Bioorganic Chemistry*. – 2021. – Т. 109. – С. 104688.
116. Digambar Tupare S. Synthesis, Characterization and Biological Evaluation of Newer Chalcones by Microwave irradiation. / S. Digambar Tupare, R.P. Pawar. – 2020. – 150-162 с.

120. Synthesis and Antimicrobial Activity of Some New Chalcones of 2-Acetyl Pyridine / Y.R. Prasad [и др.] // E-Journal of Chemistry. – 2008. – Т. 5. – № 1. – С. 144-148.
121. Synthesis of 3-(pyridine-2-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-thiocarboxamides and their copper(II) complexes / E.K. Beloglazkina [и др.] // Arabian Journal of Chemistry. – 2019. – Т. 12. – № 7. – С. 1050-1060.
122. 1,5-Diphenyl-1,4-pentadiene-3-ones and cyclic analogues as antioxidative agents. Synthesis and structure-activity relationship / S.S. Sardjiman [и др.] // European Journal of Medicinal Chemistry. – 1997. – Т. 32. – № 7-8. – С. 625-630.
123. Curcumin Analogs as Potent Aldose Reductase Inhibitors / Z.-Y. Du [и др.] // Archiv der Pharmazie. – 2006. – Т. 339. – № 3. – С. 123-128.
124. Geometrically and Conformationally Restrained Cinnamoyl Compounds as Inhibitors of HIV-1 Integrase: Synthesis, Biological Evaluation, and Molecular Modeling / M. Artico [и др.] // Journal of Medicinal Chemistry. – 1998. – Т. 41. – № 21. – С. 3948-3960.
125. Prasad S.S. Facile Access to 3,4-Disubstituted 2H-Chromenes via Domino [4+2] Annulation / S.S. Prasad, D.R. Joshi, I. Kim // Synthesis. – 2021. – Т. 53. – № 08. – С. 1503-1512.
126. New sterically-hindered catechols/*o*-benzoquinones. Reduction of 4,6-di-*tert*-butyl-2,3-dihydroxybenzaldehyde / M. V. Arsenyev [и др.] // Mendeleev Communications. – 2016. – Т. 26. – № 6. – С. 552-554.
124. *Ortho*-quinone methide (*o*-QM): A highly reactive, ephemeral and versatile intermediate in organic synthesis / M.S. Singh [и др.] // RSC Advances. – 2014. – Т. 4. – № 99. – С. 55924-55959.
128. Willis N.J. *Ortho*-Quinone methides in natural product synthesis / N.J. Willis, C.D. Bray // Chemistry - A European Journal. – 2012. – Т. 18. – № 30. – С. 9160-9173.
129. Synthesis and characterization of a novel poly(arylene ether sulfone) containing pendent imidazole groups for high temperature proton exchange membranes / J.

- Wang [и др.] // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Т. 22. – № 42. – С. 22706-22712.
130. Sugimoto H. Generation and application of *o*-Quinone methides bearing various substituents on the benzene ring / H. Sugimoto, S. Nakamura, T. Ohwada // Advanced Synthesis and Catalysis. – 2007. – Т. 349. – № 4-5. – С. 669-679.
131. Doria F. Vinylidene–Quinone Methides, Photochemical Generation and β -Silicon Effect on Reactivity / F. Doria, C. Percivalle, M. Freccero // The Journal of Organic Chemistry. – 2012. – Т. 77. – № 7. – С. 3615-3619.
132. A formal [4+4] complementary ambiphile pairing reaction: A new cyclization pathway for *ortho*-quinone methides / T.B. Samarakoon [и др.] // Organic Letters. – 2010. – Т. 12. – № 10. – С. 2182-2185.
133. Green J.C. An oxidative dearomatization-induced [5+2] cascade enabling the syntheses of α -cedrene, α -pipitzol, and *sec*-cedrenol / J.C. Green, T.R.R. Pettus // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – Т. 133. – № 5. – С. 1603-1608.
134. An efficient one-pot synthesis of tetrahydrobenzo[*a*]xanthene-11-one and diazabenzo[*a*]anthracene-9,11-dione derivatives under solvent free condition / G.C. Nandi [и др.] // Tetrahedron. – 2009. – Т. 65. – № 34. – С. 7129-7134.
135. Samai S. Highly convergent one-pot four-component regioselective synthesis of 4H-benzo[*f*]chromenes via annulation of β -oxodithioesters / S. Samai, G.C. Nandi, M.S. Singh // Tetrahedron. – 2012. – Т. 68. – № 4. – С. 1247-1252.
136. A facile approach for the synthesis of 14-aryl- or alkyl-14H-dibenzo[*a,j*]xanthenes under solvent-free condition / R. Kumar [и др.] // Tetrahedron Letters. – 2010. – Т. 51. – № 2. – С. 442-445.
137. Naphthalene diimide scaffolds with dual reversible and covalent interaction properties towards G-quadruplex / M. Nadai [и др.] // Biochimie. – 2011. – Т. 93. – № 8. – С. 1328-1340.
138. Zhou Q. A general strategy for target-promoted alkylation in biological systems / Q. Zhou, S.E. Rokita // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2003. – Т. 100. – № 26. – С. 15452-15457.

139. Oligonucleotide-selenide conjugate: Synthesis and its inducible sequence-specific alkylation of DNA / Y. Du [и др.] // *Bioorganic and Medicinal Chemistry*. – 2010. – Т. 18. – № 11. – С. 4149-4153.
140. Redox reactions of vitamin E in 1,2-dichloroethane with oxidants in water at the water/1,2-dichloroethane interface / T. Okugaki [и др.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2010. – Т. 639. – № 1-2. – С. 67-76.
141. Huang S.T. Development of a long-wavelength fluorescent probe based on quinone-methide-type reaction to detect physiologically significant thiols / S.T. Huang, K.N. Ting, K.L. Wang // *Analytica Chimica Acta*. – 2008. – Т. 620. – № 1-2. – С. 120-126.
142. Pestacin: A 1,3-dihydro isobenzofuran from *Pestalotiopsis microspora* possessing antioxidant and antimycotic activities / J.K. Harper [и др.] // *Tetrahedron*. – 2003. – Т. 59. – № 14. – С. 2471-2476.
143. Maharoo U.S.M. Investigations into arylquinone atropisomers: Synthesis and evaluation / U.S.M. Maharoo, G.A. Sulikowski // *Tetrahedron Letters*. – 2003. – Т. 44. – № 50. – С. 9021-9023.
144. Xu M. Intramolecular charge transfer in photoexcited hydroxyterphenyls: Evidence for formation of terphenyl quinone methides in aqueous solution / M. Xu, C.Z. Chen, P. Wan // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2008. – Т. 198. – № 1. – С. 26-33.
145. Huang C.G. Photocyclization of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzyl Alcohol and Derivatives via *o*-Quinonemethide Type Intermediates / C.G. Huang, K.A. Beveridge, P. Wan // *Journal of the American Chemical Society*. – 1991. – Т. 113. – № 20. – С. 7676-7684.
143. Shi Y. Charge polarization in photoexcited alkoxy-substituted biphenyls: Formation of biphenyl quinone methides / Y. Shi, P. Wan // *Chemical Communications*. – 1995. – Т. 0. – № 12. – С. 1217-1218.
147. Structures, bonding, and reaction chemistry of the neutral organogallium(I) compounds (GaAr)_n (n = 1 or 2) (Ar = terphenyl or related ligand): An experimental investigation of Ga-Ga multiple bonding / N.J. Hardman [и др.] //

- Journal of the American Chemical Society. – 2003. – Т. 125. – № 9. – С. 2667-2679.
148. Kostikov A.P. Caging of carbonyl compounds as photolabile (2,5-dihydroxyphenyl)ethylene glycol acetals / A.P. Kostikov, N. Malashikhina, V. V. Popik // Journal of Organic Chemistry. – 2009. – Т. 74. – № 4. – С. 1802-1804.
149. Synthesis and Antiviral Activity of Hydroxy-Substituted Benzaldehydes and Related Compounds / O.I. Shadyro [и др.] // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2016. – Т. 50. – № 3. – С. 156-158.
150. Imine-Based Catechols and *o*-Benzoquinones: Synthesis, Structure, and Features of Redox Behavior / T. V. Astaf'eva [и др.] // ACS Omega. – 2020. – Т. 5. – № 35. – С. 22179-22191.
151. New bis-*o*-quinone with azine spacer and its cyclization into indazolo[2,1-*a*]indazole system / M. V Arsenyev [и др.] // Mendeleev Communications. – 2015. – Т. 25. – С. 312-314.
146. 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 [и др.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2017. – Т. 835. – С. 17-24.
147. 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 [и др.] // Mendeleev Communications. – 2018. – Т. 28. – № 1. – С. 76-78.
154. Triphenylantimony(V) 6-alkoxymethyl-3,5-di-*tert*-butylcatecholates. Structure and redox-properties / A.I. Poddel'sky [и др.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2018. – Т. 873. – С. 57-65.
155. 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 // Inorganic Chemistry. – 2012. – Т. 51. – № 3. – С. 1251-1260.

154. Steiner T. The hydrogen bond in the solid state / T. Steiner // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2002. – Т. 41. – С. 48-76.
157. Amouri H. Metal-Stabilized *o*-Quinone Methides, Thioquinones, and Selenoquinones: Trapping Important Reactive Intermediates and Beyond / H. Amouri // *Synlett*. – 2011. – Т. 2011. – № 10. – С. 1357-1369.
158. Water R.W. Van De. *o*-Quinone methides: intermediates underdeveloped and underutilized in organic synthesis / R.W. Van De Water, T.R.R. Pettus // *Tetrahedron*. – 2002. – Т. 58. – № 27. – С. 5367-5405.
159. Tesema Y.T. Counterions Influence Reactivity of Metal Ions with Cysteinyldopa Model Compounds / Y.T. Tesema, D.M. Pham, K.J. Franz // *Inorganic Chemistry*. – 2008. – Т. 47. – № 3. – С. 1087-1095.
160. Diplopimarane, a 20-nor-ent-pimarane produced by the oak pathogen *Diplodia quercivora* / A. Andolfi [и др.] // *Journal of Natural Products*. – 2014.
161. Syntheses and characterization of Co(III) binuclear complexes with bis(catecholate) ligands containing an acetylene linker / Y. Suenaga [и др.] // *Inorganica Chimica Acta*. – 2011.
162. Albrecht M. Catechol imine ligands: from helicates to supramolecular tetrahedra / M. Albrecht, I. Janser, R. Fröhlich // *Chem. Commun.* – 2005. – № 2. – С. 157-165.
163. Formation of triple-stranded dinuclear helicates with dicatecholimine ligands: The influence of steric hindrance at the spacer / I. Janser [и др.] // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2006. – № 1. – С. 244-251.
162. 6,6'-[piperazine-1,4-diylbis(methylene)]bis[3,5-di(*tert*-butyl)-1,2-benzoquinone]: Synthesis and properties / Y.A. Sayapin [и др.] // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – Т. 52. – № 2. – С. 214-218.
163. New catecholate complexes of triphenylantimony(V) based on 6-iminomethyl-3,5-di-*tert*-butylpyrocatechols N-functionalized by the aniline or phenol group / A.I. Poddel'sky [и др.] // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2017. – Т. 43. – № 12. – С. 843-851.

166. Binuclear Triphenylantimony(V) Catecholate Based on Redox-Active Bis-*o*-Benzoquinone, a Bis-Catechol-Aldimine Derivative / M. V. Arsen'ev [и др.] // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2018. – Т. 44. – № 2. – С. 162-168.
167. Antimony(V) catecholato complexes based on 4,5-dialkylsubstituted *o*-benzoquinone. The spectroscopic and electrochemical studies. Crystal structure of $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{Ph}_2\text{Sb}(4,5\text{-Cat})_2]^-$ / A.I. Poddel'sky [и др.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2010. – Т. 695. – № 4. – С. 530-536.
168. Tin(IV) and Antimony(V) Complexes Bearing Catecholate Ligands Connected to Ferrocene – Syntheses, Molecular Structures, and Electrochemical Properties / S. V. Baryshnikova [и др.] // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – Т. 2016. – № 33. – С. 5230-5241.
169. Atom / S.S. Batsanov [и др.] // Introduction to Structural Chemistry. – Springer Netherlands, 2012. – С. 1-50.
170. Reaction between octanetetraone-2,4,5,7 and pentaphenylantimony / V. V. Sharutin [и др.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2014.
171. Synthesis and crystal structure of dinuclear tetraphenylantimony carboxylate derivatives based on different coordination modes / L. Quan [и др.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2009. – Т. 694. – № 23. – С. 3683-3687.
172. Synthesis, crystal structure, and bioactivity of two triphenylantimony derivatives with benzohydroxamic acid and *N*-phenylbenzohydroxamic acid / Q. Wu [и др.] // Journal of Coordination Chemistry. – 2012.
173. New bis-*o*-quinone with azine spacer and its cyclization into indazolo[2,1-*a*]indazole system / M.V. Arsenyev [и др.] // Mendeleev Communications. – 2015. – Т. 25. – С. 312-314.
174. Electron density distribution in crystals of the antimony (V) spiroendoperoxide complexes / G.K. Fukin [и др.] // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2017. – Т. 43. – № 12. – С. 858-863.
173. Janiak C. A critical account on *n-n* stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands / C. Janiak // Dalton Transactions. – 2000. – № 21.

174. Scheiner S. Red- versus blue-shifting hydrogen bonds: are there fundamental distinctions? / S. Scheiner, T. Kar // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2002. – Т. 106. – № 9. – С. 1784-1789.
177. A role for CH...O interactions in protein-DNA recognition / Y. Mandel-Gutfreund [и др.] // *Journal of Molecular Biology*. – 1998. – Т. 277. – № 5. – С. 1129-1140.
176. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate / A.W. Addison [и др.] // *Dalton Transactions* – 1984. – № 7. – С. 1349-1356.
179. Cyclic endoperoxides based on triphenylantimony(V) catecholates: The reversible binding of dioxygen / G.A. Abakumov [и др.] // *Doklady Chemistry*. – 2005. – Т. 405. – № 1-3. – С. 222-225.
178. The nitro-substituted catecholates of triphenylantimony(V): Tetragonal pyramidal vs trigonal bipyramidal coordination / A.I. Poddel'sky [и др.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2013. – Т. 733. – С. 44-48.
181. Triaryl/trialkylantimony(V) catecholates with electron-acceptor groups / A.I. Poddel'sky [и др.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2015. – Т. 789-790. – С. 8-13.
182. Triarylantimony(V) catecholates – Derivatives of 4,5-difluoro-3,6-di-*tert*-butyl-*o*-benzoquinone / A.I. Poddel'sky [и др.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2016. – Т. 824. – С. 1-6.
181. Nishio M. CH/ π hydrogen bonds in crystals / M. Nishio // *CrystEngComm*. – 2004. – Т. 6. – № 27. – С. 130.
182. New square-pyramidal organoantimony(V) compounds; crystal structures of (biphenyl-2,2'-diyl)phenylantimony(V) dibromide, dichloride and diisothiocyanate, Sb(2,2'-C₁₂H₈)PhX₂ (X = Br, Cl or NCS), and of octahedral SbPh(*o*-O₂C₆Cl₄)Cl₂ · OEt₂ / M.N. Gibbons [и др.] // *Dalton Transactions*. – 1997. – № 14. – С. 2419-2426.

185. Concerted Proton - Electron Transfer in the Oxidation of / I.J. Rhile [и др.] // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – Т. 128. – № 18. – С. 6075-6088.
186. Bordwell F.G. Substituent effects on the stabilities of phenoxy radicals and the acidities of phenoxy radical cations / F.G. Bordwell, J. Cheng // Journal of the American Chemical Society. – 1991. – Т. 113. – № 5. – С. 1736-1743.
185. Gordon A.J. A Handbook of Practical Data, Techniques, and References / A.J. Gordon, R.A. Ford. – Wiley Interscience, New York—London—Sydney—Toronto. 1972.

Благодарность

Автор признателен всем, кто способствовал выполнению данной работы, принимал участие в обсуждении результатов и оформлении статей. Автор благодарит научных руководителей: д.х.н., профессора, член-корреспондента РАН Черкасова Владимира Кузьмича и д.х.н., профессора РАН Поддельского Андрея Игоревича (ИМХ РАН). Особую благодарность выражает наставнику в мире химии к.х.н. Арсеньеву Максиму Вячеславовичу (ИМХ РАН).

За помощь в проведении экспериментов спасибо

Смолянинову И.В. (АГТУ) – электрохимические исследования

Румянцеву Р.В., Черкасову А.В., Баранову Е.А. (все ИМХ РАН) - рентгеноструктурный анализ

Хамалетдиновой Н.М. (ИМХ РАН) - ИК-спектроскопия

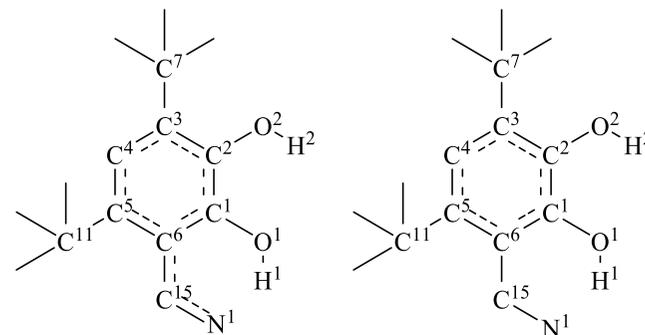
Шавырину А.С. (ИМХ РАН) - ЯМР-спектроскопия

Новиковой О.В. (ИМХ РАН) - элементный анализ

Диссертант благодарен всем сотрудникам лабораторий МРАЛ и ППИ (ИМХ РАН), Жиганшиной Э.Р. (ФППМ ИМХ РАН) за моральную поддержку, Жеребцову М.А. (ФППМ ИМХ РАН) за дружескую помощь.

Приложение 1

В приложении 1 приведены основные длины связей для пирокатехинов. При этом принимается следующая нумерация атомов:

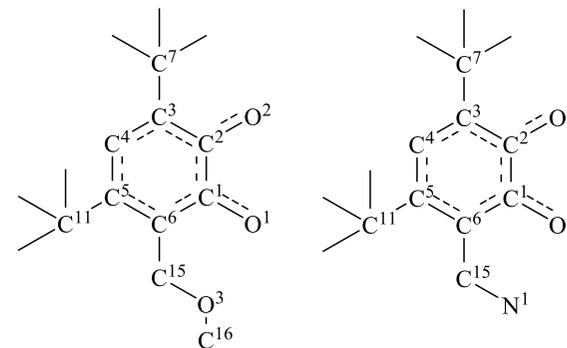


	2	3	4	5	6	7	8	9
O(1)-C(1)	1.3001(11)	1.3492(9)	1.3497(12)	1.3411(19)	1.3188(17)	1.3557(13)	1.3393(11)	1.3257(13)
O(2)-C(2)	1.3656(10)	1.3724(9)	1.3698(12)	1.3611(19)	1.3637(17)	1.3723(13)	1.3642(12)	1.3629(12)
O(1)-H(1)	1.62(2)	0.981(13)	0.98(2)	0.93(3)	1.67(2)	0.94(2)	1.024(15)	1.25(3)
O(2)-H(2)	0.884(16)	0.830(14)	0.810(18)	0.75(2)	0.73(3)	0.821(19)	0.853(19)	0.881(18)
N(1)-H(1)	0.939(16)	1.529(13)	1.55(2)	1.60(3)	0.86(2)	1.64(2)	1.479(15)	1.29(3)
N(1)-C(15)	1.3028(12)	1.2957(10)	1.2887(14)	1.282(2)	1.3033(19)	1.2899(15)	1.2943(12)	1.2905(14)
C(1)-C(2)	1.4289(12)	1.4025(11)	1.3961(14)	1.394(2)	1.407(2)	1.4004(15)	1.4011(13)	1.4019(14)
C(1)-C(6)	1.4334(12)	1.4159(10)	1.4111(14)	1.405(2)	1.4249(19)	1.4118(15)	1.4154(13)	1.4121(14)
C(2)-C(3)	1.3774(12)	1.3885(10)	1.3836(14)	1.378(2)	1.3743(19)	1.3856(15)	1.3831(13)	1.3737(15)
C(3)-C(4)	1.4243(12)	1.4119(11)	1.4100(14)	1.407(2)	1.4189(19)	1.4089(15)	1.4098(13)	1.4081(14)
C(4)-C(5)	1.3731(13)	1.3860(11)	1.3821(14)	1.373(2)	1.377(2)	1.3871(14)	1.3819(13)	1.3757(14)
C(5)-C(6)	1.4415(12)	1.4271(10)	1.4252(14)	1.423(2)	1.4367(19)	1.4287(15)	1.4267(13)	1.4253(14)
C(6)-C(15)	1.4242(13)	1.4470(10)	1.4465(14)	1.441(2)	1.430(2)	1.4560(15)	1.4418(13)	1.4328(14)

	16A ·0.06CH ₃ OH	16B ·0.06CH ₃ OH	18	19	22
O(1)-C(1)	1.3749(15)	1.3757(14)	1.3835(11)	1.3877(16)	1.3798(13)
O(2)-C(2)	1.3699(14)	1.365669(14)	1.3768(11)	1.3742(16)	1.3780(13)
O(1)-H(1)	0.854(17)	0.851(16)	0.92(2)	0.91(2)	0.87(2)
O(2)-H(2)	0.923(17)	0.946(16)	0.850(18)	0.85(2)	0.873(19)
N(1)-C(15)	1.4639(15)	1.4630(15)	1.4726(13)	1.4729(17)	1.4756(14)
C(1)-C(2)	1.3943(18)	1.3925(16)	1.3957(13)	1.394(2)	1.3934(15)
C(1)-C(6)	1.3920(17)	1.3939(16)	1.3999(13)	1.4014(19)	1.3993(15)
C(2)-C(3)	1.3879(18)	1.3900(16)	1.3983(13)	1.4007(19)	1.3908(16)
C(3)-C(4)	1.3921(16)	1.3950(16)	1.4004(13)	1.3988(19)	1.4004(15)
C(4)-C(5)	1.3954(16)	1.3932(17)	1.4018(13)	1.400(2)	1.3979(15)
C(5)-C(6)	1.4083(17)	1.4132(16)	1.4137(13)	1.4168(19)	1.4130(15)
C(6)-C(15)	1.5164(16)	1.5160(16)	1.5135(13)	1.506(2)	1.5179(15)

Приложение 2

В приложении 2 приведены основные длины связей для *o*-бензохинонов. При этом принимается следующая нумерация атомов:

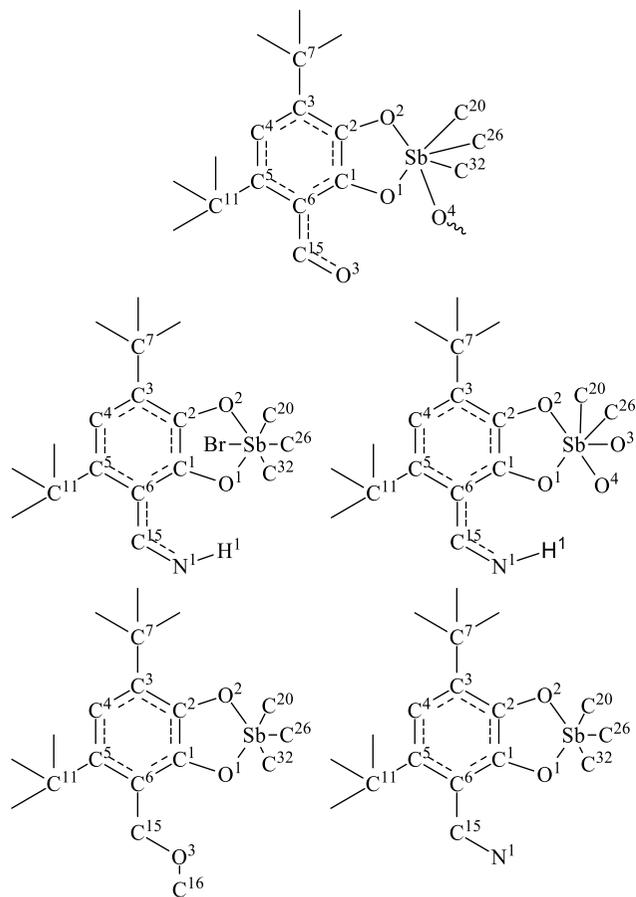


	29	30	32
O(1)-C(1)	1.2191(10)	1.2156(11)	1.2080(17)
O(2)-C(2)	1.2191(10)	1.2157(11)	1.2143(17)
O(3)-C(15)	1.4276(10)	1.4297(11)	1.4266(16)
O(3)-C(16)	1.4186(10)	1.4256(10)	1.4445(16)
C(1)-C(2)	1.5500(11)	1.5498(12)	1.5517(18)
C(1)-C(6)	1.4753(11)	1.4786(12)	1.4741(19)
C(2)-C(3)	1.4730(11)	1.4689(12)	1.470(2)
C(3)-C(4)	1.3531(10)	1.3478(11)	1.339(2)
C(4)-C(5)	1.4789(10)	1.4832(11)	1.4908(18)
C(5)-C(6)	1.3631(11)	1.3609(12)	1.3507(19)
C(6)-C(15)	1.5050(11)	1.5052(12)	1.5098(17)

	35	38
O(1)-C(1)	1.2159(11)	1.214(3)
O(2)-C(2)	1.2173(11)	1.214(3)
N(1)-C(15)	1.4628(12)	1.468(3)
C(1)-C(2)	1.5483(12)	1.539(3)
C(1)-C(6)	1.4841(12)	1.473(3)
C(2)-C(3)	1.4745(13)	1.471(3)
C(3)-C(4)	1.3496(13)	1.345(3)
C(4)-C(5)	1.4835(12)	1.477(3)
C(5)-C(6)	1.3623(12)	1.357(3)
C(6)-C(15)	1.5168(12)	1.518(3)

Приложение 3

В приложении 3 приведены основные длины связей и углы для комплексов. При этом принимается следующая нумерация атомов:



	42	43	44	45	46	48	49	50	51
Sb(1)-O(1)	2.050(3)	2.025(4)	2.123(3)	2.1406(13)	2.1589(16)	2.1561(18)	2.1746(13)	2.155(2)	2.228(7)
Sb(1)-O(2)	2.030(3)	2.182(4)	2.047(4)	2.0446(12)	2.0376(16)	2.0117(17)	2.0157(13)	2.024(2)	2.108(8)
Sb(1)-O(3)	–	–	–	–	–	2.0130(17)	2.0179(14)	2.040(2)	–
Sb(1)-O(4)	2.560(3)	–	–	–	–	2.0409(19)	2.0140(13)	2.016(2)	–
Sb(1)-C _{Ph}	2.121(5) - 2.144(5)	2.140(6) - 2.178(9)	2.119(5) - 2.149(6)	2.1380(19) - 2.1453(18)	2.137(2) - 2.148(2)	2.125(3) - 2.134(3)	2.124(2) - 2.1247(19)	2.119(3) - 2.124(3)	2.145(12) - 2.180(11)
Sb(1)-Br	–	2.7263(8)	2.7242(8)	2.7678(2)	2.7657(3)	–	–	–	–
O(1)-C(1)	1.329(5)	1.336(7)	1.330(7)	1.326(2)	1.328(3)	1.325(3)	1.323(2)	1.353(5)	1.335(13)
O(2)-C(2)	1.357(6)	1.331(7)	1.348(7)	1.349(2)	1.344(3)	1.352(3)	1.354(2)	1.361(5)	1.343(13)
O(3)-C(15)	1.229(6)	–	–	–	–	–	–	–	–
N(1)-H(1)	–	0.75(6)	0.84(7)	0.86(2)	0.83(4)	0.78(3)	0.81(3)	0.78(5)	0.86(12)
N(1)-C(15)	–	1.277(8)	1.305(7)	1.311(2)	0.83(4)	1.253(4)	1.306(3)	1.291(4)	1.323(14)
C(1)-C(2)	1.408(7)	1.410(8)	1.411(8)	1.414(3)	1.414(3)	1.413(3)	1.416(3)	1.395(6), 1.412(6)	1.432(16)
C(2)-C(3)	1.381(7)	1.391(9)	1.381(8)	1.384(3)	1.390(3)	1.381(4)	1.387(3)	1.368(6), 1.394(6)	1.402(15)
C(3)-C(4)	1.414(7)	1.412(9)	1.418(8)	1.417(3)	1.418(3)	1.413(4)	1.418(3)	1.448(7), 1.466(7)	1.413(15)
C(4)-C(5)	1.375(7)	1.380(9)	1.372(8)	1.372(3)	1.376(3)	1.382(4)	1.379(3)	1.397(8), 1.402(8)	1.378(15)
C(5)-C(6)	1.442(6)	1.422(9)	1.437(8)	1.440(3)	1.442(3)	1.440(4)	1.438(3)	1.406(7), 1.441(7)	1.449(15)
C(1)-C(6)	1.408(7)	1.424(8)	1.418(7)	1.418(3)	1.420(3)	1.413(4)	1.422(3)	1.406(6), 1.419(6)	1.410(15)

	52	53	54	55	56	57	58	59	60
Sb(1)-O(1)	2.059(3)	2.0557(11)	2.052(4)	2.0456(15)	2.0386(10)	2.0548(15)	2.065(2)	2.0408(19)	2.0308(14)
Sb(1)-O(2)	2.033(3)	2.0179(10)	2.017(4)	2.0146(15)	2.0357(10)	2.0065(14)	2.015(2)	2.005(2)	2.0321(14)
Sb(1)-O(4)	–	–	–	–	2.4207(11)	–	–	–	–
Sb(1)-C _{Ph}	2.111(5) - 2.138(5)	2.0981(15) - 2.1438(15)	2.102(5) - 2.132(6)	2.101(2) - 2.144(2)	2.0386(10) - 2.1391(15)	2.094(2) - 2.127(2)	2.103(3) - 2.146(3)	2.092(6) - 2.092(6)	2.110(2) - 2.145(2)
O(1)-C(1)	1.348(6)	1.3611(17)	1.363(6)	1.350(2)	1.3565(16)	1.359(2)	1.349(4)	1.357(3)	1.363(2)
O(2)-C(2)	1.353(5)	1.3474(17)	1.354(6)	1.356(2)	1.3581(16)	1.359(2)	1.363(4)	1.358(3)	1.363(2)
O(3)-C(15)	–	–	–	1.428(2)	1.4402(17)	1.428(3)	1.426(4)	1.429(3)	1.436(2)
O(3)-C(16)	–	–	–	1.419(2)	1.4319(18)	1.420(3)	1.432(4)	1.460(3)	1.436(2)
N(1)-C(15)	1.269(6)	1.269(2)	1.275(7)	–	–	–	–	–	–
C(1)-C(2)	1.403(7)	1.405(2)	1.397(7)	1.400(3)	1.405(2)	1.399(3)	1.396(4), 1.408(4)	1.408(3)	1.405(3)
C(2)-C(3)	1.395(7)	1.397(2)	1.394(7)	1.396(3)	1.3923(19)	1.386(3)	1.393(4), 1.386(4)	1.389(4)	1.396(3)
C(3)-C(4)	1.402(7)	1.405(2)	1.411(7)	1.396(3)	1.4002(19)	1.396(3)	1.387(4), 1.409(4)	1.398(4)	1.398(3)
C(4)-C(5)	1.397(7)	1.390(2)	1.377(7)	1.406(3)	1.394(2)	1.396(3)	1.403(5), 1.392(4)	1.403(4)	1.405(3)
C(5)-C(6)	1.405(7)	1.425(2)	1.433(7)	1.409(3)	1.4174(19)	1.406(3)	1.415(4), 1.419(4)	1.403(4)	1.416(3)
C(1)-C(6)	1.396(7)	1.406(2)	1.394(7)	1.395(3)	1.3942(19)	1.391(3)	1.404(4), 1.397(4)	1.389(4)	1.400(3)

	61	62	65	66	67	10c	49a
Sb(1)-O(1)	2.0457(13)	2.037(2)	2.0389(12)	2.0418(11)	2.0132(1)	2.046(3), 2.035(4)	2.053(4)
Sb(1)-O(2)	2.0468(13)	2.041(2)	2.0428(12)	2.0373(11)	2.0301(1)	2.002(4), 2.010(4)	2.162(3)
Sb(1)-C _{Ph}	2.1203(19) - 2.1466(19)	2.1461(18) - 2.1461(18)	2.1270(19) - 2.1306(18)	2.1166(15) - 2.1395(16)	2.1073(1) - 2.1391(2)	2.099(6) - 2.141(5)	2.125(5) - 2.158(6)
Sb(1)-N(2)	-	2.481(3)	2.4982(15)	-	-	-	-
O(1)-C(1)	1.363(2)	1.351(4)	1.344(2)	1.3604(18)	1.3563(1)	1.366(6), 1.367(6)	1.326(6)
O(2)-C(2)	1.356(2)	1.364(3)	1.355(2)	1.3496(17)	1.3530(1)	1.376(6), 1.379(6)	1.346(5)
N(1)-C(15)	1.470(2)	1.472(4)	1.471(2)	1.479(2)	1.4568(2)	-	1.291(6)
C(1)-C(2)	1.397(3)	1.410(4)	1.402(3)	1.404(2)	1.395(2)	1.402(2), 1.403(1)	1.423(7)
C(2)-C(3)	1.393(3)	1.380(4)	1.394(2)	1.394(2)	1.382(2)	1.383(2), 1.369(2)	1.382(7)
C(3)-C(4)	1.402(3)	1.408(4)	1.409(3)	1.401(2)	1.385(1)	1.387(2), 1.399(2)	1.421(6)
C(4)-C(5)	1.396(3)	1.382(5)	1.389(3)	1.389(2)	1.381(2)	1.386(2), 1.400(2)	1.370(7)
C(5)-C(6)	1.414(3)	1.410(4)	1.408(2)	1.409(2)	1.396(2)	1.417(1), 1.417(2)	1.429(7)
C(1)-C(6)	1.390(3)	1.395(4)	1.392(2)	1.396(2)	1.379(1)	1.399(2), 1.399(2)	1.440(7)