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

ЖЕРЕБЦОВ МАКСИМ АЛЕКСАНДРОВИЧ

Синтез, строение и свойства пространственно-экранированных катехолкарбоновых кислот и их производных

1.4.3. Органическая химия (химические науки)

Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Арсеньев Максим Вячеславович

Нижний Новгород
2023

Содержание

Введение…….…….3

Глава 1. Литературный обзор……...……..8

1.1 Катехолкарбоновые кислоты и их производные…….……10

1.2 Пирокатехины и *о*-хиноны с алкильными заместителями…….…….21

1.3 Функционализация пространственно-экранированных пирокатехинов и *о*-хинонов…….33

1.4 Заключение…….…..39

Глава 2. Обсуждение результатов……40

2.1 Синтез исходных пространственно-экранированных альдегидов и их предшественников……41

2.2 Синтез пространственно-экранированных катехолкарбоновых кислот и их окисленных форм……54

2.3 Синтез производных пространственно-экранированных катехолкарбоновых кислот…….……..59

2.4 Свойства производных пространственно-экранированных катехолкарбоновых кислот (антирадикальные, электрохимические и координационные)……...74

2.5 Структурные особенности производных пространственно-экранированных катехолкарбоновых кислот……...101

Глава 3. Экспериментальная часть……...105

3.1 Физико-химические методы исследования…….105

3.2 Исходные вещества и реагенты……...107

3.3 Методики синтеза. Синтез стартовых субстратов…….107

3.4 Синтез катехолкарбоновых кислот и их производных……..115

3.5 Синтез комплексных соединений……153

Выводы……...….165

Список литературы……...……167

Введение

Актуальность темы исследования. Органические соединения на основе пирокатехинов и их окисленной формы – *о*-хинонов применяются в различных областях химии. Синтез, изучение строения и свойств подобных соединений является актуальной задачей современной органической химии, так как они находят применение в медицине, катализе, в качестве хелатирующих агентов и т.п. Особое внимание уделяется производным пространственно-экранированных пирокатехинов/*о*-хинонов в координационной химии. Эти соединения образуют множество устойчивых комплексных соединений практически со всеми известными металлами. Известно, что пирокатехины и *о*-хиноны являются яркими представителями класса редокс-активных соединений, поскольку обладают способностью обратимо отдавать один или несколько электронов с получением окисленных производных в координационносвязанном состоянии. Варьирование заместителей в углеродном кольце таких лигандов позволяет настраивать спектральные, магнитные и окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений, тем самым изменяя их не только благодаря электронным, но и стерическим факторам.

С другой стороны, в химии пирокатехинов особое место занимают катехолкарбоновые кислоты и их производные. Данные соединения используются в медицине, при создании биогенных клеевых композиций, в качестве экстрагентов и пр. Обращает на себя внимание тот факт, что к настоящему времени большинство исследований проведено на производных катехолкарбоновых кислот, не имеющих стерических затруднений в структуре. В рассматриваемых соединениях производные катехолкарбоновых кислот встречаются только в восстановленной (катехолатной) форме, а окисленные производные кинетически неустойчивы и подвергаются реакциям сочетания, нуклеофильного присоединения и пр. Известно, что введение объемных заместителей приводит к повышению кинетической стабильности окисленных

форм и таким образом можно синтезировать и выделять в индивидуальном виде соответствующие окисленные формы пирокатехинов – *о*-хиноны. На основании вышеизложенного была сформулирована цель данной диссертационной работы.

Цель работы. Синтез, изучение строения и реакционной способности пространственно-экранированных катехолкарбоновых кислот и их производных, в том числе их окисленных форм и комплексных соединений на их основе.

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

1. Разработка методов синтеза и исследование строения пространственно-экранированных катехолкарбоновых кислот и их производных, в том числе соединений тетралинового ряда;
2. Изучение окислительно-восстановительных свойств пространственно-экранированных катехолкарбоновых кислот, их производных и соединений тетралинового ряда;
3. Изучение реакционной способности пространственно-затрудненных катехолкарбоновых кислот и их производных, на примере реакций получения координационных соединений.

Объекты исследования. Пространственно-экранированные пирокатеховая и протокатеховая кислоты, их *N*-гетероциклические производные, соединения ряда 5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3-диола; комплексные соединения переходных и непереходных металлов на их основе.

Научная новизна работы и практическая ценность.

1. Синтезированы и охарактеризованы пространственно-экранированные катехолкарбоновые кислоты. Получены окисленные формы – *о*-хиноны – ди-*трет*-алкилзамещенных пирокатеховой и протокатеховой кислот;
2. Синтезированы и охарактеризованы новые пространственно-экранированные гетероциклические производные катехолкарбоновых кислот различного типа;

3. Синтезированы и охарактеризованы новые три- и тетра-замещенные пирокатехины/*о*-бензохиноны, производные 5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3-диола;
4. Изучено влияние заместителей в органических субстратах на электрохимические свойства производных пространственно-экранированных катехолкарбоновых кислот;
5. Получены комплексные соединения на основе пространственно-экранированных гетероциклических производных катехолкарбоновых кислот.

Полученные соединения могут стать объектами исследований в химии биологически активных соединений, сформировать базу для создания полиядерных соединений и редокс-активных материалов на их основе, а также найти применение в качестве антиоксидантов и являться ингибиторами свободно-радикальных реакций.

Методология и методы исследования. Синтез целевых соединений осуществлялся на основе коммерчески доступных реактивов по известным или разработанным в рамках данной работы методикам. Для выделения и очистки полученных соединений использовали перекристаллизацию и хроматографические методы. Для определения структуры, а также физико-химических характеристик полученных соединений применяли методы ИК- и ЯМР-спектроскопий, элементного и рентгеноструктурного анализа, а также циклическую вольтамперометрию.

Положения, выносимые на защиту.

1. Экспериментальные данные по синтезу пространственно-экранированных катехолкарбоновых кислот и их гетероциклических производных, в том числе их окисленных форм;
2. Экспериментальные данные по синтезу новых пирокатехинов/*о*-бензохинонов ряда 5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3-диола;
3. Экспериментальные данные по синтезу комплексных соединений на основе производных катехолкарбоновых кислот.

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 (член-корр. РАН Черкасовым В. К. и к.х.н. Арсеньевым М. В.) 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. (ИМХ РАН), рентгеноструктурные эксперименты проведены сотрудниками группы РДИ ИМХ РАН (Черкасовым А. В., Барановым Е. В., Румянцевым Р. В. и Фукиным Г. К.), электрохимические исследования выполнены к.х.н. Арсеньевым М. В. (ИМХ РАН), элементный анализ выполнен к.х.н. Новиковой О. В. (ИМХ РАН).

Степень достоверности и апробация результатов. Результаты исследования были представлены на: XXIII Нижегородской сессии молодых ученых (Нижний Новгород, 2018 г.), XXIV Нижегородской сессии молодых ученых (Нижний Новгород, 2019 г.), Cluster of International Conferences “Topical Problems of Modern Chemistry” Organometallic Chemistry Around the World (Нижний Новгород, 2019 г.), Всероссийской научной конференции Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней (Красновидово, 2020 г.), XXVII международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов – 2020 (Москва, 2020 г.), XXV Нижегородской сессии молодых ученых (Нижний Новгород, 2020 г.), XXVIII международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов – 2021 (Москва, 2021 г.), XXIV Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2021 г.), XXVI Нижегородской сессии молодых ученых (Нижний Новгород, 2021 г.), XII International Conference on Chemistry for Young Scientists “Mendeleev 2021” (Санкт-Петербург, 2021 г.), Всероссийской научной конференции Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней (Сочи, 2021 г.), IX Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2021

г.), XXVIII международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов – 2022 (Москва, 2022 г.), XXV Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2022 г.), IX Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» (Нижний Новгород, 2022 г.), а также на семинарах ИМХ РАН.

Публикации по теме диссертации. Основное содержание работы отражено в 5 статьях, опубликованных в журналах Органической химии (Russian Journal of Organic Chemistry), Известия академии наук. Серия химическая (Russian Chemical Bulletin), Mendeleev Communications и журнале структурной химии (Journal of structural chemistry), а также в 15 тезисах докладов.

Структура диссертации. Диссертационная работа включает введение, литературный обзор по выбранной тематике, обсуждение полученных результатов, экспериментальную часть, выводы и список цитируемой литературы (110 наименование). Работа изложена на 166 страницах машинописного текста, включает 6 таблиц, 80 схем и 22 рисунка.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Изложенный материал и полученные результаты соответствуют п. 1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п. 3 «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул» и п. 7 «Выявление закономерностей типа «структура – свойство»» паспорта специальности 1.4.3 – органическая химия и решает одну из основных задач органической химии – направленный синтез соединений с новыми структурами и свойствами.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90062) и Российского научного фонда (проект № 19-73-10173(-П)).

Глава 1. Литературный обзор

За последнее время химия редокс-активных органических соединений претерпела существенное развитие и вызвала огромный интерес у исследователей при создании биологически активных объектов [1-3], каталитических систем [4-7], устройств спиновой электроники [8, 9], молекулярных магнетиков [10, 11] и др. Под редокс-активными органическими соединениями подразумеваются субстраты, способные изменять свою степень окисления с образованием нескольких стабильных редокс-форм. Если подобный процесс с органическим соединением происходит в координационной сфере металла при воздействии окислителей или восстановителей, то речь идет о редокс-активных лигандах (в зарубежной литературе встречается также название “non-innocent ligands”). К настоящему времени разработаны и исследованы различные классы редокс-активных лигандов. Среди них наиболее распространенными являются *о*-хиноны (диоксолены) и их производные – *о*-хинонимины и *α*-диимины, которым посвящена серия тематических обзоров [12-18]. Мной в данной главе рассматриваются исключительно *о*-бензохиноны и их производные.

По своей природе *о*-бензохиноны обладают некоторыми интересными свойствами. Во-первых, *о*-бензохиноны (**Q**) способны к последовательному двухстадийному обратимому одноэлектронному восстановлению с образованием анион-радикальной (**SQ**) и дианионной формы (**Cat**) соответственно (Схема 1) [19, 20].

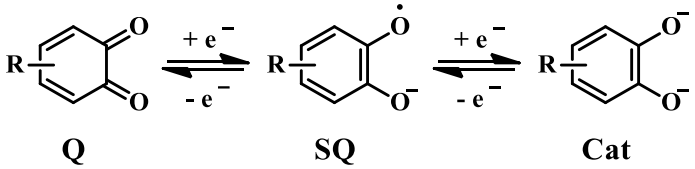
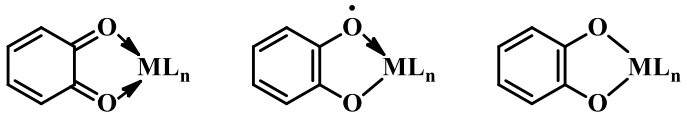


Схема 1

Во-вторых, наличие в *орто*-положении двух атомов кислорода позволяет данным соединениям эффективно координироваться на разнообразные

металлы. Координация может осуществляться в любой из трех редокс-форм, представленных на схеме 1, при этом образуются прочные пятичленные хелатные циклы. Следует отметить, что более подробно в литературе описаны именно комплексы, содержащие лиганды в виде *о*-семихиноновых (**SQ**) и катехолатных (**Cat**) формах (Схема 2).



(**Q**)ML_n (**SQ**)ML_n (**Cat**)ML_n

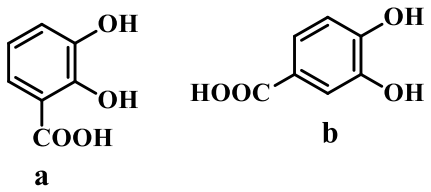
Схема 2

Несмотря на большое количество уже открытых эффектов в комплексах металлов на основе *о*-хинонов (редокс-изомерия, блуждающая валентность, фото-(термо)механический эффект и т.д.), их перечисленные свойства привлекают исследователей уже многие десятилетия и к настоящему времени интерес к ним не угасает в попытках создания материалов с переключаемыми свойствами (магнитными, спектральными и пр.). Комбинация *о*-хиноновой функции с дополнительной функциональной группой (координационным центром или редокс-активным фрагментом) в одной и той же молекуле может значительно изменить свойства редокс-активных лигандов и является перспективным направлением в получении полиядерных структур и материалов на их основе. Многообещающей в данном аспекте является COOH-группа, способная сама выступать в качестве хелатирующей группы, а ее модификация приводит к образованию устойчивых к гидролизу и окислению функциональных групп, содержащих дополнительные центры координации.

В данном литературном обзоре рассматриваются методы синтеза производных незамещенных катехолкарбоновых кислот, а также последние достижения в области получения алкилзамещенных пирокатехинов и *о*-бензохинонов.

1.1. Катехолкарбоновые кислоты и их производные

Катехолкарбоновые кислоты – органические соединения ароматического ряда, в молекулах которых две гидроксильные и карбоксильная группы связаны с атомами углерода ароматического кольца. Ими являются биологически доступные пространственно-неэкранированные 2,3- и 3,4-дигидроксибензойные кислоты – пирокатеховая (**a)** и протокатеховая (**b)** кислоты, соответственно.



a **b**

Схема 1.1.1

Ряд уникальных свойств, характерных для этих соединений, позволяют использовать их в различных областях химии. Полифенольные кислоты пирокатехинового ряда являются стартовыми соединениями для получения соединений с разнообразными свойствами. Так, например, на основе пирокатеховой кислоты продемонстрирован [21] синтез биологически активных ааптаминоидных алкалоидов (Схема 1.1.2a) и получены соединения бензоксазильного ряда (Схема 1.1.2b) [22]. Простой и универсальный синтетический подход с применением катехолкарбоновых кислот показан авторами [23] при синтезе функциональных красителей 2-гидроксифеноксазинонового ряда (Схема 1.1.2c). Ароматические кислоты, содержащие пирокатехиновый фрагмент, используются в качестве прекурсоров для синтеза соединений, которые широко применяются при лечении рака молочной железы, малярии и др. Для эффективного лечения туберкулеза успешно применяются препараты на основе сокристаллов изониазида с катехолкарбоновыми кислотами [24].

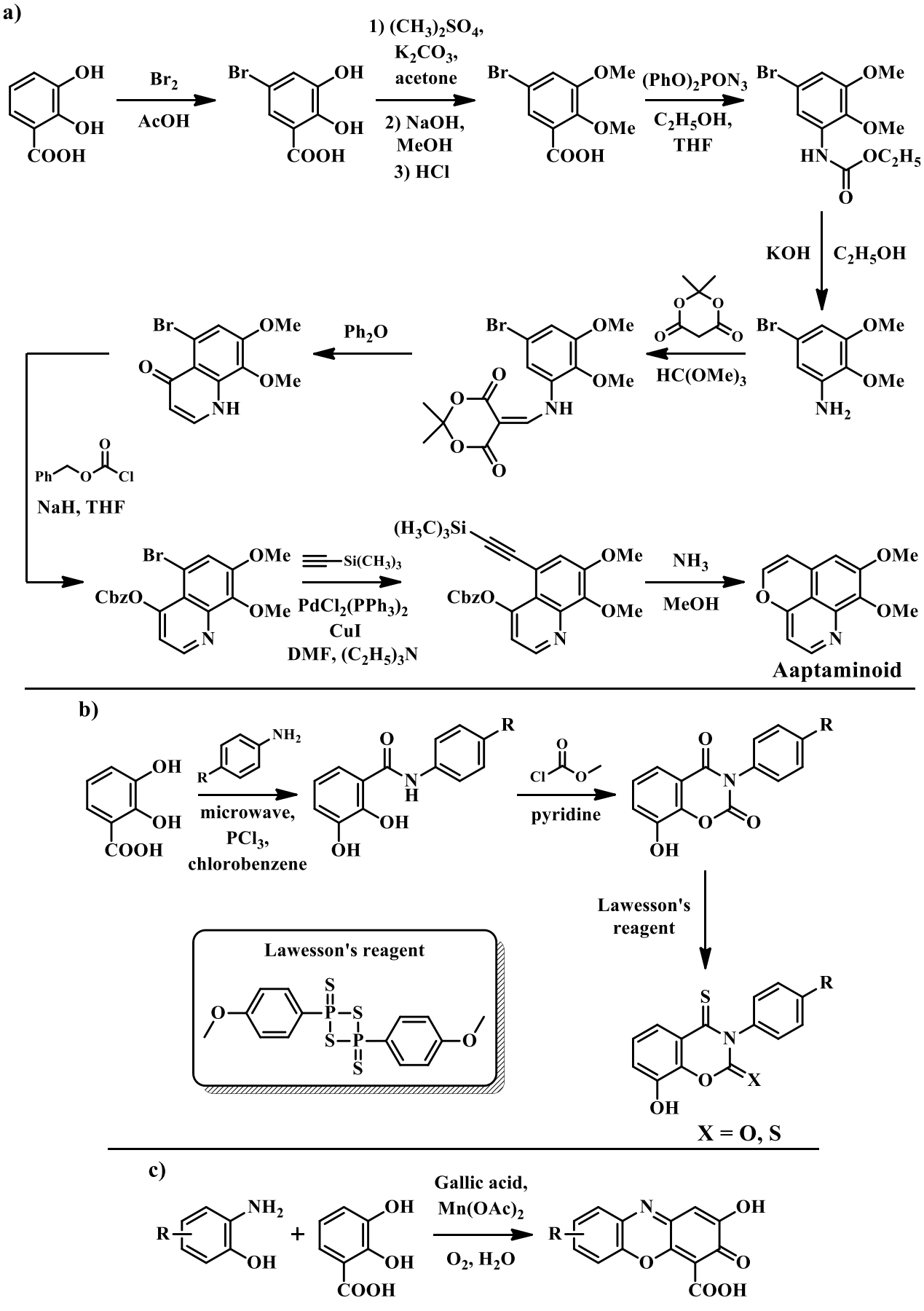

a)
Br2
AcOH
1) (CH3)2SO4, K2CO3, acetone
2) NaOH, MeOH
3) HCl
(PhO)2PON3
C2H5OH, THF
KOH
C2H5OH
HC(OMe)3
Ph2O
NaH, THF
(H3C)3Si
Si(CH3)3
PdCl2(PPh3)2
CuI
DMF, (C2H5)3N
NH3
MeOH
Aaptaminoid
b)
microwave, PCl3, chlorobenzene
pyridine
Lawesson's reagent
Lawesson's reagent
X = O, S
c)
Gallic acid, Mn(OAc)2
O2, H2O

Схема 1.1.2

Пирокатеховая и протокатеховая кислоты являются полифенолами и способны выступать в роли антиоксидантов [25]. На их основе проводятся исследования в направлении получения молекулярных гидрогелей и изучения их противоопухолевой активности [26]. Известны работы, в которых сообщалось об использовании как катехолкарбоновых кислот [27, 28], так и их производных [29] в роли функционализирующих агентов поверхности наночастиц (Схема 1.1.3), что позволяет увеличить биосовместимость данных наноматериалов.

Пирокатеховая и протокатеховая кислоты являются объектами исследований в области электрохимии. Научные работы направлены на поиск чувствительных методов обнаружения радикалов (например, HO$^{\bullet}$) с малым временем жизни или низкой концентрацией [30], а также изучение факторов, влияющих на электрохимические свойства дигидроксибензойных кислот [31, 32].

Катехолкарбоновые кислоты применяются в качестве лигандов в координационной и супрамолекулярной химии. Наличие карбоксильной группы и пирокатехинового фрагмента в составе катехолкарбоновых кислот позволяет данным соединениям координироваться на металл различными способами. Например, для пирокатеховой кислоты возможно образование катехолатных (**a**), салицилатных (**b**) или карбоксилатных комплексов (**c**). Также они могут выступать в качестве амбидентантного лиганда при формировании полиядерных комплексных соединений (**d**) (Схема 1.1.3).

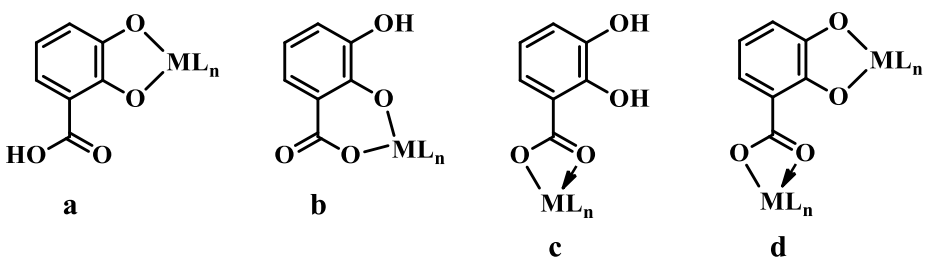


Схема 1.1.3

С точки зрения получения катехолкарбоновых кислот и их производных существует множество синтетических подходов. С целью синтеза кислот пирокатехинового ряда часто используются реакции карбоксилирования пирокатехинов в присутствии карбоксилаз [33-38], либо реакции окисления субстратов, содержащих альдегидную группу [39-41] (Схема 1.1.4).

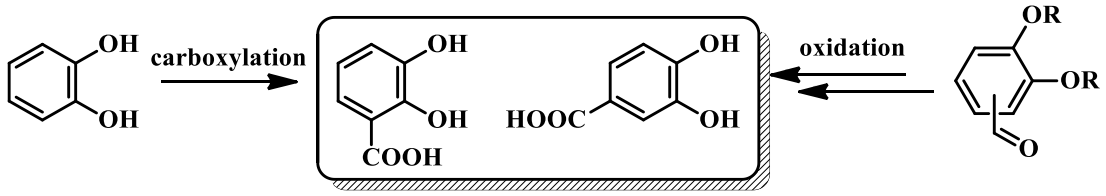


Схема 1.1.4

Известны и специфические методы получения катехолкарбоновых кислот. В частности, пирокатеховую кислоту с выходом 71 % можно получить путем преобразования глюкозы в 4 стадии (Схема 1.1.5) [42].

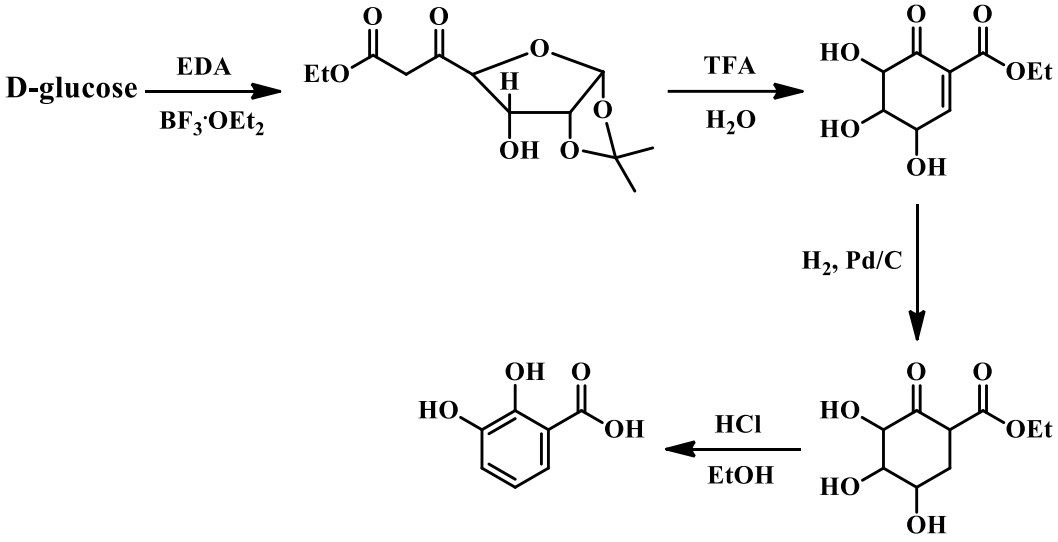


Схема 1.1.5

Также, в ряде исследований [43, 44] сообщалось о способе ее синтеза гидроксилированием замещенной бензойной кислоты с помощью бактерий различных штаммов.

Для синтеза протокатеховой кислоты также известно множество методов синтеза. Так, она может быть получена из циклогексанонов в присутствии йода в роли катализатора и DMSO в качестве растворителя, окислителя и источника

кислорода (Схема 1.1.6a) [45]. Другим примером синтеза 3,4-дигидроксибензойной кислоты является внутримолекулярное гидроксилирование *N*-ацетамидного производного фенола (Схема 1.1.6b) [46]. Ключевую роль в данной стратегии синтеза играет *N*-ацетамидная группа, поскольку именно она выступает в роли гидроксилирующего агента под действием иридиевого катализатора. Еще одним способом синтеза протокатеховой кислоты является деметилирование производного гваякола (Схема 1.1.6c) [47]. В качестве “метильной ловушки” использовались различные тиолы. В данных условиях выход целевого продукта составлял не ниже 90 %. Авторами работы [48] продемонстрировано получение протокатеховой кислоты с выходом 71 % с использованием реакции Дейкина (Схема 1.1.6d).

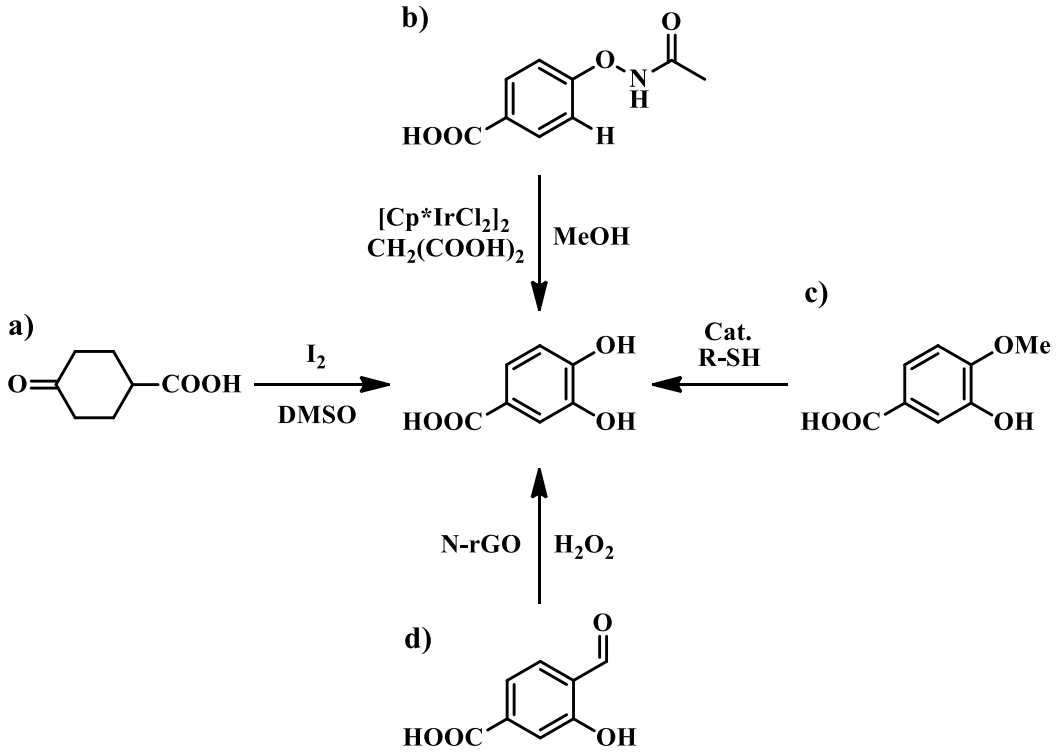
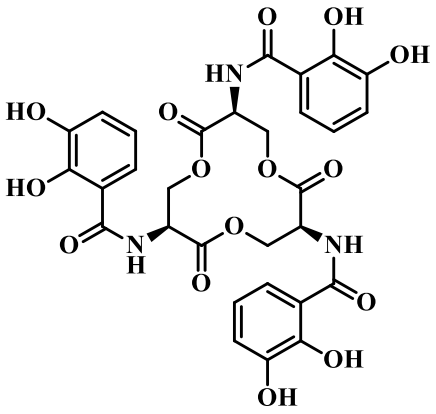


Схема 1.1.6

Производные катехолкарбоновых кислот – сложные эфиры и амиды – также широко представлены в химии. Они являются важными промежуточными субстратами при синтезе органических и биоорганических соединений [49, 50]. Сложные эфиры катехолкарбоновых кислот являются

сильными антиоксидантами и по своей активности превосходят своих структурных аналогов – дигидроксибензойных кислот [51]. Однако наибольшее число исследований в этой области связано с использованием амидов катехолкарбоновых кислот, которые являются природным структурным фрагментом железопереносящих молекул – сидерофоров. Наиболее известным соединением данного класса является энтеробактин – сидерофор, обладающий самым высоким сродством к ионам Fe^{3+} (константа связывания оценивается ~10^{52} (Схема 1.1.7)) и применяемый при лечении заболеваний, вызванных избытком железа. Большой вклад в развитие бионеорганической, координационной и супрамолекулярной химии с использованием амидов катехолкарбоновых кислот (в англоязычной литературе встречается название «CAM-ligands» (**C**atechol**AM**ide – ligands) внесли работы К. Рэймонда (Kenneth N. Raymond).



Enterobactin

Схема 1.1.7

Для получения данных соединений исследователи прибегают к стандартным синтетическим схемам. На первой стадии в большинстве исследований для предотвращения побочных процессов авторами используются защитные группы (метильные, бензильные, ацетоновые [52], бензофеноновые [53] и ацетильные [54]) пирокатехинового фрагмента, которые снимаются на последней стадии синтеза (традиционно применяется система BBr_3/CH_2Cl_2, однако встречаются и другие варианты снятия защитных групп

[55-57] (Схема 1.1.8c)).

Для получения сложных эфиров катехолкарбоновых кислот используется либо реакция этерификации со спиртами [58-60], либо взаимодействие спиртов с хлорангидридом катехолкарбоновой кислоты [61-63]. К нестандартным подходам получения сложных эфиров гидроксибензойных кислот можно отнести карбонилирование йодзамещенного пирокатехина, катализируемое палладием (Схема 1.1.8a) [64]. Также это удавалось сделать путем введения гидроксильной группы в фенол, уже содержащий сложноэфирный фрагмент (Схема 1.1.8b). Процесс включал в себя две стадии: первая заключалась в окислении субстрата до *o*-хинона с использованием *in situ* окислительной системы на основе гипервалентного йода (Bi(N)-HVI), а вторая – восстановление хинона до соответствующего пирокатехина. [65].

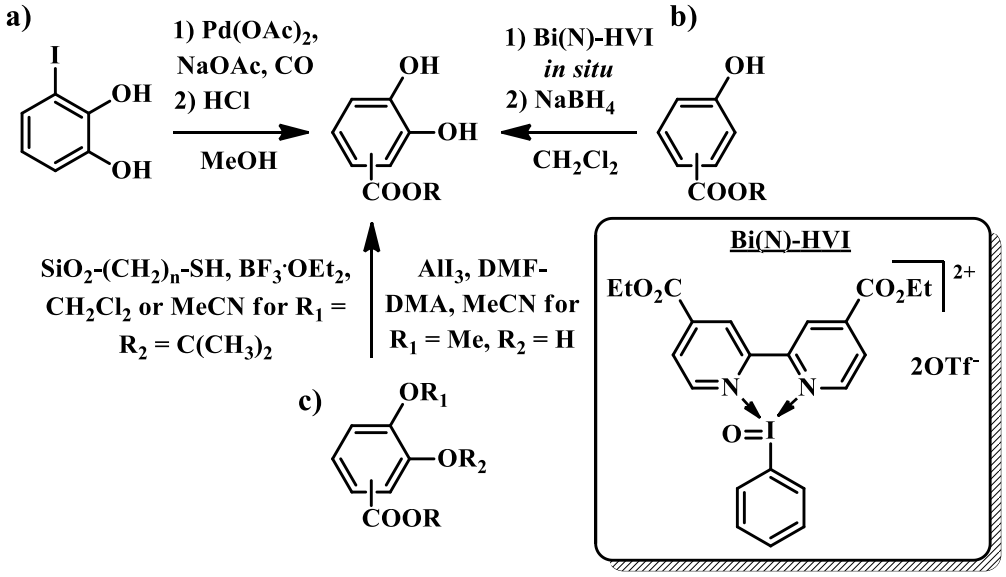


Схема 1.1.8

Катехоламиды получают обычно путем взаимодействия хлорангидридов защищенных по гидроксигруппам катехолкарбоновых кислот с аминами различного строения, однако возможен синтез и напрямую из кислот [66]. Также известны методы их получения из сложных эфиров дигидроксибензойных кислот [67], которые еще и являются исходными субстратами при синтезе гидразидов кислот [68].

Стоит отметить, что варьирование используемых аминов при построении САМ-лигандов позволяет изменять как строение образующихся пирокатехинов,

так и устойчивость формируемых на их основе катехолатных комплексов металлов. Изменяя мостиковый аминовый фрагмент можно получать субстраты для построения как моноядерных комплексных соединений (применяется для создания хелатирующих агентов), так и полиядерных (построение супрамолекулярных систем).

Так, использование структурно гибких полиаминов при синтезе САМ-лигандов определяет возможность образования моноядерных комплексов на их основе [69] (Схема 1.1.9). При этом константа устойчивости комплексов двух- и трехвалентных металлов с такими лигандами значительно выше, чем для мономерных катехолатных лигандов. Этот факт использовался исследователями при создании биомиметических лигандов [70, 71], которые способны избирательно извлекать ионы тяжелых металлов (в том числе актиноидов [72]) из воды и биологических систем, а также при создании и модификации новых сидерофоров. Примером гибкого линкера служит $-(CH_2)_n-$ фрагмент, где число метиленовых звеньев может достигать от 2 до 5 [73]. Также, в качестве связующего звена двух катехоламидных частей может являться *β*-дикарбонильный фрагмент, который принимает участие в координации атома металла [74].

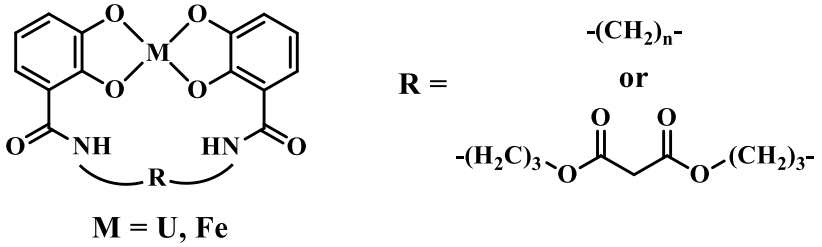


Схема 1.1.9

С другой стороны, применение жесткого амино-мостика с разнесенными в пространстве NH_2-группами позволяет получать лиганды для построения полиядерных супрамолекулярных систем заданной геометрии (Схема 1.1.10). Группой Рэймонда катехоламидные комплексы с ионами Fe^{3+}, Ga^{3+}, Ti^{4+} применяются для создания и изучения модельных геликатных структур состава M_2L_3 и молекулярных тетраэдров состава M_4L_6 [75] в случае *бис*-

катехоламидных лигандов и состава M_4L_4 в случае *трис*-катехоламидных лигандов. Подобные комплексные соединения представляют интерес для современной химии в качестве наноконтейнеров и катализаторов некоторых процессов (синергетический эффект в катализе [76]). В большинстве случаев в качестве жестких линкеров выступают фенильный фрагмент и нафталиновая группа [77].

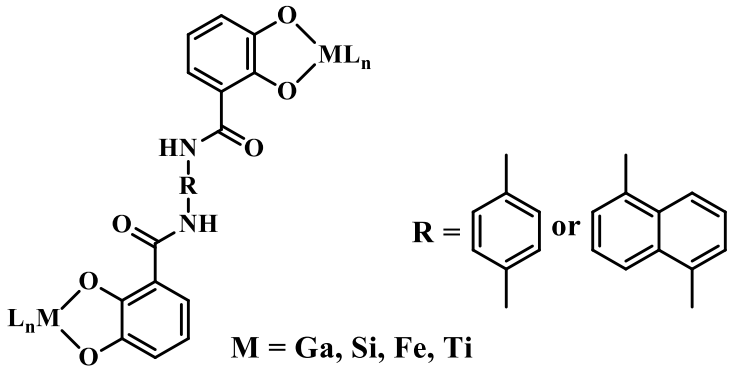


Схема 1.1.10

Еще одним вариантом производных катехолкарбоновых кислот являются гетероциклические производные имидазольного, оксазольного и тиазольного рядов. В них атом углерода находится в той же степени окисления, что и в карбоновых кислотах, и окружен двумя гетероатомами (O, N или S) (Схема 1.1.11).

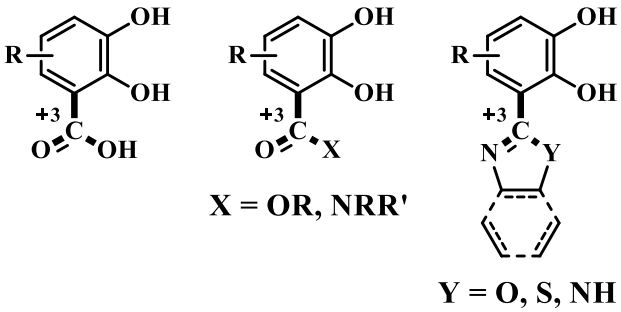


Схема 1.1.11

Соединения такого строения получают из альдегида либо по реакции Дебуса-Радзишевского (взаимодействие бензальдегидов с 1,2-дикарбонильными соединениями в присутствии ацетата аммония), либо при окислении оснований Шиффа, содержащих в *орто*-положении гетероатом (Схема 1.1.12) [78-80].

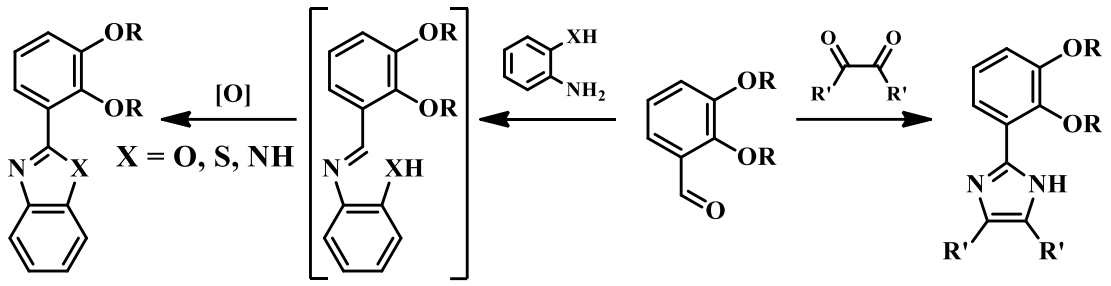


Схема 1.1.12

Кроме функциональных производных катехолкарбоновой кислоты, на устойчивость окисленных форм влияют и алкильные заместители. В химии полифенольных соединений известно ограниченное число катехолкарбоновых кислот и их производных, содержащих алкильные заместители. Так, в исследовании [81] продемонстрировано получение протокатеховой кислоты с дитерпеноидным алкильным заместителем. Авторами на первом этапе синтеза вводился алкильный заместитель по реакции кросс-сочетания в бромсодержащее производное пирокатехина. Дальнейшее расщепление бензилового эфира с последующим окислением альдегидной группы с использованием $NaClO_2$ в качестве окислителя привело к целевому продукту (Схема 1.1.13).

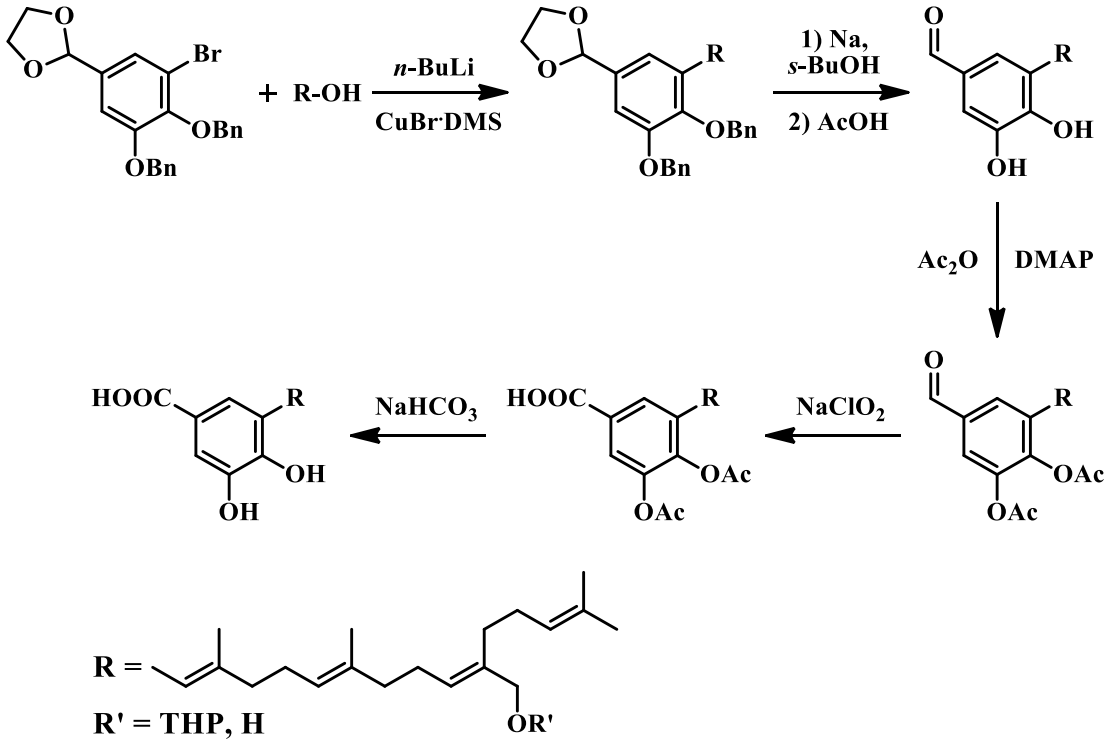


Схема 1.1.13

Синтез аналога пирокатеховой кислоты с изопропильным заместителем в ароматическом кольце показан в [82]. Стартовым субстратом являлся изопропилзамещенный вератрол и его взаимодействие с *н*-бутиллитием в среде углекислого газа приводит к образованию 4-изопропилзамещенной производной пирокатеховой кислоты (Схема 1.1.14a). Также в исследовании путем стандартных преобразований карбоксильной группы был получен ее *N*-метиламид, который выступал в качестве промежуточного субстрата при синтезе барбатузола.

Синтетический подход к получению 5-изопропилпирокатеховой кислоты продемонстрирован в [83] (Схема 1.1.14b). Введение алкильного заместителя осуществлялось путем преобразования ацетатной группы исходного соединения, а карбоксилатный фрагмент получен в результате реакции карбоксилирования.

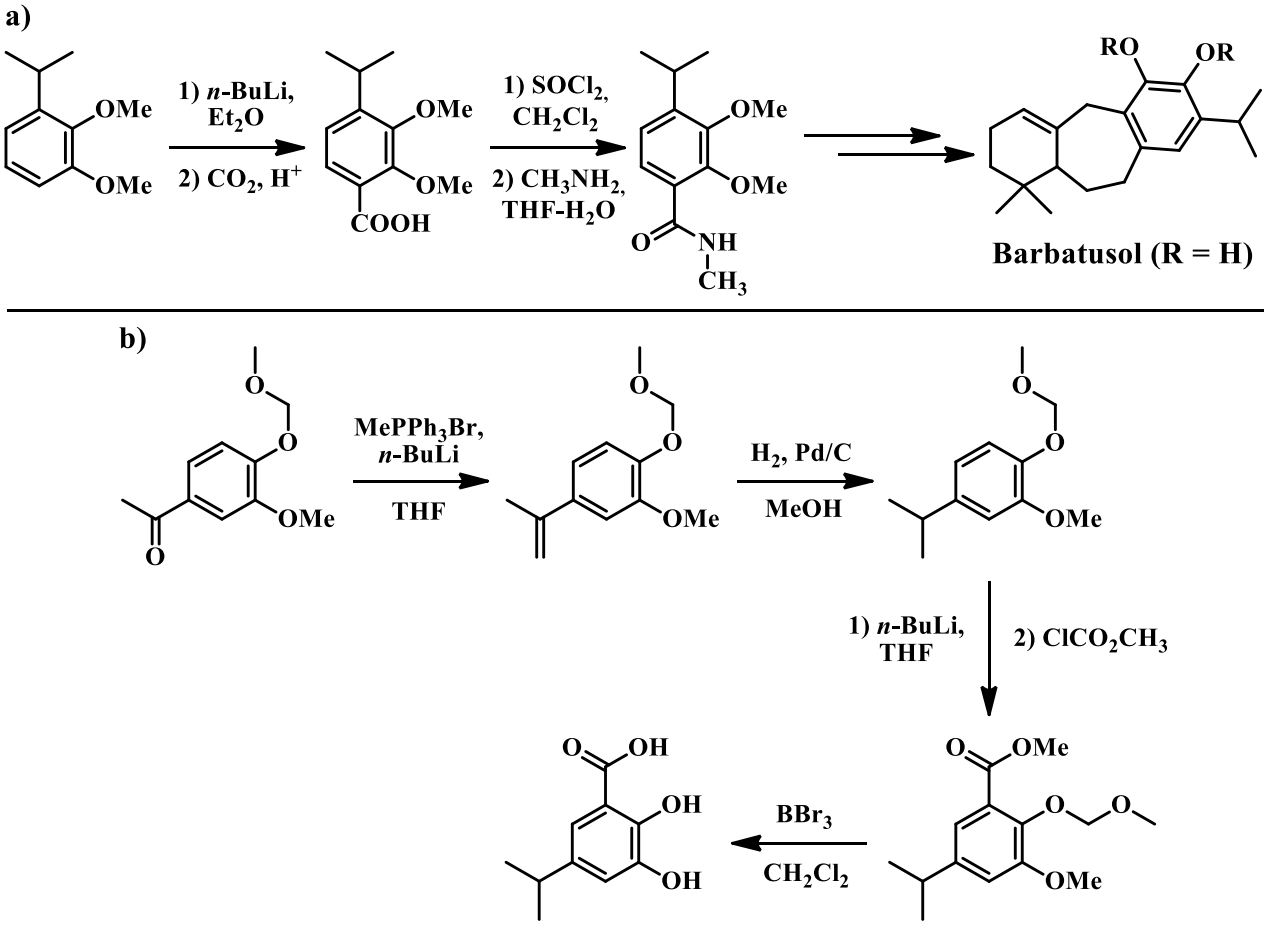


Схема 1.1.14

Эти примеры демонстрируют, что при синтезе алкилзамещенных

катехолкарбоновых кислот алкильный заместитель вводится в структуру прежде, чем COOH-группа.

1.2. Пирокатехины и *о*-хиноны с алкильными заместителями

Алкильные производные пирокатехина являются объектами исследований на протяжении многих десятилетий, и разработка способов синтеза их замещенных аналогов до сих пор остается актуальной задачей. Окисленные формы пирокатехинов, как правило, реакционноспособны: *о*-хиноны вступают в реакции Дильса-Альдера [84, 85] (они могут выступать как в качестве (гетеро)диена, так и в качестве (гетеро)диенофила), присоединения нуклеофилов [86, 87] и др., а семихиноны – в реакции C-O и C-C-сочетания. Для повышения их стабильности в структуру пирокатехина/*о*-хинона вводят вторичные и третичные алкильные группы, которые экранируют карбонильные фрагменты *о*-хинонов и свободные положения хинонового кольца тем самым препятствуя реакциям сочетания. Это позволяет выделить окисленные формы пирокатехинов в индивидуальном виде и использовать их в качестве объектов исследования. Поэтому данная глава посвящена производным пирокатехинов с несколькими *втор*- и *трет*-алкильными группами.

Стоит отметить, что несмотря на то, что первые представители данного класса соединений известны с середины XX-го века, за последние два десятилетия разнообразие алкильных заместителей в структуре пирокатехинов заметно выросло.

Наиболее распространенная методика получения пространственно-экранированных пирокатехинов заключается в алкилировании незамещенного пирокатехина олефинами, спиртами или галогенпроизводными в присутствии катализаторов: минеральных или органических кислот, катионообменных смол, галогенидов металлов, алюмосиликатов и других соединений кислого характера. Селективность реакции и получение продуктов с заданной структурой обеспечивается подбором условий процесса (температура,

растворитель, соотношение реагентов), которые учитывают особенности структуры исходных алкилантов и применяемых катализаторов.

В химии фенольных соединений среди вторичных алкильных заместителей наиболее известными являются пропильные и циклогексильные группы [88]. В структуру пирокатехина они вводились с помощью соответствующих алкенов и спиртов в присутствии алкоголятов алюминия (в случае алкена) и минеральных кислот (серной или фосфорной в случае спирта) в роли катализаторов. Исследователями ИМХ РАН изучено алкилирование пирокатехина циклогексеном [89] и изопропиловым спиртом [90] в присутствии хлорной кислоты, а также окисление полученных пирокатехинов. В обоих случаях образуется смесь 3,5-ди-, 3,6-ди- и 3,4,6-триалкилзамещенных пирокатехинов, состав которой зависит от соотношения реагентов (Схема 1.2.1). Так, проведение реакции при мольном соотношении пирокатехин : алкилирующий агент = 1 : 2.5 приводит к преимущественному образованию 3,5-диалкилзамещенного изомера (60 %), в то время как 3,6- и 3,4,6-триалкилзамещеные производные образуются в равных количествах (по 20 %). Снижение мольного соотношения пирокатехин : алкилирующий агент до 1 : 2 приводит к увеличению числа продуктов алкилирования в смеси за счет образования моноалкилированных продуктов. Температура проведения процесса в случае алкена составляла 120 °C, а при использовании спирта 140 °C. Отмечалось, что применение в качестве катализаторов серной и полифосфорной кислот при алкилировании пирокатехина приводит к осмолению реакционной смеси.

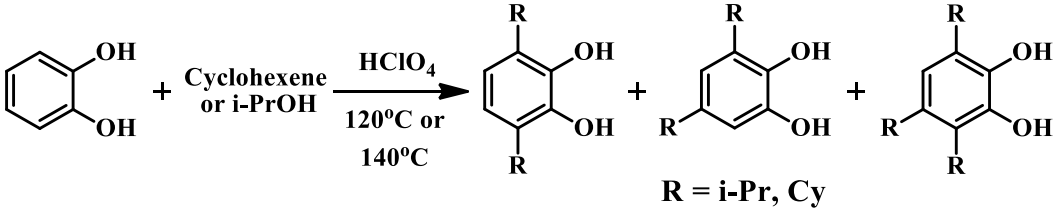


Схема 1.2.1

Аналогичный процесс алкилирования пирокатехина проводили в исследовании [91], где алкилирующим агентом являлся бензгидрол (Схема 1.2.2). В отличие от предыдущих случаев в данном исследовании катализатором служила серная кислота. Любопытным фактом было то, что основным продуктом реакции является 4,5-дизамещенное производное пирокатехина (до 52 %), в то время как 3,6-диалкилзамещенного изомера не наблюдается.

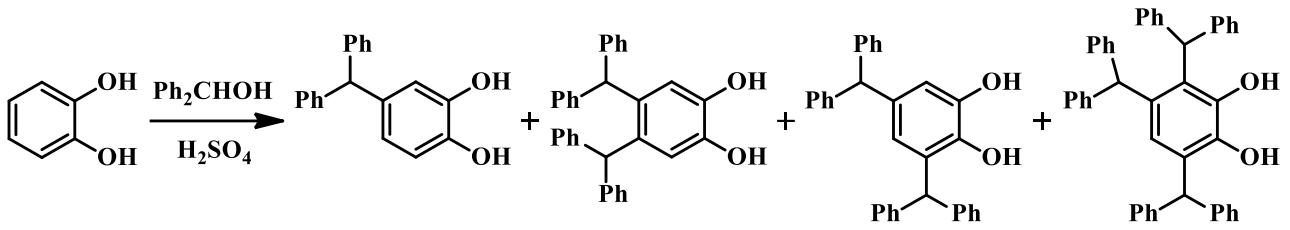


Схема 1.2.2

Кроме простейших вторичных заместителей в структуру пирокатехина вводились и более сложные алкильные фрагменты. Так, в 2007 году продемонстрирована попытка введения в фенольное соединение алкильного заместителя терпеновой природы. В работе [92] исследовано алкилирование пирокатехина камфеном в присутствии двух типов катализаторов. Показано, что использование фенолята алюминия или изопропилата алюминия приводило к преимущественному образованию продукта *O*-алкилирования (**a**) – моноэфира с изоборнильным строением терпенового заместителя (Схема 1.2.3). Процесса *C*-алкилирования в этих условиях не происходило. Обратная картина наблюдалась при использовании различных гетерогенных кислотных катализаторов (глин, цеолитов и катионитов). В данном случае алкилирование пирокатехина происходило с образованием смеси соединений, где основным продуктом являлся монозамещенный пирокатехин с изокамфильным заместителем (**b**). Также методом колоночной хроматографии были выделены моно- (**c**) и диалкилированные пирокатехины (**d**), содержащие изокамфильный заместитель.

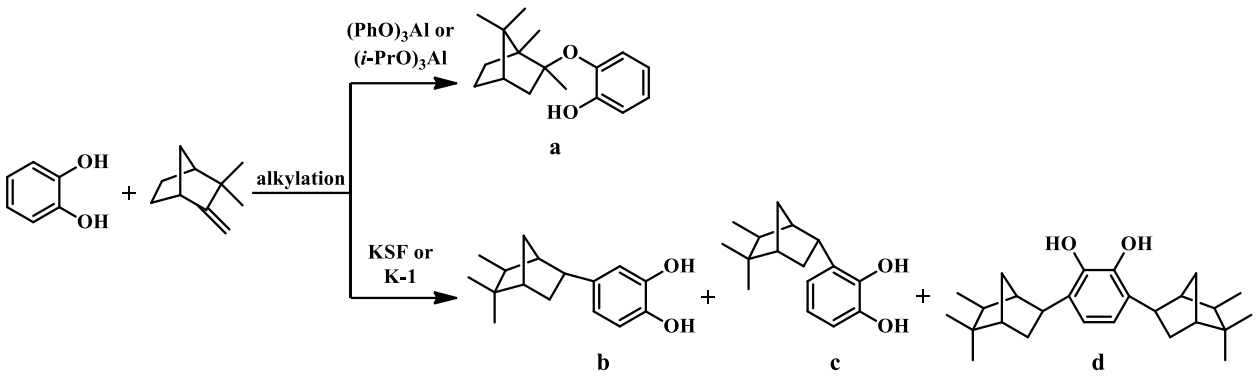


Схема 1.2.3

Также, к числу пирокатехинов с вторичными заместителями можно отнести производные триптицена. Специфичная структура алкильного фрагмента не позволяет получать подобные соединения путем прямого алкилирования пирокатехина, поэтому ученые пользуются иной стратегией синтеза – в качестве стартового субстрата используется триптицен и через ряд химических превращений (реакции бромирования, нуклеофильного замещения и деметилирования) получают пирокатехин **a** (Схема 1.2.4) [93].

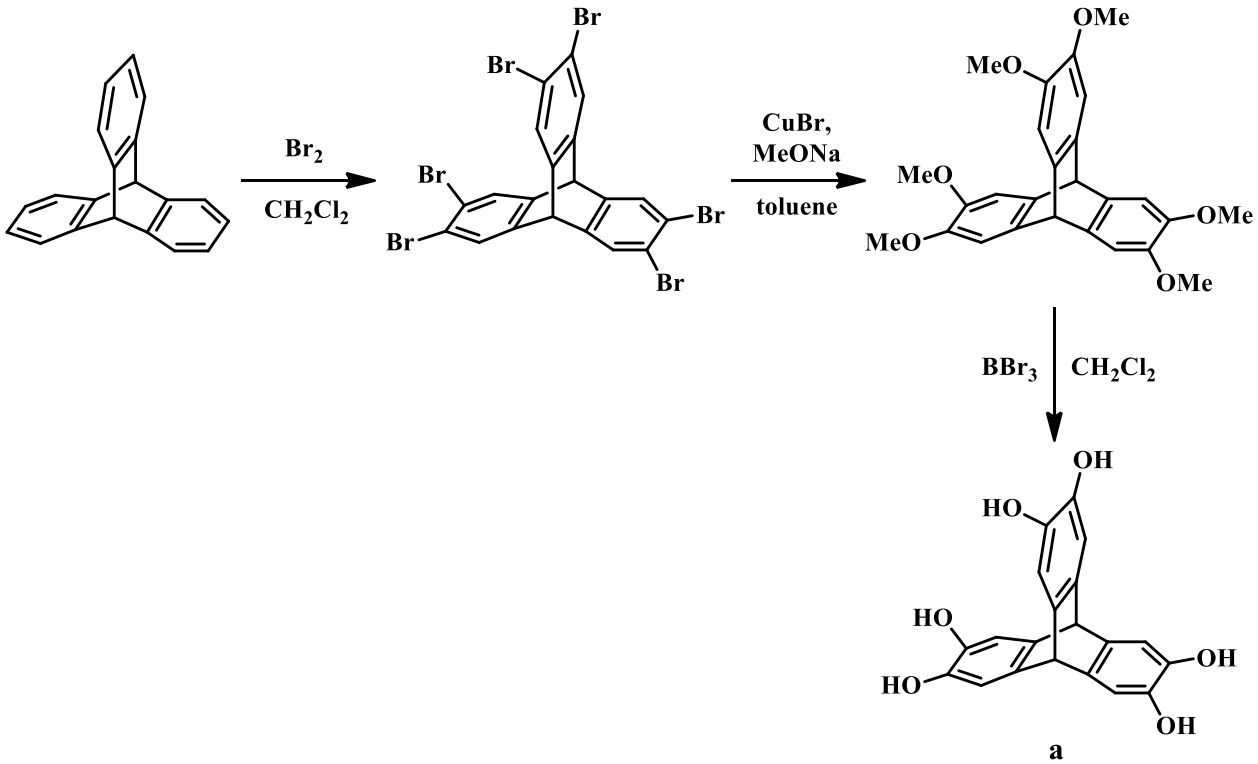


Схема 1.2.4

Процесс окисления пирокатехинов, содержащих вторичные алкильные заместители помимо образования целевого *о*-хинона может сопровождаться

формированием различного рода побочных продуктов. Среди них можно ожидать образования более стабильных *о*-хинонметидной (**a**) или *п*-хинонметидной (**b**) форм (Схема 1.2.5), обладающих расширенной π-системой. Одним из возможных факторов подобного перестроения структуры является наличие подвижного атома водорода во вторичном алкильном заместителе и возможность «выплощения» структуры с расширением π-системы.

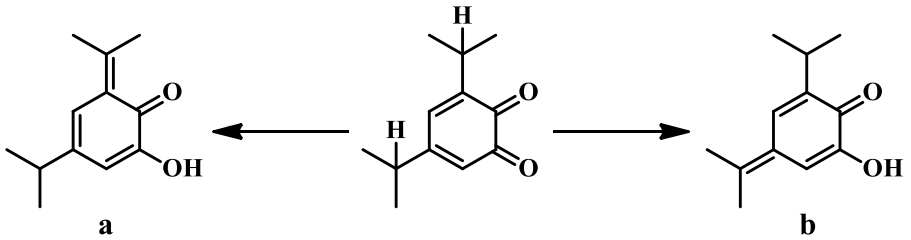


Схема 1.2.5

Переход от вторичных заместителей к третичным приводит к увеличению кинетической стабильности молекул *о*-хинонов за счет большего экранирования карбонильных групп и свободных положений хинонового кольца, а также исключает возможность образования *о*-хинонметидной и *п*-хинонметидной форм.

Простейшим представителем третичных алкильных заместителей является *трет*-бутильная группа. Большинство исследований проведено на фенольных соединениях именно с таким заместителем. В зависимости от количества и расположения t-Bu-групп в ароматическом кольце пирокатехина, соединения можно разделить на три группы – монозамещенные алкильные производные (в литературе встречаются 3-*трет*-бутилпирокатехин и 4-*трет*-бутилпирокатехин), а также дизамещенные – 3,5- и 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехины. В отличие от пирокатехинов, содержащих вторичные заместители (i-Pr, c-Hex, $CHPh_2$), пирокатехинов, содержащих три t-Bu группы не известно.

Препаративно ди-*трет*-алкилзамещенные пирокатехины получают, как правило, по реакции алкилирования пирокатехина. В качестве алкилирующих агентов применяют *трет*-бутиловый спирт и изобутилен. В зависимости от

условий проведения реакции и исходных реагентов основными продуктами могут быть 4-*трет*-бутилпирокатехин (**a**), 3,5- (**b**) и 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехин (**c**), а также продукты *O*-алкилирования (**d**, **e**) (Схема 1.2.6).

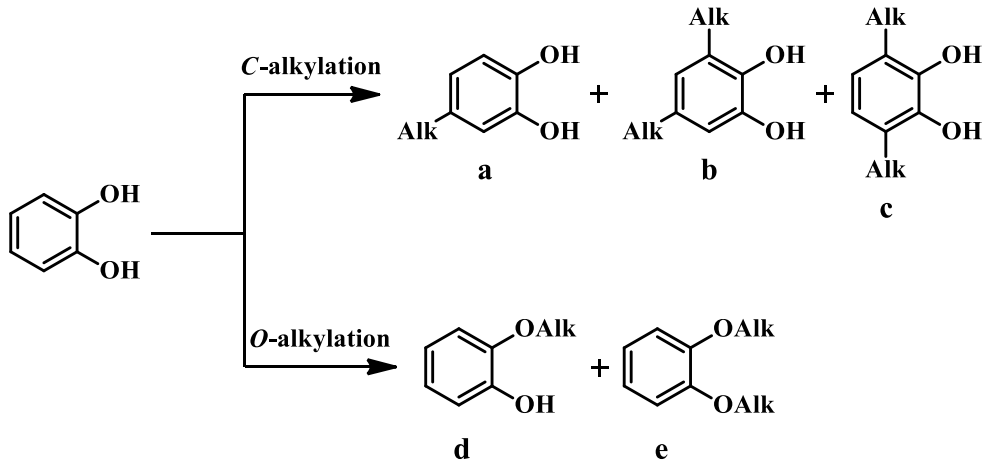


Схема 1.2.6

Так, в работах [94, 95] сообщалось об алкилировании пирокатехина *трет*-бутиловым спиртом в присутствии различных катализаторов кислотного характера. Показано, что катализаторы алюмосиликатной природы способствуют преимущественному образованию 4-*трет*-бутилпирокатехина с селективностью не ниже 80 % и конверсией пирокатехина 90 % (соотношение пирокатехин : *трет*-бутиловый спирт = 1 : 3), в то время как 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин и 3-*трет*-бутилпирокатехин обнаружены лишь как побочные продукты (Схема 1.2.7).

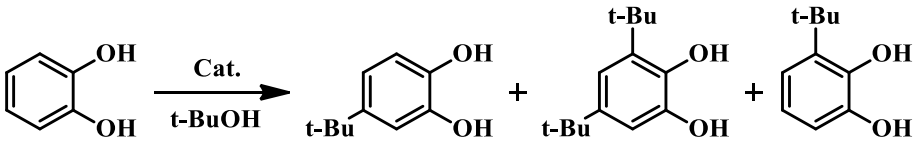


Схема 1.2.7

Довести до высоких показателей селективность процесса получения 4-*трет*-бутилпирокатехина удалось ученым из Индии [96]. Это было достигнуто алкилированием пирокатехина *трет*-бутиловым спиртом в присутствии твердого катализатора WO_x/ZrO_2. Селективность и конверсия процесса в данном случае составляла 99 %. Исследователями отмечалось, что алкилирование сопровождалось образованием смеси соединений, состоящей

только из двух продуктов (4-*трет*-бутилпирокатехина и 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина) и их соотношение зависит от размера пор катализатора.

Ранее сообщалось, что алкилирование пирокатехина *трет*-бутиловым спиртом в присутствии минеральных кислот в качестве катализаторов являлось селективным процессов и в качестве основного продукта был 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин, но его выход не превышал 55-60 % [97]. Авторы работы [98] показали, что при использовании в качестве катализатора серной кислоты выход продукта можно повысить до 90 % за счет проведения реакции алкилирования в среде бензола. Установлено, что бензол участвует в реакциях перекрестного алкилирования, а образование *in situ* органического кислотного катализатора – 4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензолсульфокислоты способствует преимущественному образованию 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина.

В исследовании [99] сообщалось о получении 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина с выходом 98 %.

Селективное получение *трет*-бутилированного продукта пирокатехина с заместителями в положении 3 и 6 продемонстрировано немецкими учеными [100]. Алкилирование пирокатехина проводилось изобутиленом в присутствии *бис*-катехолата титана (катализатор) в среде ксилола. В этих условиях происходило преимущественное образование 3,6-, а не 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина – выход 3,6-изомера достигал 91 %.

Перечисленные способы введения *трет*-бутильных групп в пирокатехин подразумевали получение только продуктов *С*-алкилирования, однако в качестве побочных соединений могут наблюдаться продукты и *О*-алкилирования. Группой словенских исследователей в [101] показана возможность введения *трет*-бутильных заместителей в пирокатехин с образованием продуктов *О*-алкилирования. Такой результат достигался варьированием растворителя и температурой процесса. Так, проведение реакции в дихлорметане с температурой 35 °С при использовании изобутилена

в присутствии серной кислоты происходило образование соединений **a** и **b** (Схема 1.2.8). Также исследователями показано, что алкилирование в петролейном эфире 100-120 в интервале температур 50-70 °C приводило к образованию смеси соединений, где в основном содержались продукты *C*-алкилирования (**c-f**).

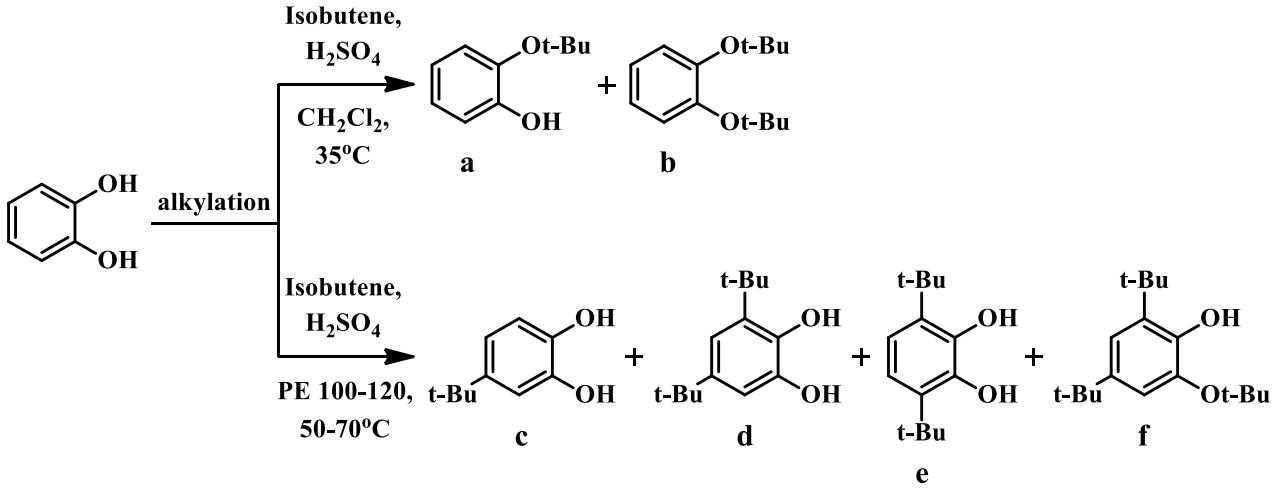


Схема 1.2.8

К настоящему времени продолжает расширяться база фенольных соединений с третичными алкильными заместителями. В 2010 году было проведено исследование [102], где сообщалось о введении в структуру пирокатехина *трет*-октильных групп. В присутствии ионной жидкости на основе хлорида индия (III) в качестве катализатора и соответствующего алкена в роли алкилирующего агента авторам удалось получить моноалкилированный продукт с выходом 88 %. Процесс характеризовался высокой селективностью. В недавней работе [103] сообщалось о получении пирокатехина с таким же заместителем с выходом 76 % в аналогичных условиях, только в данном случае катализатором был *бис*-катехолат титана (Схема 1.2.9). Также авторам удалось выделить окисленные формы пирокатехина, содержащих два третичных октильных заместителя и охарактеризовать их.

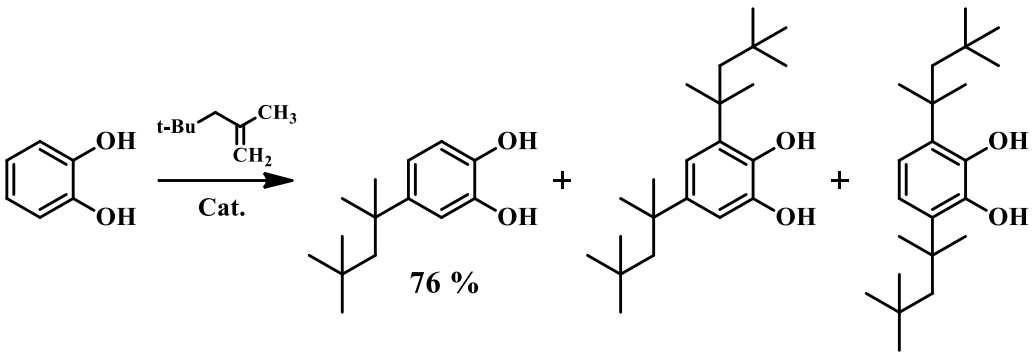


Схема 1.2.9

Известно несколько работ [104, 105] о получении пирокатехинов с третичными адамантильными заместителями. Синтезировать такие производные удалось алкилированием пирокатехина адамантанолом в присутствии трифторуксусной кислоты. Необычным способом введения в структуру пирокатехина диадамантильных третичных заместителей сообщалось в исследовании [106]. Процесс алкилирования осуществляли с использованием 4-диамантилдифенилфосфинита, диизопропилазодикарбоксилата и эфирата тетрафтороборной кислоты. Отмечалось, что образовывалась смесь 3,5- и 3,6-диалкилзамещенных производных пирокатехина, где преобладающим продуктом был 3,5-ди-*трет*-алкилзамещенный изомер.

Известен еще один тип пространственно-экранированных пирокатехинов/*о*-хинонов – 4,5-ди-*трет*-алкилзамещенные пирокатехины/*о*-бензохиноны, которые являются менее известными по сравнению с 3,5- и 3,6-ди-алкилпроизводными. Соединения такого рода содержат два третичных заместителя в положении 4 и 5 пирокатехинового (хинонового) кольца (Схема 1.2.10).

Схема 1.2.10

Наиболее известным представителем данного ряда является биспирокатехин **а**, который может быть получен из ацетона и пирокатехина с хорошим выходом 92 % (впервые получен в 1968 г.). Также, к подобным

представителям можно отнести и производное триптицена **b**, которое синтезируется в две стадии из 2,3,6,7-тетраметокси-9,10-диметилантрацена (Схема 1.2.11) [107, 108].

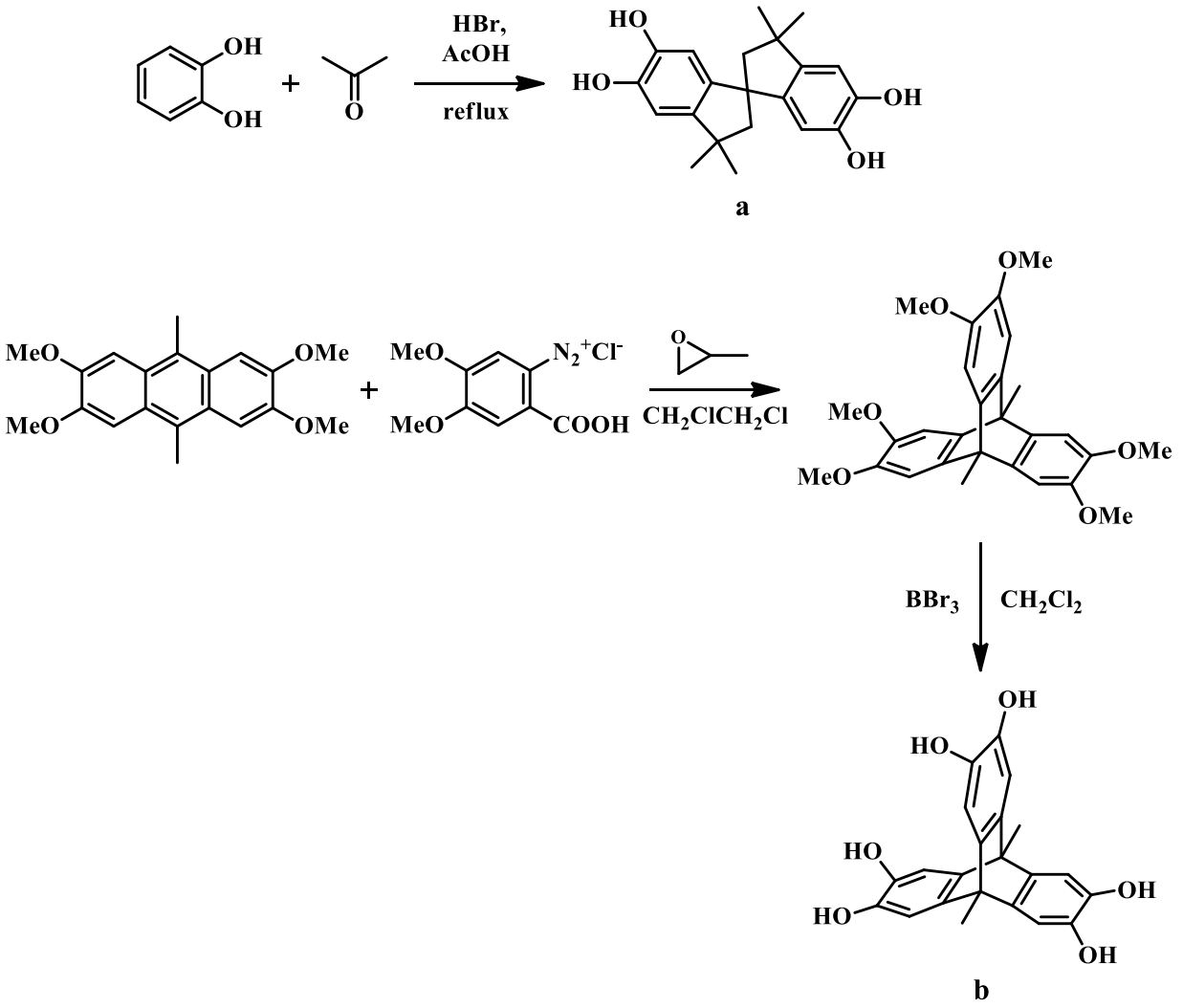


Схема 1.2.11

Как первый, так и второй представители обладают жесткой каркасной структурой и являются производными биспирокатехинов. Для данных пирокатехинов известны соответствующие *о*-бензохиноны, однако традиционно исследователями они используются для создания микропористых каркасных органических полимеров (Схема 1.2.12) [109, 110].

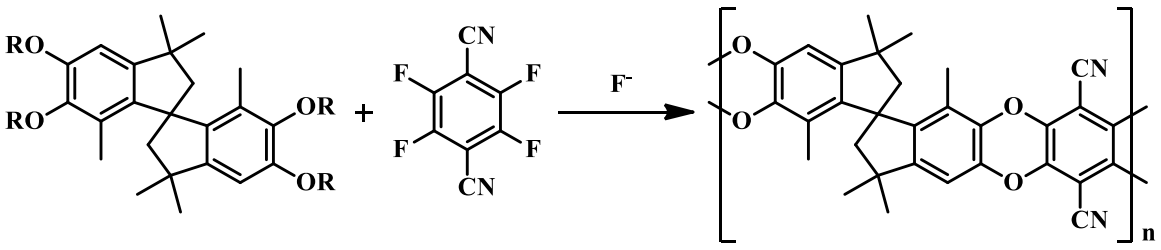


Схема 1.2.12

Несмотря на относительную популярность биспирокатехинов подобного строения производным монопирокатехинов/хинонов уделено значительно меньше внимания. Простейшими представителями данного класса являются 5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3-диол и его окисленная форма 5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3-дион. Для введения алкильного 1,1,4,4-тетраметилбутандиильного (ТМВ) заместителя используется 2,5-дихлор-2,5-диметилгексан, который получают из доступного 2,5-диметилгександиола-2,5. Пирокатехин с тетралиновым фрагментом был получен в две стадии из 1,2-диметоксибензола (данный подход нами оптимизирован и масштабирован в рамках выполнения этого исследования (Раздел 2.1)). С другой стороны, *о*-бензохинон еще в 1986 году был получен окислением солью Фреми замещенного фенола – 5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-ола [111]. В этой работе также сообщалось о его производных, содержащих один и два атома хлора в своем составе. Данные соединения были получены чередованием реакций нуклеофильного присоединения хлороводорода к *о*-бензохинону и классического окисления феррицианидом калия в щелочной среде образующегося пирокатехина и фактически являются единственными примерами функционализации пирокатехина с ТМВ заместителем (Схема 1.2.13).

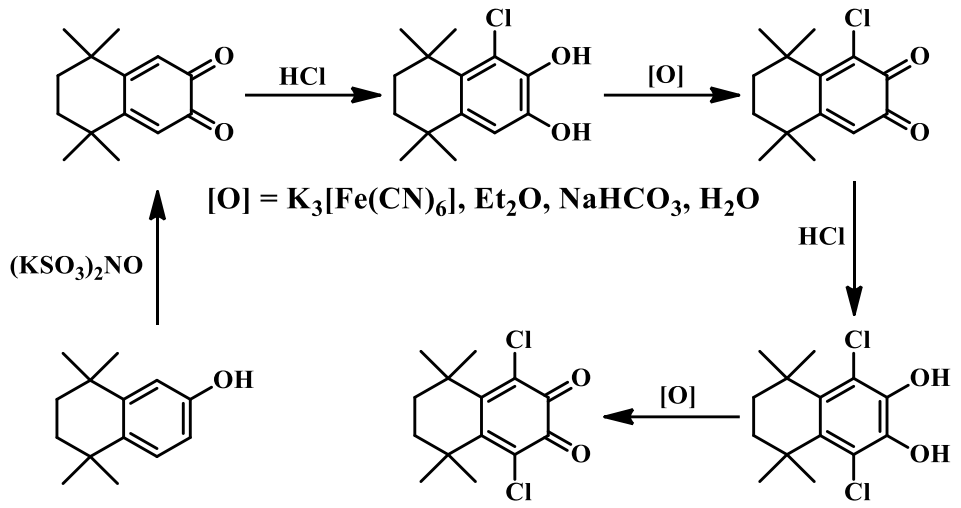


Схема 1.2.13

Стоит отметить, что данный подход – окисление фенола до *о*-бензохинона – позволил нашей научной группе впервые получить *о*-бензохиноны с тремя третичными заместителями в три стадии из незамещенного фенола (Схема 1.2.14). Так, алкилирование фенола **a** приводило к получению 2,4,5-три-*трет*-алкилзамещенных фенолов **b**. Их окисление SeO_2 в AcOH приводило к получению целевых *о*-хинонов **c**, содержащих третичные заместители в положении 3, 4 и 6 хинонового кольца. *о*-Хинон **c** является единственным представителем *о*-хинонов, содержащих ди-*трет*-алкильный заместитель в положении 3 и 4 [112].

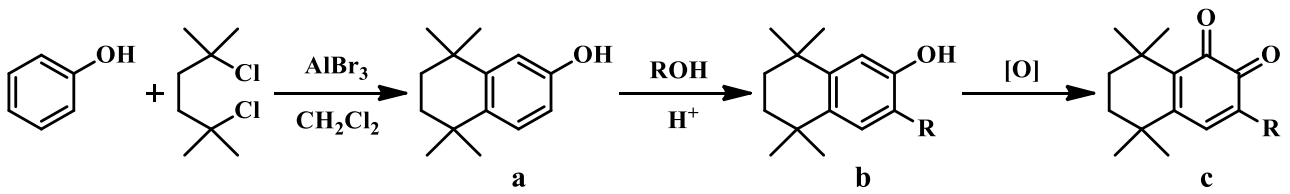


Схема 1.2.14

Таким образом, к настоящему времени разработаны условия алкилирования пирокатехина, при которых возможно введение в его структуру *втор*- и *трет*-алкильных заместителей различного строения и провести данный процесс с определенной региоселективностью.

1.3. Функционализация пространственно-экранированных пирокатехинов и *о*-хинонов

Функционализация пространственно-экранированных пирокатехинов и *о*-хинонов является актуальной задачей в ряде исследований для настройки их свойств. Существует несколько принципиальных стратегий модификации подобных соединений – из *о*-хинона по реакциям нуклеофильного присоединения и замещения (один из примеров приведен на Схеме 1.2.13) или из пирокатехина как с использованием защитных групп, так и без их применения. К настоящему времени синтезировано большое количество пространственно-экранированных (содержащих два объемных алкильных заместителя) пирокатехинов и *о*-хинонов с различными функциональными группами (*O*, *N*, *C*, *S*-замещенные пирокатехины/*о*-хиноны). Поэтому в данной главе будут рассмотрены лишь методы функционализации пирокатехинов/хинонов, направленные на получение производных катехолкарбоновых кислот.

Производные катехолкарбоновых кислот могут быть получены окислением стерически-затрудненных производных фенольных кислот. Так, сложный эфир окисленной формы протокатеховой кислоты был получен в результате окисления кислородом воздуха этил 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензоата (Схема 1.3.1) [113]. Процесс сопровождался миграцией *трет*-бутильной группы из *орто*-положения гидроксильной группы в соседнее положение сложноэфирного фрагмента. Конечный продукт представляет собой окисленную форму пирокатехина – *о*-бензохинон. Данный *о*-хинон является первым и единственным примером получения окисленной формы производного пространственно-экранированной катехолкарбоновой кислоты, которое удалось выделить и структурно охарактеризовать.

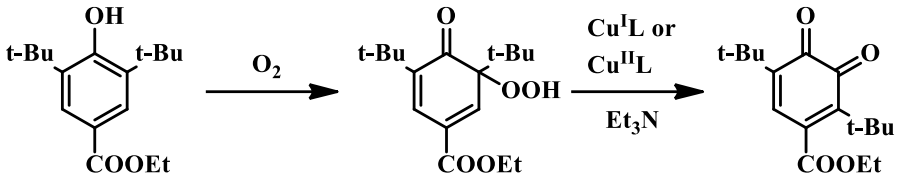


Схема 1.3.1

К настоящему времени среди пространственно-экранированных соединений катехолкарбоновых кислот ничего не известно об их амидных производных. Однако, в литературе встречаются родственные им гетероциклические соединения, которые, как говорилось выше, могут рассматриваться как производные катехолкарбоновых кислот (Схема 1.3.2).

Одним из способов получения таких производных является присоединение сильных нуклеофилов к *о*-хинонам. Введение нитронилнитроксильного фрагмента в 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон с применением соединений лития показано в [114]. Метод представляет собой получение на первой стадии литированного производного нитронилнитроксильной части и нуклеофильное присоединение ее к *о*-хинону с формированием системы – гетероциклический радикал-хинон (Схема 1.3.3). В данном случае недостатком этого подхода является образование большого числа побочных продуктов и низкое содержание в смеси целевого соединения (5 %).

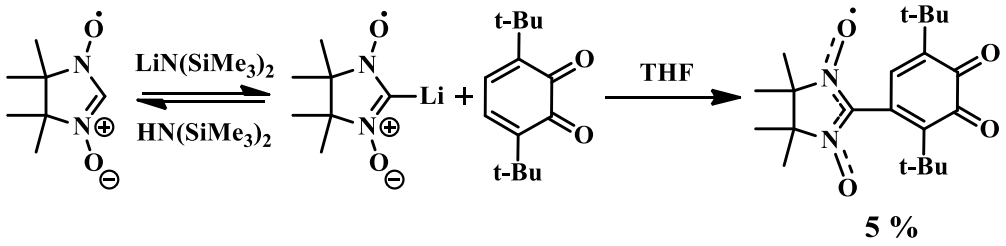


Схема 1.3.3

С другой стороны, известно, что соединения подобного рода могут быть получены из альдегидов – важных структурных блоков при синтезе гетероциклических производных кислот. Например, конденсация 3-*трет*-бутилкатехолальдегида с 2,3-диметил-2,3-*бис*-(гидроксиламин)бутаном с последующим окислением приводила к формированию гетероциклического

нитронилнитроксильного радикала (Схема 1.3.4). С помощью такого подхода в работах Шульца и его коллег продемонстрировано связывание диоксоленового фрагмента с нитронилнитроксильной группировкой [115, 116]. Подобные соединения являются прекурсорами для синтеза семихиноновых комплексов, которые являются модельными соединениями при изучении внутримолекулярных магнитных взаимодействий и получения молекулярных магнетиков.

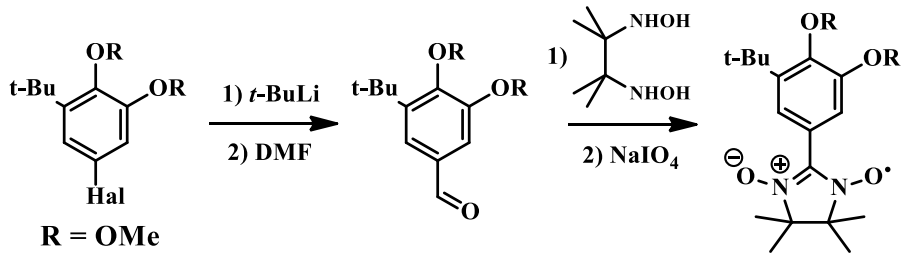


Схема 1.3.4

Среди производных катехолальдегидов, содержащих две *трет*-бутильные группы, известно соединение на основе 3,6-ди-*трет*-бутилкатехолальдегида [117]. Альдегид был получен обработкой 3,6-ди-*трет*-бутилвератрола дихлорметилметиловым эфиром в присутствии хлорида титана в роли катализатора и использовался для синтеза *о*-хинона с порфириновым заместителем в положении 4 (Схема 1.3.5).

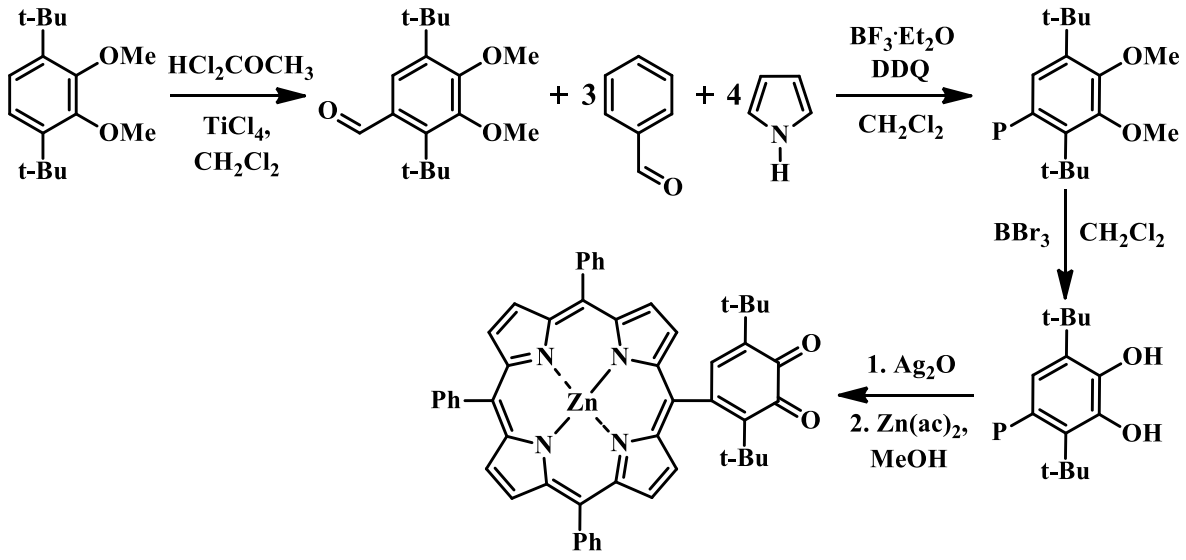


Схема 1.3.5

Стоит отметить, что в большинстве случаев для предотвращения побочных процессов исследователи проводили трансформацию альдегидной группы после того, как защищали гидроксильные фрагменты пирокатехина.

За последнее десятилетие широкое применение в синтезе производных стерически-затрудненных пирокатехинов нашел 3,5-ди-*трет*-бутилкатехолальдегид. Несомненным преимуществом его применения является возможность модификации альдегидной группы без использования защитных групп. Исследователями ИМХ РАН в результате реакций конденсации получены такие редокс-активные производные как катехолальдимины [118-120], а восстановлением альдегидной группы удалось получить алкоксипроизводные [121, 122] и на их основе CH_2X-замещенные пирокатехины/*о*-хиноны (X = *N*-гетероцикл, *SR*- и ароматические производные (Схема 1.3.6)) [123, 124].

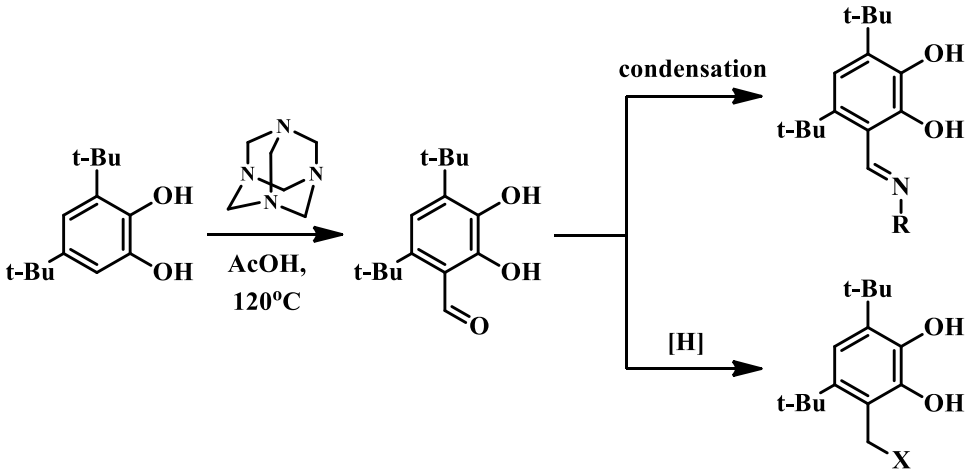


Схема 1.3.6

Белорусскими исследователями, пользуясь аналогичной стратегией синтеза (применение реакций конденсации), на основе 3,5-ди-*трет*-бутилкатехолальдегида продемонстрировано получение соединений с изоникотиноильным и тиосемикарбазольным фрагментами (Схема 1.3.7а) [125]. Данные производные использовались в синтезе комплексных соединений серебра, которые проявили антибактериальные и противогрибковые свойства. Авторами предполагалось, что координация атома металла осуществляется как

на пирокатехиновый фрагмент, так и на кетонный (тионовый) центры (структура комплекса соответствует приведенной авторами в статье). Так же, в недавней работе [126] сообщалось о синтезе катехолальдимина, NH_2-донором которого в реакции конденсации являлся 8-аминохинолин (Схема 1.3.7b). Его никелевый комплекс выступал в качестве катализатора превращения спиртов до *транс*-циннамонитрилов и бензальдегидов.

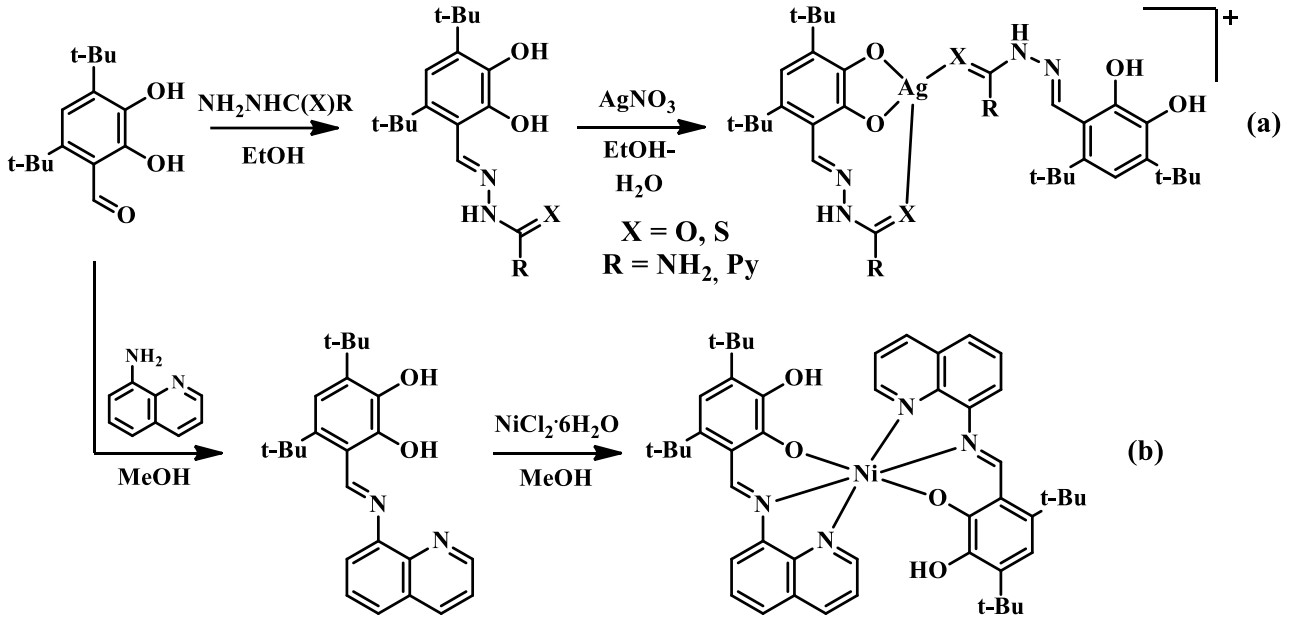


Схема 1.3.7

Группой американских ученых сообщалось о синтезе соединения, содержащего *бис*-катехолатный фрагмент. В таком производном пирокатехиновые центры связаны ксантеновым мостом через иминиевые фрагменты (Схема 1.3.8). Авторами работы продемонстрированы его координационные способности с возможностью получение моноядерных [127] и биядерных [128] комплексных соединений. В последнем случае один из металлоцентров связывается дополнительными хелатирующими группами (ксантеновым атомом кислорода и атомами азота иминиевой части) наряду с кислородами диоксоленового фрагмента.

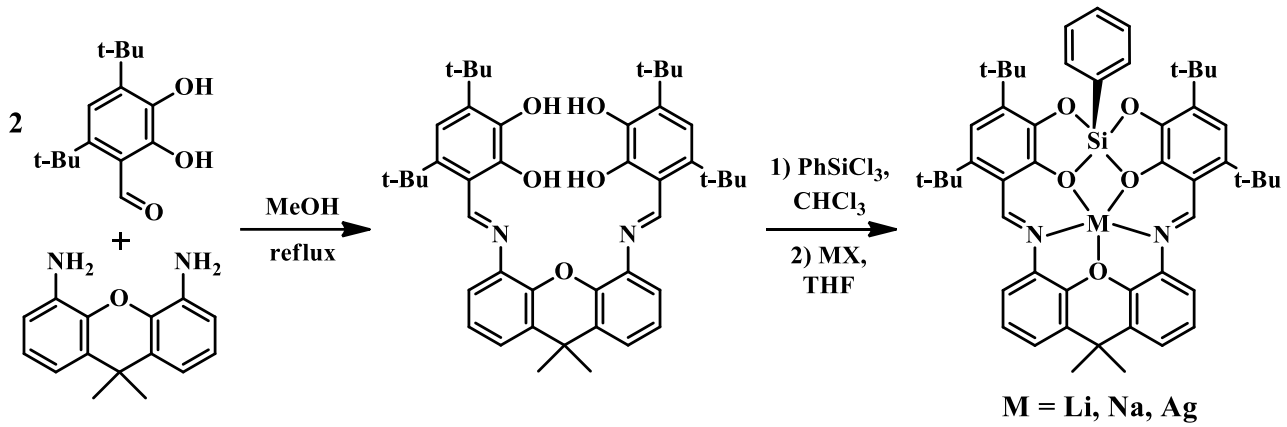


Схема 1.3.8

Среди перечисленных научных исследований соединения с катехолальдиминовым фрагментом использовались в основном для синтеза комплексных соединений. В литературе известны и другие примеры образования производных стерически-затрудненных катехолкарбоновых кислот на основе 3,5-ди-*трет*-бутилкатехолальдегида и области их применения. В работе [129] сообщалось о синтезе катехолсодержащих оснований Шиффа с тиофенольными и меркаптобензимидазольными группами. Авторами было показано, что в случае основания Шиффа с тиофенольным фрагментом существует равновесие между зацикленной и расцикленной формами (Схема 1.3.9). Окисление циклической формы сопровождалось конкурирующими процессами, где в первую очередь происходило образование *о*-хиноновой формы, а затем бензотиазольного цикла. Так был получен пространственно-экранированный *о*-хинон с гетероциклическим бензотиазольным заместителем.

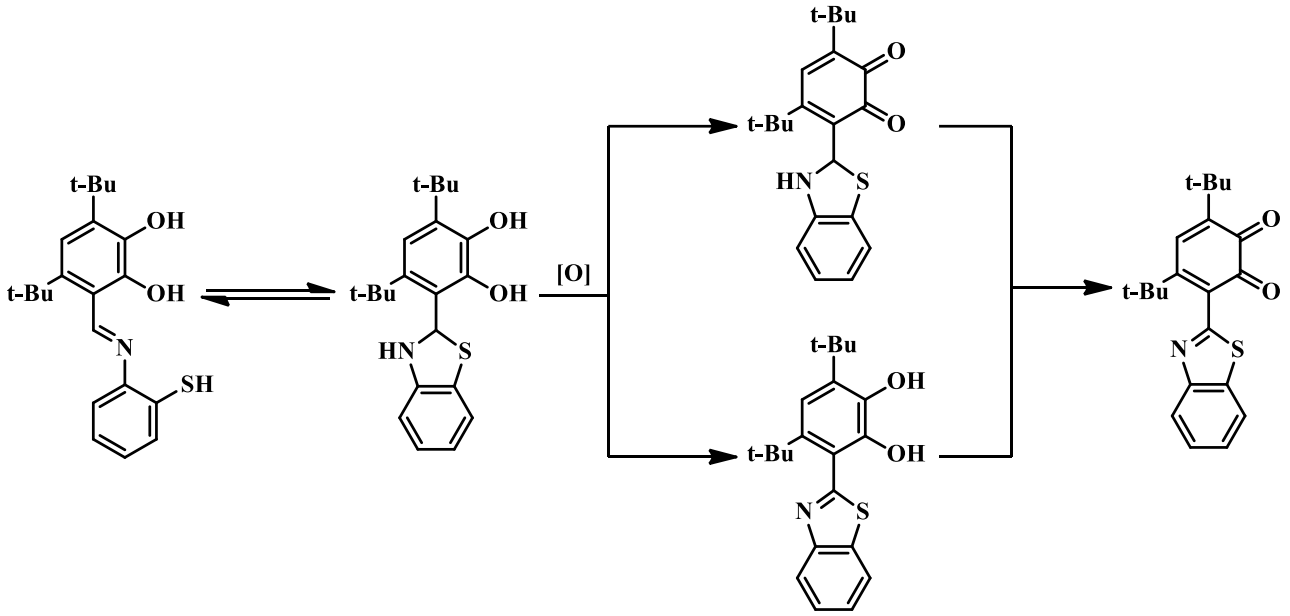


Схема 1.3.9

1.4. Заключение

Подводя итоги, можно заключить, что к настоящему времени синтезирован большой ряд производных катехолкарбоновых кислот, не имеющих стерических затруднений в своей структуре. Их методы синтеза получили широкое распространение и являются актуальными и в настоящее время. Основное внимание исследователей направлено на поиск новых биологически активных объектов среди соединений данного ряда. Также особое внимание им уделяется в химии координационных соединений и ценной является способность образовывать полиядерные структуры. Однако сообщений об алкилзамещенных производных катехолкарбоновых кислот в литературе практически не представлено. Введение двух объемных алкильных заместителей в катехолкарбоновые кислоты является тупиковой стратегией, поэтому необходимо проводить модификацию диалкилзамещенных пирокатехинов/хинонов, в химии которых разработаны подходы к синтезу различных производных, однако катехолкарбоновые кислоты не рассматривались. Эти факты и явились предпосылкой для данного исследования.

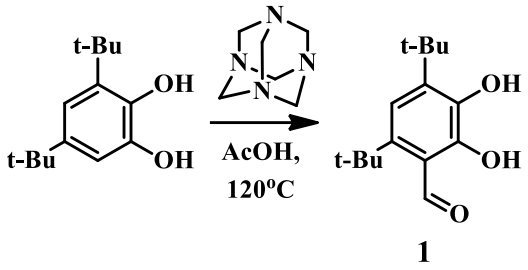
Глава 2. Обсуждение результатов

Данная диссертационная работа посвящена синтезу и изучению свойств пространственно-экранированных катехолкарбоновых кислот и их производных, в том числе их окисленных форм (*о*-бензохинонов), а также развитию синтетических подходов получения три- и тетразамещенных пирокатехинов/хинонов тетралинового ряда и синтезу комплексных соединений переходных и непереходных металлов на их основе. Рассмотрены 3 типа пирокатехинов/*о*-бензохинонов (3,5-, 3,6-ди-*трет*-бутил-замещенные и 4,5-ди-*трет*-алкил-замещенные) и комплексные соединения на их основе.

Первая часть работы посвящена (Раздел 2.1) синтезу стартовых пространственно-экранированных ароматических альдегидов и бромбензолов, в том числе разработке методов синтеза соединений тетралинового ряда. Во второй части работы рассмотрено получение стерически-затрудненных катехолкарбоновых кислот и их гетероциклических производных (Разделы 2.2 и 2.3). В завершении работы рассмотрены некоторые свойства полученных соединений – антирадикальные, электрохимические и координационные свойства (Раздел 2.4), а также обобщены структурные особенности катехолкарбоновых кислот и их производных, в том числе комплексных соединений на их основе (Раздел 2.5).

2.1. Синтез исходных пространственно-экранированных альдегидов и их предшественников

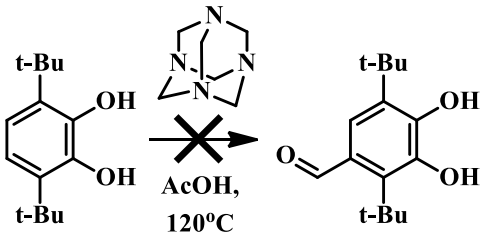
Как говорилось ранее (Глава 1.3, Схема 1.3.6), исследователями института металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева в мультиграммовых количествах был синтезирован катехолальдегид **1** из соответствующего пирокатехина в одну стадию в условиях реакции Даффа (Схема 2.1.1). Данный альдегид является представителем ряда 3,5-ди-*трет*-бутилзамещенных пирокатехинов.



1

Схема 2.1.1

В отличии от **1**, его аналог – 2,5-ди-*трет*-бутил-3,4-дигидроксибензальдегид (представитель ряда 3,6-ди-*трет*-бутилзамещенных пирокатехинов) не является доступным соединением и получить его в условиях реакции Даффа из 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина не удалось (Схема 2.1.2).



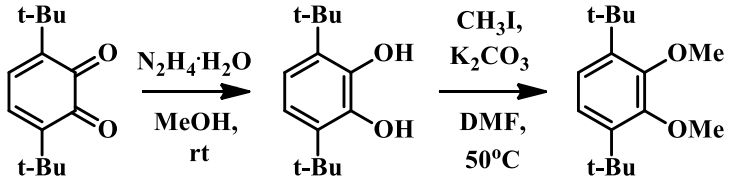
2

Схема 2.1.2

Таким образом, в рамках данного научного исследования решалась задача, направленная на разработку метода синтеза пространственно-экранированных бензальдегидов – стартовых соединений для получения производных протокатеховой кислоты из доступных реагентов.

Исходным соединением для получения пространственно-экранированного бензальдегида может являться 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехин. Для предотвращения побочных процессов использовали метильные защитные группы. Поэтому методика синтеза была построена следующим образом: синтез 3,6-ди-*трет*-бутилвератрола и последующее введение альдегидной группы в данное соединение.

На первом этапе синтеза 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон **3** был восстановлен до соответствующего пирокатехина **4** и поставлены защитные группы (Схема 2.1.3). Таким образом был получен 3,6-ди-*трет*-бутилвератрол **5** с высоким выходом.



3 **4** (96 %) **5** (75 %)

Схема 2.1.3

На следующем этапе синтеза вводили альдегидную группу в данное соединение (Схема 2.1.4). Для достижения этой цели нами подбирались условия с применением доступных реактивов. Использование аналогичных условий синтеза катехолальдегида **1** (реакция Даффа) приводит к образованию трудноразделимой смеси альдегидов **6**, **7** и **8** (Схема 2.1.4a). В условиях реакции Вильсмейера-Хаака не происходит образования целевого ароматического альдегида **6** (Схема 2.1.4b). Поэтому решили использовать другой подход, а именно введение альдегидной группы с использованием литийорганических соединений (реакции нуклеофильного присоединения к производным муравьиной кислоты) (Схема 2.1.4c). Для этого полученное соединение **5** бромировали при комнатной температуре в четыреххлористом углероде в присутствии карбоната натрия. Обменную реакцию между бромом и литием осуществили действием *н*-бутиллития на соединение **9** в тетрагидрофуране под вакуумом при температуре ниже 0°C. Добавление к **10** избытка

свежеперегнанного этилформиата приводит к образованию 2,5-ди-*трет*-бутил-3,4-диметоксибензальдегида **6** с малым содержанием 3,6-ди-*трет*-бутилвератрола **5** (продукта гидролиза замещенного фениллития **10**) в виде примеси.

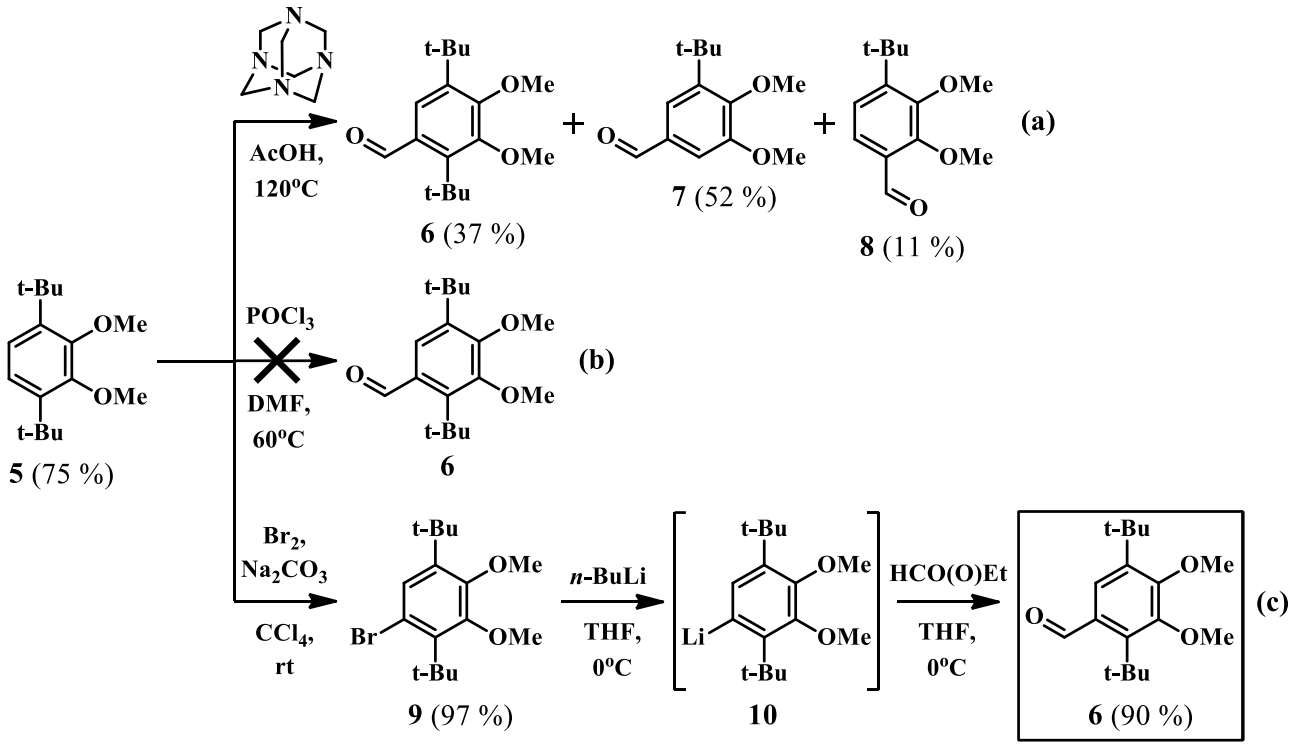


Схема 2.1.4

Таким образом, из *о*-бензохинона **3** в 5 стадий был получен пространственно-экранированный бензальдегид **6** – стартовое соединения для синтеза гетероциклических производных протокатеховой кислоты. Стоит отметить, что все стадии масштабируемы и могут использоваться для наработки мультиграммовых количеств стартовых соединений **6** и **9**.

Производные пространственно-экранированных пирокатехинов, содержащих *трет*-алкильные заместители в положении 4 и 5 пирокатехинового фрагмента мало изучены. В подобных соединениях соседние с гидрокси(алкокси)группой положения 3 и 6 остаются свободными и могут быть функционализированы (Схема 2.1.5). Поэтому нами рассматривалась возможность получения различных соединений подобного строения.

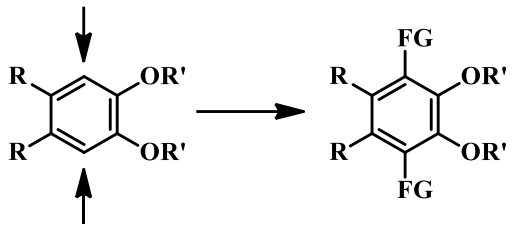


Схема 2.1.5

Из литературных данных известно, что простейший представитель данного ряда пирокатехинов – 5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3-диол был получен деметилированием (использование известной системы BBr_3/CH_2Cl_2) соответствующего вератрола, который синтезирован из 1,2-диметоксибензола по реакции алкилирования с 2,5-диметил-2,5-дихлоргексаном [130]. Нами был предложен способ синтеза 4,5-ди-*трет*-алкилпирокатехина **13** напрямую из незамещенного пирокатехина **11** минуя стадию снятия защитных групп (Метод 1). В этом случае для достижения хороших выходов потребовалось 1.5 мольных эквивалента бромида алюминия (Схема 2.1.6).

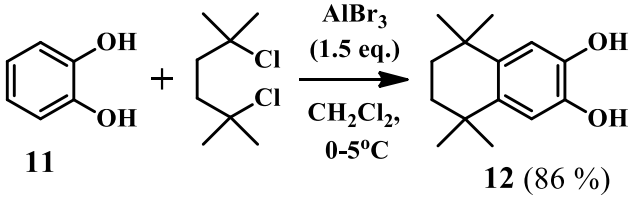


Схема 2.1.6

Также нами оптимизированы условия деметилирования 6,7-диметокси-1,1,4,4-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидронафталина при получении пирокатехина **12**. Установлено, что кипячение 6,7-диметокси-1,1,4,4-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидронафталина **14** с бромоводородом в уксусной кислоте (Схема 2.1.7) на протяжении суток приводит к получению целевого пирокатехина **12** (Метод 2).

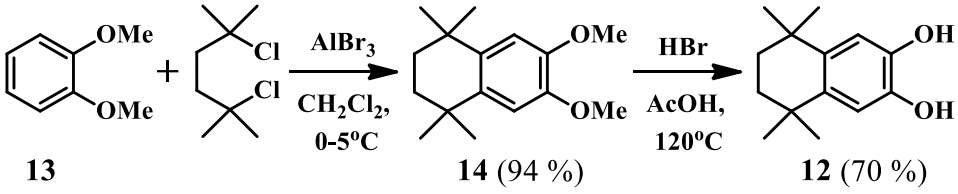


Схема 2.1.7

Данный подход позволяет отойти от классического метода снятия метильных (защитных) групп с применением трибромида бора и использовать более доступный реактив – бромоводородную кислоту. Это также демонстрирует устойчивость 1,1,4,4-тетраметилбутандиильного фрагмента к действию кислот по сравнению с *трет*-алкильными заместителями, которые в аналогичных условиях могут претерпевать реакции элиминирования с уменьшением пространственного экранирования пирокатехинового фрагмента [131]. По сравнению с первым способом синтеза соединения **12**, в данном случае требуется всего лишь 0.3 мольных эквивалента $AlBr_3$ для введения 1,1,4,4-тетраметилбутандиильного фрагмента в производное пирокатехина. Это можно объяснить тем, что в первом случае (Схема 2.1.6) на начальном этапе бромид алюминия расходуется на комплексообразование, и лишь после выступает как кислота Льюиса. Во втором методе бромид алюминия является только кислотой Льюиса.

Таким образом, разработан способ синтеза 5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3-диола в одну стадию (Метод 1) и усовершенствована известная методика его получения (Метод 2), которая открывает путь к синтезу подобных соединений в кислых средах с сохранением алкильного заместителя. Во втором методе синтеза катализатора (бромида алюминия) требуется в 5 раз меньше, по сравнению с первым. Также, преимуществом данного метода является его масштабируемость и возможность получения пирокатехина **12** в количестве до 30 г за один синтез.

Интересным фактом является различная реакционная способность полученных соединений **12** и **14** в реакциях бромирования. Так, при попытке получения 5,8-дибромо-6,7-диметокси-1,1,4,4-тетраметил-1,2,3,4-татрагидронафталина **16** – продукта бромирования соединения **14** по двум свободным положениям ароматического кольца – образуется лишь продукт однократного бромирования **15** с выходом 77% (Схема 2.1.8). При этом использование избытка брома приводит к раскрытию гидронафталинового

фрагмента и образованию соединения **17**, которое было зафиксировано методом ЯМР.

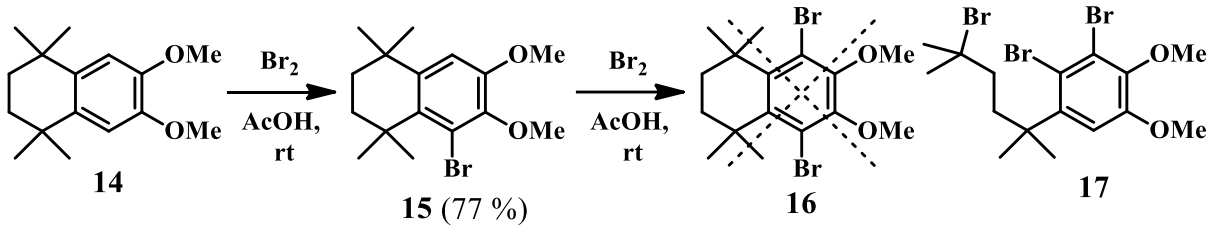


Схема 2.1.8

В ^{1}H ЯМР спектре ($CDCl_3$) реакционной смеси для **17** при 1.60 м.д. наблюдается уширенный синглет, отвечающий фрагменту -$C(CH_3)_2Br$, который образовался в результате раскрытия тетралинового цикла (сигналы CH_3-групп тетралинового фрагмента в **15** наблюдаются при 1.28 и 1.55 м.д.). Сигналы CH_2 фрагментов алкильного заместителя (в случае **17**) проявляются в виде дублетов при 1.80 и 1.93 м.д., в то время как сигналы аналогичных групп в тетралиновом фрагменте характеризуются наличием мультиплета в интервале 1.60-1.72 м.д. Также метоксигруппы наблюдаются при 3.85 и 3.90 м.д., а при 7.05 м.д. наблюдается сигнал, характерный для ароматического атома водорода соединения **17**.

С другой стороны, взаимодействие соединения **12** с 3 мольными эквивалентами брома приводит к хинону **18** (41%) – окисленной формы продукта двойного бромирования пирокатехина **12** (третий эквивалент брома расходуется на окисление дибромпирокатехина до *о*-хинона (Схема 2.1.9)).

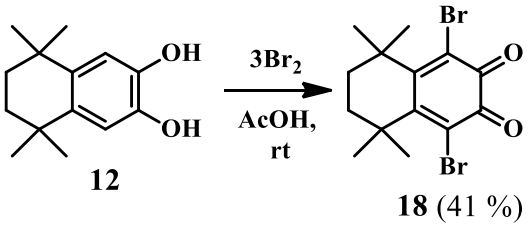
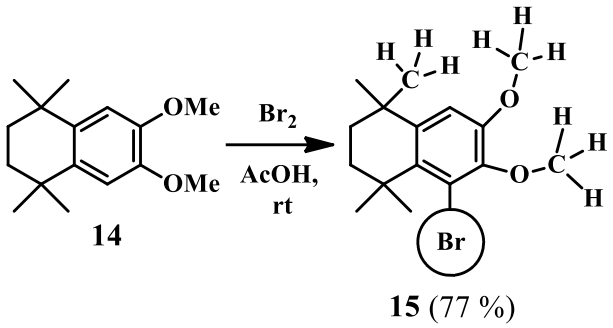


Схема 2.1.9

Предположительно, различие в реакционной способности можно объяснить стерической недоступностью положения 5 при бромировании **15** – при введении первого атома брома в структуру фиксируется положение

метокси-фрагментов, тем самым блокируется подход электрофильной частицы в это место молекулы (Схема 2.1.10). Данное предположение основывается на аналогии расположения метокси-групп в структуре вератрола **59**, описанной в разделе 2.3 (Рисунок 2.3.3).



14 **15** (77 %)

Схема 2.1.10

Строение соединения **18** подтверждено различными физико-химическими методами исследования, в том числе методом РСА (Рисунок 2.1.1).

Таблица 2.1.1. Избранные длины связей (d) и валентные углы (ω) в *о*-хиноне **18**.

Связь	d, Å	Угол	ω, град
Br(1)-C(3)	1.8921(15)	C(4)-C(3)-Br(1)	126.50(12)
Br(2)-C(10)	1.8923(15)	C(2)-C(3)-Br(1)	110.36(11)
O(1)-C(1)	1.209(2)	C(4)-C(3)-C(2)	123.13(14)
O(2)-C(2)	1.209(2)	C(9)-C(10)-Br(2)	126.89(12)
C(1)-C(10)	1.467(2)	C(1)-C(10)-Br(2)	109.71(11)
C(1)-C(2)	1.526(2)	C(9)-C(10)-C(1)	123.38(14)
C(2)-C(3)	1.469(2)	O(1)-C(1)-C(10)	124.64(16)
C(3)-C(4)	1.363(2)	O(1)-C(1)-C(2)	118.71(15)
C(4)-C(9)	1.522(2)	C(10)-C(1)-C(2)	116.60(13)
C(9)-C(10)	1.360(2)	O(2)-C(2)-C(3)	124.73(16)
C(4)-C(5)	1.544(2)	O(2)-C(2)-C(1)	118.75(15)

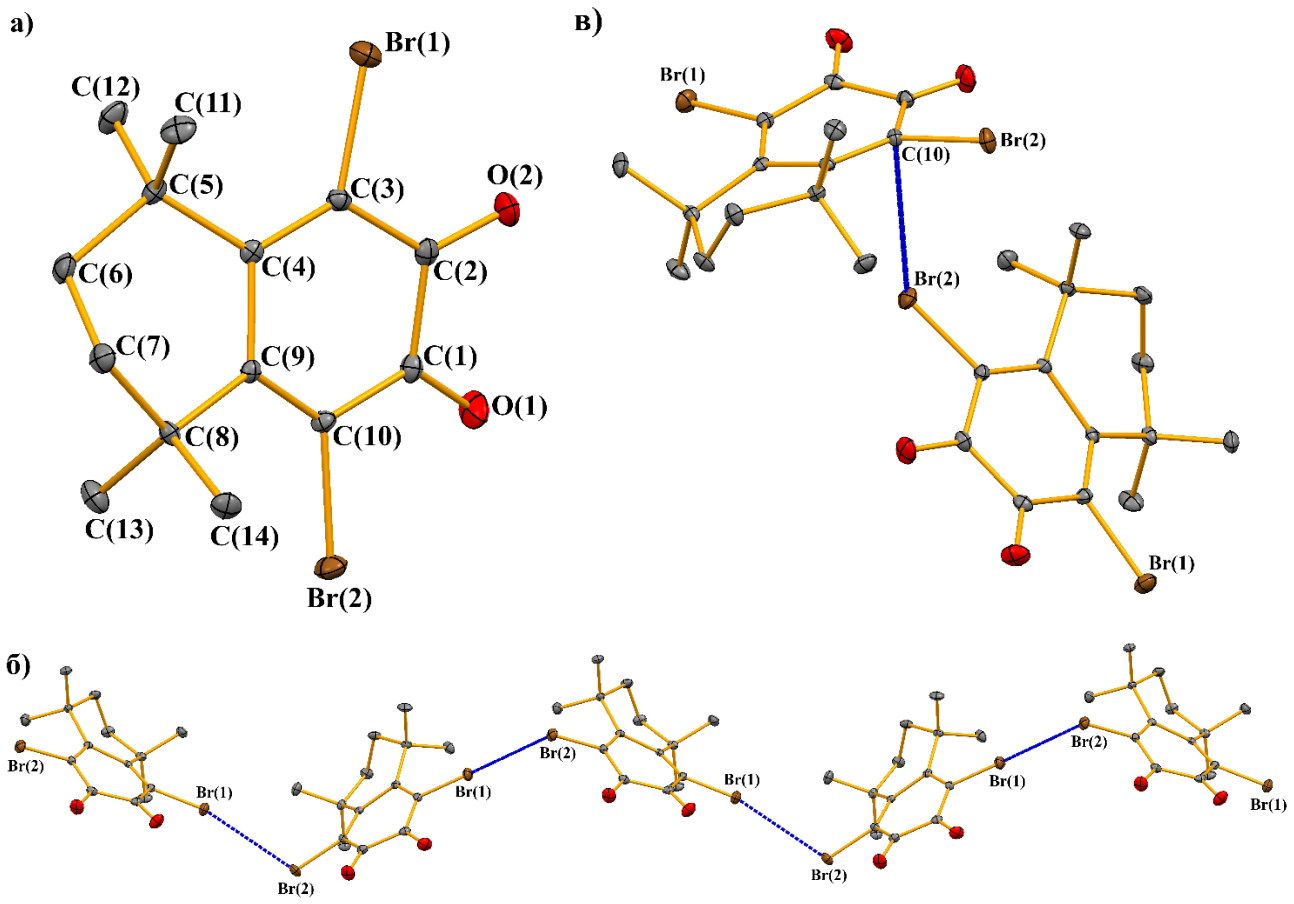


Рисунок 2.1.1. Молекулярная структура *о*-хинона 18 (а), внутри (б) и межцепочечные (в) межмолекулярные взаимодействия в кристалле *о*-хинона 18. Атомы водорода углеводородного фрагмента не показаны. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью.

В *о*-хиноне **18** в кристаллическом состоянии наблюдается типичное альтернирование длин связей хиноидного кольца. Хиноновое кольцо искажено по связям C(9)C(4) и C(1)C(2). В структуре можно выделить два сопряженных фрагмента O(1)C(1)C(10)C(9) и O(2)C(2)C(3)C(4), лежащих в различных плоскостях. Угол между этими плоскостями составляет 8.8°. Двугранный угол O(1)C(1)C(2)O(2) составляет -8.8°. О наличии стерической напряженности молекулы (пространственное отталкивание заместителей при атомах C(4) и C(3), а также C(9) и C(10) соответственно) свидетельствует большое искажение валентных углов при атомах C(10) и C(3) (см. Таблицу 2.1.1). В кристалле молекулы хинона упакованы в две цепочки посредством галогенидных связей (расстояние Br(1)…Br(2)* составляет 3.59 Å, что значительно меньше суммы

Ван-дер-Ваальсовых радиусов элементов, 1.97 + 1.97 = 3.94 Å; угол между плоскостями соседних молекул хинона составляет 49.5°).

Разновидностью процесса электрофильного замещения является реакция Даффа и подобно синтезу катехолальдегида **1** в аналогичных условиях из **12** был получен катехолальдегид **19** (Схема 2.1.11). Стоит отметить, что введения второй альдегидной группы в условиях реакции не происходит.

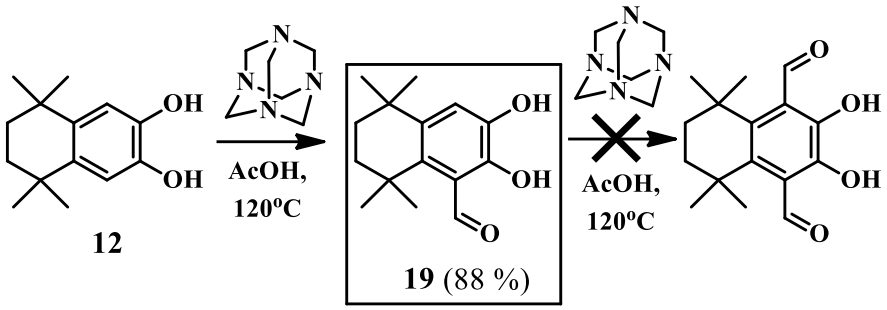


Схема 2.1.11

Химические свойства катехолальдегида **19** подобны альдегиду **1** (Схема 2.1.12). Так, восстановление **19** боргидридом натрия в метаноле с последующей обработкой серной кислотой приводит к получению метоксиметил-замещенному пирокатехину **20** – стартовому соединению для получения полифункциональных триалкилзамещенных *о*-хинонов. Полное восстановление альдегидной группы до метильной достигается действием цинка в присутствии разбавленной серной кислоты в метаноле. При этом образуется соединение **21**, которое легко окисляется до соответствующего *о*-бензохинона **22**.

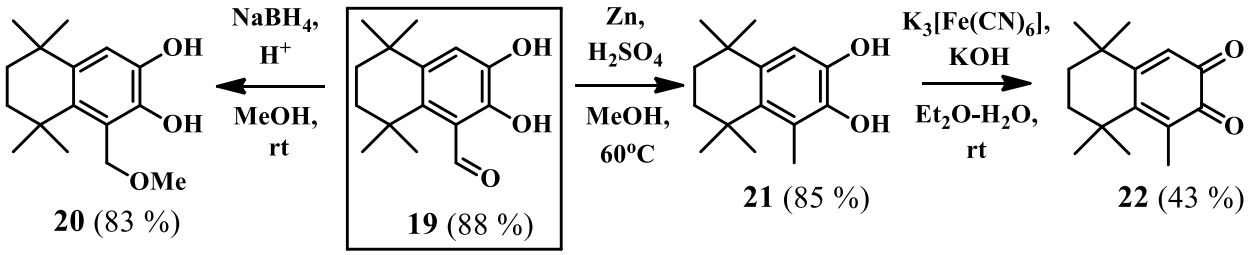


Схема 2.1.12

Полученный пирокатехин **21** может быть использован для синтеза соответствующего альдегида. Таким образом был получен альдегид **23** в условиях реакции Даффа (Схема 2.1.13). Его восстановление в системе цинк-

серная кислота в метаноле приводит к образованию тетра-замещенного пирокатехина **24**, окисление которого позволяет получить соответствующий *о*-бензохинон **25**.

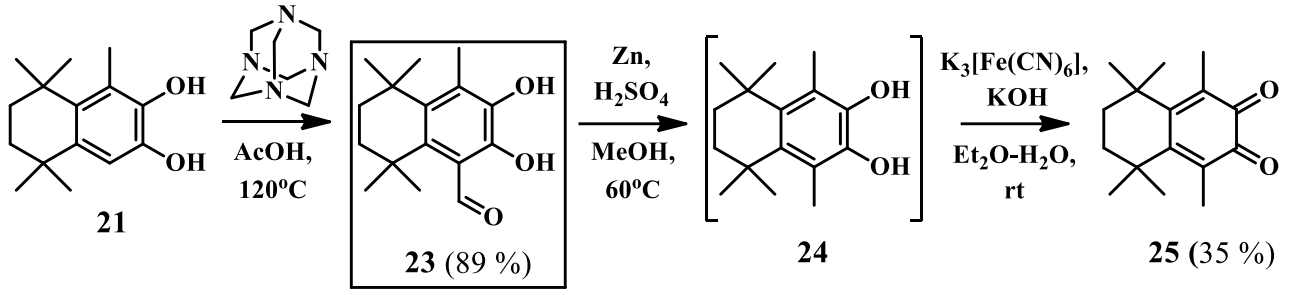


Схема 2.1.13

Следует отметить, что растворимость 4,5-ди-*трет*-алкилзамещенных пирокатехинов в гексане существенно ниже, чем у 3,5- и 3,6-замещенных пирокатехинов. Вероятной причиной этого является формирование большого числа межмолекулярных водородных связей, которые характерны для пирокатехинов как в кристаллической фазе, так и в растворе [132]. Это наблюдается и в кристалле пирокатехина **21** (Рисунок 2.1.2). В кристаллах **23** наблюдается типичная для катехолальдегидов [133, 134] цепочка внутри и межмолекулярных водородных связей (Рисунок 2.1.3). Характеристики внутри и межмолекулярных водородных связей приведены в таблице 2.1.2.

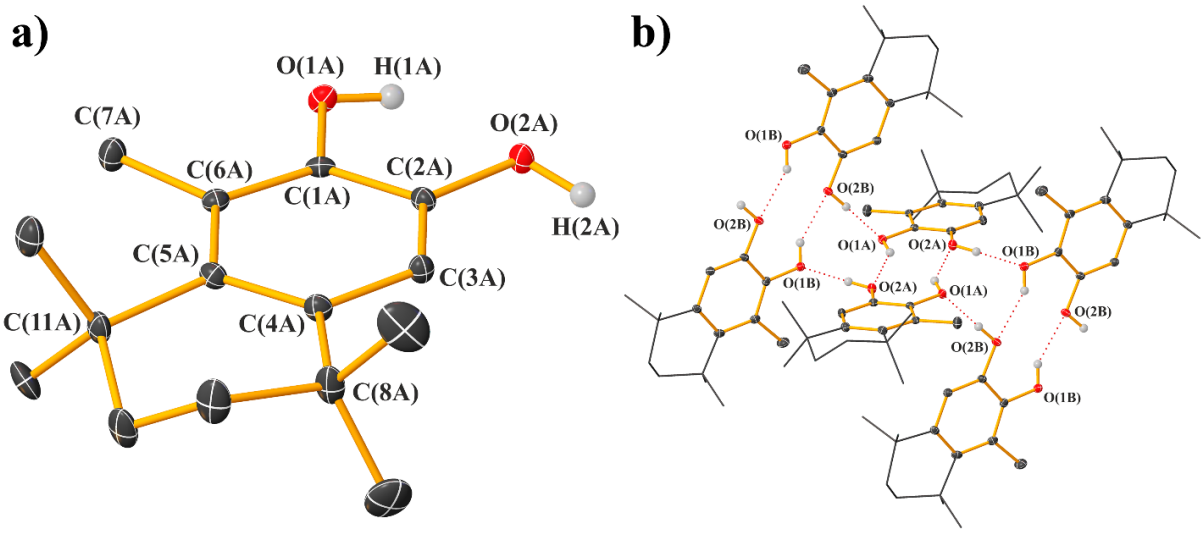


Рисунок 2.1.2. Строение молекулы А соединения 21 (*a*). Фрагмент кристаллической упаковки 21 с межмолекулярными водородными связями (*b*). Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода за исключением ОН-групп не показаны.

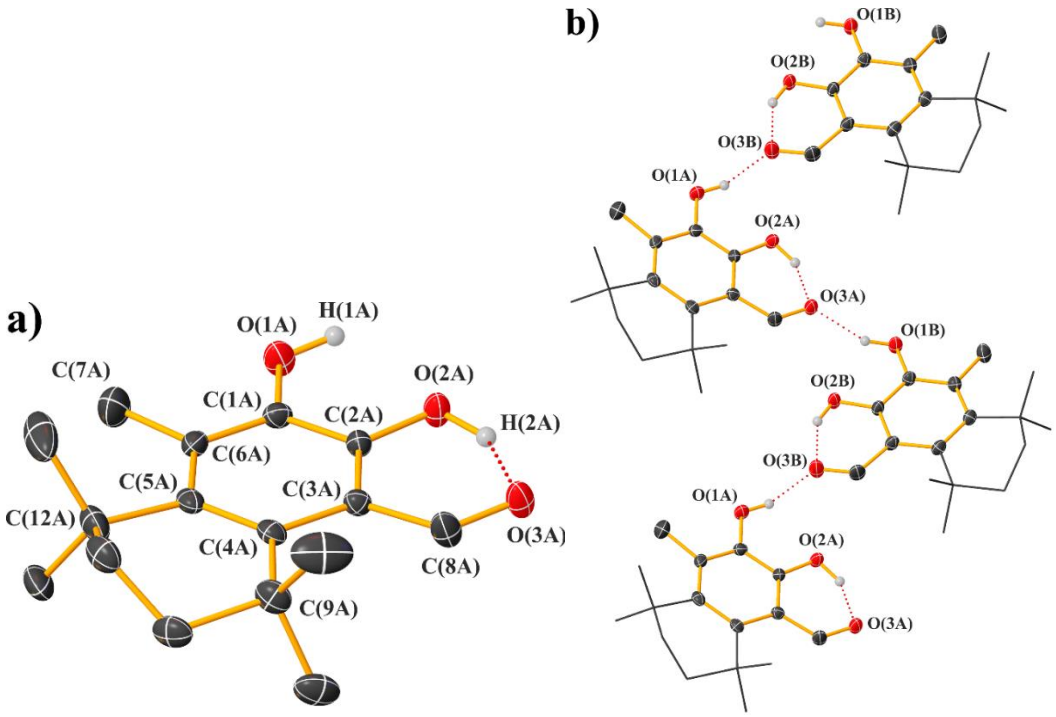


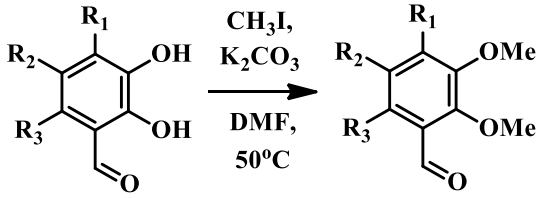
Рисунок 2.1.3. Строение молекулы А соединения 23 (*a*) с внутримолекулярной водородной H(2A)…O(3A) связью. Фрагмент кристаллической упаковки 23 с межмолекулярными водородными связями (*b*). Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода за исключением ОН-групп не показаны.

Таблица 2.1.2. Геометрические характеристики основных водородных связей D-H…A в кристаллах **21** и **23**.

Соединение	Водородная связь	Расстояния, Å			Угол
		D-H	H...A	D...A	DHA, º
21	O(1A)-H(1A)...O(2A)	0.86(2)	2.21(2)	2.6683(16)	112.8(16)
	O(1A)-H(1A)...O(2A)#1	0.86(2)	2.07(2)	2.8232(14)	144.5(18)
	O(2A)-H(2A)...O(1B)#2	0.88(2)	1.81(2)	2.6858(15)	177(2)
	O(1B)-H(1B)...O(2B)	0.83(2)	2.21(2)	2.6696(14)	114.9(16)
	O(1B)-H(1B)...O(2B)#3	0.83(2)	2.08(2)	2.8003(15)	144.2(18)
	O(2B)-H(2B)...O(1A)	0.91(2)	1.79(2)	2.6979(14)	172.2(19)
23	O(1A)-H(1A)...O(3B)	0.89(2)	1.89(2)	2.7549(18)	161.2(19)
	O(2A)-H(2A)...O(3A)	0.96(3)	1.63(3)	2.4991(16)	149(2)
	O(1B)-H(1B)...O(3A)#2	0.92(2)	1.90(2)	2.7467(16)	152.7(19)
	O(1B)-H(1B)...O(2B)	0.92(2)	2.20(2)	2.6784(18)	111.2(16)
	O(2B)-H(2B)...O(3B)	0.94(2)	1.64(2)	2.4933(17)	147.8(18)

#1 -x+2,-y+2,-z+1 #2 x-1,y,z #3 -x+3,-y+2,-z+1

Полученные катехолальдегиды **19** и **23**, а также альдегид **1**, были использованы для синтеза соединений **26-28** в аналогичных условиях, что и при синтезе вератрола **5** из пирокатехина **4** (Схема 2.1.14).

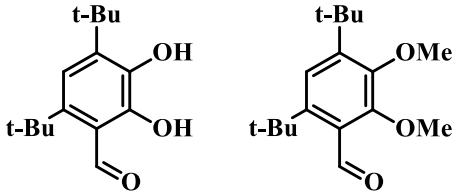


1 R_1 = t-Bu, R_2 = H, R_3 = t-Bu **26** (92 %)
19 R_1 = H, R_2, R_3 = TMB **27** (71 %)
23 R_1 = Me, R_2, R_3 = TMB **28** (85 %)

Схема 2.1.14

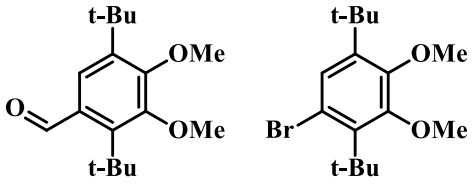
Таким образом, были получены стартовые соединения для синтеза производных катехолкарбоновых кислот:

1. Для синтеза производных 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина – соединения **1** и **26**;



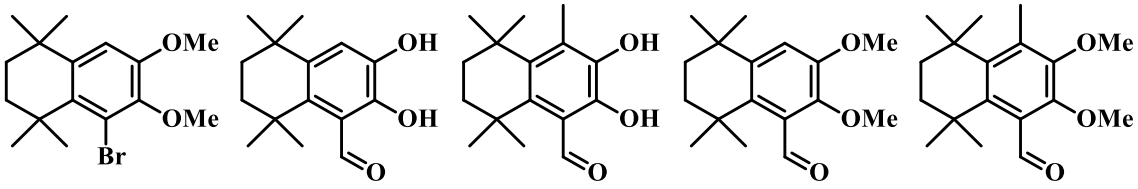
1 **26**

2. Для синтеза производных 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина – соединения **6** и **9**;



6 **9**

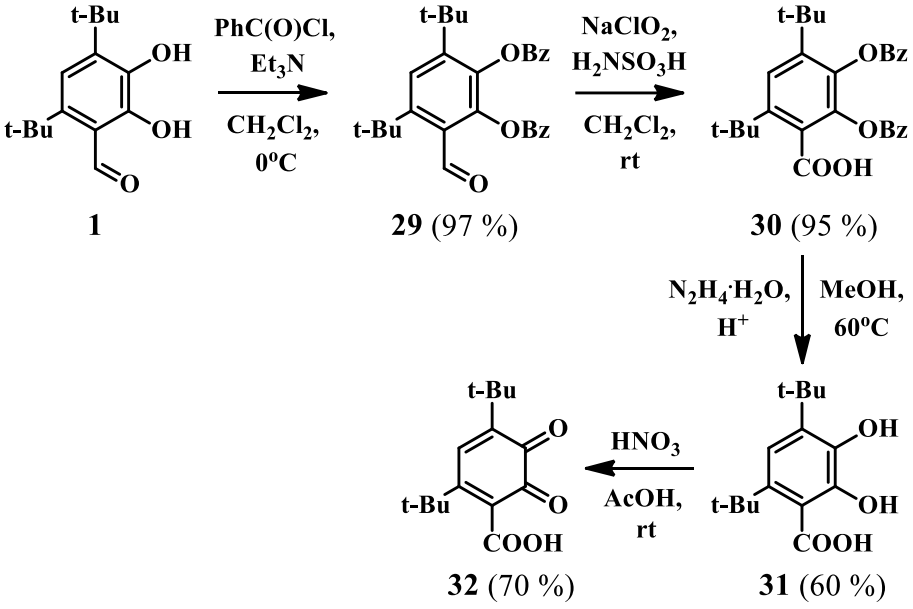
3. Для синтеза производных 4,5-ди-*трет*-алкилпирокатехина – соединения **15**, **19**, **23**, **27** и **28**.



15 **19** **23** **27** **28**

2.2. Синтез пространственно-экранированных катехолкарбоновых кислот и их окисленных форм

Прямое окисление альдегидной группы до карбоксильной протекает не селективно и сопровождается конкурирующими реакциями окисления пирокатехинового фрагмента. Поэтому на первой стадии синтеза (Схема 2.2.1) осуществили защиту пирокатехинового фрагмента сложноэфирными группами. Полученный альдегид **29** окисляли до кислоты в двухфазной системе CH_2Cl_2-H_2O при комнатной температуре с использованием избытка $NaClO_2$ в качестве окислителя. Снятие защитной группы (получение **31** из **30**) осуществлялось с помощью гидразингидрата, который дополнительно препятствует окислению пирокатеховой кислоты кислородом воздуха. Окисление **31** в *о*-хинон **32** осуществляли в кислой среде (HNO_3 в AcOH) для предотвращения реакций нуклеофильного присоединения воды к образующемуся *о*-бензохинону (ранее подобные процессы наблюдались для производных катехолальдиминов [119]). Таким образом, окисленная форма 2,3-дигидрокси-4,6-ди-*трет*-бутилбензойной кислоты была получена из альдегида **1** в 4 стадии с суммарным выходом 27 %.



1 **29** (97 %) **30** (95 %)

32 (70 %) **31** (60 %)

Схема 2.2.1

Окисленная форма пространственно-экранированной протокатеховой кислоты **35** получена в 3 стадии из бромпроизводного **9** – данный синтетический подход демонстрирует возможность синтеза протокатеховой кислоты не из альдегида (как это показано в случае пирокатеховой кислоты), а из его исходного субстрата, что позволяет сократить синтетический путь на одну стадию.

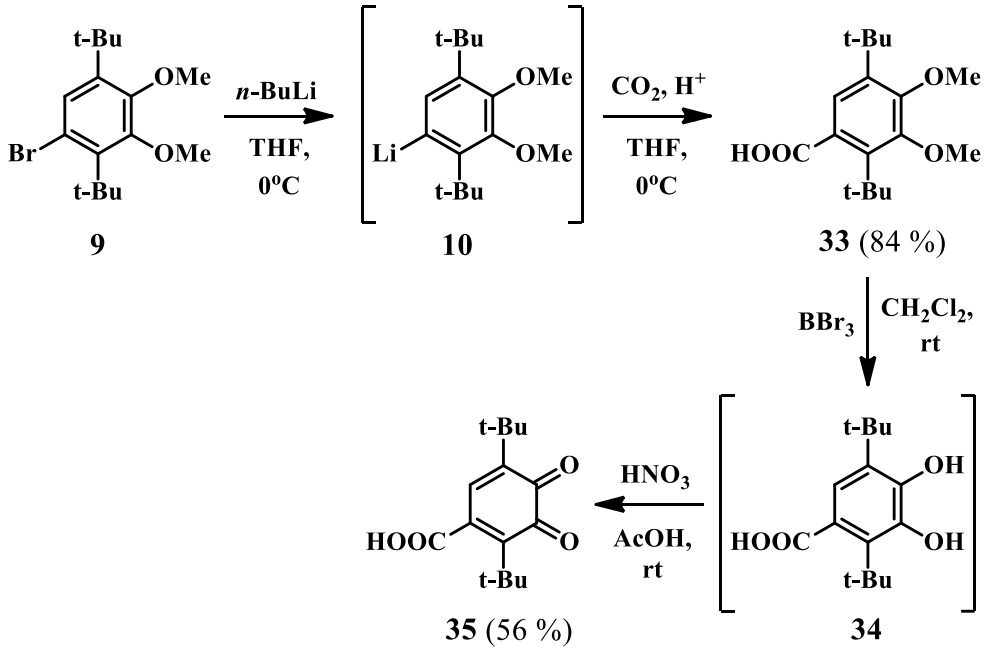


Схема 2.2.2

Аналогичный подход применили к синтезу окисленной формы пространственно-экранированной пирокатеховой кислоты **39** с ТМВ заместителем (Схема 2.2.3).

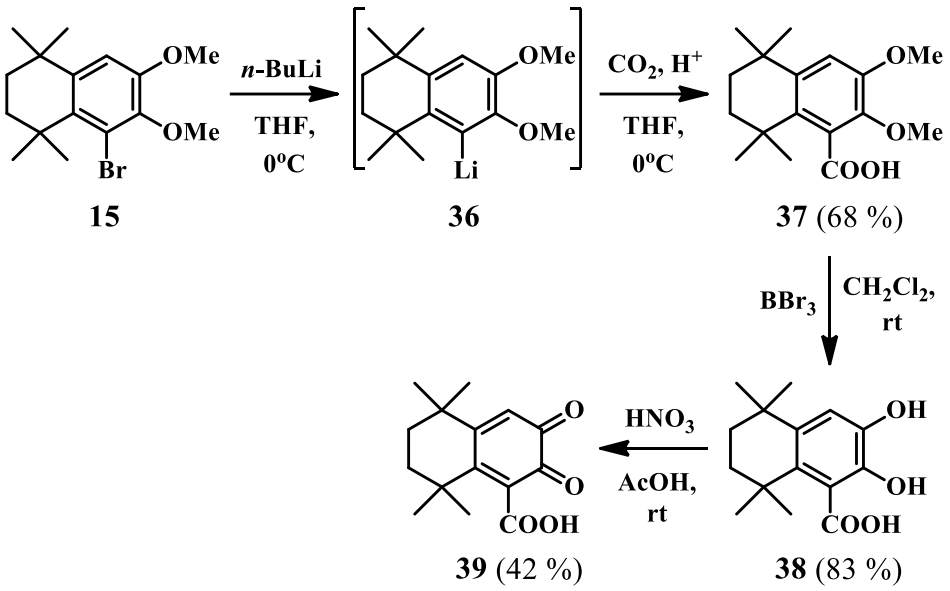


Схема 2.2.3

о-Хиноны **32**, **35** и **39** выделены в виде красных кристаллов кристаллизацией из смеси растворителей гексан-диэтиловый эфир (1:1). Полученные соединения охарактеризованы методами ^{1}H, ^{13}C ЯМР-спектроскопии и ИК-спектроскопии.

В ^{1}H ЯМР спектрах соединений **32**, **35** и **39** в $CDCl_3$ сигналы от алкильных заместителей наблюдаются в интервалах 1.24-1.29 м.д. (t-Bu) и 1.30-1.66 (ТМВ) м.д. соответственно. Сигнал от C_q-H для **32** наблюдается при 7.02 м.д., для **35** при 6.54 м.д. и для **39** при 6.54 м.д. В случае *о*-хинона **32** сигнал от COOH наблюдается как широкий синглет при 8.66 м.д. В ^{13}C ЯМР спектрах **32**, **35** и **39** наблюдаются характерные для хинонов сигналы 177.47/178.27 м.д. (**32**), 178.87/182.56 м.д. (**35**) и 176.33/178.00 м.д. (**39**) соответствующие фрагментам C=O групп. Наличие COOH-группы в соединении **32** подтверждается наличием сигнала 171.50 м.д.

В ИК-спектре соединений **32**, **35** и **39** в диапазоне от 1720-1600 $см^{-1}$ наблюдаются интенсивные полосы колебаний, характерных для C=O и C=C-групп хиноидного и карбоксильного фрагментов.

Строение **32** дополнительно подтверждено данными РСА. На рисунке 2.2.1 приведена молекулярная структура хинона **32**. По данным РСА в **32**

наблюдается характерное для *о*-хинонов альтернирование двойных и одинарных связей в кольце. Карбоксильная группа расположена ортогонально (83°) относительно плоскости хинонового кольца и не находится в сопряжении с ним.

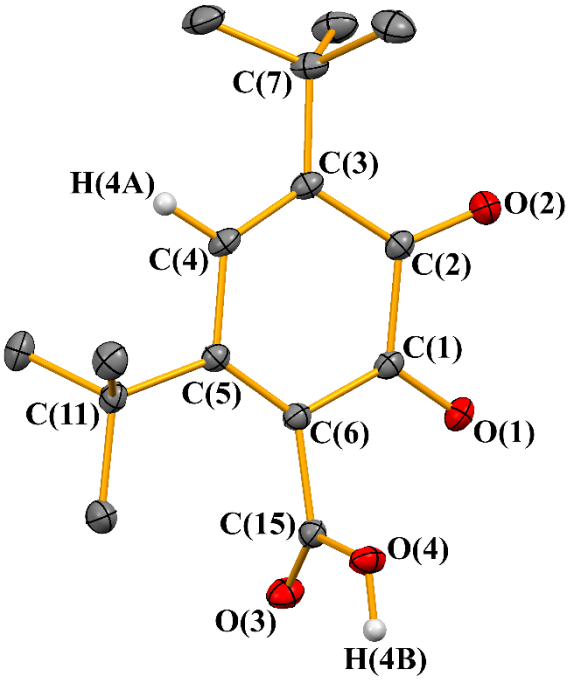


Рисунок 2.2.1. Молекулярное строение 6-карбокси-3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона. Атомы водорода, кроме H(4A) и H(4B) не показаны. Некоторые значения длин связей (Å): C(1)-O(1) 1.2178, C(2)-O(2) 1.2199, C(15)-O(3) 1.2064, C(15)-O(4) 1.3302, O(1)-C(1)-C(6) 122.09, O(1)-C(1)-C(2) 118.14, C(6)-C(1)-C(2) 119.75, O(2)-C(2)-C(3) 125.35, O(2)-C(2)-C(1) 117.20.

В кристалле **32** формируется цепочечная структура за счет образования водородных связей между карбоксильной группой одной молекулы и атомами кислорода *о*-хинона соседней (расстояния O(2)-H(4B)* 2.02 Å и O(1)-H(4B)* 2.31 Å меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов) (Рисунок 2.2.2).

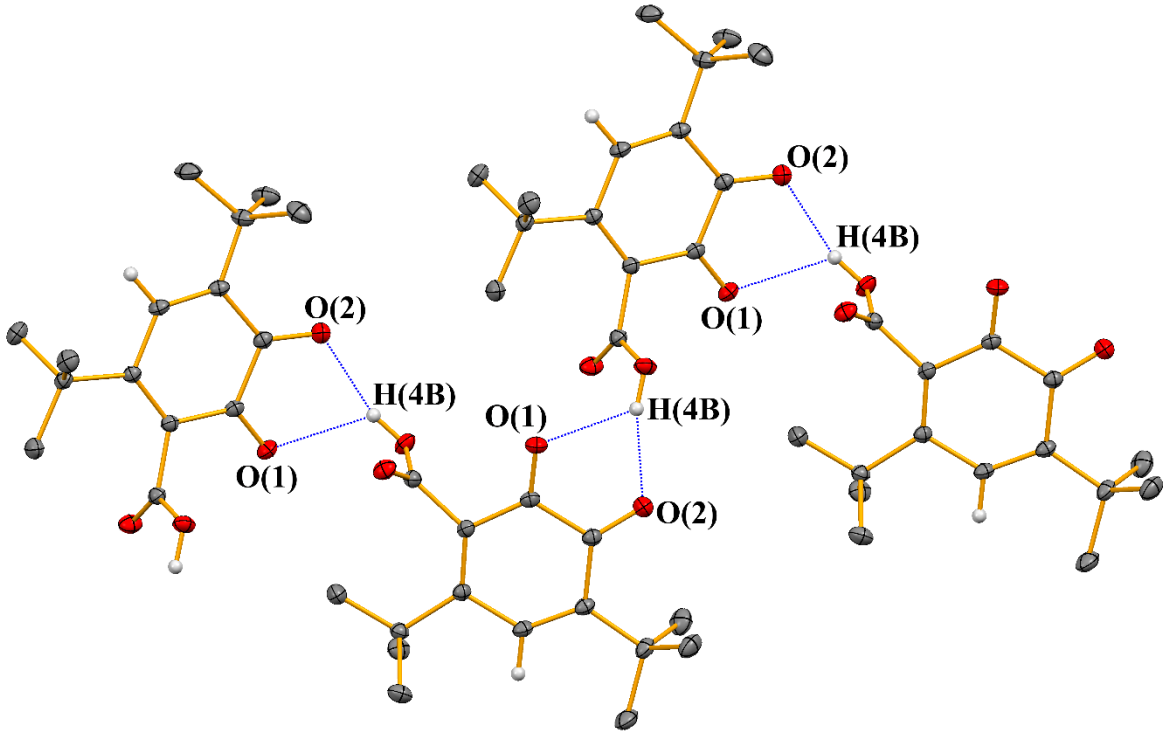


Рисунок 2.2.2. Цепочечная структура молекул 6-карбокси-3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона. Атомы водорода (за исключением водородов бензольного кольца и карбоксильной группы) не показаны.

Также стоит отметить стерическое отталкивание между *трет*-бутильным заместителем и карбоксильной группой. Это выражается в существенном отклонении углов C(5)C(6)C(15) (130°) и C(6)C(5)C(11) (127°) от 120°.

Таким образом, получены пространственно-экранированные катехолкарбоновые кислоты, а также впервые выделена и структурно охарактеризована окисленная форма пирокатеховой кислоты.

2.3. Синтез гетероциклических производных пространственно-экранированных катехолкарбоновых кислот

Как описывалось выше (Глава 1.3) многие гетероциклические производные карбоновых кислот могут быть получены из альдегидов. Привлекательным для синтетиков направлением является применение катехолальдегида для получения функционализированных пирокатехинов/*о*-хинонов без использования защитных групп [135]. Это явилось отправной точкой при синтезе замещенных пирокатехинов/*о*-хинонов, содержащих гетероциклические фрагменты. Гетероциклические производные пространственно-экранированной пирокатеховой кислоты были получены из альдегида **1**, используя различные реакции окислительной конденсации. Установлено, что в результате реакции конденсации α-дикарбонильных соединений (1,2-дифенилэтан-1,2-диона и 1,10-фенантролин-5,6-диона) с пространственно-экранированным альдегидом **1** в присутствии ацетата аммония в уксусной кислоте (Метод № 1), помимо формирования целевого имидазольного гетероцикла, вероятно, протекает реакция образования бензоксазольного производного из пирокатехинового фрагмента (Схема 2.3.1).

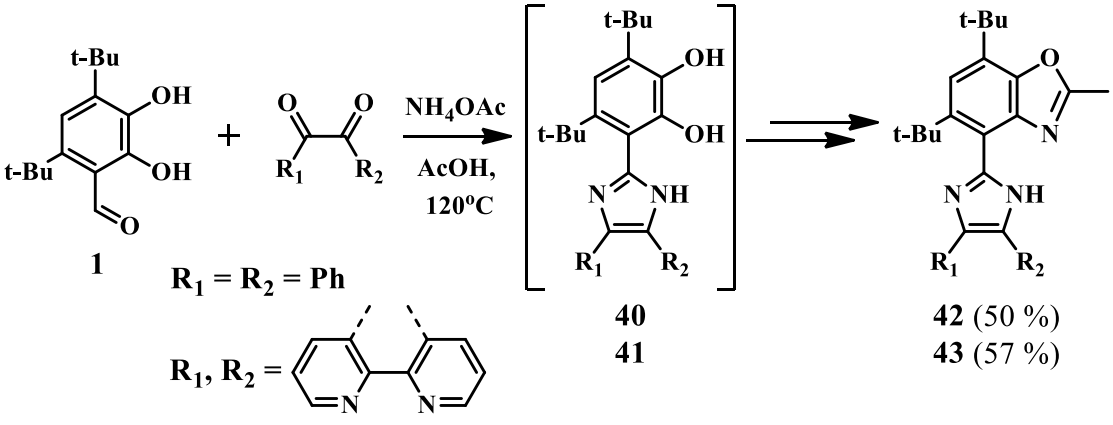


Схема 2.3.1

Полученные соединения **42** и **43** были выделены в виде белых порошков перекристаллизацией из изопропилового спирта. В ^{1}H ЯМР спектрах **42** и **43** не наблюдаются сигналы от ОН-групп пирокатехинового фрагмента, однако

отчетливо видны сигналы CH_3-групп в области 2.6 м.д. В ИК-спектре данных соединений отсутствуют колебания характерные ОН-группам.

Другим примером синтеза гетероциклических производных пирокатехинов/хинонов является возможность окисления оснований Шиффа на основе аминов, содержащих дополнительные ОН, NH или SH-группы, которые могут находиться в равновесии с циклической формой (Метод № 2).

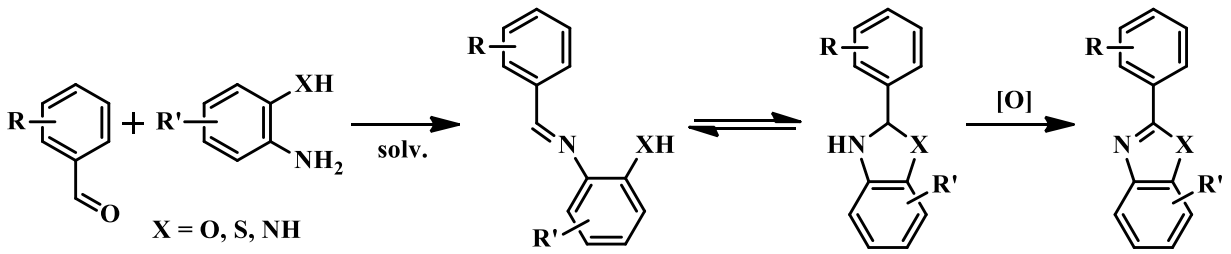


Схема 2.3.2

Конденсация *о*-фенилендиамина с альдегидом **1** с последующим окислением образующегося основания Шиффа **44** приводит к получению хинона **46**. Данное соединение, вероятно, образуется из промежуточно формирующегося *о*-бензохинона **45** с бензимидазольным гетероциклическим заместителем в положении 6, который далее подвергается реакции нуклеофильного присоединения воды и при этом происходит отщепление *трет*-бутильной группы (Схема 2.3.3). *Пара*-хинон **46** был выделен в виде красных нитевидных кристаллов с выходом 44 %.

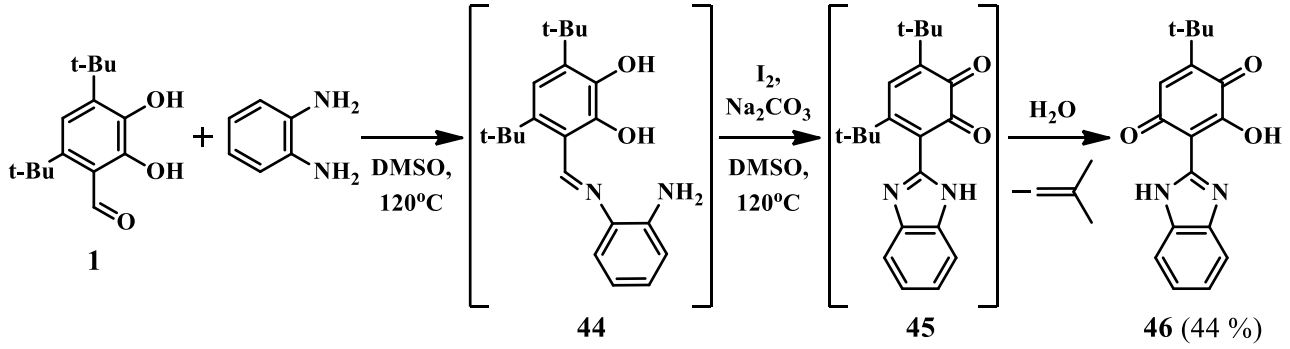


Схема 2.3.3

В ^{1}H ЯМР спектре **46** сигналы от ОН и NH наблюдаются в виде синглета при 13.17 м.д., сигнал от C_q-H при 6.56 м.д., сигналы от C_{ar}-H при 7.32 и 7.75

м.д. в виде дублета дублетов и сигнал от *трет*-бутильного заместителя при 1.24 м.д. В ^{13}C ЯМР спектре **46** наблюдаются характерные для *n*-хинонов сигналы 182.71 м.д. и 183.34 м.д., соответствующие фрагментам C=O групп.

В ИК-спектре соединения **46** при 3161 см$^{-1}$ наблюдается уширенный сигнал колебания OH-группы. Набор сигналов в области от 1720-1600 см$^{-1}$ с максимумами при 1614 см$^{-1}$, 1625 см$^{-1}$, 1683 см$^{-1}$ подтверждает наличие хиноидной структуры (колебаний C=O и C=C-групп).

Взаимодействием стерически-затрудненного альдегида **1** с 2-амино-4,6-ди-*трет*-бутилфенолом с последующим окислением продукта конденсации **47** был получен *о*-хинон **48** с бензоксазольным заместителем в положении 6 (Схема 2.3.4). Синтезированное соединение хорошо растворяется в толуоле, тетрагидрофуране и диэтиловом эфире, но плохо в гексане.

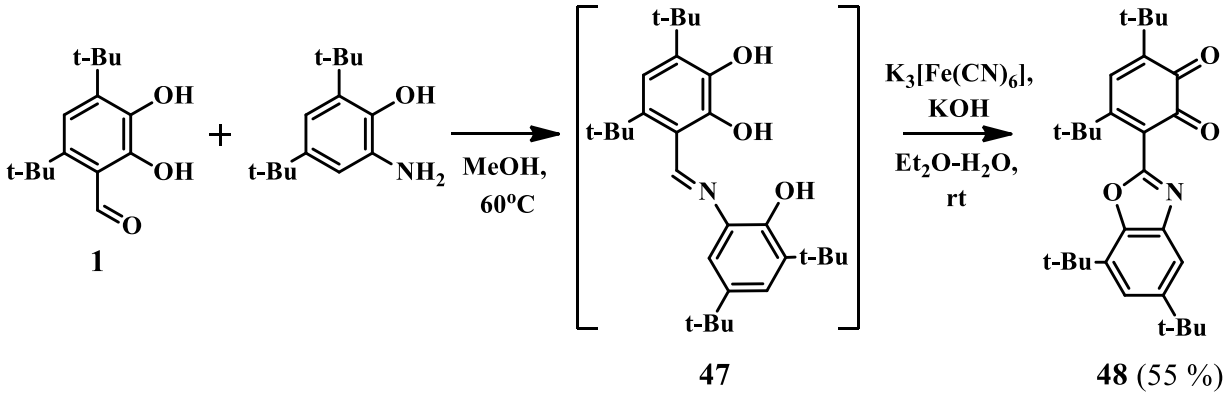


Схема 2.3.4

В ^{1}H ЯМР спектре **48** сигналы 7.33 м.д. и 7.62 м.д. относятся к атомам водорода ароматического кольца, а сигнал 7.21 м.д. относится к атому водорода хинонового кольца. В ^{13}C ЯМР наблюдаются пики 179.5 м.д. и 178.18 м.д., которые характерны для C=O групп и подтверждают наличие хиноновой структуры.

В ИК-спектре наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 1660 и 1688 см$^{-1}$, которые относятся к валентным колебаниям C=C и C=O хинонового фрагмента.

Были выращены монокристаллы соединения **48** и строение подтверждено методом РСА. На рисунке 2.3.1 приведена молекулярная структура *о*-хинона **48**. По данным РСА связи С-О двойные, их длины составляют соответственно 1.218(2) Å и 1.220(2) Å. В шестичленном цикле С(1-6) наблюдается альтернирование С-С связей, что соответствуют хиноидной структуре О(1-2)С(1-6) фрагмента. В молекуле **48** хиноновый (О(1-2)С(1-6)) и бициклический бензоксазольный (С(7)N(1)O(3)C(8-13)) фрагменты развернуты вокруг связи С(6)-С(7), двугранный угол между ними равен 73°. В отличие от **48**, аналогичные углы в молекулах родственного ди-*трет*-бутил-бензоксазольного производного с 6-метоксифенольным заместителем имеют значения 6.3 и 8.4°. Малые величины двугранных углов, очевидно, обусловлены наличием внутримолекулярных О-Н…N связей между бензоксазольным и метоксифенольным фрагментами (1.74 и 1.76 Å) [136]. Такое ортогональное расположение заместителя характерно для 6-замещенных 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинонов [120].

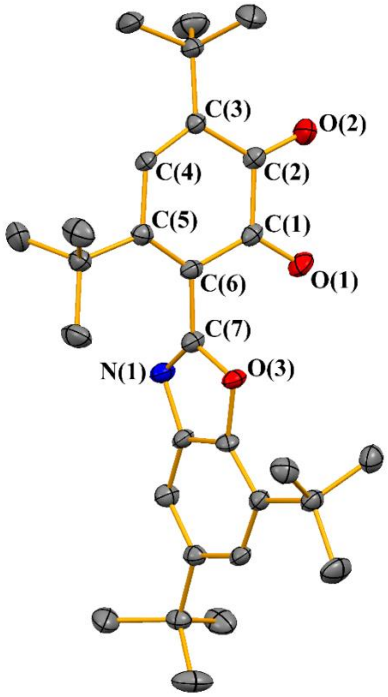


Рисунок 2.3.1. Молекулярное строение 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(5,7-ди-*трет*-бутилбензооксазол-2-ил)-*о*-бензохинона с тепловыми эллипсоидами 50% вероятности. Атомы водорода не показаны.

Таким образом, единственным удачным примером препаративного получения хинонов с гетероциклическим фрагментом в положении 6 из катехолальдегида **1** без использования защитных групп является синтез хинона **48**. Вероятно, это связано с конкурирующими окислительно-восстановительными реакциями гетероциклического и пирокатехинового фрагментов.

Применение в реакциях конденсации альдегидов с защищенным пирокатехиновым фрагментом **6**, **26-28** позволило получить целевые гетероциклические производные пространственно-экранированных катехолкарбоновых кислот с высокими выходами. По методу № 1 в результате взаимодействия альдегидов с защищенным пирокатехиновым фрагментом с 1,2-дифенилэтан-1,2-дионом и 1,10-фенантролин-5,6-дионом формируются имидазольный (соединения **57-60**) и бензимидазольный (соединения **61-64**) гетероциклы соответственно (Схема 2.3.6).

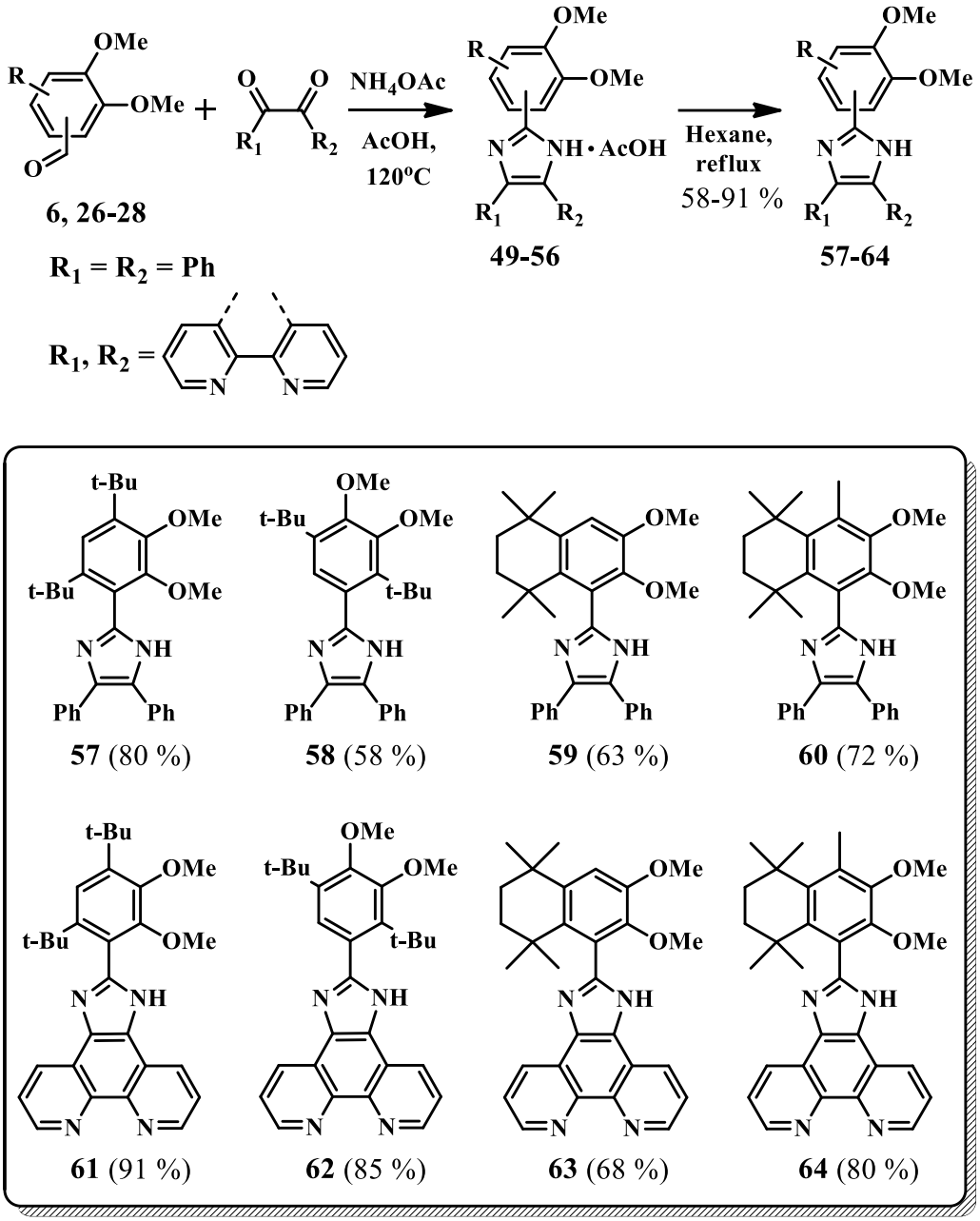
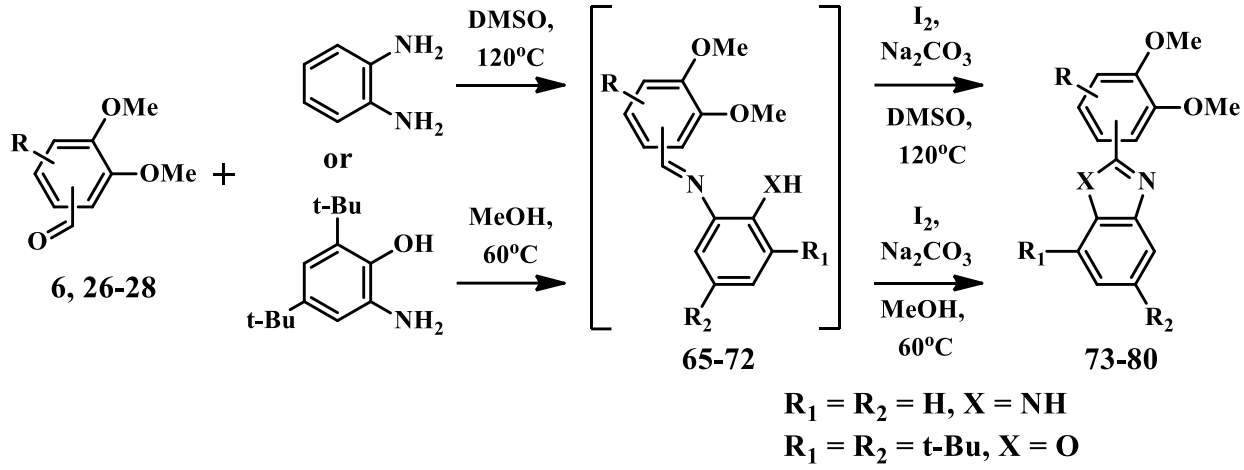


Схема 2.3.6

По методу № 2 взаимодействие альдегидов **6**, **26-28** с *о*-фенилендиамином и 2-амино-4,6-ди-*трет*-бутилфенолом приводит к получению с выходами 60-97% вератролов с бензимидазольным (соединения **73-76**) и бензоксазольным (соединения **77-80**) гетероциклами соответственно (Схема 2.3.7).



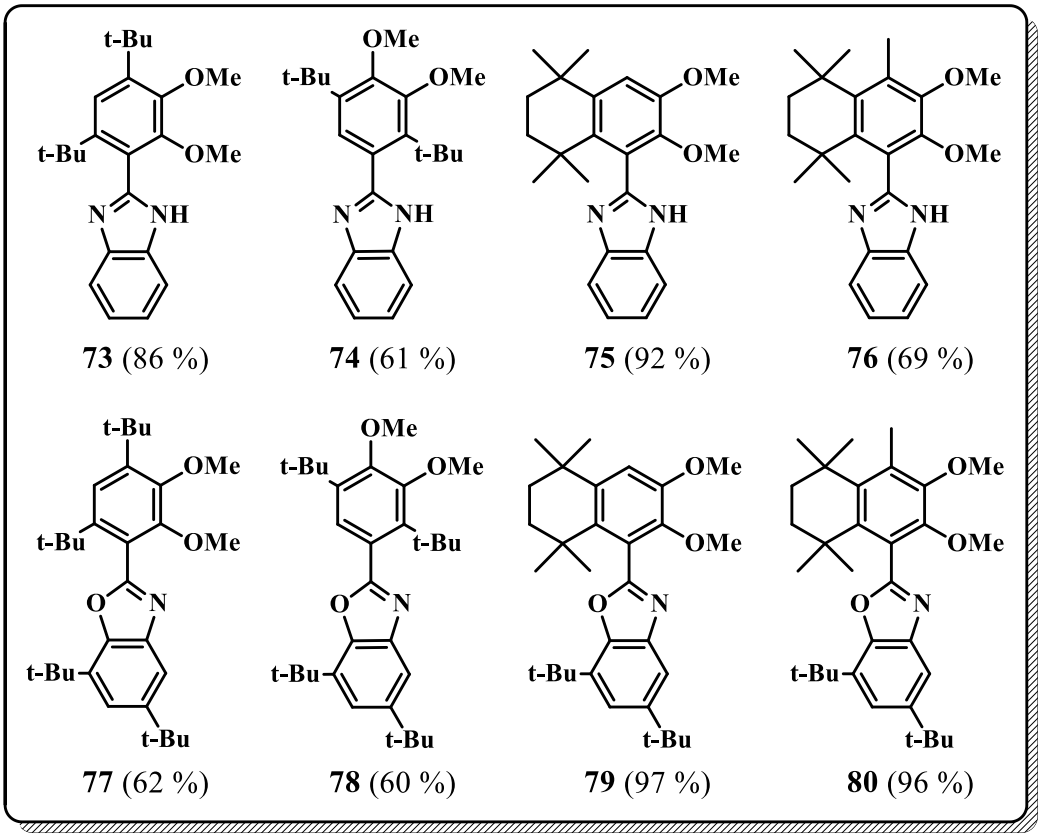


Схема 2.3.7

Стоит отметить, что гетероциклические производные, полученные по методу № 1, при выделении (осаждение водой и доведение до pH = 5-6), как правило, содержат уксусную кислоту (соединения **49-56**, Схема 2.3.6), которая удаляется при дальнейшем кипячении суспензии продуктов в гексане.

Все полученные гетероциклы были выделены в виде порошков коричневого, серого и белого цвета, растворимых в MeOH и ДМСО. Строение

полученных соединений подтверждено данными ЯМР и ИК-спектроскопий, а для соединения **59** были выращены кристаллы и строение подтверждено данными РСА.

На рисунке 2.3.3 приведена молекулярная структура соединения **59**. По данным РСА соединение **59** в кристалле присутствует в виде двух кристаллографически независимых стереоизомеров A и B, отличающихся взаимным расположением тетралинового и имидазольного фрагментов. В молекулах A и B имидазольные гетероциклы ортогональны плоскости бензольного кольца C(1)-C(6), двугранные углы между ними составляют 76.3 и 89.2º соответственно. Ме-группа при атоме O(1) сохраняет свое положение и находится в плоскости тетралинового цикла.

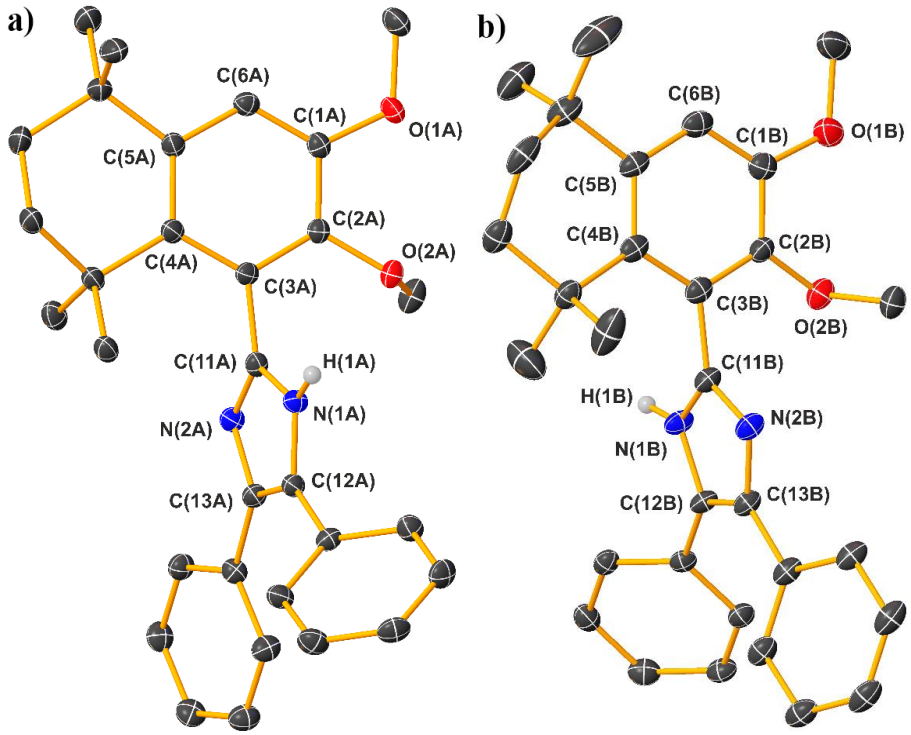


Рисунок 2.3.3. Молекулярная структура 59 (*a*, *b*). Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода углеродных групп не показаны.

В кристаллической упаковке **59** по направлению [101] наблюдается формирование одномерных цепочек молекул посредством водородных связей как между молекулами A и B (H(1B)…O(2A), 1.93(4) A), так и между их парами ($H(24B)^{Ph}$…N(2A), 2.49 A) (Рисунок 2.3.4).

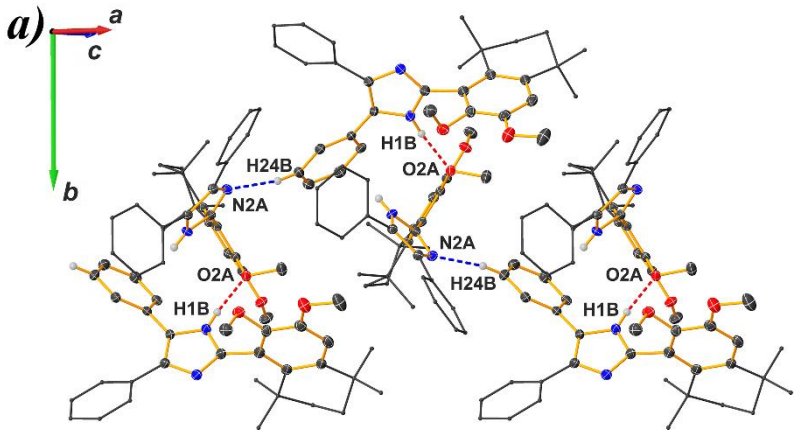
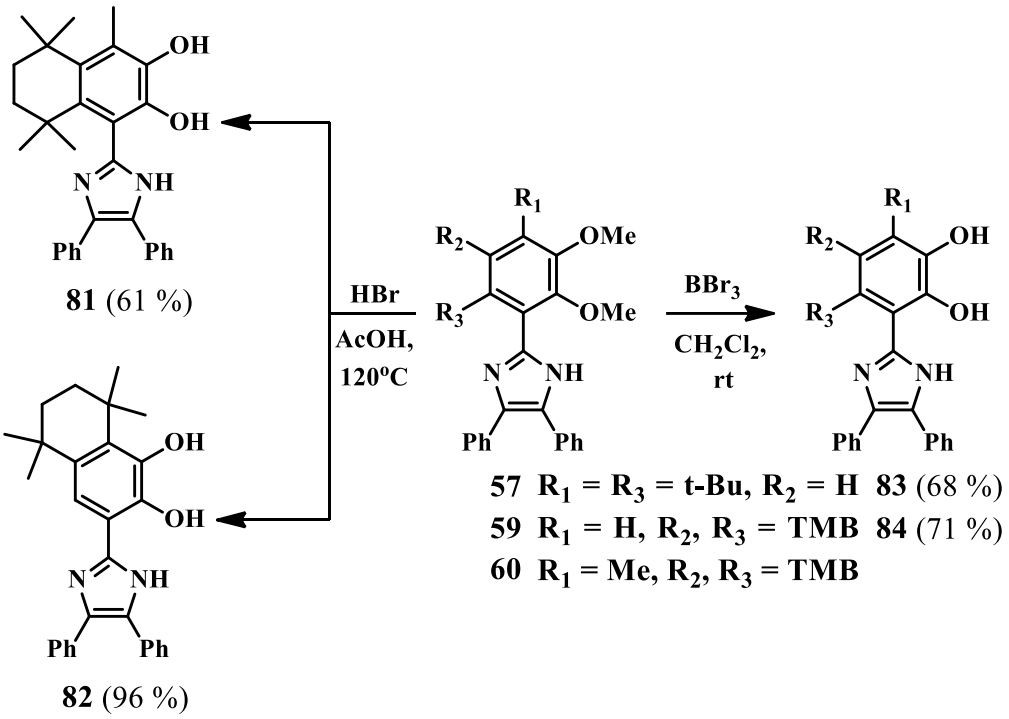


Рисунок 2.3.4. Фрагмент цепочки молекул 59 в кристалле с межмолекулярными водородными связями.

Для получения целевых пространственно-экранированных пирокатехинов с гетероциклическими фрагментами необходимо было снять защитные метильные группы. Поскольку ранее было обнаружено, что деметилирование можно осуществить в кислой среде с помощью бромоводорода с сохранением алкильного заместителя (синтез соединения **12** по методу 2, Схема 2.1.7), я рассмотрел данный способ и на примере соединений с имидазольным гетероциклом. Снятие защитных групп осуществлялось по двум методикам – с использованием HBr в уксусной кислоте и BBr_3 в CH_2Cl_2. Использование HBr в AcOH позволяет получить пирокатехин **81** с хорошим выходом, в то время как для соединений **57** и **59** наблюдались трансформации алкильного фрагмента (Схема 2.3.8). Так, при использовании ди-*трет*-бутилзамещенного соединения **57** при кипячении в HBr в AcOH по данным ЯМР в реакционной смеси наблюдался продукт элиминирования одной из *трет*-бутильных групп. В случае **59** происходит изомеризация алкильного фрагмента, при этом из 4,5-ди-*трет*-алкилзамещенного производного пирокатехина формируется более стабильный изомер – 3,4-ди-*трет*-алкилзамещенный пирокатехин **82** (согласно DFT расчетам энергия молекулы **82** (E = -1383.25091040 а.е.э.) ниже энергии **84** (E = -1383.22638975 а.е.э.) на 15.39 ккал/моль). Предполагаемый механизм данного превращения представлен на схеме 2.3.9 и включает стадию ипсо-замещения третичного заместителя с последующим алкилированием

незамещенного положения 6 пирокатехинового фрагмента. Данная изомеризация является первым примером получения 3,4-ди-*трет*-алкилзамещенного пирокатехина/хинона из производных пирокатехина, а не из фенола (эта стратегия рассмотрена нами ранее при синтезе 3,4,6-три-*трет*-алкил-замещенных *о*-бензохинонов (Глава 1.2, Схема 1.2.14)). Использование BBr_3 в CH_2Cl_2 для снятия защитной группы позволяет в мягких условиях получить пирокатехины **83** и **84**. Поэтому гетероциклы с ТМВ заместителем были получены в результате кипячения субстратов с бромоводородом, в то время как гетероциклы с *трет*-бутильными заместителями были получены обработкой субстратов бромидом бора.

На рисунке 2.3.5 приведены молекулярные структуры пирокатехинов **81** и **82**. В молекуле **82** ввиду отсутствия стерических препятствий со стороны ТМВ-заместителя, находящегося в положении 5 и 6, имидазольный цикл практически компланарен бензольному кольцу C(1)-C(6). В данном соединении реализуются внутримолекулярные водородные связи H(1A)…O(2) (2.20(3) Å) и H(2)…N(2) (1.68(3) Å), а двугранный угол между плоскостями гетероцикла и кольца C(1)-C(6) составляет 7.5º.



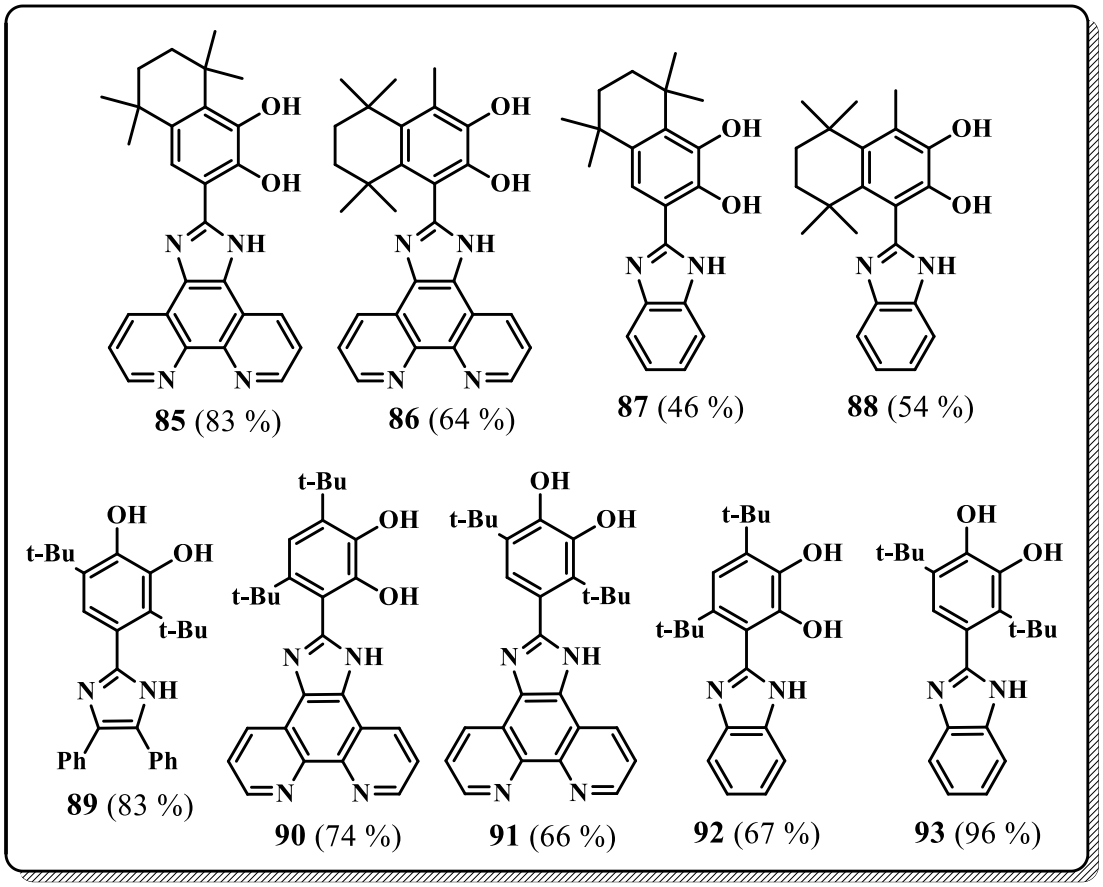
81 (61 %)

82 (96 %)

57 $R_1 = R_3$ = **t-Bu**, R_2 = **H** **83** (68 %)

59 R_1 = **H**, R_2, R_3 = **TMB** **84** (71 %)

60 R_1 = **Me**, R_2, R_3 = **TMB**



85 (83 %) **86** (64 %) **87** (46 %) **88** (54 %)

89 (83 %) **90** (74 %) **91** (66 %) **92** (67 %) **93** (96 %)

Схема 2.3.8

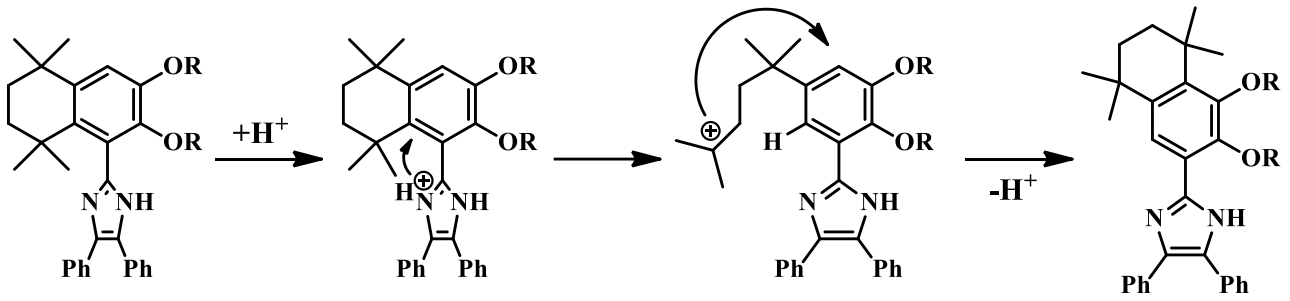


Схема 2.3.9

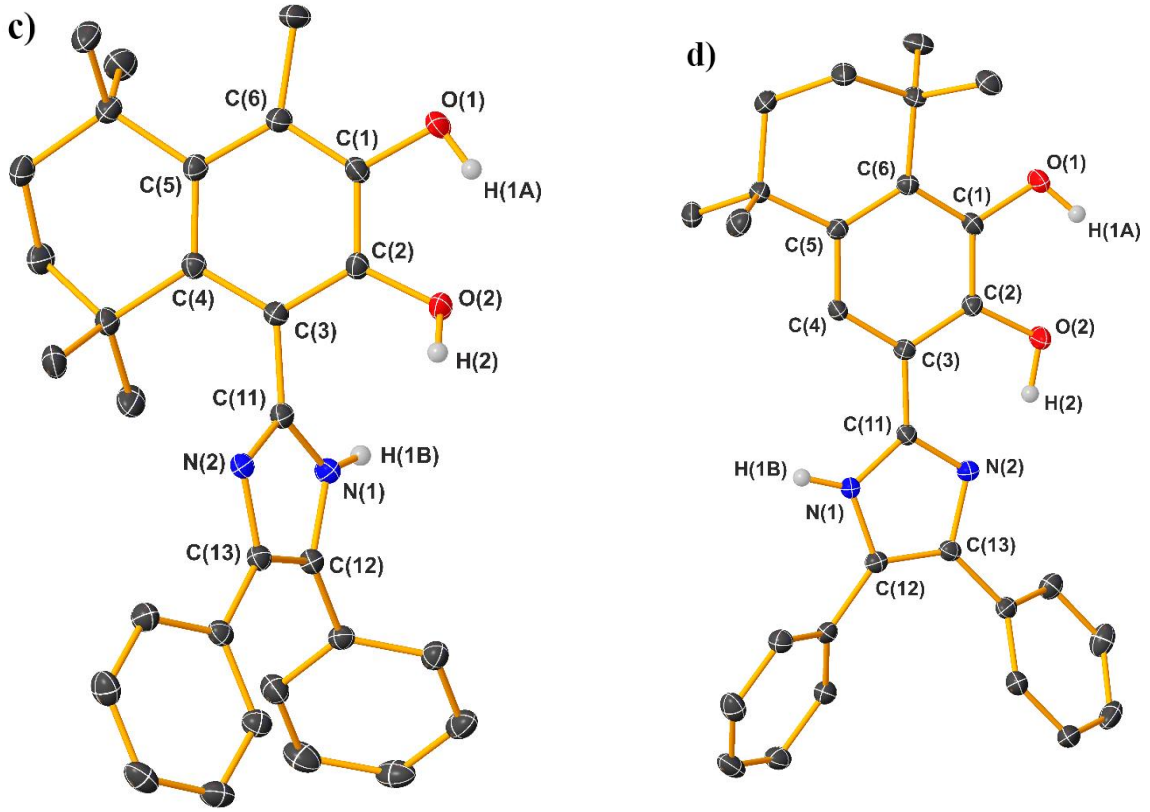


Рисунок 2.3.5. Молекулярные структуры 81 (c) и 82 (d). Тепловые эллипсоиды приведены с 50% вероятностью. Атомы водорода углеродных групп не показаны.

В кристалле **82** присутствует молекула метанола, которая связывает пирокатехиновые молекулы в одномерные цепочки вдоль кристаллографического направления [100] за счет дополнительных межмолекулярных водородных связей H(1A)…O(1S) (2.30(3) Å), O(2)…H(1SA) (1.90(4) Å) и O(1S)…H(1B) (2.03(2) Å) (Рисунок 2.3.6*a*). Отметим, что молекулы **82** в одномерной цепочке имеют изотактический порядок, т.е. ТМВ-заместитель и 2 фенильных кольца имидазола сохраняют свое положение относительно

линии -O(1S)-O(1S)-O(1S)-. Как и в кристалле **59**, одномерные цепочки молекул **82** параллельно плоскости (011) упаковываются в двумерные слои двух типов, чередующиеся вдоль оси b кристалла. В каждом слое цепочки упакованы по типу «голова-хвост», а при чередовании слоев - инвертированы и сдвинуты относительно друг друга (Рисунок 2.3.6*b*).

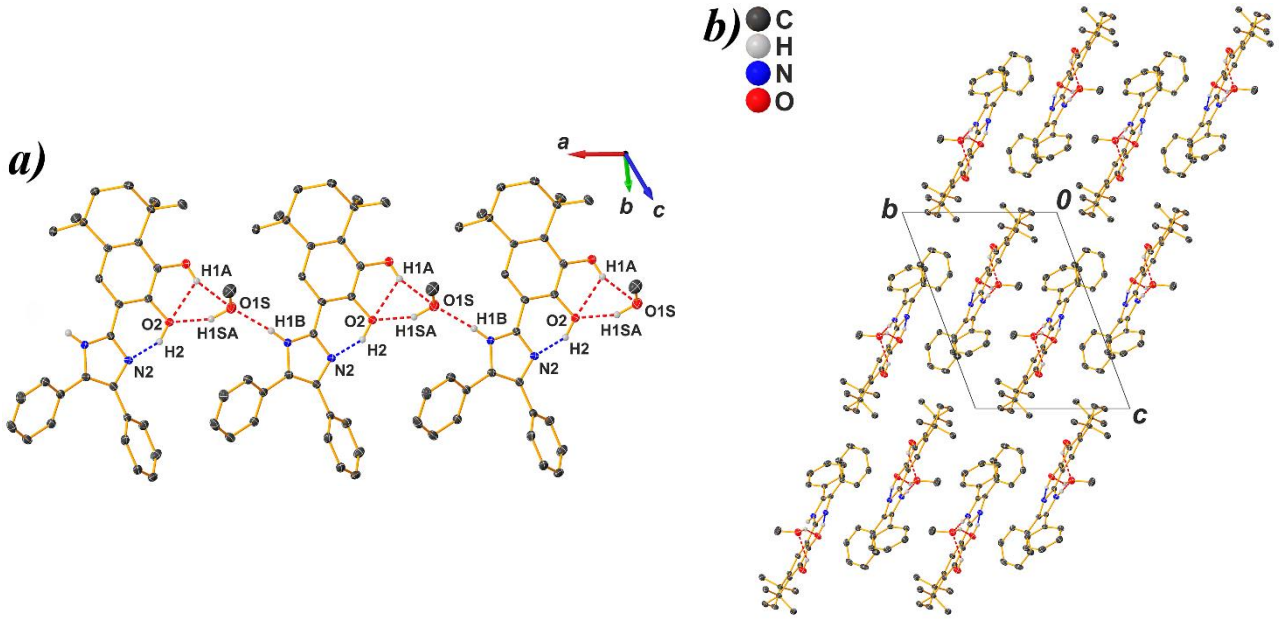


Рисунок 2.3.6. (*a*) Внутри- и межмолекулярные водородные связи в кристалле 82; (*b*) фрагмент кристаллической упаковки 82 в проекции на плоскость (100).

Другая геометрия гетероциклического фрагмента относительно пирокатехинового кольца наблюдается в пирокатехине **81,** содержащем ТМВ заместители в положении 4 и 5. Наличие третичного ТМВ-заместителя рядом с имидазольным фрагментом приводит к нарушению сопряжения между бензольным кольцом C(1)-C(6) и имидазольным гетероциклом – двугранный угол между ними имеет величину 71.4º, близкую к аналогичным значениям в **59**. Как и в соединении **82**, в молекуле **81** присутствуют внутримолекулярные водородные связи H(1A)…O(2) (2.05(3) Å) фенольного фрагмента (Рисунок 2.3.7*a*), однако, в отличие от **82**, водородная связь H(2)…N(2) (1.75(3) Å) является межмолекулярной и приводит к образованию димерных ассоциаций молекул **81** в кристалле. Анализ кристаллической упаковки показал, что сольватные молекулы MeOH связывают димерные мотивы **81** в однотипные

слои вдоль плоскости (101) посредством межмолекулярных водородных связей H(1B)...O(1S) (2.04(3) Å) и H(1S)...O(1) (2.09(4) Å).

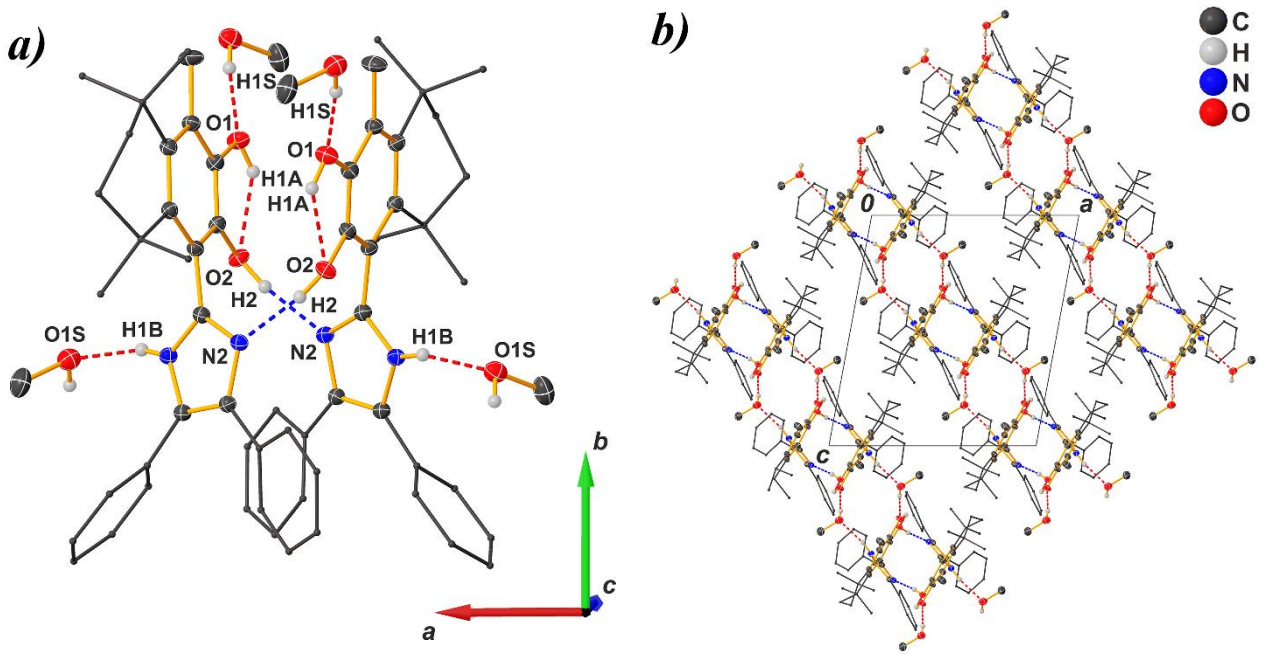


Рисунок 2.3.7. (*a*) Димерная ассоциация молекул 81 с MeOH в кристалле; (*b*) фрагмент кристаллической упаковки 81 в проекции на плоскость (010).

Таким образом, из катехолальдегидов получены пространственно-экранированные пирокатехины с гетероциклическим заместителем имидазольного и бензоксазольного типа. Также, продемонстрирована изомеризация 1,1,4,4-тетраметилбутан-1,4-диильного фрагмента в кислотных условиях и устойчивость данного фрагмента по сравнению с *трет*-бутильным заместителем при синтезе ди-*трет*-алкил-замещенных пирокатехинов.

Таблица 2.3.1. Основные длины связей и торсионные углы в соединениях **59**, **81** и **82**.

Соединение	**59**		**81**	**82**
	Молекула A	Молекула B		
Связь	*d*, Å			
O(1)-C(1)	1.371(3)	1.369(4)	1.379(2)	1.378(2)
O(2)-C(2)	1.390(3)	1.383(4)	1.365(2)	1.374(2)
C(1)-C(2)	1.390(4)	1.385(4)	1.391(2)	1.396(2)
C(3)-C(11)	1.482(4)	1.495(4)	1.484(2)	1.456(2)
C(11)-N(1)	1.362(4)	1.359(4)	1.352(2)	1.357(2)
C(11)-N(2)	1.308(4)	1.318(4)	1.327(2)	1.327(2)
N(1)-C(12)	1.374(4)	1.383(4)	1.380(2)	1.386(2)
N(2)-C(13)	1.386(3)	1.389(4)	1.390(2)	1.383(2)
C(12)-C(13)	1.383(4)	1.381(4)	1.378(2)	1.377(2)
Торсионный угол	*ω*, º			
C(2)-C(3)-C(11)-N(1)	74.2(4)	-86.5(4)	-72.2(2)	172.2(2)

2.4. Свойства производных пространственно-экранированных катехолкарбоновых кислот (антирадикальные, электрохимические и координационные)

Антирадикальные свойства

Пирокатехины обладают антирадикальными свойствами, которые существенно зависят от окружения гидрокси-групп фенольных фрагментов [137, 138]. Для оценки реакционной способности фенолов используются различные методы. В данной работе оценена антирадикальная активность пирокатехинов **1**, **19**, **23**, **81**, **82**, и **84** на примере их реакции с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ) в ацетонитриле [139].

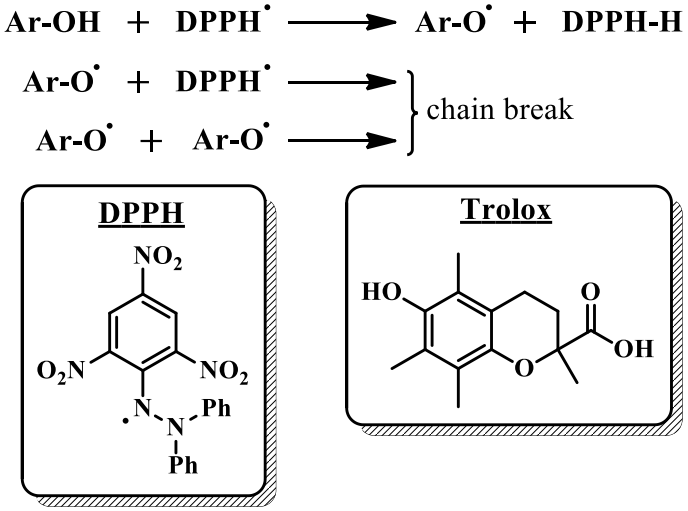


Схема 2.4.1

Рассчитанные значения EC_{50} (Таблица 2.4.1) свидетельствуют о выраженной антирадикальной активности этих соединений близкой к известному стандарту Тролокс. Рассчитанное число n для соединений **81**, **82**, и **84** равно 2.4-2.9, т. е. одна молекула исследуемых соединений превращает 2-3 молекулы ДФПГ в нерадикальную форму. Это свидетельствует о том, что основной вклад в антирадикальную активность данных соединений вносят обе ОН-группы пирокатехинов. Завышенное значение (больше 2) может быть связано с возможным вовлечением имидазольных фрагментов и метильной группы (для **81**) в реакцию с ДФПГ-радикалом. Параметр эффективности

антирадикального действия (АЕ), как комплексный показатель, позволяет провести сравнительную оценку исследуемых соединений. Из трёх изученных соединений с имидазольным фрагментом наибольшую активность продемонстрировало соединение **81** (Таблица 2.4.1). Для соединений **82** и **84** характерны умеренные значения АЕ [140]. Увеличение параметра TEC_{50} для соединения **82** отражает существенное снижение его антирадикального действия по сравнению с **81** и **84**. Стоит отметить, что как по параметрам АЕ, так и TEC_{50} катехолальдегиды обладают меньшей антирадикальной активностью по сравнению с соединениями с гетероциклическим фрагментов.

Таблица 2.4.1. Показатели антирадикальной активности (EC_{50}, TEC_{50}, стехиометрический коэффициент реакции *n*, эффективность антирадикального действия АЕ) соединений **1**, **19**, **23**, **81**, **82**, **84** и тролокса в тесте с радикалом ДФПГ (CH_3CN, 298 К):

Соединение	EC_{50}/мкмоль/л	n_{DPPH}	TEC_{50}/мин	$AE \cdot 10^{-3}$
1	10.50±0.42	2.3	75	1.37±0.10
19	9.83±1.05	2.4	15	6.80±1.46
23	14.33±0.97	1.8	25	2.80±0.29
81	10.50±0.42	2.4	7	13.67±0.97
82	9.67±1.28	2.6	20	5.33±1.19
84	7.93±0.68	2.9	10	9.60±0.42
Тролокс	9.10±0.42	2.7	20	5.56±0.25

Электрохимические свойства

Электрохимические свойства некоторых представителей полученных соединений, а именно *о*-бензохинонов **32**, **48** и пирокатехинов **1**, **19**, **23**, **81**, **82,** **84** были исследованы с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА). ЦВА регистрировались в растворах ацетонитрила, содержащих 0.1 M NBu_4ClO_4

в качестве фонового электролита с использованием стеклоуглеродного рабочего электрода.

Электрохимические свойства пирокатехинов/хинонов описываются следующей редокс-схемой (Схема 2.4.2), включающей две стадии переноса электрона и две стадии переноса протона (химические стадии). Как правило, процесс восстановления хинонов осуществляется в два этапа, с промежуточным образованием устойчивого *о*-семихинонового анион-радикала. Для пирокатехинов реакция окисления, как правило, протекает в одну электрохимически необратимую стадию с переносом двух электронов. В данном исследовании на примерах полученных соединений продемонстрированы как сходства электрохимических процессов, характерных для пирокатехинов/*о*-хинонов, так и их различия.

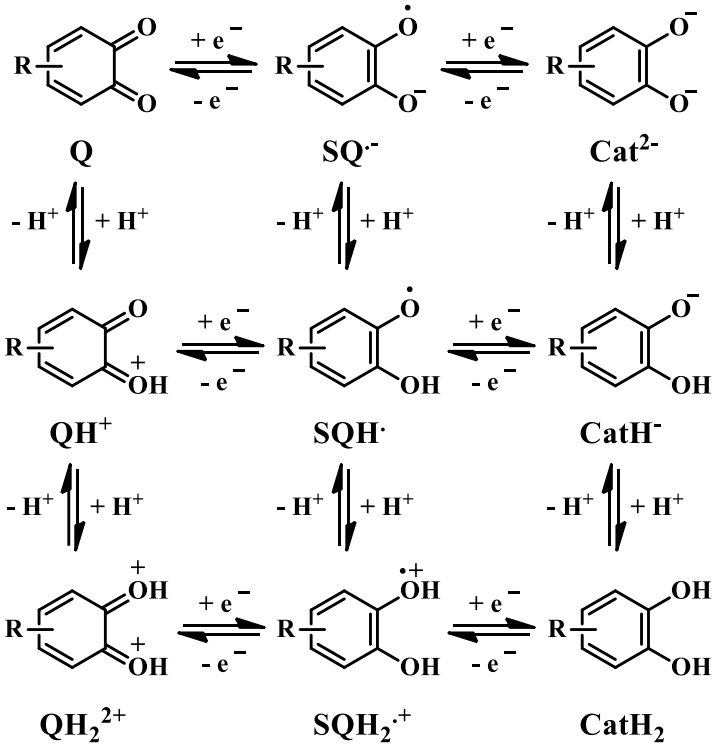


Схема 2.4.2

На рисунке 2.4.1 представлены кривые ЦВА для соединения **48**. Восстановление *о*-хинона **48** протекает в две последовательные стадии, что типично для *о*-бензохинонов [141]. Первая стадия ($E_{1/2}$= -0.36 В) – квазиобратимая, которая приводит к получению устойчивого *о*-семихинонового

анион-радикала **48a**, вторая (E_{pc} = -1.2 В) – электрохимически необратимая и приводит к получению катехолат-дианиона **48b** (Схема 2.4.3).

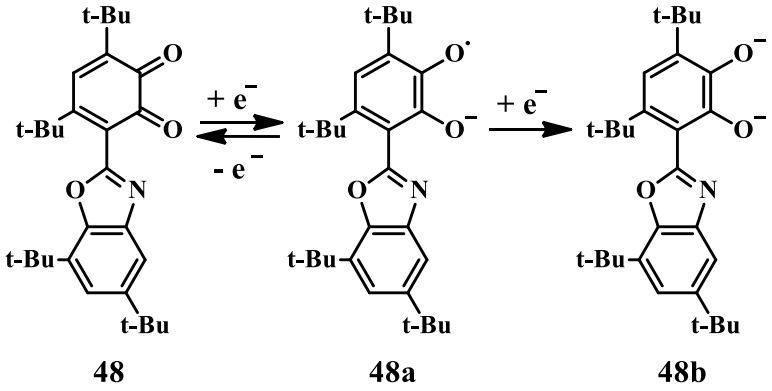


Схема 2.4.3

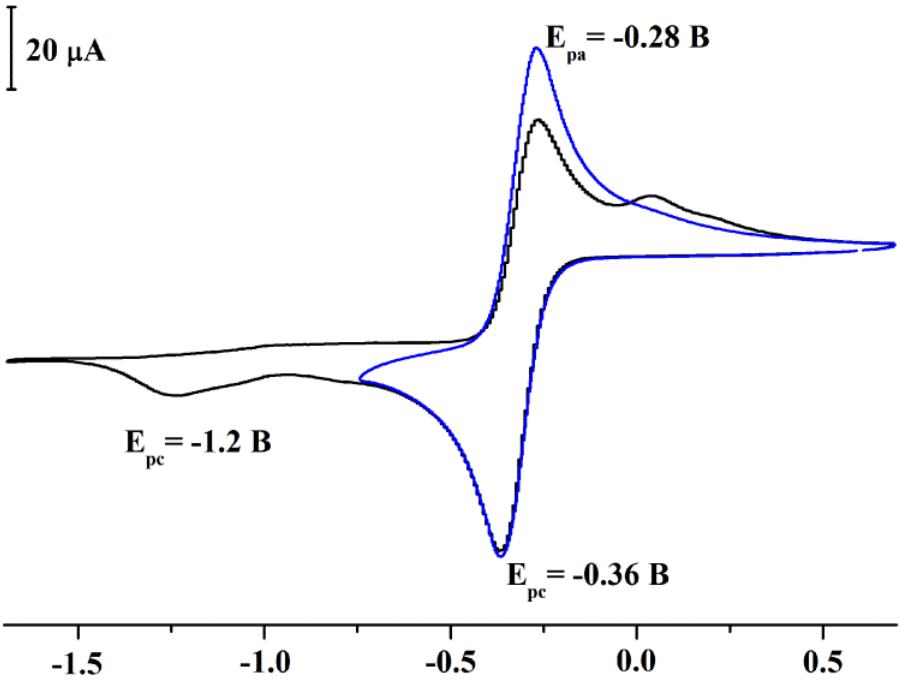


Рисунок 2.4.1. Кривая ЦВА восстановления 48 в CH_3CN в анаэробных условиях (Ar) в интервале от 0.7 до -1.7 В. C = $5 \cdot 10^{-3}$ М, 0.1 М NBu_4ClO_4, 100 мВ/с, отн. Ag/AgCl/KCl(нас.).

Данные ЦВА свидетельствуют о том, что бензоксазольный фрагмент является акцепторным – значение первого потенциала восстановления смещено в анодную область на 0.18 В по сравнению с незамещенным 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноном [142], и на 0.04-0.06 В по сравнению с его альдиминовыми производными [119].

Кривая ЦВА полученного хинона **32** выглядит не типично по сравнению с замещенными 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинонами (Рисунок 2.4.2). Для соединения **32** первый потенциал восстановления (E_{red1} = -0.22 В) является необратимым, тогда как второй потенциал частично обратим ($E_{1/2,\ red2}$ = -0.68 мВ). Окисление наблюдается при E_{ox2} = 0.41 В.

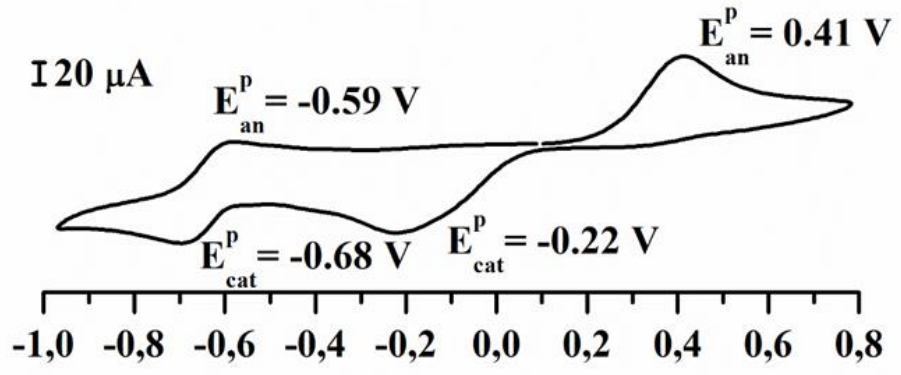
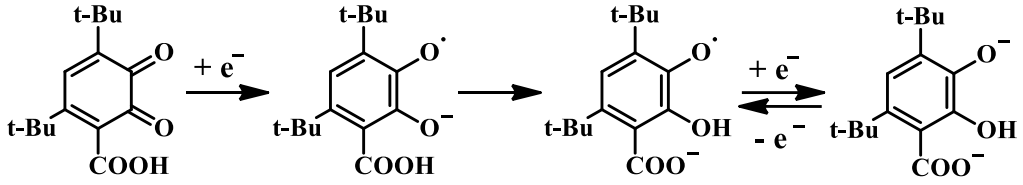


Рисунок 2.4.2. Кривая ЦВА восстановления 32 в CH_3CN в анаэробных условиях (Ar) в интервале от 0.8 до -1.0 В. С = $5\cdot10^{-3}$ М, 0.1 М NBu_4ClO_4, 100 мВ/с, отн. Ag/AgCl/KCl(нас.).

Эти факты можно объяснить следующей схемой электрохимических превращений хинона **32** (Схема 2.4.4).



32 **32a** **32b** **32c**

Схема 2.4.4

При восстановлении хинона **32** образуется анион-радикал **32a** (электродная стадия), после чего следует быстрая стадия переноса протона в анион-радикале **32a** (химическая стадия) с образованием феноксильного радикала **32b**. Дальнейшее восстановление **32b** приводит к образованию дважды восстановленной дианионной формы **32c**. Данное предположение не противоречит тому, что фенольные фрагменты являются более слабыми кислотами, по сравнению с карбоксилатными группами. Именно наличием химической стадии за счет протонирования семихиноновой формы COOH-

группами данная кривая ЦВА отличается от классического восстановления хинонов, для которых характерно образование устойчивых семихиноновых анион-радикалов при одноэлектронном восстановлении.

Также были исследованы электрохимические свойства некоторых из синтезированных пирокатехинов. На рисунке 2.4.3 приведены кривые ЦВА для соединений **1** (Рисунок 2.4.3a), а также **81** (Рисунок 2.4.3b) и **82** (Рисунок 2.4.3c) без и с добавкой трифторуксусной кислоты. Для всех исходных катехолальдегидов наблюдается типичное необратимое окисление пирокатехинового фрагмента в одну стадию при 1.26-1.29 В. Введение в структуру пирокатехина имидазольного фрагмента изменяет вид кривых окисления. Для рассматриваемых соединений окисление фенольных фрагментов протекает в две стадии – первая необратимая стадия наблюдается в области 0.4-0.9 В, вторая квазиобратимая стадия наблюдается при 1.2-1.4 В (Таблица 2.4.2) с отношением значений катодного и анодного удельных токов ($i_к/i_a$) близкими к 1. Несмотря на схожий характер кривых, наблюдается существенное различие в начале процесса окисления пирокатехинов для **81** и **84**, в которых имидазольный фрагмент находится в *орто*-положении к третичному заместителю, и пирокатехина **82**. Так, пирокатехин **81** начинает окисляться с заметной скоростью (E_{onset}) уже при 0.37 В (E_{p1}=0.55 В), в то время как пирокатехин **82** лишь при 0.69 В (E_{p1}=0.83 В). Это может быть следствием того, что **82** в растворе находится в молекулярной форме и окислению подвергается нейтральная форма пирокатехина (Схема 2.4.5-2), в то время как для **82** возможно существование в растворе депротонированной формы CatH(**81**)$^-$ посредством межмолекулярного депротонирования (подобно формированию димерной структуре приведенной на рисунке 2.3.7), и окисление начинается с окисления анионной формы CatH(**81**)$^-$(Схема 2.4.5-1). Добавление трифторуксусной кислоты к раствору пирокатехина **81** препятствует образованию депротонированной формы, что приводит к смещению начала первого потенциала окисления **81** на 0.39 В в анодную

область (E_{onset}=0.75 В). Добавление трифторуксусной кислоты к раствору **82** не приводит к существенному изменению потенциалов окисления пирокатехина. Стоит отметить, что близкое к 1 значение i_c/i_a свидетельствует об устойчивости окисленной формы феноксильных радикалов и в условиях ЦВА-эксперимента не происходит депротонирования формы QH^+. Подобное ранее наблюдалось при окислении фенолов, содержащих внутримолекулярную водородную связь [143].

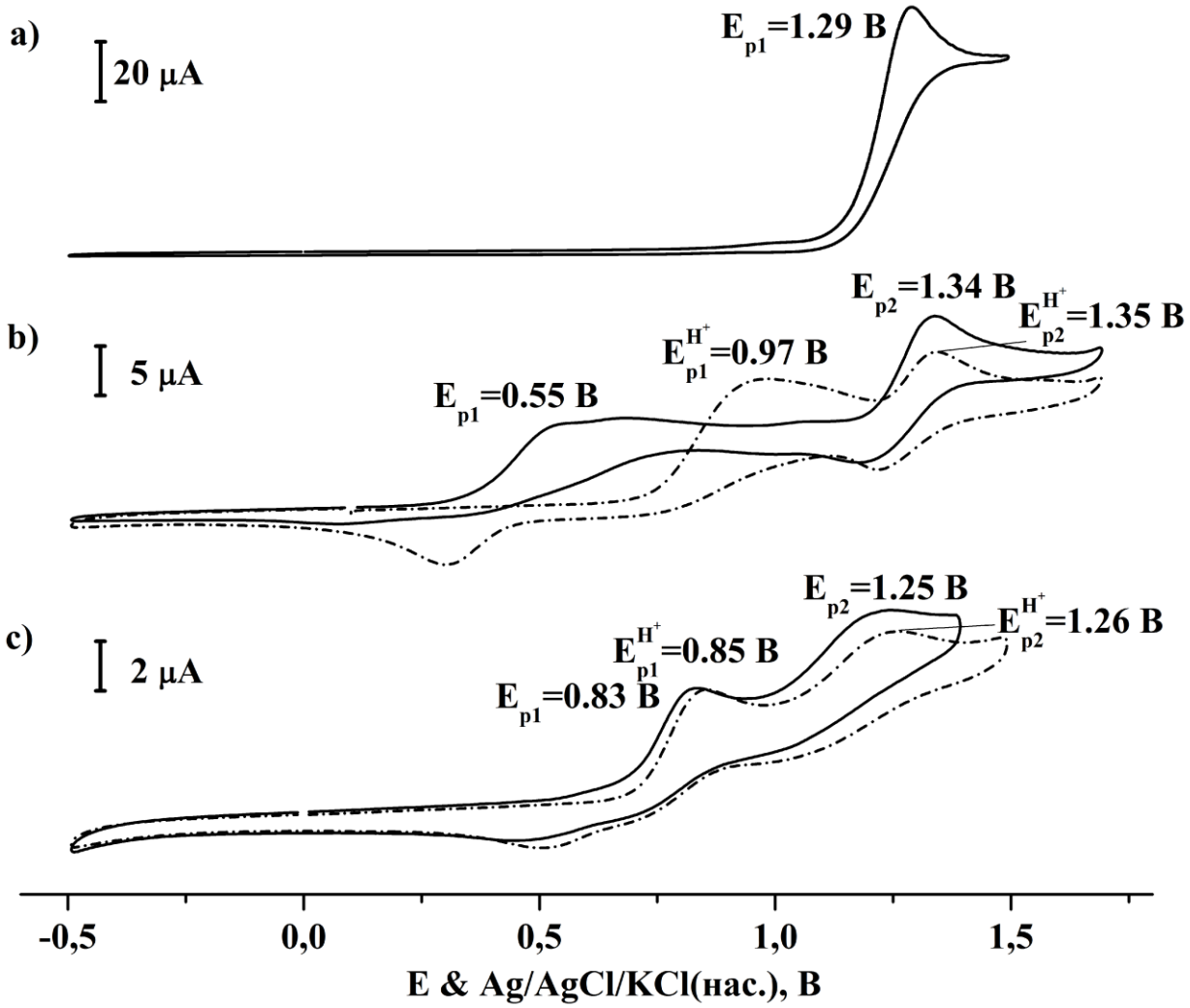


Рисунок 2.4.3. Кривые ЦВА окисления соединений 1 (a), 81 (b) и 82 (c) в CH_3CN в анаэробных условиях (Ar) в интервале от -0.5 до +1.5 В без и с добавкой CF_3COOH. C = $2\cdot10^{-3}$ M, 0.1 M NBu_4ClO_4, 100 мВ/с, отн. Ag/AgCl/KCl(нас.).

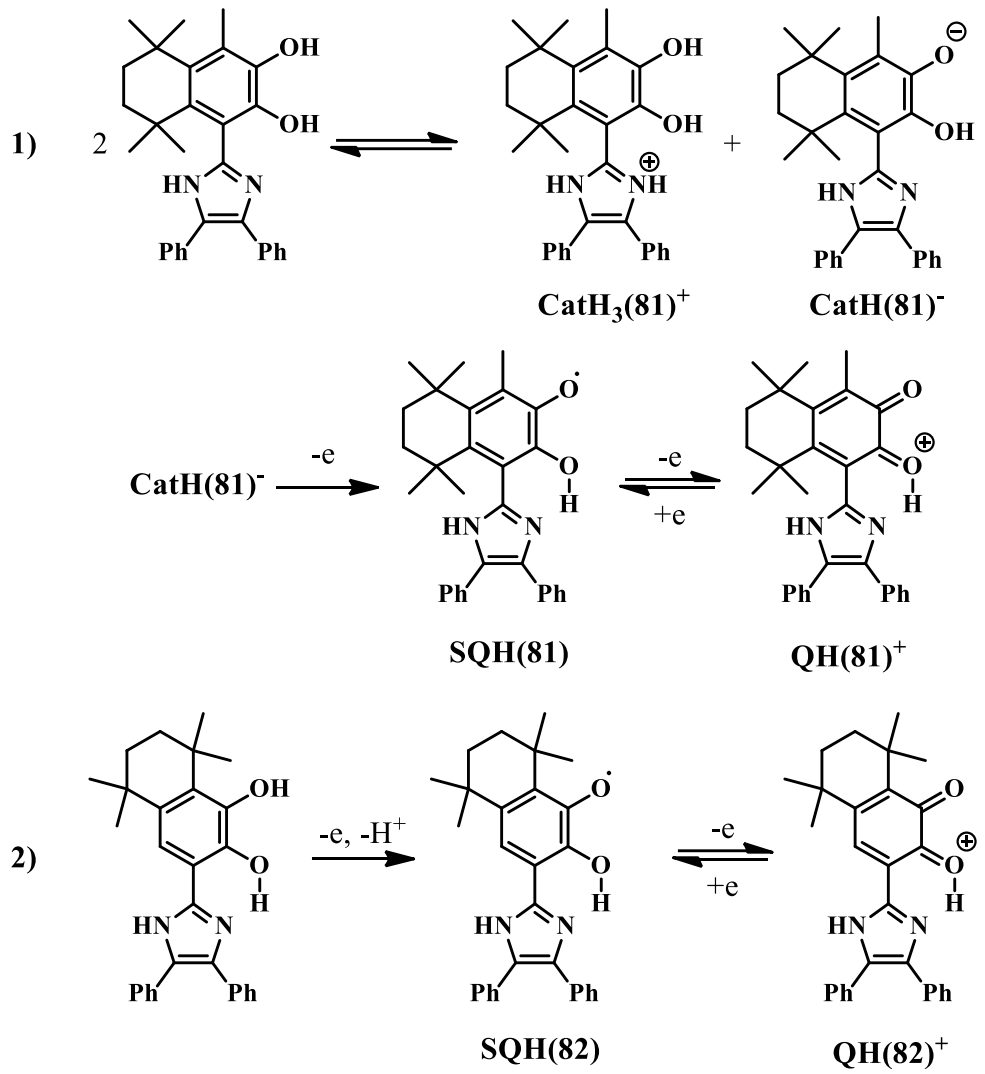


Схема 2.4.5

Таблица 2.4.2. Электрохимические характеристики окисления пирокатехинов **1, 19, 23** (C=5 ммоль·л$^{-1}$), **81, 82** и **84** (C=2 ммоль·л$^{-1}$) без и с добавкой CF_3COOH (MeCN, Ar, Ag/AgCl/KCl$_{(нас.)}$, 0.1 M NBu_4ClO_4, скорость развертки 100 мВ·с$^{-1}$).

Соединение	E_{p1}	E_{p2}, ($i_к/i_a$)	E^{H+}_{p1}	E^{H+}_{p2}, ($i_к/i_a$)
1	1.29		-	-
19	1.28		-	-
23	1.26		-	-
81	0.55	1.34 (0.85)	0.97	1.35 (0.83)
82	0.83	1.25 (1.0)	0.85	1.26 (1.0)
84	0.64	1.36 (0.8)	1.05	1.40 (0.85)

Таким образом, введенные заместители в структуру пирокатехинов/*о*-хинонов (гетероцикл, карбоксильная группа) обладают акцепторной природой, поскольку потенциалы восстановления *о*-хинонов с такими заместителями смещены в анодную область по сравнению с 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноном. В пирокатехинах ориентация гетероциклического заместителя относительно бензольного кольца оказывает влияние на термодинамику процесса их окисления – ортогональное расположение гетероцикла способствует проведению процесса при меньших потенциалах по сравнению с катехолальдегидами.

Координационные свойства

Полученные соединения помимо пирокатехинового (хинонового) фрагмента содержат в своем составе дополнительные гетероатомы, способные координироваться на металл, что позволяет ожидать образования комплексных соединений различного типа (в том числе полиядерные структуры). При их синтезе использовались три типа реакций: обменное взаимодействие между пирокатехином и солью металла (металлоида) в присутствии основания; реакция обмена между пирокатехином и солью металла (металлоида) без основания и окислительное присоединение *о*-бензохинонов к металлам, а также взаимодействие *о*-бензохинонов с солью переходного металла. В данной главе исследовались координационные способности производных катехолкарбоновой кислоты на примере замещенных пирокатеховых кислот. В качестве модельных комплексообразователей использовались Sb (V), B, Cu (II) и Zn (II), для которых известно большое число комплексов с диоксоленовыми лигнадами и на комплексах которых удалось наглядно продемонстрировать некоторые особенности новых редокс-активных лигандов.

На первом этапе изучались координационные свойства новых пирокатехинов в присутствии основания. Проведение реакции обмена между дибромтрифенилсурьмой и пирокатеховой кислотой **31** в присутствии избытка

триэтиламина привело к образованию катехолатного комплекса **94** (Схема 2.4.6).

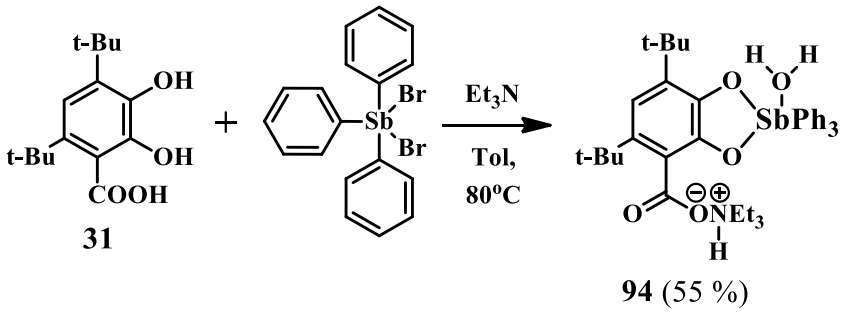


Схема 2.4.6

В ЯМР спектре ($CDCl_3$) наблюдался один сигнал от C_{ar}-H катехолатного фрагмента при 6.96 м.д. В интервале 7.37-7.76 м.д. наблюдались сигналы от $SbPh_3$. Сигнал от триэтиламинового фрагмента наблюдался при 2.96 м.д. и в интервале 1.33-1.45 м.д. Сигналы 1.25 и 1.39 м.д. свидетельствовали о наличии *трет*-бутильных групп.

Молекулярное строение комплекса **94** в кристаллическом состоянии подтверждено методом РСА (Рисунок 2.4.4).

В составе комплексного соединения **94** лиганд является трижды депротонированным и координация на атом металла осуществляется по пирокатехиновому фрагменту. Функционализированная карбоксильная группа расположена ортогонально относительно катехолатного кольца. Координационное число атома сурьмы – шесть, а координационная сфера сурьмы представляет собой искаженный октаэдр. Атомы кислорода (O(1) и O(2)) катехолатного фрагмента и атомы углерода (C(22) и C(28)) двух фенильных групп лежат в основании пирамиды, а углерод (C(16)) от третьей фенильной группы и атом кислорода (O(5)) от воды занимают апикальные позиции. Все расстояния между атомами сурьмы и углерода фенильных лигандов лежат в пределах узкого диапазона значений (2.144(3)-2.153(3)), характерных для родственных комплексов сурьмы [144].

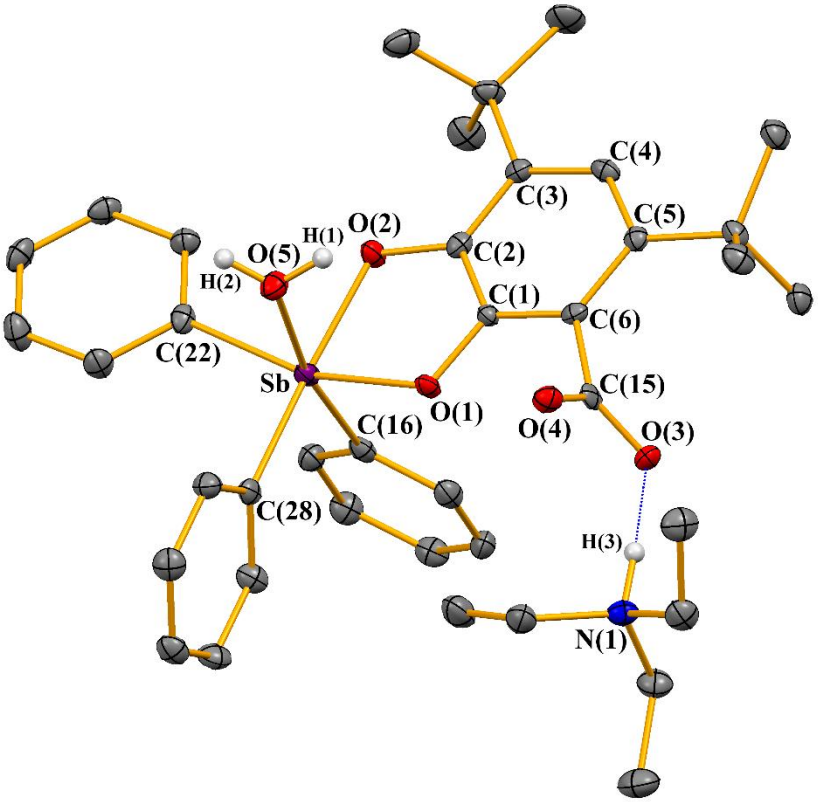
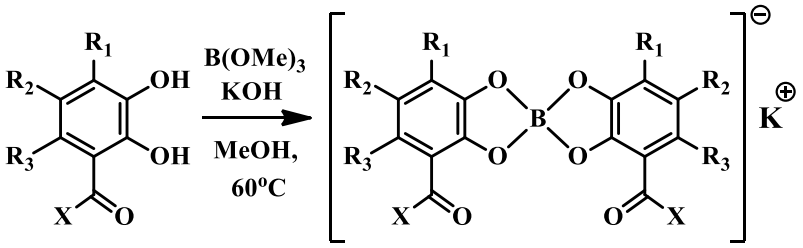


Рисунок 2.4.4. Молекулярная структура катехолатного комплекса сурьмы. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода (за исключением водородов воды и аммонийной группы) не показаны. Некоторые значения длин связей (Å) и углов (⁰): Sb(1)-O(1) 2.0431(19), Sb(1)-O(2) 2.0575(19), Sb(1)-C(22) 2.144(3), Sb(1)-C(16) 2.147(3), Sb(1)-C(28) 2.153(3), Sb(1)-O(5) 2.228(2), O(1)-C(1) 1.356(3), O(2)-C(2) 1.354(3), O(3)-C(15) 1.246(3), O(4)-C(15) 1.275(4), O(1)-Sb(1)-O(2) 79.75(7), O(1)-Sb(1)-C(22) 162.41(9), O(2)-Sb(1)-C(22) 87.43(9), O(1)-Sb(1)-C(16) 92.67(10).

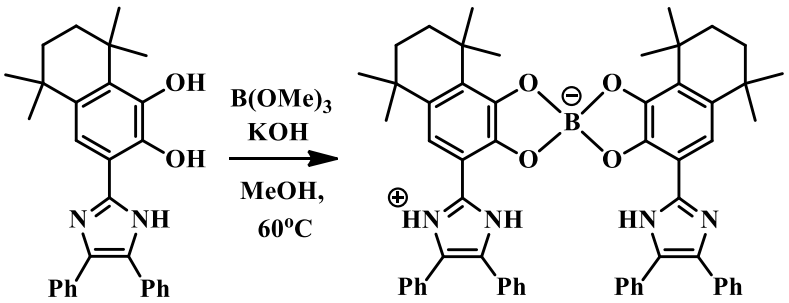
Геометрические характеристики редокс-активного лиганда соответствуют катехолатной форме. Длины связей O(1)-C(1) и O(2)-C(2) составляют 1.356(3) и 1.354(3) Å соответственно и являются типичными для одинарной C-O связи в различных катехолатных комплексах [145, 146].

Взаимодействие пирокатехинов **1**, **19**, **31** и **82** с триметилбораторатом в присутствии гидроксида калия приводило к образованию *бис*-катехолатных ионных комплексов бора **95-98** (Схема 2.4.7). Все комплексы были выделены в виде белых порошков и, в отличие от исходных пирокатехинов (кроме соединения **82**), они не растворимы в диэтиловом эфире. Данные соединения

являются устойчивыми на воздухе. Комплексы **95-98** охарактеризованы с помощью методов ^{1}H, ^{13}C ЯМР спектроскопии и ИК спектроскопии. Стоит отметить, что в ^{1}H ЯМР-спектрах (ДМСО) комплексов **95-98** сигналы от атомов водорода функциональных групп (альдегидной и карбоксильной) смещены в слабое поле по сравнению с исходными пирокатехинами и наблюдались при 10.44 (для **95**), 10.43 (для **96**) и 12.34 м.д. (для **97**). В случае комплекса **98** наблюдался уширенный сигнал при 14.07 м.д., характерный водородам *NH*-группы гетероциклического фрагмента.



1 $R_1 = R_3 =$ **t-Bu**, $R_2 =$ **H**, **X = H** **95** (64 %)
19 $R_1 =$ **H**, $R_2, R_3 =$ **TMB**, **X = H** **96** (69 %)
31 $R_1 = R_3 =$ **t-Bu**, $R_2 =$ **H**, **X = OH** **97** (60 %)



82 **98** (66 %)

Схема 2.4.7

Для комплекса **98** были выращены кристаллы из раствора метанола, пригодные для рентгеноструктурного исследования. На рисунке 2.4.5 представлена его молекулярная структура.

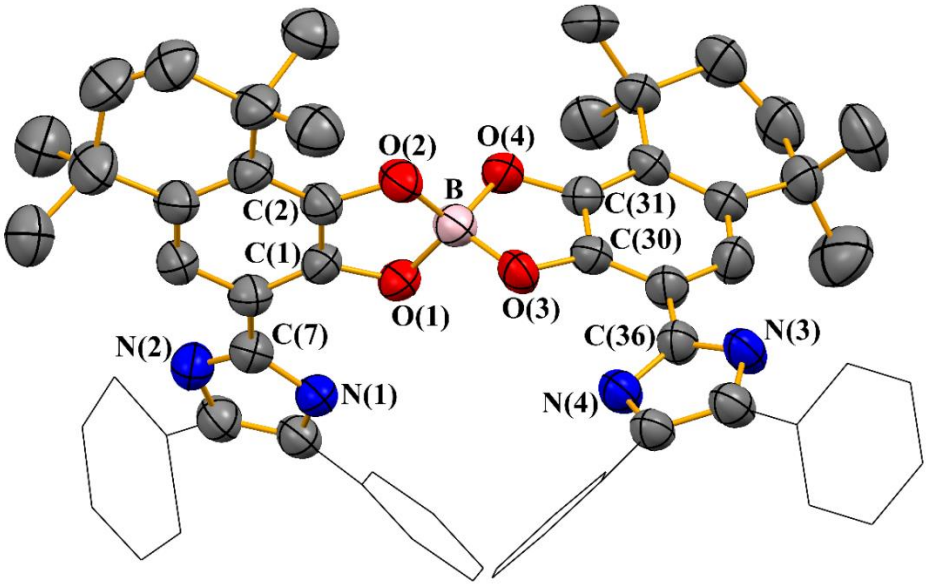


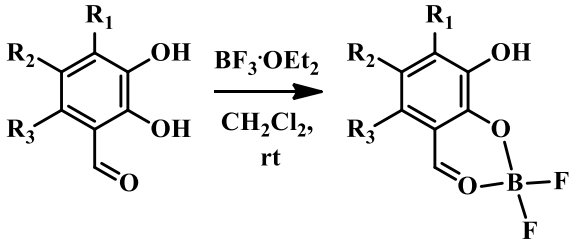
Рисунок 2.4.5. Молекулярная структура 98. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода не показаны.

Комплекс представляет собой мономер, где на атом бора каждый диоксоленовый лиганд координируется двумя атомами кислорода. Длины связей C(1)O(1), C(2)O(2), C(30)O(3) и C(31)O(4) в комплексе **98** близки к аналогичным связям C(1)O(1) и C(2)O(2) в **82**. Координационная сфера бора представляет собой тетраэдр. В координированном лиганде между имидазольным и бензольным кольцом наблюдается изменение двугранного угла по сравнению с пирокатехином **82**. Также, в **98** реализуются межмолекулярные водородные связи H(1A)…O(1) и H(4A)…O(3), в то время как в **82** превалировали внутримолекулярные водородные связи.

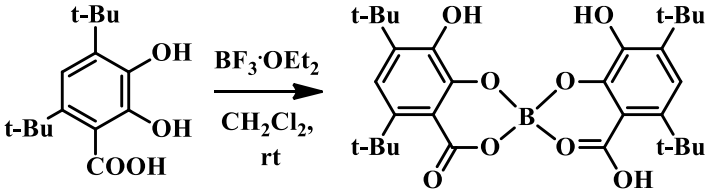
Таким образом, в случае комплексов бора и сурьмы в присутствии основания, полученные пирокатехины выступают в качестве катехолатного лиганда, при этом в случае комплекса сурьмы его можно рассматривать как трианионный лиганд.

Далее рассматривались координационные возможности пирокатехинов с солями металлов (металлоидов) без добавления оснований. В качестве модельной реакции рассматривалась реакция образования комплексов бора из $Et_2O•BF_3$. Так, при взаимодействии пирокатехинов **1**, **19**, **23** и **31** с

эквивалентным количеством $Et_2O•BF_3$ наблюдалось образование комплексных соединений **99-102** салицилатного типа (Схема 2.4.8). Соединения **99-102** выделены в виде кристаллов красного цвета, а **102** в виде кристаллов бежевого цвета. Полученные комплексы при хранении на воздухе медленно гидролизуются. В ^{1}H ЯМР-спектрах ($CDCl_3$) наблюдаются уширенные синглеты в интервале 5.8-6.3 м.д., характеризующие сигнал атомов водорода ОН-группы; сигналы альдегидных групп для **99-101** смещены в область сильного поля и наблюдаются при 9.78 м.д. (для **99**), 9.79 м.д. (для **100**), 9.77 м.д. (для **101**).



1 $R_1 = R_3 =$ **t-Bu**, $R_2 =$ **H** **99** (81 %)
19 $R_1 =$ **H**, R_2, $R_3 =$ **TMB** **100** (92 %)
23 $R_1 =$ **Me**, R_2, $R_3 =$ **TMB** **101** (72 %)



31 **102** (83 %)

Схема 2.4.8

Для комплексов **99-102** проведен рентгеноструктурный анализ (Рисунок 2.4.6). Комплексы **99-101** имеют сходную молекулярную структуру. По данным РСА атом бора координирован атомами кислорода салицилатной группы, образуя шестичленный гетероцикл. Атом бора в данных комплексах имеет типичную тетраэдрическую геометрию, длины связей B-O характерны для тетракоординированных комплексов бора [147].

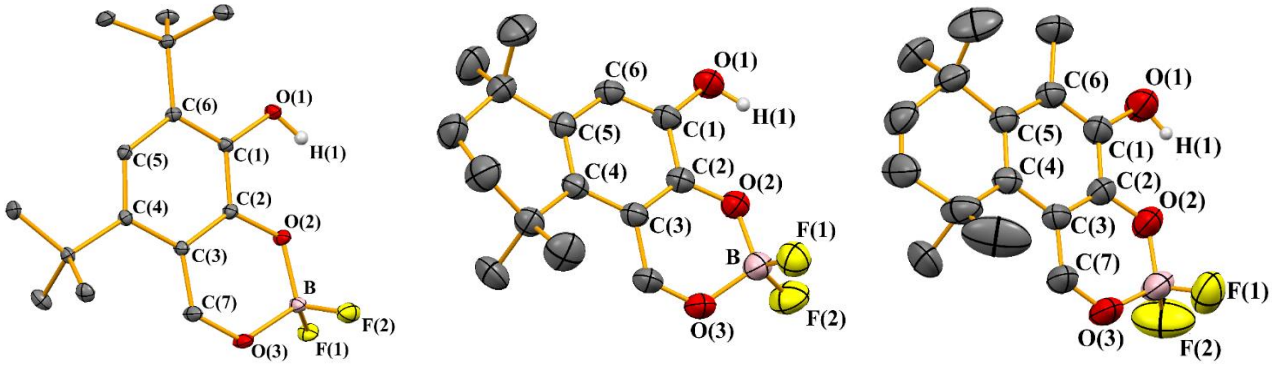


Рисунок 2.4.6. Молекулярные структуры 99, 100, 101. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода (за исключением водородов гидроксильных групп) не показаны.

Кристаллическая структура комплекса бора **102**, полученного кристаллизацией из смеси растворителей дихлорметан-гексан, отличается от комплексов **99-101** (Рисунок 2.4.7). В данном случае наблюдалось формирование *бис*-салицилатной структуры, где атом бора координирован атомами кислорода пирокатехинового фрагмента (O(2) и O(6)) и карбоксильной группы (O(3) и O(7)) двух молекул пирокатехина **33**. В каждом координированном лиганде гидроксильные группы (O(5)-H(5) и O(1)-H(1)) находятся в одной плоскости с бензольным кольцом и остаются незатронутыми. Координационная сфера бора представляет собой тетраэдр. Карбоксильная группа в составе лиганда занимает практически плоское положение относительно бензольного кольца. В кристаллической решетке образуется димер за счет межмолекулярной водородной связи O(4)…H(4)…O(8)*.

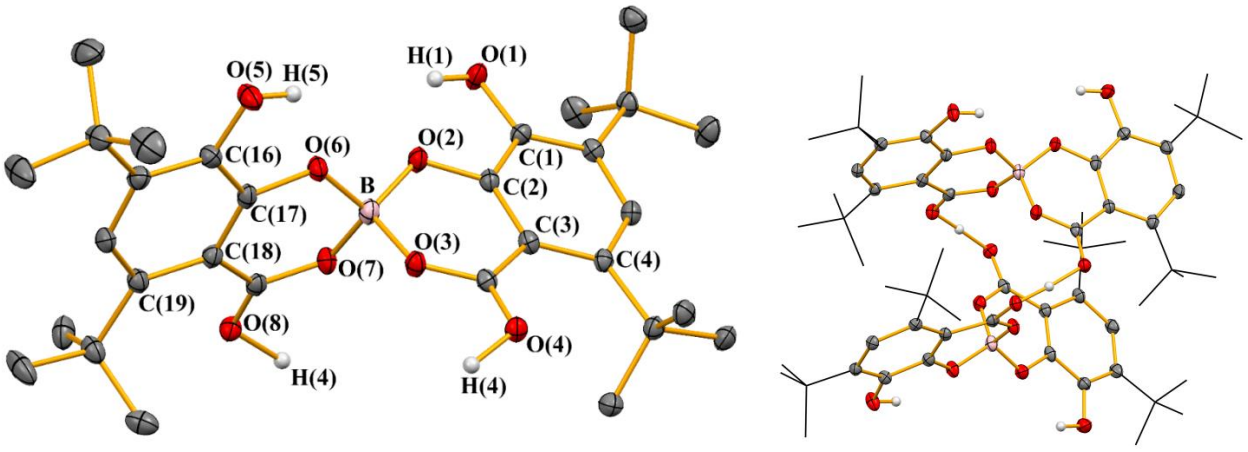
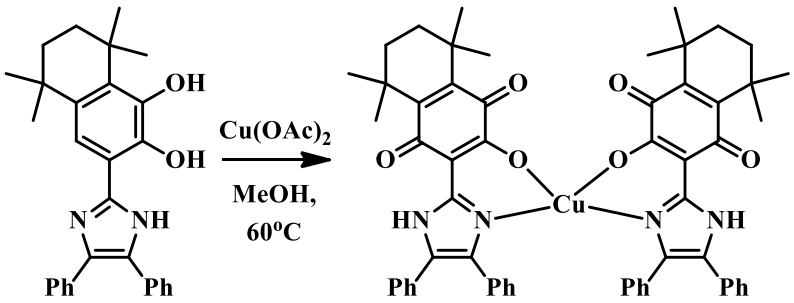


Рисунок 2.4.7. Молекулярная структура 102. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода (за исключением водородов гидроксильных и карбоксильных групп) не показаны.

Если пирокатехин **82** образует координационное соединение катехолатного типа с борными производными в присутствии основания, то его взаимодействие с ацетатом меди на воздухе сопровождалось формированием комплексного соединения **103** (Схема 2.4.9), где в координации на металл принимал участие атом азота гетероциклического фрагмента (комплекс *N,O*-типа).



82 **103** (40 %)

Схема 2.4.9

В комплексе **103** координированный лиганд отличается по химическому составу от исходного пирокатехина **82**. Подобную перестройку структуры можно объяснить следующим образом (Схема 2.4.10): пирокатехин **82** способен окисляться по диоксоленовому центру (см. его электрохимические свойства) и наличие в системе Cu^{2+} только способствует этому процессу. Образовавшийся в

результате окисления *о*-хинон **82a** реагирует с водой с формированием продукта **82b**. Окисление последнего кислородом воздуха приводит к образованию *пара*-хинона **82c**, координация которого и происходит на металл.

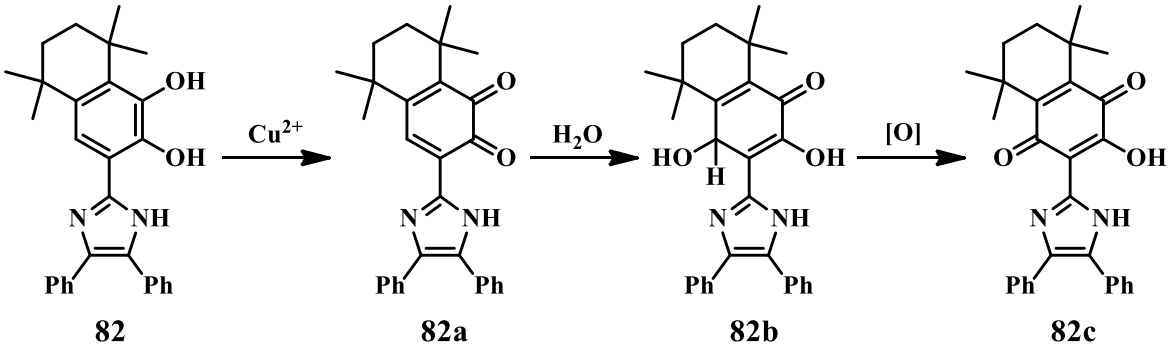


Схема 2.4.10

Строение комплекса **103** подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Монокристаллы **103** получены из метанола. На рисунке 2.4.8 представлена его молекулярная структура.

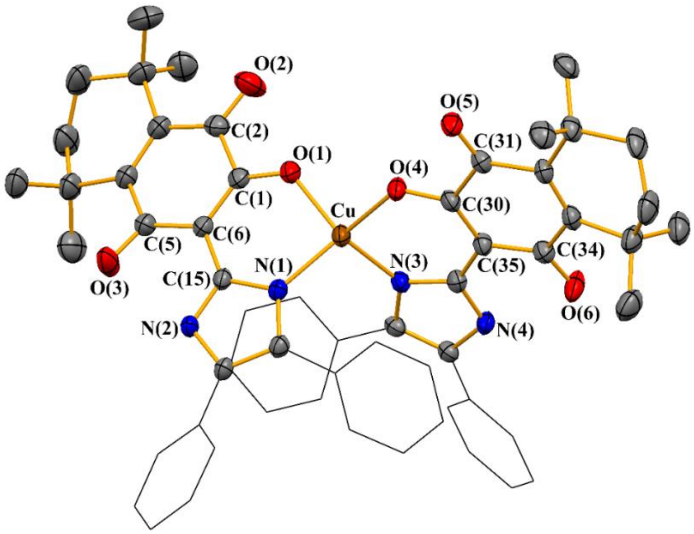
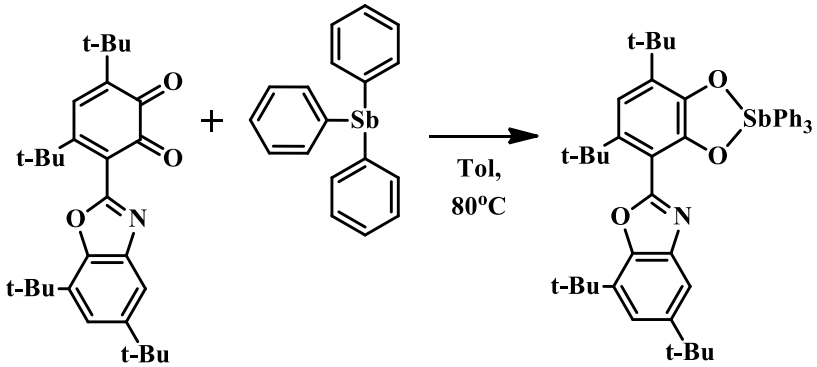


Рисунок 2.4.8. Молекулярная структура комплекса 103. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода не показаны. Некоторые значения длин связей (Å) и углов (^{0}): Cu(1)-O(1) 1.9175(18), Cu(1)-O(4) 1.9002(17), Cu(1)-N(1) 1.921(2), Cu(1)-N(3) 1.936(2), O(1)-C(1) 1.276(3), O(4)-C(30) 1.277(3), O(1)-Cu(1)-O(4) 94.29(7), O(4)-Cu(1)-N(1) 140.70(9), O(1)-Cu(1)-N(1) 92.74(8), O(4)-Cu(1)-N(3) 93.79(8), O(1)-Cu(1)-N(3) 142.84(9), N(3)-Cu(1)-N(1) 103.44(9).

В комплексе атом меди находится в тетраэдрическом окружении (по одному атому кислорода от каждого бензольного кольца и по одному атому азота от имидазольного фрагмента). Наблюдается небольшое отклонение имидазольного гетероцикла от плоскости кольца (C(5)-C(6)-C(1)-C(2)). Так же карбонильные группы хинонового фрагмента находятся в его плоскости. Длины связей O(1)-C(1), O(4)-C(30) составляют 1.276(3) и 1.277(3) Å соответственно и являются менее короткими по сравнению с одинарной C-O связи в различных катехолатах (1.34-1.37 Å).

В рамках изучения координационных способностей полученных *о*-хинонов **32** и **48**, нами были рассмотрены их реакции окислительного присоединения к металлам и их производным. Предпринимались попытки получения комплексного соединения в результате взаимодействия *о*-хинонкарбоновой кислоты **32** с $SbPh_3$. Однако выделить кристаллы пригодные для РСА не удалось. Вероятной причиной может являться конкуренция между сайтами координации (пирокатехиновый и карбоксилатный). Данное структурное разнообразие было показано Шарутиным и сотрудниками на примере реакции незамещенной пирокатеховой кислоты с $SbPh_3$ в присутствии t-BuOOH [148].

Взаимодействие **48** с $SbPh_3$ приводило к образованию катехолатного комплекса **104** (Схема 2.4.11).



48 **104** (70 %)

Схема 2.4.11

В ИК-спектре **104**, в отличие от исходного о-хинона **48**, не наблюдается характерных для связи C=O сигналов в области 1680-1650 $см^{-1}$. Молекулярное строение комплекса **104** в кристаллическом состоянии подтверждено методом РСА (Рисунок 2.4.9).

Длины связей C(1)O(1) и C(2)O(2), в сравнении с длинами аналогичных связей в **48**, увеличены и соответственно равны 1.345 Å и 1.369 Å. Также как и в **48**, в данном соединении наблюдается напряжение между *трет*-бутильным заместителем при атоме C(5) и гетероциклом, что выражается в отклонении углов C(18)C(5)C(6)(123°) и C(5)C(6)C(7)(127°) от 120°.

Атом сурьмы(V) в соединении **104** находится в пятикоординированном состоянии. Параметр τ для определения полиэдра пятикоординационных соединений [149] составляет 0.32 для атома Sb(1). Таким образом, атом Sb(1) находится в искаженном тетрагонально пирамидальном окружении. Основание пирамиды составляют атомы O(1), O(2), C(36) и C(42); углы O(2)-Sb(1)-C(42), O(1)-Sb(1)-C(36) составляют 139.51º, 158.67º.

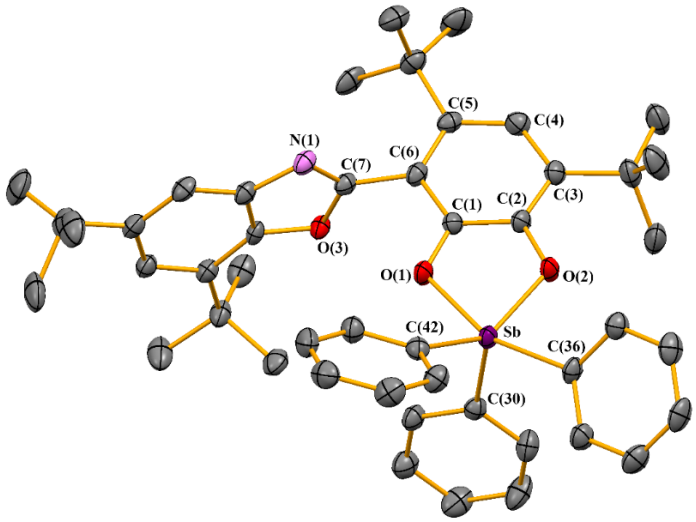
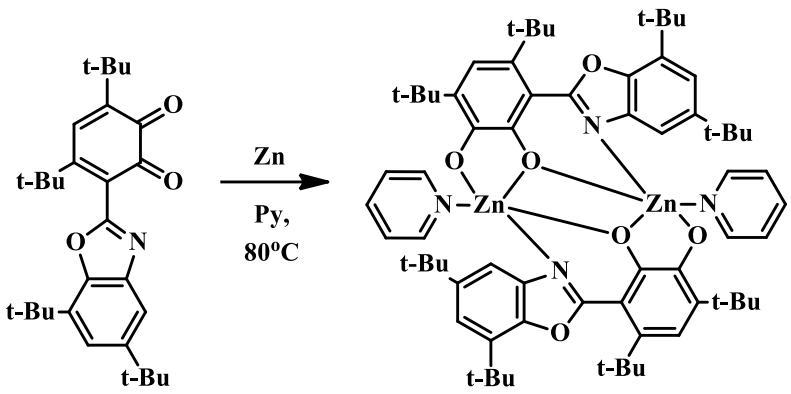


Рисунок 2.4.9. Молекулярная структура 104. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода не показаны. Некоторые значения длин связей (Å): Sb(1)-O(2) 2.0084, Sb(1)-O(1) 2.0533, Sb(1)-C(30) 2.102, Sb(1)-C(42) 2.132, Sb(1)-C(36) 2.151, O(1)-C(1) 1.345, O(2)-C(2) 1.369, C(1)-C(6) 1.398, C(1)-C(2) 1.397, C(2)-C(3) 1.383, C(3)-C(4) 1.412, C(4)-C(5) 1.396, C(5)-C(6) 1.406.

Достаточно свободное вращение бензоксазольного фрагмента относительно катехолатного (по связи C(6)-C(7)) в соединении **104** позволяет надеяться на то, что оно может быть использовано для синтеза биметаллических комплексов, содержащих сурьму. При этом сурьма будет координирована по катехолатномму фрагменту, а второй металл по O(1)N(1) фрагменту.

Возможность подобной координации и формирование биядерных комплексов продемонстрировано на примере взаимодействия соединения **48** с металлическим цинком в присутствии пиридина. В условиях реакции формируется биядерный комплекс цинка (II) состава $L_2Zn_2py_2$ (Схема 2.4.12).



48 **105** (60 %)

Схема 2.4.12

Полученное соединение охарактеризовано по данным ИК-спектроскопии и РСА. В ИК-спектре соединения **105** отсутствуют хиноновые полосы в области (1689-1659) $см^{-1}$.

Соединение **105** закристаллизовано из пиридина. В элементарной ячейке соединения **105** присутствуют две неэквивалентные молекулы (молекулы с разными длинами связей), которые сокристаллизуются с тремя молекулами растворителя. В каждой из молекул вещества есть центр инверсии (Рисунок 2.4.10).

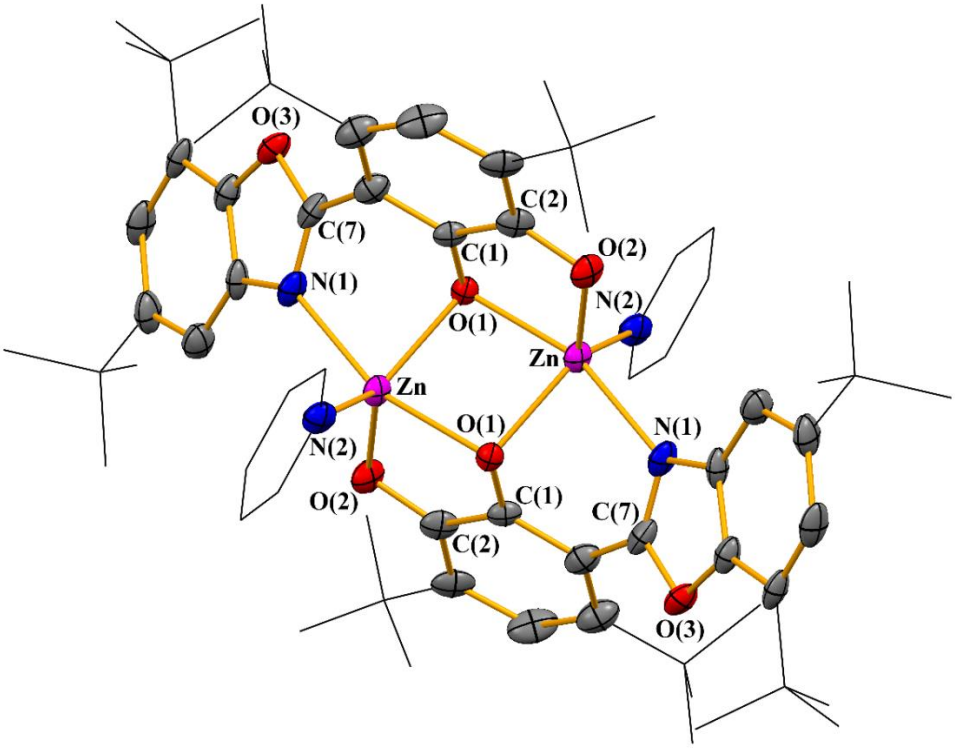


Рисунок 2.4.10. Молекулярная структура 105. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода не показаны.

На рисунке представлен биядерный комплекс цинка. Формально данная структура формируется путем достраивания координационной сферы трехкоординационных катехолатных комплексов цинка с пиридином при координации в O(1)'N(1)'-сайт соседней молеуклы. При этом формируется одновременно четыре новых координационных связи Zn(1)O(1)', Zn(1)N(1)' Zn(1)'O(1), Zn(1)'N(1). Атомы O(1) и O(1)' являются мостиковыми при формировании распространенного в химии цинка ядра Zn_2O_2.

Каждый атом цинка в этой структуре связан с 3 атомами кислорода и 2 атомами азота. Параметр τ для определения геометрии пятикоординационных соединений [149] составляет 0.59 для атома Zn(1). Таким образом, атом Zn(1) находится в искаженном тригонально-бипирамидальном окружении. Атомы O(1)O(1)'N(2) находятся в экваториальной плоскости, а атомы O(2)N(1) в аксиальной; углы O(1)-Zn(1)-N(1), O(1)'-Zn(1)-N(2) составляют 156.84(2)º, 120.82(2)º.

Можно также отметить, что атомы цинка сильнее связаны с катехолатным фрагментом, который несет основной отрицательный заряд. Длины связей Zn(1)O(2) (1.939(4) Å) существенно короче мостиковых связей Zn(1)O(1) и Zn(1)O(1)' (2.077(3) Å), и координационных связей Zn(1)N(1)' (2.073(5) Å).

Известно, что взаимодействие 3,5- и 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона с металлической медью приводит к образованию *бис*-семихинолятных комплексов – в кристаллическом состоянии димерного (в случае 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона) или мономерного состава (в случае 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона) [150, 151].

В нашем случае, растворение металлической меди в растворе хинона **48** в ТГФ приводит к получению тетраядерного катехолатного комплекса **106** (Схема 2.4.13). Кристаллы комплекса **106** были получены при кристаллизации из смеси гексан-ТГФ. В кристаллической ячейке на 4 молекулы комплекса **106** содержатся 9 молекул *н*-гексана и одна молекула ТГФ.

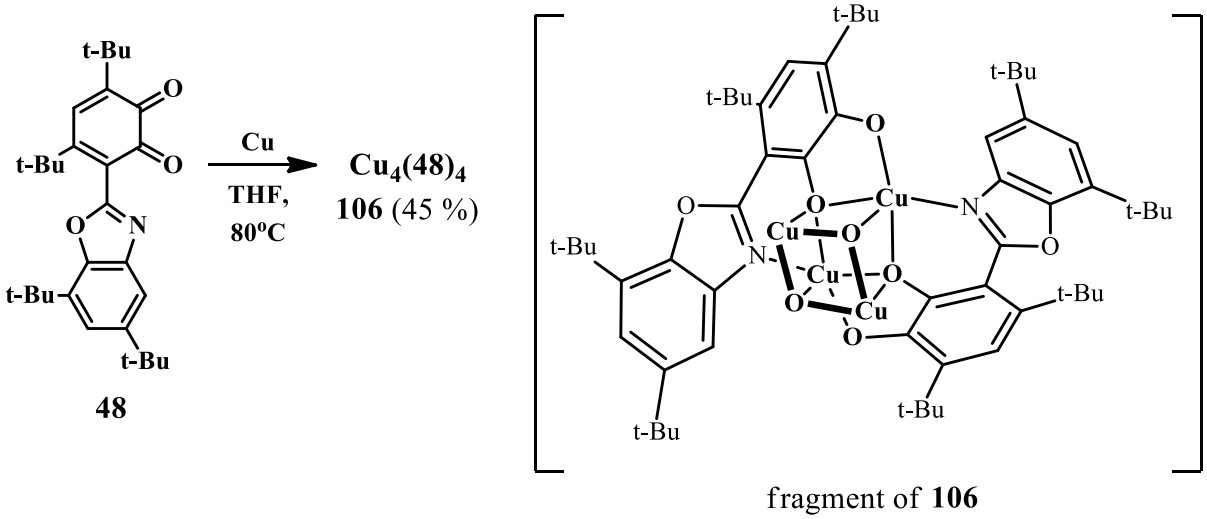


Схема 2.4.13

На рисунке 2.4.11 показана молекулярная структура комплекса **106**. Комплекс представляет собой тетрамер состава Cu_4(**48**)$_4$. На атомах меди каждый диоксоленовый лиганд координируется двумя атомами кислорода и атомом азота оксазольного цикла. Длины координационных C-O связей

диоксоленового фрагмента изменяются в интервале 1.330(6)-1.367(6) Å и являются типичными для одинарной C-O связи в различных катехолатных комплексах [152]. Двойная N-C связь оксазольного фрагмента при координации не претерпевает изменений, варьируясь в диапазоне значений 1.306(7)-1.313(7) Å и близка с аналогичной величиной в **48** (1.294(2) Å).

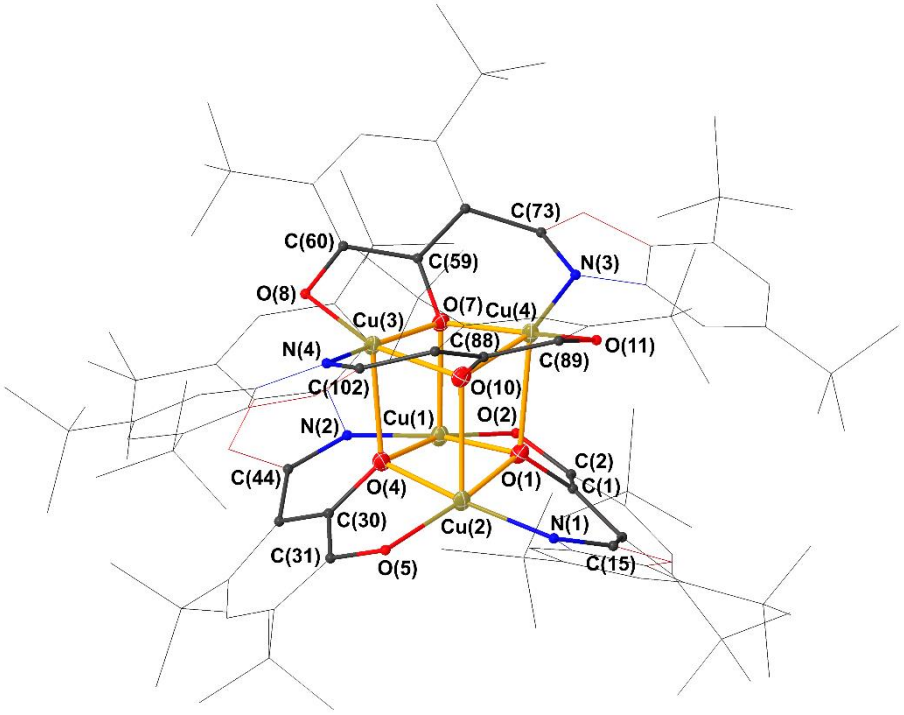


Рисунок 2.4.11. Молекулярная структура комплекса 106. Тепловые эллипсоиды кубанового фрагмента представлены с 50% вероятностью.

Комплекс **106** имеет распространенное в полиядерной химии комплексов меди кубановое ядро Cu_4O_4. Кубановое ядро содержит два коротких (2.94-2.95 Å) и четыре длинных (3.31-3.37 Å) расстояния Cu…Cu и согласно классификации Ruiz и др. относится к [2+4] кубановым комплексам меди [153]. Формально данную структуру можно рассматривать как продукт двойной димеризации мономерных катехолатов меди. Первая димеризация приводит к биядерным комплексам с формированием относительно прочного ядра Cu_2O_2 с двумя мостиковыми атомами кислорода, аналогичному в комплексе **105**. Длины связей Cu-O терминальных атомов кислорода короче мостиковых атомов кислорода и лежат в диапазонах 1.892(3)-1.900(4) и 1.939(3)-1.980(3) Å

соответственно. Вторая димеризация приводит к образованию четырех слабых координационных связей Cu-O, длины которых заметно больше и составляют 2.371(4)-2.404(4) Å. Каждый атом меди одного димера Cu_2O_2 координируется на один из мостиковых атомов кислорода второго димера. Таким образом, атомы O(1), O(4), O(7) и O(10) имеют μ_3 тип координации, а само ядро Cu_4O_4 представляет собой искаженную квадратную призму. Каждый атом меди в комплексе находится в квадратно-пирамидальном окружении (параметры τ для атомов Cu(1-4) составляют 0.063, 0.062, 0.047 и 0.043 соответственно [149]) и координирован пятью донорными атомами лигандов– четырьмя атомами кислорода и одним атомом азота. В вершинах пирамид находятся μ_3-мостиковые атомы кислорода O(1), O(4), O(7) и O(10) восстановленной формы хинона **48**, при этом апикальные Cu-O связи существенно длиннее экваториальных Cu-O связей. Удлинение связей Cu-O при формировании олигомерных структур предполагает легкость разрыва этих связей и возможность разрушения кластерной структуры в присутствии дополнительных лигандов. Так, в присутствии бипиридила тетраядерный комплекс меди разрушается с образованием моноядерного комплекса **107** (Схема 2.4.14).

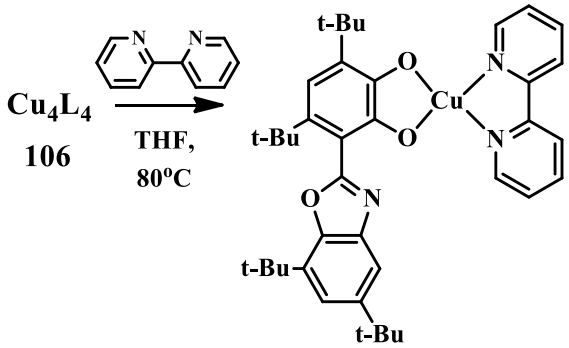


Схема 2.4.14

Строение комплекса **107** подтверждено по данным методов ИК-спектроскопии и РСА. Монокристаллы соединения **107** были получены из толуола. На рисунке 2.4.12 показана молекулярная структура комплекса **107**.

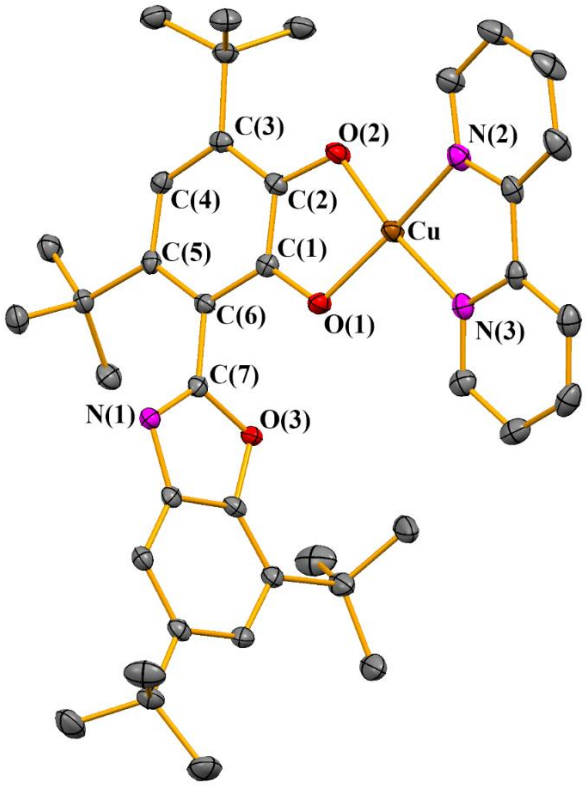


Рисунок 2.4.12. Молекулярная структура 107. Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода не показаны. Некоторые значения длин связей (Å): Cu(1)-O(2) 1.8784(11), Cu(1)-O(1) 1.8903(12), Cu(1)-N(2) 1.9855(15), Cu(1)-N(3) 1.9861(14), O(1)-C(1) 1.3436(19), O(2)-C(2) 1.347(2), O(2)-Cu(1)-O(1) 88.34(5), O(2)-Cu(1)-N(2) 94.03(5), O(1)-Cu(1)-N(2) 169.55(6), O(2)-Cu(1)-N(3) 172.43(6), O(1)-Cu(1)-N(3) 97.60(5), N(2)-Cu(1)-N(3) 80.97(6).

В комплексе атом меди находится в квадратном окружении (два атома кислорода катехолатного лиганда и два азота бипиридила). Бензоксазольное кольцо по отношению к катехолатному находится в ортогональном положении, однако отталкивание *трет*-бутильного заместителя от гетероцикла чуть меньше, чем в соединениях **48** и **106** (122º и 124º). Так же наблюдается отклонение в плоскостях пиридинового и хинонового фрагментов (15º).

Геометрические характеристики редокс-активного лиганда соответствуют катехолатной форме для обоих фрагментов лиганда. Длины связей O(1)-C(1), O(2)-C(2), составляют 1.3453(2) Å и являются типичными для одинарной C-O связи в различных катехолатах [145].

Таким образом, наличие дополнительной функциональной группы в молекуле пирокатехина или *о*-хинона в зависимости от условий позволяет получать комплексные соединения нескольких типов – катехолатных, салицилатных и полиядерных структур. Показано, что катехолатные комплексы формируются как на основе пирокатехинов в результате обменного взаимодействия с солью металла (металлоида) в присутствии основания, так и из *о*-хинонов окислительным присоединением к соли металла. Комплексы салицилатного типа образуются на основе пирокатехинов по обменной реакции с солью металла (металлоида) без добавки основания, а полиядерные структуры получены на основе *о*-хинонов в результате их окислительного присоединения к металлам.

2.5. Структурные особенности производных пространственно-экранированных катехолкарбоновых кислот

В таблице 2.5.1 обобщена информация по структурным особенностям полученных в ходе исследования соединениям. В качестве критериев, демонстрирующих взаимодействие заместителей в положениях 5 и 6 выбраны двухгранный угол C(1)C(2)C(4)X, демонстрирующий возможность сопряжения между π-систем диоксоленового фргамента и производного кислоты; и значения углов C(2)C(3)R/ C(3)C(2)C(4)/ C(4)C(2)C(1) (Схема 2.5.1), показывающих искажения структуры за счет физического отталкивания заместителей.

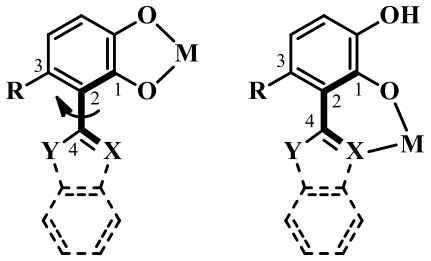


Схема 2.5.1

Анализируя данные РСА полученных соединений можно заключить, что переход от производных альдегида к производным кислот приводит к увеличению напряжения в системе. В случае производных альдегида в пирокатехинах и их комплексах всегда наблюдается практически плоское расположение альдегидного (Рисунок 2.1.3) или, например, альдиминового [119] фрагментов относительно пирокатехинового кольца (Схема 2.5.2), которое, как правило, стабилизировано за счет образования внутримолекулярной водородной связи или координации на металл как в случае соединений **99-101**.

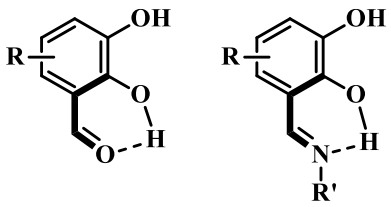


Схема 2.5.2

В производных катехолкарбоновых кислот акцепторный заместитель относительно пирокатехинового кольца может находиться как в ортогональном положении, так и в одной плоскости с ним (Схема 2.5.2). Основным фактором, отвечающим за данный аспект, является наличие или отсутствие в *орто*-положении третичного алкильного заместителя. На примерах производных пирокатеховой кислоты было установлено, что ортогональное положение акцепторного заместителя относительно пирокатехинового кольца достигается при наличии в *орто*-положении третичной алкильной группы (Рисунок 2.3.3 и 2.3.5c). Подобная конфигурация заместителя обусловлена его отталкиванием от находящегося рядом *трет*-алкильного фрагмента. Близкое к плоскому расположение реализуется лишь в том случае, когда *трет*-алкильный заместитель в *орто*-положении отсутствует (например, соединение **82**) (Рисунок 2.3.5d). При таком расположении акцепторного заместителя реализуется внутримолекулярная водородная связь, а не межмолекулярная, как в случае соединения **81**.

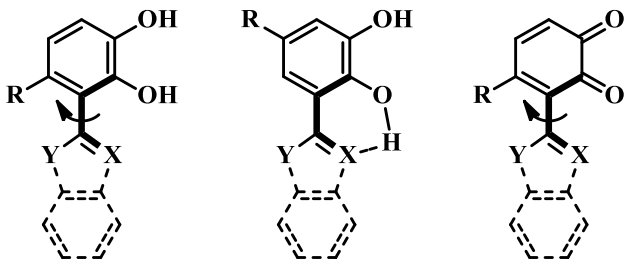


Схема 2.5.3

В хинонах (соединения **32** и **48**), где также отсутствует стабилизация водородными связями, наблюдается аналогичная ситуация и из-за отталкивания с карбонильными группами и третичными заместителями в положении 5 – заместитель в положении 6 стремится занять ортогональное положение

(Рисунок 2.2.1 и 2.3.1). Таким образом, сопряжение заместителей с π-системой хиноновой части отсутствует.

В комплексных соединениях конфигурация акцепторного заместителя в лиганде определяется его участием в процессе комплексообразования (Схема 2.5.3). Если заместитель не координирован атомом металла, то он стремится занять ортогональное положение относительно диоксоленового фрагмента (соединения **104** и **107**). В случае координации такого фрагмента на металл происходит уменьшение отталкивания между ним и катехолатным центром, что выражается в уменьшении значений двугранного угла C(1)C(2)C(4)X. Это наглядно видно при сравнении комплексов меди **107** и **106**. В комплексе **107** бензоксазольный фрагмент не участвует в координации и угол C(1)C(2)C(4)N составляет 72°, а в комплексе **106** участвует, при этом аналогичный угол в данных фрагментах составляет 26-30°.

Данные структурные особенности (возможность сопряжения или делокализации π-систем с участием диоксоленовых лигандов) производных пространственно-экранированных катехолкарбоновых стоит учитывать при прогнозировании свойств соединений на основе полифункциональных пирокатехинов/хинонов.

Таблица 2.5.1. Значения двугранных углов C(1)C(2)C(4)X между плоскостями пирокатехинового (хинонового) кольца и акцепторного заместителя в производных пирокатеховой кислоты и их комплексных соединениях.

№ соед.	R	C(1)C(2)C(4)X, º	Углы C(2)C(3)R/ C(3)C(2)C(4)/ C(4)C(2)C(1), º	Участие в координации атома X
32	C (t-Bu)	83.3	126.9 / 130.05 /110.45	Нет
48	C (t-Bu)	73	128.38 / 127.32 / 113.27	Нет
59A	C (TMB)	76.3	121.03 / 123.73 / 115.05	Нет
59B	C (TMB)	89.2	120.64 / 125.67 / 112.56	Нет
81	C (TMB)	71.4	119.26 / 123.74 / 115.37	Нет
82	H	**7.5**	118.76 / 123.19 / 118.71	Нет
94	C (t-Bu)	74	122.89 / 127.44 / 113.06	Нет
98	H	**18.3**	118.26 / 123.41 / 120.71 118.19 / 122.12 / 121.94	Нет
99	C (t-Bu)	0.25	122.88 / 124.23 / 115.60	Да (B)
100	C (TMB)	9.44	121.10 / 123.74 / 113.87	Да (B)
101	C (TMB)	3.27	118.75 / 124.35 /114.63	Да (B)
102	C (t-Bu)	9.33	125.43 /127.74 / 114.76 125.91 / 127.74 / 114.15	Да (B)
103	O	14.8	120.57 / 119.43 / 121.15 120.02 / 119.48 / 121.05	Да (Cu)
104	C (t-Bu)	92.3	122.46 / 127.00 / 113.23	Нет
105	C (t-Bu)	38-47	124.35 / 127.43 / 113.92 123.48 / 127.43 / 113.52	Да (Zn)
106	C (t-Bu)	26-30	126.35 / 126.67 / 115.49 126.08 / 126.80 / 115.49 124.83 / 127.48 / 114.59 125.12 / 127.05 /115.98	Да (Cu)
107	C (t-Bu)	72	122.91 / 124.70 / 115.01	Нет

Глава 3. Экспериментальная часть

3.1. Физико-химические методы исследования

ЯМР-спектроскопия. Спектры ЯМР ^{1}H регистрировались на приборах *Bruker Avance DPX-200* (200 МГц), *Bruker Avance III* (400 МГц) и *Bruker Avance Neo* (300 МГц). Спектры ЯМР ^{13}C регистрировались на приборах *Bruker Avance DPX-200* (50 МГц) и *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 $CDCl_3$ и DMSO-d_6.

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

Рентгеноструктурный анализ. Рентгеноструктурные исследования монокристаллов проводились на дифрактометрах «*Smart Apex*» и *Oxford Xcalibur Eos* (Mo-Kα, графитовый монохроматор, δ=0.71073 Å). Структуры определены прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов с использованием программы *SHELXTL* [154]. Поглощение учтено по программе *SADABS* [155].

Элементный анализ. C, H, N-анализ выполнен на приборе "*Euro EA 3000*", а также методом пиролитического разложения в токе кислорода.

Электрохимические измерения. Окислительно-восстановительные потенциалы определяли методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в трехэлектродной ячейке (потенциостат "*Elins P-45X*") в атмосфере аргона. Рабочий электрод – неподвижный стеклоуглеродный электрод (d = 2 мм), вспомогательный электрод – платиновая проволока. Электрод сравнения Ag/AgCl/KCl (нас.) с водонепроницаемой диафрагмой. Растворитель – ацетонитрил, дихлорметан. Фоновый электролит – 0.1 M NBu_4ClO_4 («Aldrich»),

дважды перекристаллизованный из водного раствора этанола и высушенный в вакууме (48 часов) при 50°С.

Антирадикальная активность. Оценку антирадикальной активности соединений осуществляли на основании данных спектрофотометрического контроля (UV-Vis-спектрофотометр СФ-56 (ОКБ Спектр)) за реакцией пирокатехинов с ДФПГ (2,2-дифенил-1-пикрилгидразил). Взаимодействие исследуемых соединений с ДФПГ радикалом проводили в ацетонитриле, при 298К в диапазоне концентраций от 5 до 50 μмоль. Исходная концентрация ДФПГ радикала составляет 50 μмоль, коэффициент экстинкции радикала в MeCN (λ_{max} = 517 нм; ε_{max} =11500 $M^{-1}\cdot см^{-1}$). Количественную оценку антиоксидантной активности исследуемых соединений осуществляли с помощью следующих параметров: EC_{50} – концентрация антиоксиданта, при которой происходит 50%-ное ингибирование свободного радикала DPPH; $n_{дфпг}$ – число молекул превращенного дифенилпикрилгидразила, приходящегося на молекулу соединения; TEC_{50} − время достижения равновесного состояния при концентрации антиоксиданта, равной EC_{50}; AE — эффективность антиоксидантного действия. Определение значения EC_{50} соединений осуществлялось на основании зависимостей остаточной концентрации стабильного радикала от молярного соотношения, выраженного числом молей антиоксиданта, приходящихся на 1 моль стабильного радикала. Число молекул превращенного дифенилпикрилгидразила, рассчитывали по формуле:

$$n_{дфпг} = C_0/2EC_{50},$$

где C_0 − исходная концентрация ДФПГ.

Параметр эффективности антиоксидантного действия AE объединяет два показателя EC_{50} и TEC_{50} и позволяет оценить не только способность вещества к отдаче электрона (атома водорода), но и скорость реакции с радикалом. Значения AE определяли по формуле:

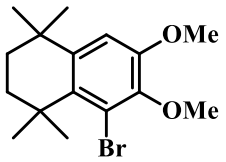
$$AE = 1/(EC_{50}\cdot TEC_{50})$$

3.2. Исходные вещества и реагенты

Коммерчески доступные реагенты («Sigma Aldrich», «Реахим» и др.) использовали без предварительной очистки. 2,5-Дихлор-2,5-диметилгексан, 2-амино-4,6-ди-*трет*-бутилфенол, 1,10-фенантролин-5,6-дион и этиловый эфир муравьиной кислоты были синтезированы по описанным в литературе методикам. Органические растворители, используемые в работе, очищали по стандартным методикам [156].

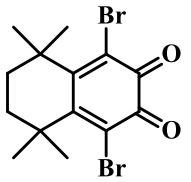
3.3. Методики синтеза. Синтез стартовых субстратов

Соединение 15. 6,7-Диметокси-1,1,4,4-тетраметил-5-бром-1,2,3,4-тетрагидронафталин



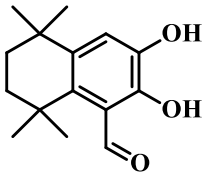
К соединению **14** (1.47 г, 5.9 ммоль) в уксусной кислоте (30 мл) по каплям добавляли бром (1.42 г, 8.9 ммоль). Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 24 ч. Далее продукт экстрагировали диэтиловым эфиром (25 мл) и промывали экстракт водой трижды. Экстракт сушили над сульфатом натрия, после чего растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт перекристаллизовали из смеси растворителей гексан-диэтиловый эфир. Выделены кристаллы светло-желтого цвета. Выход 1.49 г (77%). Т. пл. 133-134°C. Вычислено для $C_{16}H_{23}BrO_2$ (%): C, 58.72; H, 7.08; Br, 24.42. Найдено (%): C, 58.65; H, 7.01. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 200 МГц, δ, м.д.): 1.29 (с, 6H, CH_3), 1.56 (с, 6H, CH_3), 1.60-1.72 (м, 4H, CH_2), 3.81 (с, 3H, OMe), 3.85 (с, 3H, OMe), 6.84 (с, 1H, C_{ar}-H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 50 МГц, δ, м.д.): 28.35, 32.39, 34.55, 35.71, 36.23, 39.49, 55.98, 60.10, 110.80, 119.66, 136.06, 143.54, 145.07, 150.70. ИК-спектр (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 2854(с), 1592(ср), 1551(сл), 1427(ср), 1366(ср), 1313(ср), 1275(сл), 1247(ср), 1214(сл), 1162(ср), 1051(ср), 1023(ср), 976(сл), 941(сл), 855(ср), 814(ср), 778(сл), 640(сл), 582(сл), 526(сл).

Соединение 18. 1,4-Дибромо-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3-дион



К соединению **12** (0.2 г, 0.9 ммоль) в уксусной кислоте (5 мл) по каплям добавляли бром (0.43 г, 2.7 ммоль). Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 24 ч. К реакционной смеси добавляли воду (20 мл). Далее продукт экстрагировали диэтиловым эфиром (25 мл) и промывали экстракт водой трижды. Экстракт сушили над сульфатом натрия, после чего растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт перекристаллизовали из гексана. Выделены кристаллы красно-коричневого цвета. Выход 0.14 г (41%). Т. пл. 95-96°C. Вычислено для $C_{14}H_{16}Br_2O_2$ (%): C, 44.71; H, 4.29; Br, 42.49. Найдено (%): C, 44.65; H, 4.26. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 200 МГц, δ, м.д.): 1.56 (с, 12H, CH_3), 1.64-1.69 (м, 4H, CH_2). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 50 МГц, δ, м.д.): 26.70, 27.42, 31.81, 37.59, 40.00, 124.46, 161.15, 174.52. ИК-спектр (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 2852(с), 1678(ср), 1540(сл), 1283(сл), 1258(ср), 1189(сл), 1173(сл), 1145(сл), 1065(сл), 999(сл), 974(сл), 797(ср), 673(ср), 513(сл).

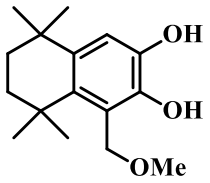
Соединение 19. 2,3-Дигидрокси-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1-карбальдегид



Соединение **12** (15 г, 68 ммоль) и уротропин (14 г, 100 ммоль) перемешивали в уксусной кислоте (160 мл) в течение 8 ч при 120°C, после чего реакционную смесь охлаждали и при 90°C к ней добавили 30%-ю серную кислоту (50 мл). При достижении реакционной смеси комнатной температуры выпал осадок желтого цвета, который отфильтровали и высушили. Продукт

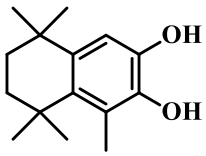
перекристаллизовали из метанола. Выделены кристаллы желтого цвета. Выход 14.91 г (88 %). Т. пл. 154-155°С. Вычислено для $C_{15}H_{20}O_3$ (%): С, 72.55; Н, 8.12. Найдено (%): С, 72.54; Н, 8.09. ^{1}Н ЯМР ($CDCl_3$, 200 МГц, δ, м.д.): 1.24 (с, 6Н, CH_3), 1.51 (с, 6Н, CH_3), 1.66 (с, 4Н, CH_2), 4.55 (уш.с, 1Н, ОН), 7.12 (с, 1Н, C_{ar}-Н), 10.69 (с, 1Н, С(О)Н), 12.81 (с, 1Н, ОН). ^{13}С ЯМР ($CDCl_3$, 50 МГц, δ, м.д.): 31.85, 33.18, 34.39, 34.61, 39.75, 117.89, 119.92, 137.30, 138.68, 143.25, 150.57, 197.19. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3550(сл), 3501(ср), 2667(сл), 1630(с), 1308(ср), 1272(ср), 1250(ср), 1231(ср), 1178(сл), 1051(сл), 1001(сл), 913(сл), 874(сл), 819(сл), 769(сл), 615(ср).

Соединение 20. 1-(Метоксиметил)-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3-диол



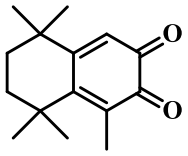
К раствору соединения **19** (2.48 г, 10 ммоль) в метаноле (50 мл) добавляли порциями боргидрид натрия (0.44 г, 12 ммоль). Реакционная смесь обесцвечивалась, после чего прикапывали 20%-ю серную кислоту (25 мл), перемешивали в течение 1 ч и добавляли воду (50 мл). Выпавший осадок отфильтровали, промывали водой и сушили без нагревания на воздухе. Выделен порошок белого цвета. Выход 2.24 г (83%). Т. пл. 87–88°С. Вычислено для $C_{16}H_{24}O_3$ (%): С, 72.69; Н, 9.15. Найдено (%): С, 72.66; Н, 9.13. ^{1}Н ЯМР ($CDCl_3$, 200 МГц, δ, м.д.): 1.25 (с, 6Н, CH_3), 1.36 (с, 6Н, CH_3), 1.62 (с, 4Н, CH_2), 3.51 (с, 3Н, ОМе), 4.92 (с, 2Н, CH_2), 6.89 (с, 1Н, C_{ar}-Н). ^{13}С ЯМР ($CDCl_3$, 50 МГц, δ, м.д.): 14.13, 22.68, 30.89, 31.61, 32.4, 34.48, 34.76, 39.78, 58.19, 71.49, 113.15, 121.32, 134.33, 138.5, 142.68, 143.05, 143.13. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3540(с), 3140(ср), 2854(ср), 1613(с), 13010(ср), 1268(ср), 1243(сл), 1231(ср), 1175(сл), 1054(сл), 1018(сл), 916(сл), 860(сл).

Соединение 21. 1,5,5,8,8-Пентаметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3-диол



В метанольный раствор (250 мл) соединения **19** (5 г, 20 ммоль) поместили избыток цинка (13 г, 200 ммоль) и порциями добавляли 40%-ю серную кислоту (100 мл). Реакционную смесь выдерживали в течение 8 ч при 60 °С. Раствор отфильтровали от избытка цинка, затем растворитель частично упарили. Выпавший осадок отфильтровали и высушили. Выделен порошок белого цвета. Выход 3.98 г (85%). Т. пл. 177-178°С. Вычислено для $C_{15}H_{22}O_2$ (%): С, 76.88; Н, 9.46. Найдено (%): С, 76.90; Н, 9.42. ^{1}Н ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 1.24 (с, 6Н, CH_3), 1.39 (с, 6Н, CH_3), 1.54-1.75 (м, 4Н, CH_2), 2.38 (с, 3Н, CH_3), 4.99 (с, 2Н, ОН), 6.72 (с, 1Н, C_{ar}-Н). ^{13}С ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 29.53, 32.60, 34.79, 39.78, 154.10, 159.45, 169.82, 179.72, 189.01, 195.83. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3439 (с), 3238 (с), 1719 (сл), 1623 (с), 1501 (ср), 1294 (с), 1204 (ср), 1173 (ср), 1128 (сл), 1086 (сл), 1022 (с), 912 (ср), 864 (с), 766 (с), 683 (сл), 654 (сл).

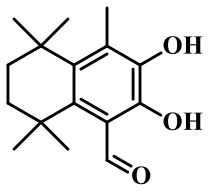
Соединение 22. 1,5,5,8,8-Пентаметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3-дион



К эфирному раствору (20 мл) соединения **21** (0.71 г, 3 ммоль) при интенсивном перемешивании прилили водный раствор (10 мл) гидроксида калия (0.42 г, 7.5 ммоль), а спустя 20 минут добавили водный раствор (40 мл) гексацианоферрата калия (4.94 г, 15 ммоль). Реакционную смесь выдерживали в течение 30 минут при комнатной температуре. Далее продукт экстрагировали эфиром и промывали экстракт водой трижды. Экстракт сушили над сульфатом натрия, после чего растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт перекристаллизовали из смеси растворителей гексан-эфир. Выделены кристаллы красно-зеленого цвета. Выход 0.3 г (43 %). Т. пл. 72-73°С. Вычислено для $C_{15}H_{20}O_2$ (%): С, 77.55; Н, 8.68. Найдено (%): С, 77.59; Н, 8.65.

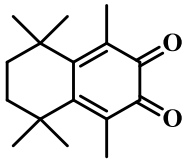
^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 1.25 (с, 6H, CH_3), 1.38 (с, 6H, CH_3), 1.51-1.63 (м, 4H, CH_2), 2.15 (с, 3H, CH_3), 6.29 (с, 1H, C_q-H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 15.27, 28.30, 31.60, 33.11, 36.23, 36.73, 38.00, 124.34, 136.32, 153.99, 166.01, 180.61, 182.29. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1731 (ср), 1655 (с), 1607 (ср), 1528 (сл), 1327 (ср), 1262 (сл), 1175 (ср), 1036 (с), 972 (сл), 933 (сл), 868 (сл), 795 (сл).

Соединение 23. 2,3-Дигидрокси-4,5,5,8,8-пентаметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1-карбальдегид



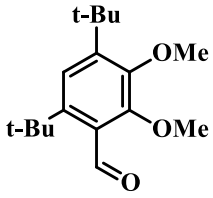
Соединение **21** (4 г, 17 ммоль) и уротропин (3.64 г, 26 ммоль) перемешивали в уксусной кислоте (100 мл) в течение 8 ч при 120 °С, после чего реакционную смесь охладили и при 90 °С добавили к ней 30%-ю серную кислоту (20 мл). Реакционную смесь выдерживали при 90 °С в течение 2 ч, после чего раствор охладили и добавили в него воды (200 мл). Выпал осадок желтого цвета, который отфильтровали и высушили. Продукт перекристаллизовали из гексана. Выделены кристаллы желтого цвета. Выход 3.98 г (89 %). Т. пл. 169-170°С. Вычислено для $C_{16}H_{22}O_3$ (%): C, 73.25; H, 8.45. Найдено (%): C, 73.30; H, 8.43. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 1.42 (с, 6H, CH_3), 1.54 (с, 6H, CH_3), 1.66 (с, 4H, CH_2), 2.47 (с, 3H, CH_3), 10.71 (с, 1H, C(O)H), 13.01 (с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 16.60, 31.86, 35.32, 35.45, 39.42, 39.63, 116.00, 131.93, 136.34, 139.70, 142.42, 149.46, 197.50. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3329 (с), 1620 (с), 1300 (с), 1231 (ср), 1175 (сл), 1128 (сл), 1104 (сл), 1054 (сл), 1015 (сл), 855 (сл), 775 (ср), 728 (сл).

Соединение 25. 1,4,5,5,8,8-Гексаметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3-дион



К эфирному раствору (20 мл) соединения **24** (0.3 г, 1.2 ммоль) при интенсивном перемешивании прилили водный раствор (10 мл) гидроксида калия (0.17 г, 3 ммоль), а спустя 20 минут добавили водный раствор (30 мл) гексацианоферрата калия (1.97 г, 6 ммоль). Реакционную смесь выдерживали в течение 30 минут при комнатной температуре. Далее продукт экстрагировали эфиром и промывали экстракт водой трижды. Экстракт сушили над сульфатом натрия, после чего растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт перекристаллизовали из смеси растворителей гексан-эфир. Выделены кристаллы красного цвета. Выход 0.1 г (35 %). Т. пл. 102-103°С. Вычислено для $C_{16}H_{22}O_2$ (%): C, 78.01; H, 9.00. Найдено (%): C, 78.05; H, 8.95. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 1.41 (с, 12H, CH_3), 1.54 (с, 4H, CH_2), 2.13 (с, 6H, CH_3). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 15.24, 28.93, 37.42, 38.18, 133.44, 158.67, 184.09. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1653 (ср), 1634 (с), 1605 (ср), 1531 (сл), 1323 (ср), 1248 (ср), 1169 (ср), 1039 (с), 959 (сл), 931 (сл), 873 (сл), 792 (сл).

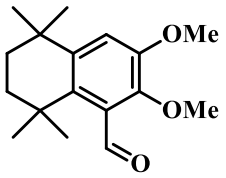
Соединение 26. 4,6-Ди-*трет*-бутил-2,3-диметоксибензальдегид



Соединение **1** (10 г, 40 ммоль) и йодметан (17 г, 120 ммоль) перемешивали в *N,N*-диметилформамиде в присутствии карбоната калия (13.8 г, 100 ммоль) в течение 24 ч при 50°С. После охлаждения смеси добавляли воды (50 мл) и раствор 30%-й серной кислоты (20 мл). Далее продукт экстрагировали гексаном (50 мл) и экстракт промывали водой трижды. Экстракт сушили над сульфатом натрия, после чего растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт

выделен в виде мелкокристаллического порошка светло-оранжевого цвета. Выход 10.27 г (92%). Т. пл. 83-84°C. Вычислено для $C_{17}H_{26}O_3$ (%): C, 73.80; H, 9.41. Найдено (%): C, 73.58; H, 9.49. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 1.36 (с, 9H, t-Bu), 1.38 (с, 9H, t-Bu), 3.80 (с, 3H, OMe), 3.88 (с, 3H, OMe), 7.14 (с, 1H, C_{ar}-H), 10.66 (с, 1H, C(O)H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 30.36, 32.02, 35.69, 36.07, 59.87, 60.82, 120.28, 131.46, 143.82, 145.73, 150.23, 153.19, 196.54. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1707 (с), 1592 (ср), 1545 (ср), 1296 (ср), 1238 (с), 1045 (с), 982 (ср), 962 (ср), 933 (ср), 910 (ср), 879 (ср), 849 (сл), 820 (ср), 771 (ср), 725 (сл), 673 (сл), 650 (с).

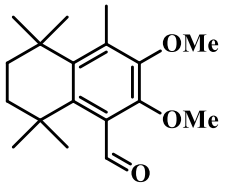
Соединение 27. 2,3-Диметокси-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1-карбальдегид



Соединение **19** (2 г, 8.1 ммоль) и йодметан (3.41 г, 24 ммоль) перемешивали в *N,N*-диметилформамиде в присутствии карбоната калия (2.76 г, 20ммоль) в течение 24 ч при 50°C. После охлаждения смеси добавляли воды (30 мл) и раствор 30%-й серной кислоты (5 мл). Далее продукт экстрагировали гексаном (20 мл) и промывали экстракт водой трижды. Экстракт сушили над сульфатом натрия, после чего растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт выделен в виде мелкокристаллического порошка светло-оранжевого цвета. Выход 1.58 г (71%). Т. пл. 115-116°C. Вычислено для $C_{17}H_{24}O_3$ (%): C, 73.88; H, 8.75. Найдено (%): C, 74.12; H, 8.94. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 1.28 (с, 6H, CH_3), 1.29 (с, 6H, CH_3), 1.57-1.72 (м, 4H, CH_2), 3.77 (с, 3H, OMe), 3.85 (с, 3H, OMe), 6.91 (с, 1H, C_{ar}-H), 10.65 (с, 1H, C(O)H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 30.87, 32.45, 34.63, 37.94, 55.79, 61.37, 112.99, 134.32, 135.53, 142.22, 145.59, 150.03, 197.86. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 2725 (сл), 1703 (с), 1631 (сл), 1598 (ср), 1322 (ср), 1280 (сл), 1258 (сл), 1219 (сл), 1170 (ср), 1092 (с), 1032

(с), 982 (ср), 960 (ср), 913 (ср), 877 (ср), 852 (ср), 805 (сл), 767 (ср), 687 (ср), 642 (сл), 571 (ср), 529 (ср).

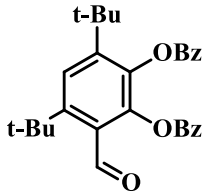
Соединение 28. 2,3-Диметокси-4,5,5,8,8-пентаметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1-карбальдегид



Соединение **23** (5 г, 19 ммоль) и йодметан (5.4 г, 38 ммоль) перемешивали в *N,N*-диметилформамиде в присутствии карбоната калия (5.2 г, 38 ммоль) в течение 24 ч при 50°С. После охлаждения смеси добавляли воды (40 мл) и раствор 30%-й серной кислоты (10 мл). Далее продукт экстрагировали гексаном (80 мл) и экстракт промывали водой трижды. Экстракт сушили над сульфатом натрия, после чего растворитель удаляли при пониженном давлении. Выделены кристаллы светло-оранжевого цвета. Выход 4.66 г (85 %). Т. пл. 121-122°С. Вычислено для $C_{18}H_{26}O_3$ (%): C, 74.45; H, 9.02. Найдено (%): C, 74.60; H, 9.15. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 1.32 (с, 6H, CH_3), 1.41 (с, 6H, CH_3), 1.55-1.72 (м, 4H, CH_2), 2.42 (с, 3H, CH_3), 3.78 (с, 3H, OMe), 3.79 (с, 3H, OMe), 10.65 (с, 1H, C(O)H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 15.87, 29.76, 31.37, 35.52, 35.87, 37.80, 39.53, 59.62, 60.88, 133.05, 134.21, 139.99, 141.02, 148.65, 149.83, 197.62. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1703 (с), 1567 (ср), 1308 (ср), 1258 (сл), 1214 (сл), 1175 (сл), 1081 (с), 1059 (с), 982 (ср), 949 (ср), 852 (сл), 805 (сл).

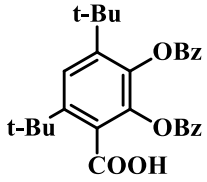
3.4. Синтез катехолкарбоновых кислот и их производных

Соединение 29. 2,3-*Бис*-(бензоилокси)-4,6-ди-*трет*-бутилбензальдегид



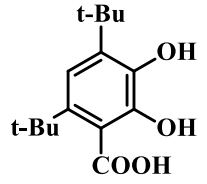
Соединение **1** (11 г, 44 ммоль) растворяли в дихлорметане (200 мл), добавляли триэтиламин (13.33 г, 132 ммоль) и охлаждали смесь до 0 °С. При интенсивном перемешивании по каплям добавляли бензоилхлорид (12.36 г, 88 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч, выпавший белый осадок отфильтровали и промывали дихлорметаном. Маточный раствор сушили над сульфатом натрия, после чего растворитель удаляли при пониженном давлении. Выделен порошок белого цвета. Выход 19.55 г (97 %). Т. пл. 188-189°С. Вычислено для $C_{29}H_{30}O_5$ (%): C, 75.96; H, 6.59. Найдено (%): C, 75.90; H, 6.55. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 200 МГц, δ, м.д.): 1.34 (с, 9H, t-Bu), 1.45 (с, 9H, t-Bu), 7.33-7.48 (м, 4H(м), PhC(O)), 7.51 (с, 1H, C_{ar}-H), 7,55-7.64 (м, 2H(п), PhC(O)), 7.75-7.95 (дд, 4H(о), PhC(O), J = 7.92 Гц, J = 7.85 Гц), 10.68 (с, 1H, C(O)H). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 50 МГц, δ, м.д.): 30.21, 32.60, 35.77, 36.61, 123.20, 128.21, 128.30, 129.04, 129.22, 129.62, 129.74, 129.88, 130.06, 134.59, 134.89, 140.39, 145.73, 148.02, 163.88, 164.35, 193.57. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3073 (сл), 2725 (сл), 2678 (сл), 2564 (сл),1990 (сл), 1973 (сл), 1921 (сл), 1752 (с), 1694 (с), 1601 (с), 1454 (ср), 1391 (ср), 1366 (ср), 1316 (сл), 1247 (с), 1192 (сл), 1175 (ср), 1081 (ср), 1062 (ср), 935 (ср), 888 (ср), 849 (сл), 797 (сл), 775 (сл), 667 (ср), 617 (сл), 548 (сл).

Соединение 30. 2,3-*Бис*-(бензоилокси)-4,6-ди-*трет*-бутилбензойная кислота



Соединение **29** (10 г, 22 ммоль) растворяли в дихлорметане (100 мл) и добавляли раствор сульфаминовой кислоты (6,4 г, 66 ммоль) в воде (50 мл). К реакционной смеси по каплям добавляли хлорит натрия (9,96 г, 110 ммоль) растворенный в воде (100 мл). После перемешивания в течение суток дихлорметан удаляли, твердое вещество отфильтровали, промывали водой и сушили. Продукт перекристаллизовали из хлороформа. Выделен порошок белого цвета. Выход 9.91 г (95 %). Т. пл. 216-217°С. Вычислено для $C_{29}H_{30}O_6$ (%): С, 73.40; Н, 6.37. Найдено (%): С, 73.38; Н, 6.35. ^{1}Н ЯМР (DMSO-d_6, 200 МГц, δ, м.д.): 1.33 (с, 9Н, t-Bu), 1.41 (с, 9Н, t-Bu), 7.38-7.44 (м, 4Н(м), PhC(O)), 7.46 (с, 1Н, C_{ar}-Н), 7,54-7.61 (м, 2Н(п), PhC(O)), 7.78-7.92 (дд, 4Н(о), PhC(O), *J*=7.15 Гц, *J*=7.13 Гц). ^{13}С ЯМР (DMSO-d_6, 50 МГц, δ, м.д.): 30.39, 31.55, 35.41, 36.56, 123.44, 128.20, 128.23, 128.35, 129.30, 129.56, 129.81, 129.96, 134.53, 134.80, 139.87, 140.43, 142.63, 144.16, 163.57, 164.30, 169.34. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3476 (сл), 2658 (сл), 2575 (ср), 1976 (сл), 1960 (сл), 1755 (с), 1703 (с), 1598 (ср), 1584 (сл), 1554 (сл), 1424 (сл), 1297 (ср), 1239 (с), 1178 (ср), 1162 (ср), 1078 (с), 1059 (с), 1026 (с), 1001 (сл), 954 (сл), 932 (сл), 885 (сл), 844 (сл), 772 (ср), 758 (ср), 667 (сл), 557 (сл).

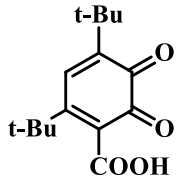
Соединение 31. 4,6-Ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензойная кислота



Соединение **30** (5 г, 11 ммоль) растворяли в метаноле (30 мл) и добавляли гидразингидрат (1,65 г, 33 ммоль). Смесь перемешивали в течение 1 ч при 30°С, добавляли 30%-ю серную кислоту (30 мл) и выпаривали метанол.

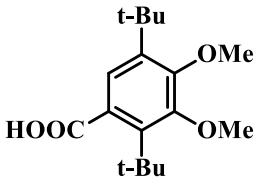
Образовавшийся белый осадок отфильтровали и высушили. Продукт перекристаллизовали из гексана. Выделен порошок белого цвета. Выход 1.62 г (60 %). Т. пл. 146-147°C. Вычислено для $C_{15}H_{22}O_4$ (%): C, 67.64; H, 8.33. Найдено (%): C, 67.62; H, 8.30. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 200 МГц, δ, м.д.): 1.28 (с, 9H, t-Bu), 1.32 (с, 9H, t-Bu), 6.77 (с, 1H, C_{ar}-H), 8.00 (с, 1H, COOH). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 50 МГц, δ, м.д.): 29.98, 31.96, 35.12, 35.71, 116.01, 124.24, 136.19, 136.63, 142.63, 143.08, 171.53. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3340 (с), 2672 (сл), 2562 (сл), 1697 (с), 1664 (с), 1609 (сл), 1562 (сл), 1294 (ср), 1222 (сл), 1170 (сл), 1026 (сл), 974 (с), 872 (сл), 750 (сл).

Соединение 32. 2,4-Ди-*трет*-бутил-5,6-диоксоциклогекса-1,3-диен-1-карбоновая кислота



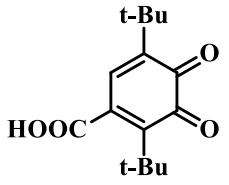
Соединение **31** (0.5 г, 1,9 ммоль) растворяли в уксусной кислоте (15 мл) и по каплям добавляли азотную кислоту (0.36 г, 5.7 ммоль). Продукт экстрагировали системой гексан-эфир и экстракт промывали водой трижды. Экстракт сушили над сульфатом натрия, после чего растворитель упаривали при пониженном давлении. Твердое вещество красного цвета перекристаллизовали из гексана. Выделены кристаллы красного цвета. Выход 0.35 г (70 %). Т. пл. 129-130°C. Вычислено для $C_{15}H_{20}O_4$ (%): C, 68.16; H, 7.63. Найдено (%): C, 68.11; H, 7.60. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 200 МГц, δ, м.д.): 1.28 (с, 9H, t-Bu), 1.37 (с, 9H, t-Bu), 7.02 (с, 1H, C_{ar}-H), 8.67 (уш с, 1H, COOH). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 50 МГц, δ, м.д.): 28.38, 29.10, 35.72, 37.92, 128.91, 134.90, 150.30, 157.35, 169.85, 177.37, 178.12. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3536 (ср), 3396 (ср), 3274 (сл), 2656 (сл), 2606 (сл), 2570 (сл), 1835 (ср), 1683 (с), 1659 (с), 1632 (ср), 1628 (сл), 1576 (ср), 1311 (ср), 1272 (сл), 1233 (сл), 1173 (сл), 946 (сл), 883 (сл), 783 (ср), 747 (сл), 617 (сл), 584 (сл).

Соединение 33. 2,5-Ди-*трет*-бутил-3,4-диметоксибензойная кислота



Реакцию проводили под вакуумом. Соединение **9** (1 г, 3 ммоль) обрабатывали *н*-бутиллитием (0.31 г, 4.8 ммоль) в тетрагидрофуране при температуре ниже 0°С, после раствор насыщали избытком углекислого газа. Реакционную смесь вылили в воду и органический слой отделили от водного. После к водному слою по каплям прибавляли соляную кислоту (1 мл). Выпавший осадок отфильтровали и высушили. Выделен порошок белого цвета. Выход 0.74 г (84 %). Т. пл. 173-174°С. Вычислено для $C_{17}H_{26}O_4$ (%): С, 69.36; Н, 8.90. Найдено (%): С, 69.29; Н, 8.81. ^{1}Н ЯМР ($CDCl_3$, 200 МГц, δ, м.д.): 1.37 (с, 9Н, t-Bu), 1.51 (с, 9Н, t-Bu), 3.81 (с, 3Н, OMe), 3.83 (с, 3Н, OMe), 6.96 (с, 1Н, C_{ar}-Н), 8.46 (с, 1Н, COOH). ^{13}С ЯМР ($CDCl_3$, 50 МГц, δ, м.д.): 30.24, 31.03, 34.75, 36.62, 59.33, 59.67, 120.77, 127.18, 139.15, 141.59, 154.27, 154.71, 177.52. ИК-спектр (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 2854(с), 2609(сл), 1700(с), 1311(ср), 1275(сл), 1236(ср), 1150(сл), 1051(ср), 1015(ср), 954(сл), 883(сл), 689(сл).

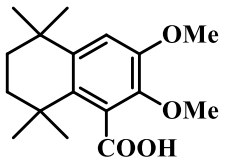
Соединение 35. 2,5-Ди-*трет*-бутил-3,4-диоксоциклогекса-1,5-диен-1-карбоновая кислота



Раствор трибромида бора (1 г, 4 ммоль) в дихлорметане прилили к раствору соединения **33** (0.3 г, 1 ммоль) в том же растворителе и реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч. Затем реакционную смесь вылили в воду (30 мл) и продукт экстрагировали диэтиловым эфиром, а также экстракт промывали водой трижды. Экстракт сушили над сульфатом натрия, после чего растворитель удаляли при пониженном давлении.

Полученный твердый продукт растворяли в уксусной кислоте (10 мл) и по каплям добавляли азотную кислоту (0.22 г, 3.5 ммоль). Продукт экстрагировали системой гексан-эфир и экстракт промывали водой трижды. Экстракт сушили над сульфатом натрия, после чего растворитель удаляли при пониженном давлении. Твердое вещество красного цвета перекристаллизовали из гексана. Выделены кристаллы красного цвета. Выход 0.15 г (56 %). Т. пл. 62-63°C. Вычислено для $C_{15}H_{20}O_4$ (%): C, 68.16; H, 7.63. Найдено (%): C, 68.11; H, 7.60. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 1.24 (с, 9H, t-Bu), 1.29 (с, 9H, t-Bu), 6.54 (с, 1H, C_q-H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 50 МГц, δ, м.д.): 28.62, 28.75, 35.68, 36.54, 131.22, 133.99, 139.37, 151.93, 153.17, 178.87, 182.56. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1681 (с), 1543 (с), 1280 (ср), 1197 (ср), 976 (сл), 938 (сл), 874 (ср), 816 (ср), 794 (сл), 720 (с), 620 (сл).

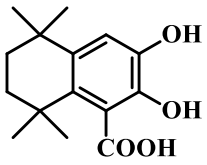
Соединение 37. 2,3-Диметокси-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1-карбоновая кислота



Реакцию проводили под вакуумом. Соединение **15** (1 г, 3.1 ммоль) обрабатывали *н*-бутиллитием (0.26 г, 4 ммоль) в тетрагидрофуране при температуре ниже 0°C, после раствор насыщали избытком углекислого газа. Реакционную смесь вылили в воду и органический слой отделили от водного. После к водному слою по каплям прибавляли соляную кислоту (2 мл). Выпавший осадок отфильтровали и высушили. Выделен порошок белого цвета. Выход 0.61 г (68 %). Т. пл. 155-156°C. Вычислено для $C_{17}H_{24}O_4$ (%): C, 69.84; H, 8.27. Найдено (%): C, 69.78; H, 8.23. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 1.29 (с, 6H, CH_3), 1.40 (с, 6H, CH_3), 1.67-1.69 (м, 4H, CH_2), 3.86 (с, 3H, OMe), 3.87 (с, 3H, OMe), 6.91 (с, 1H, C_{ar}-H), 9.71 (с, 1H, COOH). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 30.10, 32.68, 34.67, 34.95, 37.91, 55.87, 61.50, 112.76, 128.02, 133.80, 142.18, 144.06, 149.87, 175.44. ИК-спектр (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1700 (с),

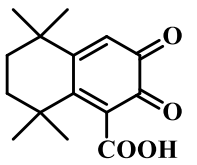
1592 (ср), 1322 (сл), 1300 (сл), 1258 (ср), 1217 (сл), 1162 (сл), 1076 (с), 1029 (с), 949 (ср), 860 (ср), 753 (сл).

Соединение 38. 2,3-Дигидрокси-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1-карбоновая кислота



Реакцию проводили под вакуумом. Раствор трибромида бора (0.68 г, 2.7 ммоль) в дихлорметане прилили к раствору соединения **37** (0.2 г, 0.68 ммоль) в том же растворителе и реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре. Содержимое ампулы вылили в воду (30 мл) и продукт экстрагировали диэтиловым эфиром, а также экстракт промывали водой трижды. Экстракт сушили над сульфатом натрия, после чего растворитель удаляли при пониженном давлении. Выход 0.15 г (83 %). Т. пл. 212-213°С. Вычислено для $C_{15}H_{20}O_4$ (%): C, 68.16; H, 7.63. Найдено (%): C, 68.12; H, 7.55. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.15 (с, 6H, CH_3), 1.24 (с, 6H, CH_3), 1.53-1.55 (м, 4H, CH_2), 6.71 (с, 1H, C_{ar}-H), 8.26 (с, 1H, OH), 9.20 (с, 1H, COOH), 12.49 (с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 30.34, 33.01, 34.28, 34.54, 34.77, 38.28, 114.02, 124.48, 131.25, 136.20, 140.75, 143.41, 171.71. ИК-спектр (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3404 (с), 3228 (с), 1717 (с), 1665 (с), 1615 (ср), 1296 (с), 1275 (сл), 1258 (сл), 1222 (сл), 1196 (сл), 1169 (сл), 1128 (сл), 1086 (сл), 1053 (сл), 1026 (ср), 974 (сл), 924 (с), 876 (ср), 800 (сл), 752 (ср), 683 (ср), 623 (сл).

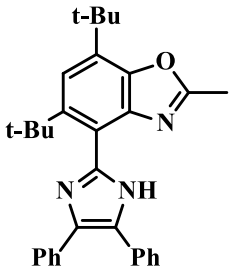
Соединение 39. 5,5,8,8-тетраметил-2,3-диоксо-2,3,5,6,7,8-гексагидронафталин-1-карбоновая кислота



Соединение **38** (0.15 г, 0.56 ммоль) растворяли в уксусной кислоте (5 мл) и по каплям добавляли азотную кислоту (0.11 г, 1.7 ммоль). Продукт экстрагировали

системой гексан-эфир и экстракт промывали водой трижды. Экстракт сушили над сульфатом натрия, после чего растворитель удаляли при пониженном давлении. Твердое вещество красного цвета перекристаллизовали из диэтилового эфира. Выделены кристаллы красного цвета. Выход 0.07 г (42 %). Вычислено для $C_{15}H_{18}O_4$ (%): C, 68.68; H, 6.92. Найдено (%): C, 68.52; H, 6.83. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 1.30 (с, 6H, CH_3), 1.33 (с, 6H, CH_3), 6.52 (с, 1H, C_q-H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 27.55, 30.96, 32.59, 35.59, 37.07, 37.12, 126.27, 140.14, 148.77, 161.05, 171.40, 176.33, 178.00. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1758 (сл), 1678 (с), 1540 (с), 1319 (сл), 1291 (сл), 1137 (сл), 1029 (сл), 877 (сл), 800 (ср), 731 (сл).

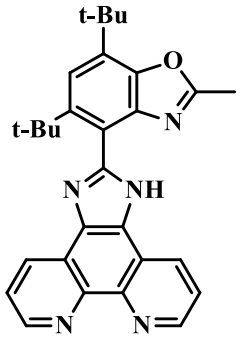
Соединение 42. 5,7-Ди-*трет*-бутил-4-(4,5-дифенил-1*H*-имидазол-2-ил)-2-метилбензооксазол



Соединение **1** (0.5 г, 2 ммоль) и дибензоил (0.42 г, 2 ммоль) перемешивали в уксусной кислоте в присутствии ацетата аммония (0.15 г, 20 ммоль) в течение 8 ч при 120˚C. К реакционной смеси по каплям прибавляли водный раствор гидроксида калия (20 мл) и постепенно выпадал осадок серого цвета, который отфильтровали и высушили. Полученное вещество кипятили в гексане на протяжении 1 ч, затем не растворившуюся массу отфильтровали и высушили. Выделен порошок белого цвета. Выход 0.46 г (50 %). Т. пл. 266-267°C. Вычислено для $C_{31}H_{33}N_3O$ (%):C, 79.71; H, 7.17; N, 9.06. Найдено (%): C, 80.02; H, 7.09; N, 8.68. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.30 (с, 9H, t-Bu), 1.47 (с, 9H, t-Bu), 2.58 (с, 3H, CH_3), 7.15-7.66 (м, 11H, C_{ar}-H), 12.37 (с, 1H, NH). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 14.54, 30.05, 32.39, 34.66, 36.94, 119.66, 120.74, 126.79, 127.55, 127.77, 128.11, 128.67, 129.15, 131.73, 133.89, 136.17, 136.19,

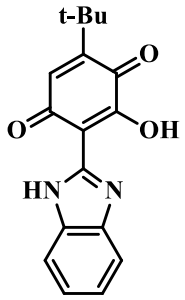
143.63, 143.77, 146.22, 146.34, 163.89. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3541 (с), 1951 (сл), 1887 (сл), 1599 (с), 1300 (ср), 1252 (ср), 1233 (ср), 1198 (ср), 1171 (сл), 1144 (ср), 1078 (ср), 1043 (с), 991 (сл), 968 (ср), 928 (с), 881 (ср), 818 (сл), 764 (с), 744 (ср), 696 (с), 667 (ср), 650 (сл), 600 (ср).

Соединение 43. 5,7-Ди-*трет*-бутил-4-(1*H*-имидазо[4,5][1,10]фенантролин-2-ил-2-метилбензооксазол



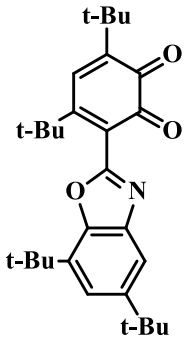
Соединение **1** (0.3 г, 1.2 ммоль) и 1,10-фенантролин-5,6-дион (0.25 г, 1.2 ммоль) перемешивали в уксусной кислоте в присутствии ацетата аммония (0.92 г, 12 ммоль) в течение 8 ч при 120˚С. К реакционной смеси по каплям прибавляли водный раствор гидроксида калия (10 мл) и постепенно выпадал осадок серого цвета, который отфильтровали и высушили. Полученное вещество кипятили в гексане на протяжении 1 ч, затем не растворившуюся массу отфильтровали и высушили. Выделен порошок белого цвета. Выход 0.32 г (57 %). Вычислено для $C_{29}H_{29}N_5O$ (%): C, 75.14; H, 6.31; N, 15.11. Найдено (%): C, 76.15; H, 6.27; N, 15.02. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.28 (с, 9H, t-Bu), 1.42 (с, 9H, t-Bu), 2.56 (с, 3H, CH_3), 7.16 (с, 1H, C_{ar}-H), 7.73 (дд, 2H, C_{ar}-H, J = 7.8 и 4.1 Гц), 8.71-8.74 (м, 2H, C_{ar}-H), 9.04 (дд, 2H, C_{ar}-H, J = 4.6 Гц), 13.32 (с, 1H, N-H). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 14.52, 30.13, 32.44, 34.53, 36.93, 113.78, 123.74, 125.97, 129.71, 136.47, 143.13, 144.82, 147.19, 148.05, 149.43, 150.46. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1642 (сл), 1584 (ср), 1244 (сл), 1228 (сл), 1131 (сл), 1079 (ср), 1040 (сл), 808 (ср), 739 (с), 620 (сл).

Соединение 46. 2-(1*H*-бензоимидазол-2-ил)-5-(*трет*-бутил)-3-гидроксициклогекса-2,5-диен-1,4-дион



Соединение **1** (0.05 г, 0.2 ммоль) и *о*-фенилендиамин (0.022 г, 0.2 ммоль) нагревали в диметилсульфоксиде при 120˚С в течение 2 ч. Затем к реакционной смеси добавили йод (0.254 г, 1 ммоль) и выдерживали реакционную смесь при той же температуре в течение 3 ч. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и высушили. Выделены нитевидные кристаллы красного цвета. Выход 0.026 г (44 %). Вычислено для $C_{17}H_{16}N_2O_3$ (%): C, 68.91; H, 5.44; N, 9.45. Найдено (%): C, 68.87; H, 5.41; N, 9.43. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.24 (с, 9H, t-Bu), 6.56 (с, 1H, C_q-H), 7.32 (дд, 2H, C_{ar}-H, J = 6.0 Гц), 7.75 (дд, 2H, C_{ar}-H, J = 5.9 Гц), 13.17 (с, 2H, NH, OH). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 29.21, 35.02, 97.65, 113.74, 124.46, 127.69, 130.15, 137.29, 148.29, 153.04, 173.10, 182.71, 183.34. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3161 (сл), 1683 (с), 1625 (ср), 1614 (ср), 1559 (с), 1402 (сл), 1330 (сл), 1316 (ср), 1283 (сл), 1253 (сл), 1236 (ср), 1186 (с), 913 (ср), 814 (ср), 753 (ср), 623 (ср), 474 (с).

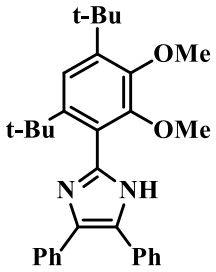
Соединение 48. 4,6-Ди-*трет*-бутил-3-(5,7-ди-*трет*-бутилбензооксазол-2-ил)циклогекса-3,5-диен-1,2-дион



Соединение **1** (1 г, 4 ммоль) и 2-амино-4,6-ди-*трет*-бутилфенол (0.88 г, 4 ммоль) растворили в метаноле (30 мл) и реакционную смесь выдерживали в течение 3 ч при 60 °C. Метанол упарили и добавили диэтиловый эфир (20 мл). Отдельно растворенные в воде гидроксид калия (1.12 г, 20 ммоль) и гексацианоферрат калия (13.16 г, 40 ммоль) добавляли в реакционную смесь и перемешивали в течении получаса. Продукт экстрагировали диэтиловым эфиром (20 мл). Экстракт трижды промывали водой (по 30 мл) и сушили над сульфатом натрия. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Полученное вещество перекристаллизовали из гексана. Выделены кристаллы коричневого цвета. Выход 1,01 г (55%). Т. пл. 221-222°C. Вычислено для $C_{29}H_{39}NO_3$ (%): C, 77.47; H, 8.74; N, 3.12. Найдено (%): C, 77.43; H, 8.71; N, 3.10. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 200 МГц, δ, м.д.): 1.20 (с, 9H, t-Bu), 1.33 (с, 9H, t-Bu), 1.40 (с, 9H, t-Bu), 1.46 (с, 9H, t-Bu), 7.21 (с, 1H, C_q-H), 7.33 (с, 1H, C_{ar}-H), 7.62 (с, 1H, C_{ar}-H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 50 МГц, δ, м.д.): 28.90, 29.16, 29.92, 31.86, 34.47, 35.12, 35.86, 38.46, 114.69, 119.96, 125.05, 134.07, 135.29, 141.40, 146.85, 147.65, 151.09, 156.06, 162.97, 178.18, 179.5. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3332 (ср), 2852 (с), 2722 (сл), 1750 (с), 1688 (с), 1661 (ср), 1635 (ср), 1616 (с), 1587 (с), 1534 (с), 1481 (ср), 1400 (ср), 1391 (ср), 1367 (ср), 1321 (ср), 1305 (ср), 1270 (ср), 1244 (ср), 1227 (ср), 1179 (с), 1141 (ср), 1103 (ср), 979 (ср), 955 (сл), 942 (сл), 931 (сл), 917 (сл).

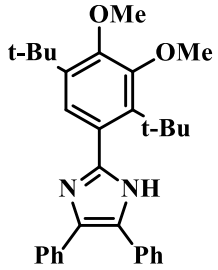
Монокристаллы для РСА были получены кристаллизацией из гексана. Размер 0.400 x 0.300 x 0.200 мм; брутто-формула $C_{29}H_{39}NO_3$, молярная масса 449.62; a = 11.2482(2) Å, b = 18.9231(4) Å, c = 12.5093(3) Å, α = 90°, β = 96.061(2)°, γ = 90°, V = 2647.72(10) $Å^3$, пространственная группа $P_{21/n}$, Z = 4; $d_{расч.}$ = 1.128 г/$см^3$, μ = 0.072 $мм^{-1}$, 2 Θ = 55.996°; измерено 46492 отражений, из них 6348 отражений (R_{int} = 0.0946) независимых, R_1 = 0.0950 (I > 2 σ (I)), wR_2 = 0.1433 (по всем данным).

Соединение 57. 2-(4,6-Ди-*трет*-бутил-2,3-диметоксифенил)-4,5-дифенил-1*H*-имидазол



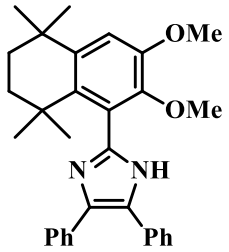
Соединение **26** (0.5 г, 1.8 ммоль) и 1,2-дифенилэтан-1,2-дион (0.38 г, 1.8 ммоль) перемешивали в уксусной кислоте в присутствии ацетата аммония (1.39 г, 18 ммоль) в течение 8 ч при 120˚С, затем при 90˚С на протяжении 16 ч. К реакционной смеси по каплям прибавляли водный раствор гидроксида калия (20 мл) и постепенно выпадал осадок белого цвета, который отфильтровали и высушили. Полученное вещество кипятили в гексане на протяжении 30 минут, затем не растворившуюся массу отфильтровали и высушили. Выделен порошок белого цвета. Выход 0.67 г (80 %). Т. пл. 253-254°С. Вычислено для $C_{31}H_{36}N_2O_2$ (%): C, 79.45; H, 7.74; N, 5.98. Найдено (%): C, 79.42; H, 7.69; N, 5.96. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.18 (с, 9H, t-Bu), 1.38 (с, 9H, t-Bu), 3.63 (с, 3H, OMe), 3.82 (с, 3H, OMe), 7.15-7.57 (м, 11H, C_{ar}-H), 12.24 (с, 1H, N-H). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 30.80, 32.09, 35.60, 36.55, 60.02, 60.55, 119.69, 125.45, 127.49, 128.15, 128.63, 129.16, 131.85, 136.23, 143.28, 143.62, 145.24, 150.00, 153.44. ИК (вазелиновое масло, ν/$см^{-1}$): 3200 (с), 1603 (ср), 1302 (ср), 1236 (ср), 1150 (ср), 1079 (сл), 1040 (с), 990 (ср), 916 (сл), 844 (сл), 769 (ср).

Соединение 58. 2-(2,5-Ди-*трет*-бутил-3,4-диметоксифенил)-4,5-дифенил-1*H*-имидазол



Соединение **6** (0.7 г, 2.5 ммоль) и 1,2-дифенилэтан-1,2-дион (0.53 г, 2.5 ммоль) перемешивали в уксусной кислоте в присутствии ацетата аммония (1.93 г, 25 ммоль) в течение 8 ч при 120˚С, затем при 90˚С на протяжении 16 ч. К реакционной смеси по каплям прибавляли водный раствор гидроксида калия (30 мл) и постепенно выпадал осадок белого цвета, который отфильтровали и высушили. Полученное вещество кипятили в гексане на протяжении 20 минут, затем не растворившуюся массу отфильтровали и высушили. Выделен порошок белого цвета. Выход 0.68 г (58 %). Т. пл. 217-218°С. Вычислено для $C_{31}H_{36}N_2O_2$ (%): С, 79.45; Н, 7.74; N, 5.98. Найдено (%): С, 79.42; Н, 7.69; N, 5.96. ^{1}Н ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.24 (с, 9Н, t-Bu), 1.33 (с, 9Н, t-Bu), 3.78 (с, 3Н, OMe), 3.80 (с, 3Н, OMe), 6.81-7.50 (м, 11Н, C_{ar}-Н), 12.34 (с, 1Н, N-Н). ^{13}С ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 30.64, 31.81, 34.72, 37.17, 59.81, 60.12, 125.29, 126.21, 126.80, 127.59, 128.13, 128.63, 129.12, 140.17, 141.92, 148.69, 154.06, 154.38, 158.54, 162.92, 164.30, 169.79, 172.49, 181.58, 189.42. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3219 (с), 1678 (с), 1598 (сл), 1294 (сл), 1272 (сл), 1239 (сл), 1150 (сл), 1062 (ср), 1021 (ср), 905 (сл), 883 (сл), 789 (сл), 764 (ср).

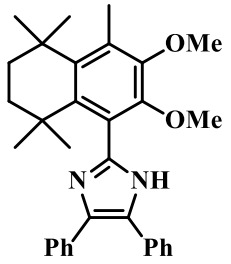
Соединение 59. 2-(2,3-Диметокси-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1-ил)-4,5-дифенил-1*H*-имидазол



Соединение **27** (0.7 г, 2.5 ммоль) и 1,2-дифенилэтан-1,2-дион (0.53 г, 2.5 ммоль) перемешивали в уксусной кислоте в присутствии ацетата аммония (1.9 г, 25 ммоль) в течение 8 ч при 120˚С, затем при 90˚С на протяжении 16 ч. К реакционной смеси по каплям прибавляли водный раствор гидроксида калия (30 мл) и постепенно выпадал осадок, который отфильтровали и высушили. Полученное вещество кипятили в гексане на протяжении 30 минут, затем не растворившуюся массу отфильтровали и высушили. Выделен порошок белого цвета. Выход 0.74 г (63 %). Т. пл. 243-244°С. Вычислено для $C_{31}H_{34}N_2O_2$ (%): C, 79.79; H, 7.34; N, 6.00. Найдено (%): C, 79.76; H, 7.32; N, 5.96. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 1.19 (с, 6H, CH_3), 1.30 (с, 6H, CH_3), 1.55-1.62 (м, 2H, CH_2), 1.69-1.77 (м, 2H, CH_2), 3.51 (с, 3H, OMe), 3.80 (с, 3H, OMe), 6.88 (с, 1H, C_{ar}-H), 7.17-7.50 (м, 8H, C_{ar}-H), 7.67-7.77 (м, 2H, C_{ar}-H), 9.54 (с, 1H, N-H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 30.22, 32.91, 34.80, 35.15, 35.30, 38.91, 55.70, 61.29, 112.89, 125.50, 126.55, 127.55, 127.70, 127.95, 128.19, 128.82, 131.46, 135.29, 136.34, 138.44, 142.29, 143.49, 146.44, 149.62. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3390 (с), 3244 (с), 1592 (ср), 1534 (сл), 1324 (ср), 1253 (ср), 1219 (сл), 1156 (ср), 1092 (ср), 1032 (ср), 968 (сл), 941 (сл), 860 (ср), 769 (ср), 606 (сл).

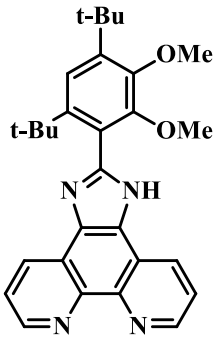
Монокристаллы для РСА были получены кристаллизацией из метанола. Размер 0.210 x 0.110 x 0.090 мм; брутто-формула $C_{31}H_{34}N_2O_2$, молярная масса 466.60; a = 14.6239(19) Å, b = 26.148(2) Å, c = 15.3792(18) Å, α = 90°, β = 117.199(16)°, γ = 90°, V = 5230.5(12) Å^3, пространственная группа $P_{2(1)/n}$, Z = 8; $d_{расч.}$ = 1.185 г/см^3, μ = 0.074 мм$^{-1}$, измерено 51586 отражений, из них 9193 отражений (R_{int} = 0.1081) независимых, R_1 = 0.0713 (I > 2 σ (I)), wR_2 = 0.1438 (по всем данным).

Соединение 60. 2-(2,3-Диметокси-4,5,5,8,8-пентаметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1-ил)-4,5-дифенил-1*H*-имидазол



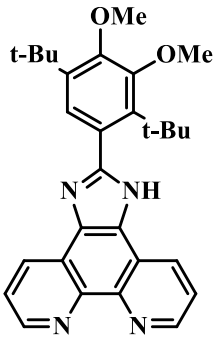
Соединение **28** (0.5 г, 1.7 ммоль) и 1,2-дифенилэтан-1,2-дион (0.36 г, 1.7 ммоль) перемешивали в уксусной кислоте в присутствии ацетата аммония (1.3 г, 17 ммоль) в течение 8 ч при 120˚С, затем при 90˚С на протяжении 16 ч. Продукт экстрагировали диэтиловым эфиром (20 мл) и экстракт промывали водой трижды. Экстракт сушили над сульфатом натрия, после чего растворитель упаривали при пониженном давлении. Полученное маслообразное вещество желтого цвета кипятили в гексане на протяжении 30 минут, затем не растворившуюся массу отфильтровали и высушили. Выделен порошок белого цвета. Выход 0.56 г (72 %). Т. пл. 217-218°С. Вычислено для $C_{32}H_{36}N_2O_2$ (%): C, 79.96; H, 7.55; N, 5.83. Найдено (%): C, 79.94; H, 7.53; N, 5.79. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 1.22 (с, 6H, CH_3), 1.43 (с, 6H, CH_3), 1.58 (д, 4H, CH_2, , J = 5.6 Гц), 1.74 (д, 4H, CH_2, , J = 3.9 Гц), 2.43 (с, 3H, CH_3), 3.58 (с, 3H, OMe), 3.61 (с, 3H, OMe), 7.15-7.57 (м, 11H, C_{ar}-H), 9.65 (с, 1H, N-H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 30.22, 30.95, 35.79, 36.30, 38.92, 39.69, 40.86, 59.47, 61.18, 125.27, 126.64, 126.76, 127.42, 127.71, 128.15, 128.61, 131.91, 133.09, 135.54, 136.24, 140.60, 142.41, 129.13, 144.26, 149.97, 150.89. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1601 (ср), 1532 (ср), 1308 (ср), 1247 (сл), 1225 (сл), 1167 (сл), 1068 (с), 1032 (с), 960 (ср), 764 (ср).

Соединение 61. 2-(4,6-Ди-*трет*-бутил-2,3-диметоксифенил)-1*H*-имидазо[4,5][1,10]фенантролин



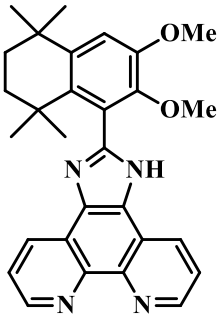
Соединение **26** (0.5 г, 1.8 ммоль) и 1,10-фенантролин-5,6-дион (0.38 г, 1.8 ммоль) перемешивали в уксусной кислоте в присутствии ацетата аммония (1.39 г, 18 ммоль) в течение 8 ч при 120˚С. К реакционной смеси по каплям прибавляли водный раствор гидроксида калия (30 мл) и постепенно выпадал осадок белого цвета, который отфильтровали и высушили. Полученное вещество кипятили в гексане на протяжении 1 ч, затем не растворившуюся массу отфильтровали и высушили. Выделен порошок белого цвета. Выход 0.77 г (91 %). Т. пл. 275-276°С. Вычислено для $C_{29}H_{32}N_4O_2$ (%): C, 74.33; H, 6.88; N, 11.96. Найдено (%): C, 74.21; H, 6.72; N, 11.79. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.18 (с, 9H, t-Bu), 1.40 (с, 9H, t-Bu), 3.65 (с, 3H, OMe), 3.77 (с, 3H, OMe), 7.28 (с, 1H, C_{ar}-H), 7.52-7.58 (м, 2H, C_{ar}-H), 8.96 (д, 4H, C_{ar}-H, J = 4.1 Гц). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 30.89, 32.25, 35.46, 36.64, 100.81, 106.36, 122.94, 123.04, 129.85, 142.69, 144.64, 149.94, 153.31, 154.14, 155.16, 155.68, 181.59. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1606 (ср), 1565 (ср), 1297 (ср), 1236 (ср), 1178 (сл), 1153 (сл), 1131 (сл), 1070 (ср), 1040 (с), 985 (ср), 918 (сл), 880 (сл), 849 (сл), 805 (ср), 739 (с), 651 (сл).

Соединение 62. 2-(2,5-Ди-*трет*-бутил-3,4-диметоксифенрил)-1*H*-имидазо[4,5][1,10]фенантролин



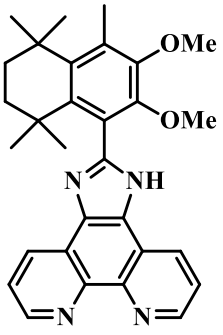
Соединение **6** (1 г, 3.6 ммоль) и 1,10-фенантролин-5,6-дион (0.75 г, 3.6 ммоль) перемешивали в уксусной кислоте в присутствии ацетата аммония (2.8 г, 36 ммоль) в течение 8 ч при 120˚С. К реакционной смеси по каплям прибавляли водный раствор гидроксида калия (30 мл) и постепенно выпадал осадок белого цвета, который отфильтровали и высушили. Полученное вещество кипятили в гексане на протяжении 1 ч, затем не растворившуюся массу отфильтровали и высушили. Выделен порошок белого цвета. Выход 1.43 г (85 %). Т. пл. 263-264°С. Вычислено для $C_{29}H_{32}N_4O_2$ (%): C, 74.33; H, 6.88; N, 11.96. Найдено (%): C, 74.21; H, 6.72; N, 11.79. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.20 (с, 9H, t-Bu), 1.32 (с, 9H, t-Bu), 3.84 (с, 6H, OMe), 6.88 (с, 1H, C_{ar}-H), 7.75-7.82 (м, 2H, C_{ar}-H), 8.75 (д, 2H, C_{ar}-H, J = 9.6 Гц), 8.99-9.02 (м, 2H, C_{ar}-H). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 31.78, 32.35, 35.34, 36.78, 101.85, 103.25, 121.67, 123.74, 128.56, 143.56, 144.74, 148.84, 152.45, 154.64, 155.47, 155.64, 180.29. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1611 (с), 1563 (ср), 1286 (ср), 1228 (ср), 1173 (сл), 1143 (сл), 1135 (сл), 1050 (сл), 1035 (с), 984 (ср), 912 (сл), 878 (сл), 854 (сл), 811 (ср), 734 (с).

Соединение 63. 2-(2,3-Диметокси-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1-ил)-1*H*-имидазо[1,10]фенантролин



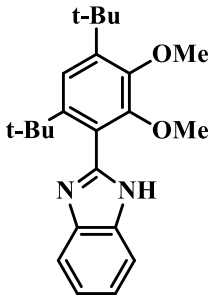
Соединение **27** (0.2 г, 0.72 ммоль) и 1,10-фенантролин-5,6-дион (0.15 г, 0.72 ммоль) перемешивали в уксусной кислоте в присутствии ацетата аммония (0.55 г, 7.2 ммоль) в течение 8 ч при 120˚C, затем при 90˚C на протяжении 16 ч. К реакционной смеси по каплям прибавляли водный раствор гидроксида калия (30 мл) и постепенно выпадал осадок, который отфильтровали и высушили. Выделен порошок белого цвета. Выход 0.23 г (68 %). Т. пл. 290-291°C. Вычислено для $C_{29}H_{30}N_4O_2$ (%): C, 74.65; H, 6.48; N, 12.01. Найдено (%): C, 74.61; H, 6.46; N, 11.97. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.32 (с, 12H, CH_3), 1.55-1.57 (м, 4H, CH_2), 3.47 (с, 3H, OMe), 3.87 (с, 3H, OMe), 7.18 (с, 1H, C_{ar}-H), 7.78 (дд, 2H, C_{ar}-H, J = 8.0 и 4.3 Гц), 8.75-8.77 (м, 2H, C_{ar}-H), 9.01 (дд, 2H, C_{ar}-H, J = 4.2 Гц), 13.47 (с, 1H, N-H). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 30.48, 31.15, 32.85, 34.83, 35.26, 38.48, 56.41, 60.91, 113.88, 123.80, 126.02, 129.77, 137.51, 142.16, 143.84, 147.16, 148.10, 149.49, 150.35. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1711 (ср), 1592 (сл), 1565 (сл), 1543 (сл), 1504 (сл), 1253 (сл), 1162 (сл), 1076 (ср), 1029 (ср), 941 (сл), 866 (сл), 808 (ср), 678 (сл), 623 (ср).

Соединение 64. 2-(2,3-Диметокси-4,5,5,8,8-пентаметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1-ил)-1*H*-имидазо[1,10]фенантролин



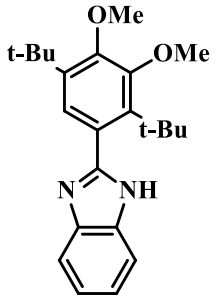
Соединение **28** (1 г, 3.4 ммоль) и 1,10-фенантролин-5,6-дион (0.71 г, 3.4 ммоль) перемешивали в уксусной кислоте в присутствии ацетата аммония (2.62 г, 34 ммоль) в течение 8 ч при 120˚С, затем при 90˚С на протяжении 16 ч. К реакционной смеси по каплям прибавляли водный раствор гидроксида калия (30 мл) и постепенно выпадал осадок, который отфильтровали и высушили. Выделен порошок светло-желтого цвета. Полученное вещество 30 мин. кипятили в гексане, затем не растворившийся осадок отфильтровали и высушили. Выход 1.3 г (80 %). Т. пл. 269-270°С. Вычислено для $C_{30}H_{32}N_4O_2$ (%): C, 74.97; H, 6.71; N, 11.66. Найдено (%): C, 74.94; H, 6.68; N, 11.64. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.20 (с, 6H, CH_3), 1.42 (с, 6H, CH_3), 1.54-1.66 (м, 4H, CH_2), 2.45 (с, 3H, CH_3), 3.50 (с, 3H, OMe), 3.73 (с, 3H, OMe), 7.78 (дд, 2H, C_{ar}-H, *J* = 8.1 и 4.3 Гц), 8.67-8.84 (м, 2H, C_{ar}-H), 9.01 (д, 2H, C_{ar}-H, *J* = 3.2 Гц), 13.51 (с, 1H, N-H). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 16.41, 21.74, 22.52, 31.21, 31.41, 35.87, 36.28, 38.44, 59.84, 60.85, 123.79, 124.79, 129.79, 133.93, 141.06, 142.22, 143.84, 148.10, 149.75, 150.00, 150.83, 172.58. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1711 (ср), 1606 (сл), 1567 (ср), 1543 (сл), 1504 (сл), 1300 (сл), 1253 (сл), 1214 (сл), 1164 (сл), 1131 (сл), 1065 (с), 1032 (сл), 996 (сл), 957 (сл), 808 (ср), 675 (сл), 629 (сл).

Соединение 73. 2-(4,6-Ди-*трет*-бутил-2,3-диметоксифенил)-1*H*-бензоимидазол



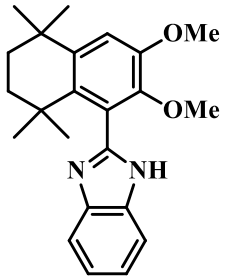
Соединение **26** (2 г, 7.2 ммоль) и *о*-фенилендиамин (0.78 г, 7.2 ммоль) грели в диметилсульфоксиде при 120˚С в течение 1 ч. После к реакционной смеси добавили карбонат натрия (3.07 г, 29 ммоль), а спустя еще 1 ч - йод (5.6 г, 22 ммоль) и грели при той же температуре в течение 3ч. Выпавший осадок отфильтровали и высушили. Выделены нитевидные кристаллы желтого цвета. В процессе сушки кристаллы приобрели серый цвет. Выход 2.27 г (86 %). Т. пл. 315-316°С. Вычислено для $C_{23}H_{30}N_2O_2$ (%): C, 75.37; H, 8.25; N, 7.64. Найдено (%): C, 75.34; H, 8.21; N, 7.63. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.09 (с, 9H, t-Bu), 1.38 (с, 9H, t-Bu), 3.48 (с, 3H, OMe), 3.81 (с, 3H, OMe), 7.17 (с, 2H, C_{ar}-H), 7.20 (с, 1H, C_{ar}-H), 7.44 (дд, 1H, C_{ar}-H, J = 7.7 и 1.5 Гц), 7.63 (дд, 1H, C_{ar}-H, J = 6.8 и 1.3 Гц), 12.36 (с, 1H, NH). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 31.83, 32.13, 34.54, 36.52, 60.08, 61.55, 110.42, 112.48, 118.19, 120.31, 122.19, 125.47, 134.34, 136.13, 141.65, 143.25, 145.67, 150.41, 150.87. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3061 (сл), 2680 (сл), 1885 (сл), 1772 (сл), 1623 (сл), 1587 (сл), 1556 (сл), 1300 (ср), 1269 (ср), 1239 (ср), 1156 (сл), 1040 (с), 988 (ср), 913 (сл), 880 (сл), 855 (сл), 648 (сл).

Соединение 74. 2-(2,5-Ди-*трет*-бутил-3,4-диметоксифенил)-1*H*-бензоимидазол



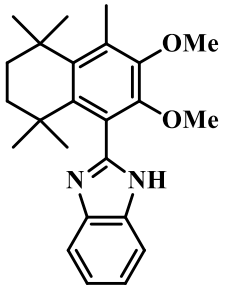
Соединение **6** (1 г, 3.6 ммоль) и *о*-фенилендиамин (0.39 г, 3.6 ммоль) грели в диметилсульфоксиде при 120˚С в течение 2 ч. После к реакционной смеси добавили карбонат натрия (1.53 г, 14.4 ммоль), а спустя еще 2 ч - йод (2.8 г, 11 ммоль) и грели при той же температуре в течение 2 ч. В результате выпал осадок темно-коричневого цвета, который обработали гексаном. Выход 0.8 г (61 %). Т. пл. 248-249°С. Вычислено для $C_{23}H_{30}N_2O_2$ (%): C, 75.37; H, 8.25; N, 7.64. Найдено (%): C, 75.33; H, 8.23; N, 7.61. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.16 (с, 9H, t-Bu), 1.30 (с, 9H, t-Bu), 3.80 (с, 3H, OMe), 3.81 (с, 3H, OMe), 6.73 (с, 1H, C_{ar}-H), 7.15-7.17 (м, 2H, C_{ar}-H), 7.40 (дд, 1H, C_{ar}-H, J = 5.4 и 2.7 Гц), 7.56 (дд, 1H, C_{ar}-H, J = 5.6 и 2.2 Гц), 12.49 (с, 1H, NH). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 32.17, 33.16, 33.54, 35.48, 59.09, 60.25, 111.29, 112.58, 117.39, 119.51, 121.39, 124.56, 133.56, 135.26, 141.54, 143.67, 147.54, 152.57, 153.68. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3056 (сл), 1885 (сл), 1772 (сл), 1623 (сл), 1587 (сл), 1269 (ср), 1233 (ср), 1148 (ср), 1054 (ср), 1018 (ср), 990 (ср), 910 (ср), 844 (сл), 645 (сл).

Соединение 75. 2-(2,3-Диметокси-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1-ил)-1*H*-бензоимидазол



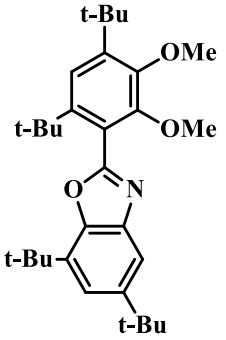
Соединение **27** (0.2 г, 0.72 ммоль) и *о*-фенилендиамин (0.084 г, 0.72 ммоль) грели в диметилсульфоксиде при 120˚С в течение 1 ч. После к реакционной смеси добавили карбонат натрия (0.31 г, 2.9 ммоль), а спустя еще 1 ч - йод (0.56 г, 2.2 ммоль) и грели при той же температуре в течение 3ч. К остывшей реакционной смеси добавили 20 мл воды и выпал осадок, который отфильтровали и высушили. Выделен порошок коричневого цвета. Выход 0.24 г (92 %). Т. пл. 254-255°С. Вычислено для $C_{23}H_{28}N_2O_2$ (%): С, 75.79; Н, 7.74; N, 7.69. Найдено (%): С, 75.75; Н, 7.71; N, 7.64. ^{1}Н ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.31 (с, 12Н, CH_3), 1.55 (м, 2Н, CH_2), 1.59 (м, 2Н, CH_2), 3.41 (с, 3Н, OMe), 3.83 (с, 3Н, OMe), 7.12 (с, 1Н, C_{ar}-Н), 7.12-7.19 (м, 2Н, C_{ar}-Н), 7.39 (д, 1Н, C_{ar}-Н, J = 7.1 Гц), 7.60 (д, 1Н, C_{ar}-Н, J = 7.1 Гц), 12.39 (с, 1Н, N-Н). ^{13}С ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 30.39, 32.90, 34.82, 35.20, 35.28, 38.46, 56.25, 60.80, 111.45, 113.52, 119.24, 121.29, 122.39, 126.44, 134.40, 137.16, 141.85, 143.37, 146.87, 150.21, 150.79. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1885 (сл), 1772 (сл), 1708 (сл), 1592 (ср), 1537 (сл), 1421 (сл), 1358 (сл), 1327 (сл), 1269 (ср), 1222 (сл), 1162 (сл), 1076 (ср), 1029 (ср), 993 (сл), 976 (сл), 943 (сл), 863 (ср), 742 (с), 651 (сл), 568 (сл).

Соединение 76. 2-(2,3-Диметокси-4,5,5,8,8-пентаметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1-ил)-1*H*-бензоимидазол



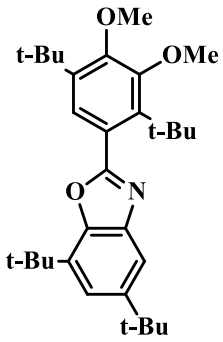
Соединение **28** (0.5 г, 1.7 ммоль) и *о*-фенилендиамин (0.18 г, 1.7 ммоль) грели в диметилсульфоксиде при 120˚С в течение 2 ч. После к реакционной смеси добавили карбонат натрия (0.72 г, 6.8 ммоль), а спустя еще 2 ч - йод (1.29 г, 5.1 ммоль) и грели при той же температуре в течение 2ч. После остывания реакционной смеси выпал осадок, который отфильтровали и высушили. Полученное вещество кипятили в гексане и не растворившийся осадок отфильтровали и высушили. Выделен порошок коричневого цвета. Выход 0.44 г (69 %). Т. пл. 322-323°С. Вычислено для $C_{24}H_{30}N_2O_2$ (%): C, 76.16; H, 7.99; N, 7.40. Найдено (%): C, 76.14; H, 7.96; N, 7.38. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): .): 1.41 (уш. с, 16H, CH_2, CH_3), 2.42 (с, 3H, CH_3), 3.44 (с, 3H, OMe), 3.70 (с, 3H, OMe), 7.13-7.17 (м, 2H, C_{ar}-H), 7.41 (д, 1H, C_{ar}-H, J = 8.0 Гц), 7.63 (д, 1H, C_{ar}-H, J = 6.9 Гц), 12.27 (с, 1H, N-H). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 31.39, 32.53, 34.67, 35.34, 35.69, 36.43, 57.45, 61.86, 111.46, 113.76, 118.34, 120.25, 122.36, 125.43, 133.46, 136.47, 141.88, 143.73, 146.56, 150.45, 150.89. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1882 (сл), 1772 (сл), 1620 (сл), 1576 (сл), 1537 (сл), 1319 (сл), 1300 (ср), 1269 (ср), 1214 (ср), 1170 (сл), 1148 (сл), 1065 (с), 1010 (ср), 993 (сл), 957 (ср), 921 (ср), 872 (сл), 830 (сл).

Соединение 77. 5,7-Ди-*трет*-бутил-2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-диметоксифенил)бензооксазол



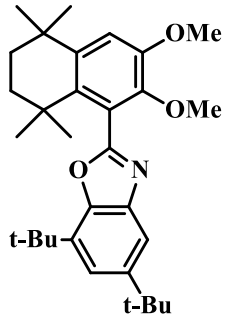
Соединение **26** (0.5 г, 1.8 ммоль) и 2-амино-4,6-ди-*трет*-бутилфенол (0.6 г, 2.7 ммоль) грели в метаноле при 70˚С в течение 2 ч. После к реакционной смеси добавили карбонат натрия (0.76 г, 7.2 ммоль), а спустя еще 2 ч - йод (1.37 г, 5.4 ммоль) и грели при той же температуре в течение 1ч. После охлаждения к реакционной смеси по каплям прибавляли воду (20 мл) и при этом выпадал осадок светло-зеленого цвета, который отфильтровали и высушили. Полученное соединение перекристаллизовали из метанола. Выход 0.53 г (62 %). Т. пл. 198-199°С. Вычислено для $C_{31}H_{45}NO_3$ (%): C, 77.62; H, 9.46; N, 2.92. Найдено (%): C, 77.60; H, 9.42; N, 2.89. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 1.21 (с, 9H, t-Bu), 1.42 (с, 9H, t-Bu), 1.43 (с, 9H, t-Bu), 1.48 (с, 9H, t-Bu), 3.71 (с, 3H, OMe), 3.88 (с, 3H, OMe), 7.26 (с, 1H, C_{ar}-H), 7.32 (с, 1H, C_{ar}-H), 7.67 (с, 1H, C_{ar}-H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 29.96, 30.47, 31.69, 31.91, 34.43, 35.13, 35.69, 36.24, 59.69, 60.60, 114.48, 114.54, 119.30, 119.38, 120.18, 133.82, 145.09, 145.30, 146.55, 147.12, 149.90, 153.43, 161.35. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1595 (ср), 1573 (ср), 1300 (ср), 1264 (сл), 1236 (ср), 1200 (сл), 1120 (ср), 1095 (сл), 1037 (с), 1018 (с), 952 (ср), 869 (ср), 852 (ср).

Соединение 78. 5,7-Ди-*трет*-бутил-2-(2,5-ди-*трет*-бутил-3,4-диметоксифенил)бензооксазол



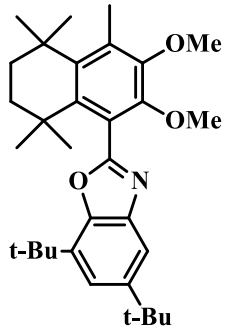
Соединение **6** (1.3 г, 4.7 ммоль) и 2-амино-4,6-ди-*трет*-бутилфенол (1.57 г, 7.1 ммоль) грели в метаноле при 70˚С в течение 2 ч. После к реакционной смеси добавили карбонат натрия (2 г, 19 ммоль), а спустя еще 2 ч - йод (3.56 г, 14 ммоль) и грели при той же температуре в течение 1ч. После охлаждения к реакционной смеси по каплям прибавляли воду (20 мл) и при этом выпадал осадок зеленого цвета, который отфильтровали и высушили. Полученное соединение перекристаллизовали из метанола. Выход 1.35 г (60 %). Вычислено для $C_{31}H_{45}NO_3$ (%): C, 77.62; H, 9.46; N, 2.92. Найдено (%): C, 77.59; H, 9.45; N, 2.90. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 1.31 (с, 9H, t-Bu), 1.35 (с, 9H, t-Bu), 1.41 (с, 9H, t-Bu), 1.50 (с, 9H, t-Bu), 3.87 (с, 3H, OMe), 3.89 (с, 3H, OMe), 7.00 (с, 1H, C_{ar}-H), 7.33 (д, 1H, C_{ar}-H, J = 1.8 Гц), 7.65 (д, 1H, C_{ar}-H, J = 1.8 Гц). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 30.06, 30.26, 31.15, 31.88, 34.50, 34.77, 35.14, 36.95, 59.41, 59.72, 114.14, 119.48, 121.74, 125.39, 134.05, 141.22, 141.41, 142.12, 146.34, 147.61, 154.32, 155.31, 165.85. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1752 (сл), 1573 (ср), 1308 (ср), 1258 (сл), 1233 (сл), 1211 (сл), 1150 (сл), 1128 (сл), 1040 (с), 1021 (с), 952 (сл), 902 (ср), 874 (ср), 847 (ср), 808 (сл), 767 (сл).

Соединение 79. 5,7-Ди-*трет*-бутил-(2,3-диметокси-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1-ил)бензооксазол



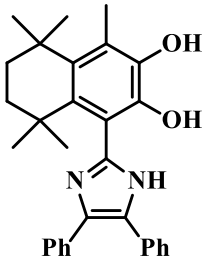
Соединение **27** (0.2 г, 0.73 ммоль) и 2-амино-4,6-ди-*трет*-бутилфенол (0.24 г, 1.1 ммоль) грели в метаноле при 70˚С в течение 2 ч. После к реакционной смеси добавили карбонат натрия (0.32 г, 3 ммоль), а спустя еще 2 ч - йод (0.56 г, 2.2 ммоль) и грели при той же температуре в течение 1ч. После охлаждения к реакционной смеси по каплям прибавляли воду (20 мл) и при этом выпадал осадок светло-зеленого цвета, который отфильтровали и высушили. Выход 0.34 г (97 %). Т. пл. 89-90°С. Вычислено для $C_{31}H_{43}NO_3$ (%): C, 77.95; H, 9.07; N, 2.93. Найдено (%): C, 77.93; H, 9.03; N, 2.89. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 1.13 (с, 3H, CH_3), 1.24 (с, 3H, CH_3), 1.34 (с, 6H, CH_3), 1.42 (с, 9H, t-Bu), 1.47 (с, 9H, t-Bu), 1.62-1.85 (м, 4H, CH_2), 3.71 (с, 3H, OMe), 3.89 (с, 3H, OMe), 7.06 (с, 1H, C_{ar}-H), 7.35 (д, 1H, C_{ar}-H, J = 1.8 Гц), 7.70 (д, 1H, C_{ar}-H, J = 1.8 Гц). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 29.06, 29.38, 29.94, 31.89, 32.74, 34.44, 34.70, 34.95, 35.05, 38.11, 55.89, 61.37, 114.15, 119.64, 122.30, 124.77, 134.09, 137.88, 141.92, 146.45, 147.48, 147.70, 148.88, 149.82, 161.62. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1781 (ср), 1731 (ср), 1665 (ср), 1594 (с), 1559 (с), 1325 (ср), 1262 (ср), 1219 (сл), 1171 (сл), 1140 (сл), 1059 (с), 1032 (с), 999 (сл), 980 (сл), 953 (сл), 935 (сл), 912 (сл), 868 (с), 852 (с), 766 (сл), 750 (сл), 667 (ср), 571 (сл).

Соединение 80. 5,7-Ди-*трет*-бутил-2-(2,3-диметокси-4,5,5,8,8-пентаметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1-ил)бензооксазол



Соединение **28** (0.3 г, 1 ммоль) и 2-амино-4,6-ди-*трет*-бутилфенол (0.33 г, 1.5 ммоль) грели в метаноле при 70˚С в течение 2 ч. После к реакционной смеси добавили карбонат натрия (0.42 г, 4 ммоль), а спустя еще 2 ч - йод (0.76 г, 3 ммоль) и грели при той же температуре в течение 1ч. После охлаждения к реакционной смеси по каплям прибавляли воду (20 мл) и при этом выпадал осадок светло-зеленого цвета, который отфильтровали и высушили. Выход 0.47 г (96 %). Т. пл. 108-109°С. Вычислено для $C_{32}H_{45}NO_3$ (%): C, 78.17; H, 9.22; N, 2.85. Найдено (%): C, 78.14; H, 9.20; N, 2.81. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 1.41 (с, 15H, t-Bu, CH_3), 1.46 (с, 15H, t-Bu, CH_3), 1.75-1.89 (м, 4H, CH_2), 3.70 (с, 3H, OMe), 3.77 (с, 3H, OMe), 7.29 (с, 1H, C_{ar}-H), 7.64 (с, 1H, C_{ar}-H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 29.96, 31.92, 34.41, 35.10, 35.77, 36.00, 38.18, 39.67, 59.47, 60.83, 114.54, 119.20, 121.67, 133.78, 134.90, 140.85, 141.73, 142.28, 146.37, 146.92, 149.66, 150.93, 161.89. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1780 (сл), 1659 (сл), 1584 (ср), 1556 (ср), 1305 (ср), 1264 (сл), 1244 (сл), 1214 (сл), 1131 (ср), 1062 (с), 1040 (с), 963 (ср), 869 (ср), 841 (ср).

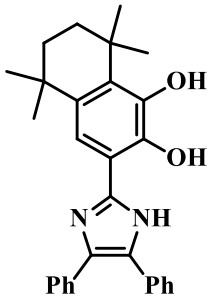
Соединение 81. 1-(4,5-Дифенил-1*H*-2-ил)-4,5,5,8,8-пентаметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3-диол



Соединение **60** (0.3 г, 0.63 ммоль) кипятили в уксусной кислоте с бромоводородом (0.51 г, 6.3 ммоль) при 120˚C в течение 24 ч. После охлаждения к реакционной смеси по каплям прибавляли водный раствор гидроксида калия (10 мл) и постепенно выпадал осадок, который отфильтровали и высушили. Выделен порошок фиолетового цвета. Выход 0.17 г (61 %). Вычислено для $C_{30}H_{32}N_2O_2$ (%): C, 79.61; H, 7.13; N, 6.19. Найдено (%): C, 79.58; H, 7.12; N, 6.16. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.10 (с, 3H, CH_3), 1.22 (с, 3H, CH_3), 1.37 (с, 6H, CH_3), 1.48-1.65 (м, 4H, CH_2), 2.34 (с, 3H, CH_3), 7.07-7.60 (м, 11H, C_{ar}-H (2Ph) и OH), 8.09 (уш. с, 1H, OH), 11.99 (уш. с, 1H, N-H). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 17.02, 31.18, 35.32, 35.84, 79.66, 127.86, 128.95, 137.76, 142.52, 144.41, 172.41. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3258 (сл), 1601 (с), 1534 (сл), 1324 (сл), 1219 (сл), 1181 (сл), 1065 (ср), 1026 (сл), 974 (сл), 913 (сл).

Монокристаллы для РСА были получены кристаллизацией из метанола. Размер 0.664 x 0.399 x 0.269 мм; брутто-формула $C_{31}H_{36}N_2O_3$, молярная масса 484.62; a = 12.8854(2) Å, b = 13.9100(2) Å, c = 14.6134(2) Å, α = 90°, β = 100.501(1)°, γ = 90°, V = 2575.38(7) Å^3, пространственная группа I_2, Z = 4; $d_{расч.}$ = 1.250 г/см^3, μ = 0.080 мм$^{-1}$, измерено 25284 отражений, из них 7846 отражений (R_{int} = 0.0364) независимых, R_1 = 0.0389 (I > 2 σ (I)), wR_2 = 0.0986 (по всем данным).

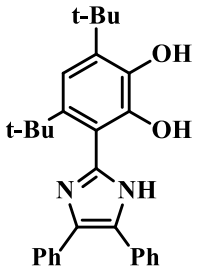
Соединение 82. 1-(4,5-Дифенил-1*H*-имидазол-2-ил)-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3-диол



Соединение **59** (0.5 г, 1.1 ммоль) кипятили в уксусной кислоте с бромоводородом (2 мл) при 120˚С в течение 24 ч. После охлаждения реакционной смеси выпал осадок, который отфильтровали и высушили. Выделен порошок белого цвета. Выход 0.46 г (96 %). Вычислено для $C_{29}H_{30}N_2O_2$ (%): C, 79.42; H, 6.89; N, 6.39. Найдено (%): C, 79.39; H, 6.87; N, 6.35. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.26 (с, 6H, CH_3), 1.40 (с, 6H, CH_3), 1.56-1.64 (м, 2H, CH_2), 4.57 (с, 2H, OH), 7.31 (с, 1H, C_{ar}-H), 7.44 (с, 3H, C_{ar}-H), 7.46 (с, 2H, C_{ar}-H), 7.49 (с, 5H, C_{ar}-H), 13.90 (с, 1H, N-H). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 28.31, 32.29, 34.58, 34.87, 35.13, 37.73, 110.64, 117.74, 128.84, 128.93, 129.34, 129.43, 129.58, 135.77, 138.81, 142.01, 143.69, 145.51. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3233 (с), 1642 (с), 1603 (ср), 1548 (сл), 1286 (ср), 1231 (сл), 1150 (ср), 1073 (сл), 1001 (сл), 941 (сл), 916 (ср), 877 (ср), 794 (ср), 767 (с), 631 (сл), 582 (ср).

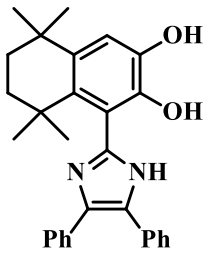
Монокристаллы для РСА были получены кристаллизацией из гексана. Размер 0.290 x 0.160 x 0.120 мм; брутто-формула $C_{29}H_{30}N_2O_2$, молярная масса 470.59; a = 8.9081(4) Å, b = 10.8013(5) Å, c = 14.4317(7) Å, α = 107.658(2)°, β = 98.759(2)°, γ = 102.781(2)°, V = 1253.92(10) Å^3, пространственная группа P_{-1}, Z = 2; $d_{расч.}$ = 1.246 г/см^3, μ = 0.080 мм$^{-1}$, измерено 63679 отражений, из них 7408 отражений (R_{int} = 0.0806) независимых, R_1 = 0.0606 (I > 2 σ (I)), wR_2 = 0.1375 (по всем данным).

Соединение 83. 4,6-Ди-*трет*-бутил-3-(4,5-дифенил-1*H*-имидазол-2-ил)бензол-1,2-диол



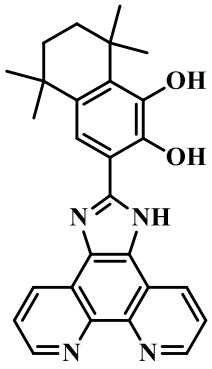
Раствор трибромида бора (0.48 г, 1.9 ммоль) в дихлорметане прилили к раствору соединения **57** (0.3 г, 0.64 ммоль) в том же растворителе и реакционную смесь перемешивали в течение суток при комнатной температуре. Содержимое ампулы вылили в холодную воду (30 мл). Затем продукт экстрагировали эфиром (20 мл) и промывали экстракт водой (30 мл) и разбавленной соляной кислотой (1 мл) трижды. Экстракт сушили над сульфатом натрия, после чего растворитель удаляли при пониженном давлении. Выделен порошок белого цвета. Выход 0.19 г (68 %). Т. пл. 298-299°C. Вычислено для $C_{29}H_{32}N_2O_2$ (%): C, 79.06; H, 7.32; N, 6.36. Найдено (%): C, 78.60; H, 7.50; N, 5.93. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.16 (с, 9H, t-Bu), 1.32 (с, 9H, t-Bu), 6.57 (с, 1H, C_{ar}-H), 7.10-7.55 (м, 12H, C_{ar}-H и OH), 12.16 (с, 1H, N-H). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 29.81, 32.56, 34.13, 36.15, 110.97, 111.33, 126.43, 126.54, 127.31, 127.51, 128.12, 128.52, 128.88, 129.02, 132.14, 135.76, 136.73, 138.07, 145.38, 146.77, 152.53. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3609 (с), 3336 (с), 3213 (ср), 1706 (сл), 1630 (ср), 1605 (ср), 1540 (ср), 1505 (сл), 1283 (ср), 1240 (с), 1202 (сл), 1179 (сл), 1154 (сл), 1076 (с), 999 (с), 972 (сл), 918 (с), 856 (сл), 764 (ср), 594 (ср), 528 (сл).

Соединение 84. 1-(4,5-Дифенил-1*H*-имидазол-2-ил)-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3-диол



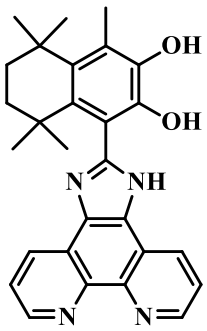
Раствор трибромида бора (0.4 г, 1.6 ммоль) в дихлорметане прилили к раствору соединения **59** (0.23 г, 0.49 ммоль) в том же растворителе и реакционную смесь перемешивали в течение суток при комнатной температуре. Содержимое ампулы вылили в холодную воду (30 мл). Затем продукт экстрагировали эфиром (20 мл) и промывали экстракт водой (30 мл) и разбавленной соляной кислотой (1 мл) трижды. Экстракт сушили над сульфатом натрия, после чего растворитель удаляли при пониженном давлении. Выделен порошок белого цвета. Выход 0.15 г (71 %). Вычислено для $C_{29}H_{30}N_2O_2$ (%):C, 79.42; H, 6.89; N, 6.39. Найдено (%): C, 79.15; H, 7.17; N, 6.09. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.21 (с, 12H, CH_3), 1.40-1.70 (м, 4H, CH_2), 6.84 (с, 1H, C_{ar}-H), 7.16-7.60 (м, 10H, C_{ar}-H), 8.06 (с, 1H, OH), 9.25 (с, 1H, OH), 12.08 (с, 1H, N-H). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 14.02, 19.12, 30.41, 33.19, 34.48, 35.11, 104.39, 108.81, 114.72, 119.37, 127.44, 128.06, 128.57, 129.01, 129.13, 132.00, 135.95, 136.10, 143.13, 144.19. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3267 (с), 1603 (ср), 1536 (ср), 1240 (с), 1196 (сл), 1161 (ср), 1088 (сл), 1072 (сл), 1045 (ср), 1026 (сл), 974 (ср), 910 (сл), 901 (сл), 885 (сл), 758 (с), 694 (с), 627 (сл).

Соединение 85. 3-(1*H*-имидазо[4,5][1,10]фенантролин-2-ил)-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,2-диол



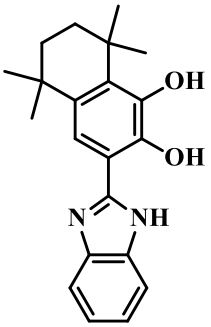
Соединение **63** (1 г, 2.1 ммоль) кипятили в уксусной кислоте с бромоводородом (1.7 г, 21 ммоль) при 120°C в течение 24 ч. После охлаждения реакционной смеси выпал осадок светло-коричневого цвета, который отфильтровали и высушили. Выход 0.76 г (83 %). Т. пл. 300-301°C. Вычислено для $C_{27}H_{26}N_4O_2$ (%): C, 73.95; H, 5.98; N, 12.78. Найдено (%): C, 73.92; H, 5.96; N, 12.75. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.38 (с, 6H, CH_3), 1.45 (с, 6H, CH_3), 1.60-1.66 (м, 4H, CH_2), 3.99 (с, 2H, OH), 7.72 (с, 1H, C_{ar}-H), 8.09-8.13 (м, 2H, C_{ar}-H), 8.37 (с, 1H, C_{ar}-H), 9.09 (дд, 2H, C_{ar}-H, J = 3.1 Гц), 9.29 (с, 1H, C_{ar}-H), 14.06 (с, 1H, N-H). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 28.31, 32.59, 34.64, 34.84, 35.34, 37.70, 109.99, 114.46, 125.68, 134.24, 134.26, 137.86, 143.79, 144.43, 152.86. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3440 (сл), 1634 (сл), 1614 (сл), 1584 (сл), 1537 (сл), 1344 (сл), 1311 (ср), 1128 (ср), 1079 (сл), 943 (сл), 921 (ср), 800 (сл), 783 (сл).

Соединение 86. 1-(1*H*-имидазо[4,5][1,10]фенантролин-2-ил)-4,5,5,8,8-пентаметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3-диол



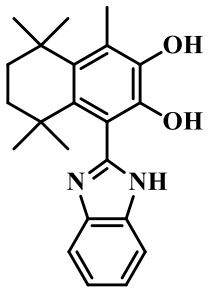
Соединение **64** (0.4 г, 0.83 ммоль) кипятили в уксусной кислоте с бромоводородом (0.67 г, 8.3 ммоль) при 120˚C в течение 24 ч. После охлаждения реакционной смеси выпал осадок, который отфильтровали и высушили. Выделен порошок белого цвета. Выход 0.24 г (64 %). Т. пл. 268-269°C. Вычислено для $C_{28}H_{28}N_4O_2$ (%): C, 73.95; H, 5.98; N, 12.78. Найдено (%): C, 73.92; H, 5.96; N, 12.75. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.00 (с, 3H, CH_3), 1.32 (с, 3H, CH_3), 1.39 (с, 6H, CH_3), 1.56-1.61 (м, 4H, CH_2), 2.39 (с, 3H, CH_3), 3.85 (с, 2H, OH), 8.24-8.27 (м, 2H, C_{ar}-H), 8.58 (с, 1H, C_{ar}-H), 8.87 (дд, 2H, C_{ar}-H, J = 7.8 Гц), 9.03 (с, 1H, C_{ar}-H), 13.83 (с, 1H, N-H). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 28.33, 29.70, 31.29, 35.36, 35.86, 124.37, 124.78, 127.28, 131.30, 135.59, 137.38, 140.45, 142.67, 144.09, 144.54, 145.25, 148.14, 152.38. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3060 (с), 1696 (сл), 1609 (сл), 1545 (ср), 1509 (сл), 1314 (ср), 1132 (ср), 1072 (ср), 1051 (ср), 1030 (ср), 943 (сл), 922 (сл), 891 (сл), 806 (с).

Соединение 87. 3-(1*H*-бензоимидазол-2-ил)-5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,2-диол



Соединение **75** (0.1 г, 0.27 ммоль) кипятили в уксусной кислоте с бромоводородом (0.22 г, 2.7 ммоль) при 120˚С в течение 24 ч. После охлаждения реакционной смеси выпал осадок, который отфильтровали и высушили. Выделен порошок светло-коричневого цвета. Выход 0.042 г (46 %). Вычислено для $C_{21}H_{24}N_2O_2$ (%): C, 74.97; H, 7.19; N, 8.33. Найдено (%): C, 74.95; H, 7.15; N, 8.30. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.30 (с, 6H, CH_3), 1.40 (с, 6H, CH_3), 1.60 (с, 4H, CH_2), 7.45 (с, 2H, C_{ar}-H), 7.59 (с, 1H, C_{ar}-H), 7.78 (с, 2H, C_{ar}-H), 8.54 (с, 1H, OH), 13.62 (с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 29.32, 32.34, 34.47, 34.68, 35.09, 36.72, 113.56, 127.24, 130.45, 151.56, 152.78, 153.56, 161.42, 176.63, 184.60, 201.03, 213.16. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3227 (с), 1623 (ср), 1551 (ср), 1341 (ср), 1313 (сл), 1277 (сл), 1244 (сл), 1139 (ср), 941 (сл), 918 (ср), 869 (ср), 623 (сл).

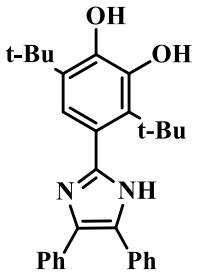
Соединение 88. 1-(1*H*-бензоимидазол-2-ил)-4,5,5,8,8-пентаметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3-диол



Соединение **76** (0.3 г, 0.79 ммоль) кипятили в уксусной кислоте с бромоводородом (0.64 г, 7.9 ммоль) при 120˚С в течение 24 ч. После охлаждения к реакционной смеси по каплям прибавляли водный раствор

гидроксида калия (10 мл) и выпадал осадок серого цвета, который отфильтровали и высушили. Полученное вещество кипятили в гексане в течение 1 ч, затем не растворившуюся массу отфильтровали и высушили. Порошок белого цвета. Выход 0.15 г (54 %). Т. пл. 260-261°С. Вычислено для $C_{22}H_{26}N_2O_2$ (%): C, 75.40; H, 7.48; N, 7.99. Найдено (%): C, 75.37; H, 7.44; N, 7.97. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 0.92-1.02 (м, 2H, CH_2), 1.37 (с, 12H, CH_3), 1.55-1.62 (м, 2H, CH_2), 2.35 (с, 3H, CH_3), 7.17-7.53 (м, 4H, C_{ar}-H), 8.17 (с, 1H, OH), 8.52 (с, 1H, OH), 13.13 (с, 1H, N-H). ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3368 (с), 1623 (с), 1562 (с), 1272 (сл), 1239 (сл), 1057 (ср), 1012 (сл), 930 (сл), 747 (с).

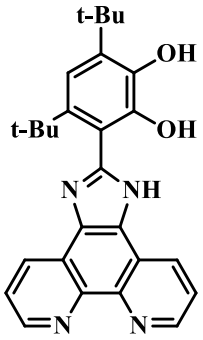
Соединение 89. 3,6-Ди-*трет*-бутил-4-(4,5-дифенил-1*H*-имидазол-2-ил)бензол-1,2-диол



Реакцию проводили под вакуумом. Раствор трибромида бора (0.4 г, 1.59 ммоль) в дихлорметане прилили к раствору соединения **58** (0.25 г, 0.53 ммоль) в том же растворителе и реакционную смесь перемешивали в течение суток при комнатной температуре. Содержимое ампулы вылили в холодную воду (30 мл). Затем продукт экстрагировали эфиром (20 мл) и промывали экстракт водой (30 мл) и разбавленной соляной кислотой (1 мл) трижды. Экстракт сушили над сульфатом натрия, после чего растворитель упаривали при пониженном давлении. Полученное твердое вещество кипятили в гексане на протяжении 1 ч, затем не растворившуюся массу отфильтровали и высушили. Порошок коричневого цвета. Выход 0.2 г (83 %). Т. пл. 331-332°С. Вычислено для $C_{21}H_{26}N_2O_2$ (%): C, 74.53; H, 7.74; N, 8.28. Найдено (%): C, 74.51; H, 7.70; N, 8.26. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.26 (с, 9H, t-Bu), 1.35 (с, 9H, t-Bu), 7.48 (с, 12H, C_{ar}-H, OH), 14.68 (с, 1H, C_{ar}-H), 14.80 (с, 1H, N-H). ^{13}C ЯМР

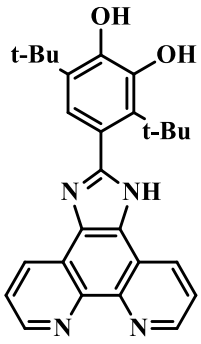
(DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 29.49, 29.59, 29.85, 30.04, 33.81, 35.99, 127.68, 128.66, 129.63, 129.97. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3346 (с), 1638 (ср), 1603 (ср), 1549 (ср), 1310 (сл), 1265 (ср), 1219 (сл), 1163 (сл), 1080 (с), 993 (с), 906 (сл), 764 (ср), 729 (сл), 694 (ср), 669 (сл),625 (сл).

Соединение 90. 4,6-Ди-*трет*-бутил-3-(1*H*-имидазо[4,5][1,10]фенантролин-2-ил)бензол-1,2-диол



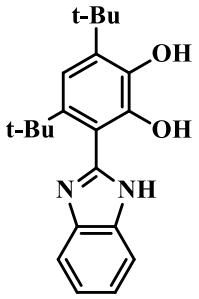
Реакцию проводили под вакуумом. Раствор трибромида бора (0.81 г, 3.2 ммоль) в дихлорметане прилили к раствору соединения **61** (0.3 г, 0.64 ммоль) в том же растворителе и реакционную смесь выдерживали в течение суток при комнатной температуре. Содержимое ампулы вылили в холодную воду (50 мл) и продукт экстрагировали дихлорметаном. Экстракт промывали водой и сушили над сульфатом натрия, после чего растворитель удаляли на роторном испарителе. Выделен порошок белого цвета. Выход 0.21 г (74 %). Т. пл. 302-303°С. Вычислено для $C_{27}H_{28}N_4O_2$ (%): C, 73.61; H, 6.41; N, 12.72. Найдено (%): C, 73.52; H, 6.35; N, 12.58. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.27 (с, 9H, t-Bu), 1.38 (с, 9H, t-Bu), 6.68 (с, 1H, C_{ar}-H), 8.23-8.29 (м, 2H, C_{ar}-H), 9.18-9.24 (м, 4H, C_{ar}-H). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 28.34, 30.14, 32.92, 34.96, 125.23, 127.45, 133.67, 136.45, 138.50, 141.55, 151.78, 155.67, 168.56, 169.45, 169.98, 171.54, 178.76. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3378 (с), 1554 (ср), 1314 (сл), 1267 (сл), 1179 (сл), 1056 (с), 984 (сл), 975 (сл), 865 (сл), 810 (сл), 747 (ср).

Соединение 91. 3,6-Ди-*трет*-бутил-4-(1*H*-имидазо[4,5][1,10]фенантролин-2-ил)бензол-1,2-диол



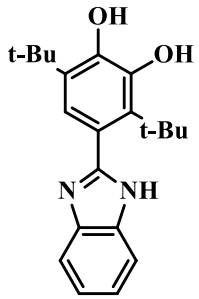
Реакцию проводили под вакуумом. Раствор трибромида бора (0.81 г, 3.2 ммоль) в дихлорметане прилили к раствору соединения **62** (0.3 г, 0.64 ммоль) в том же растворителе и реакционную смесь выдерживали в течение суток при комнатной температуре. Содержимое ампулы вылили в холодную воду (50 мл) и продукт экстрагировали дихлорметоном. Экстракт промывали водой и сушили над сульфатом натрия, после чего растворитель удаляли на роторном испарителе. Выделен порошок оранжевого цвета. Выход 0.19 г (66 %). Т. пл. 306-307°C. Вычислено для $C_{27}H_{28}N_4O_2$ (%): C, 73.61; H, 6.41; N, 12.72. Найдено (%): C, 73.52; H, 6.35; N, 12.58. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.25 (с, 9H, t-Bu), 1.36 (с, 9H, t-Bu), 6.66 (с, 1H, C_{ar}-H), 8.26-8.31 (м, 2H, C_{ar}-H), 9.21-9.27 (м, 4H, C_{ar}-H). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 29.48, 30.23, 33.82, 36.07, 126.43, 128.24, 134.76, 137.58, 139.90, 142.85, 151.29, 156.91, 164.98, 168.27, 168.80, 172.74, 178.41. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3396 (с), 1567 (ср), 1316 (сл), 1258 (сл), 1162 (сл), 1076 (с), 993 (сл), 968 (сл), 872 (сл), 808 (сл), 728 (ср).

Соединение 92. 3-(1*H*-бензоимидазол-2-ил)-4,6-ди-*трет*-бутилбензол-1,2-диол



Реакцию проводили под вакуумом. Раствор трибромида бора (1 г, 4.15 ммоль) в дихлорметане прилили к раствору соединения **73** (0.3 г, 0.83 ммоль) в том же растворителе и реакционную смесь выдерживали в течение суток при комнатной температуре. Содержимое ампулы вылили в холодную воду (50 мл) и продукт экстрагировали дихлорметоном. Экстракт промывали водой и сушили над сульфатом натрия, после чего растворитель удаляли на роторном испарителе. Выделен порошок серого цвета. Выход 0.19 г (67 %). Вычислено для $C_{21}H_{26}N_2O_2$ (%): C, 74.52; H, 7.74; N, 8.28. Найдено (%): C, 74.43; H, 7.58; N, 8.19. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.06 (с, 9H, t-Bu), 1.30 (с, 9H, t-Bu), 6.64 (с, 1H, C_{ar}-H), 7.30-7.32 (м, 2H, C_{ar}-H), 7.60-7.62 (м, 2H, C_{ar}-H). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 29.55, 32.50, 36.10, 37.65, 107.85, 124.82, 128.05, 136.93, 150.99, 158.13, 162.37, 166.17, 166.61, 170.94, 174.71, 179.79, 188.67, 199.51. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3462 (с), 1631 (ср), 1573 (ср), 1275 (сл), 1242 (с), 1084 (с), 1001 (ср), 935 (ср), 860 (сл), 745 (с), 620 (сл).

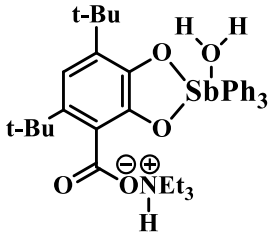
Соединение 93. 4-(1*H*-бензоимидазол-2-ил)-3,6-ди-*трет*-бутилбензол-1,2-диол



Реакцию проводили под вакуумом. Раствор трибромида бора (2 г, 8.2 ммоль) в дихлорметане прилили к раствору соединения **74** (0.3 г, 0.82 ммоль) в том же растворителе и реакционную смесь оставили на сутки при комнатной температуре. Содержимое ампулы вылили в холодную воду (50 мл) и добавили метанол (50 мл). Затем, к метанольному раствору по каплям прибавляли воду (50 мл) и при этом выпадал осадок белого цвета, который отфильтровали и высушили. Выделен порошок белого цвета. Выход 0.27 г (96 %). Т. пл. 340-341°C. Вычислено для $C_{21}H_{26}N_2O_2$ (%): C, 74.53; H, 7.74; N, 8.28. Найдено (%): C, 74.51; H, 7.70; N, 8.26. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.19 (с, 9H, t-Bu), 1.32 (с, 9H, t-Bu), 6.64 (с, 1H, C_{ar}-H), 7.56 (дд, 2H, C_{ar}-H, J = 6.1 и 3.2 Гц), 7.75 (дд, 2H, C_{ar}-H, J = 6.1 и 3.1 Гц), 14.73 (с, 1H, N-H). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 29.44, 29.81, 33.84, 35.98, 114.42, 128.26, 131.43, 150.69, 152.57, 154.39, 161.24, 176.36, 184.80, 203.04, 215.26. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3636 (с), 3404 (с), 1700 (сл), 1625 (ср), 1567 (ср), 1255 (ср), 1081 (с), 996 (сл), 617 (сл).

3.5. Синтез комплексных соединений

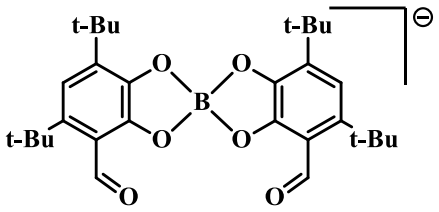
Соединение 94. Триэтилазанил 5,7-ди-*трет*-бутил-2,2,2-трифенилбензо[1,3,2]диоксостибол-4-карбоксилат ·H_2O



Реакцию проводили под вакуумом. К раствору соединения **31** (0.05 г, 0.19 ммоль) в толуоле постепенно приливали раствор дибромтрифенилсурьмы (0.01 г, 0.2 ммоль) в том же растворителе. Затем приливали триэтиламин (0.05 г, 0.5 ммоль). Спустя 3 часа фильтровали от аммонийной соли, толуол удаляли выпариванием при пониженном давлении, остаток растворяли в гексане и кристаллизовали на воздухе. Выход 0.064 г (55 %). Вычислено для $C_{40}H_{55}NO_5Sb$ (%): C, 63.92; H, 7.38; N, 1.86; Sb, 16.20. Найдено (%): C, 63.87; H, 7.35; N, 1.82; Sb, 16.17. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 1.25 (с, 9H, t-Bu), 1.39 (с, 9H, t-Bu), 1.28-1.48 (с, 3H, Et), 2.92-2.99 (с, 3H, Et), 6.96 (с, 1H, C_{ar}-H), 7.37-7.76 (м, 15H, $SbPh_3$). ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1541 (сл), 1314 (сл), 1279 (сл), 1258 (ср), 1246 (ср), 1188 (сл), 1072 (ср), 1022 (сл), 988 (с), 897 (сл), 796 (ср), 694 (с), 623 (ср).

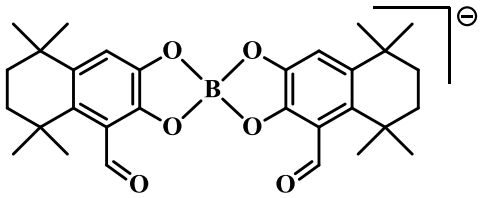
Монокристаллы для РСА были получены кристаллизацией из смеси растворителей гексан-толуол. Размер 0.270 x 0.230 x 0.120 мм; брутто-формула $C_{46}H_{60}NO_5Sb$, молярная масса 828.70; a = 12.9074(6) Å, b = 12.9651(6) Å, c = 13.6859(6) Å, α = 94.424(2)°, β = 102.781(2)°, γ = 107.049(2)°, V = 2110.47(17) Å^3, пространственная группа P_{-1}, Z = 2; $d_{расч.}$ = 1.304 г/см^3, μ = 0.698 мм$^{-1}$, измерено 17851 отражений, из них 8171 отражений (R_{int} = 0.0392) независимых, R_1 = 0.0421 (I > 2 σ (I)), wR_2 = 0.0797 (по всем данным).

Соединение 95. 5,5,7,7-Тетра-*трет*-бутил-2,2-спироби(бензо[1,3,2]диоксоборол)-4,4-дикарбальдегид



К соединению **1** (0.95г, 3.8 ммоль) в метаноле прилили триметилборат (0.2 г, 1.9 ммоль) и реакционную смесь выдерживали в течение 1 ч при 60°С. Дальнейшее добавление гидроксида калия в сухом виде (0.11 г, 1.9 ммоль) к реакционной смеси приводило к образованию белого осадка, который отфильтровали и высушили. Выделен порошок белого цвета. Выход 0.66 г (64 %). ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.31 (с, 9H, t-Bu), 1.34 (с, 9H, t-Bu), 6.62 (с, 1H, C_{ar}-H), 10.44 (с, 1H, C(O)H). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 29.36, 31.48, 34.52, 35.94, 113.18, 116.13, 133.84, 138.60, 147.85, 159.76, 190.88. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1653 (с), 1612 (с), 1562 (с), 1277 (сл), 1261 (сл), 1233 (с), 1192 (сл), 1167 (сл), 1087 (с), 1032 (сл), 999 (ср), 938 (ср), 883 (ср), 860 (сл), 822 (сл), 783 (ср), 629 9сл).

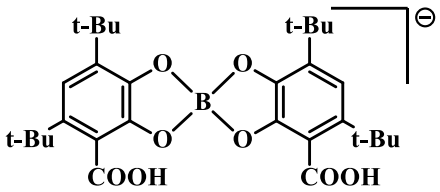
Соединение 96. 5,5,5,5,8,8,8,8-Октаметил-5,5,6,6,7,7,8,8-октагидро-2,2-спироби[нафто[2,3][1,3,2]диоксоборол]-4,4-дикарбальдегид



К соединению **19** (0.2 г, 0.81 ммоль) в метаноле прилили триметилборат (0.042 г, 0.4 ммоль) и реакционную смесь выдерживали в течение 1 ч при 60°С. Дальнейшее добавление гидроксида калия в сухом виде (0.02 г, 0.4 ммоль) к реакционной смеси приводило к образованию белого осадка, который отфильтровали и высушили. Выделен порошок белого цвета. Выход 0.3 г (69 %). ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.30 (с, 8H, CH_2, CH_3), 1.33 (с, 8H, CH_2, CH_3), 6.62 (с, 1H, C_{ar}-H), 10.44 (с, 1H, C(O)H). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 29.36, 31.48, 34.51, 35.93, 113.18, 116.13, 133.84, 138.61, 147.84,

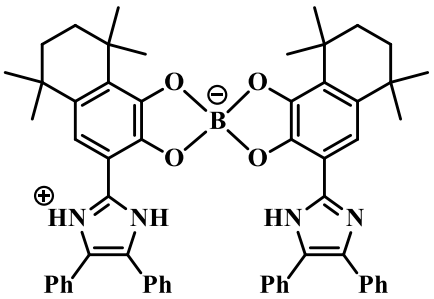
159.73, 190.89. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1651 (с), 1609 (с), 1563 (с), 1279 (сл), 1264 (сл), 1235 (с), 1192 (сл), 1169 (сл), 1088 (с), 1032 (сл), 999 (ср), 939 (ср), 883 (с), 860 (ср), 822 (сл), 783 (с), 629 (ср), 613 (ср).

Соединение 97. 5,5,7,7-Тетра-*трет*-бутил-4,8,8-тригидрокси-4*H*-2,2-спироби[бензо[1,3,2]диоксоборинин]-4-он



К соединению **31** (0.2 г, 0.76 ммоль) в метаноле прилили триметилборат (0.04 г, 0.38 ммоль) и реакционную смесь выдерживали в течение 1 ч при 60°С. Дальнейшее добавление гидроксида калия в сухом виде (0.02 г, 0.38 ммоль) к реакционной смеси приводило к образованию белого осадка, который отфильтровали и высушили. Выделен порошок белого цвета. Выход 0.13 г (60 %). ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.27 (с, 18H, t-Bu), 6.46 (с, 1H, C_{ar}-H), 12.37 (с, 1H, COOH). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 29.72, 32.27, 34.03, 35.82, 111.54, 115.61, 128.86, 133.87, 146.86, 149.03, 172.03. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3385 (ср), 1739 (с), 1703 (с), 1617 (сл), 1272 (ср), 1239 (ср), 1173 (сл), 1150 (сл), 1084 (с), 1007 (с), 932 (ср), 858 (сл), 791 (сл).

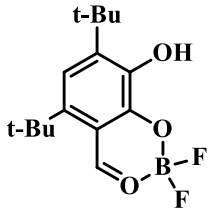
Соединение 98. 4-(4,5-Дифенил-1*H*-имидазол-2-ил)-4-(4,5-Дифенил-1*H*-имидазол-3-иум-2-ил)-6,6,6,6,9,9,9,9-октаметил-6,6,7,7,8,8,9,9-октагидро-2,2-спироби[нафтол[1,2][1,3,2]диоксоборол]-2-ид



К соединению **82** (0.1 г, 0.2 ммоль) в метаноле прилили триметилборат (0.01 г, 0.1 ммоль) и реакционную смесь выдерживали в течение 1 ч при 60°C. Дальнейшее добавление гидроксида калия в сухом виде (5.6 мг, 0.1 ммоль) к реакционной смеси приводило к образованию белого осадка, который отфильтровали и высушили. Выделен порошок белого цвета. Выход 0.017 г (66 %). Вычислено для $C_{58}H_{57}BN_4O_4$ (%): C, 78.72; H, 6.49; B, 1.22; N, 6.33. Найдено (%): C, 78.65; H, 6.43; B, 1.18; N, 6.27. ^{1}H ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 1.29 (с, 6H, CH_3), 1.39 (с, 6H, CH_3), 1.61-1.64 (м, 4H, CH_2), 7.18 (с, 1H, C_{ar}-H), 7.45 (с, 10H, C_{ar}-H), 14.04 (уш. с, 1H, N-H). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6, 300 МГц, δ, м.д.): 28.14, 28.25, 28.38, 32.40, 32.45, 32.49, 33.97, 34.36, 102.06, 114.01, 127.69, 128.72, 129.19, 129.38, 129.43, 129.91, 129.97, 130.10, 137.29, 142.99, 148.23, 149.75. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1645 (ср), 1601 (сл), 1556 (сл), 1300 (сл), 1242 (сл), 1184 (сл), 1076 (с), 927 (сл), 767 (ср).

Монокристаллы для РСА были получены кристаллизацией из метанола. Размер 0.220 x 0.180 x 0.110 мм; брутто-формула $C_{116}H_{114}B_2N_8O_8$, молярная масса 1769.77; a = 28.8960(11) Å, b = 34.5101(18) Å, c = 52.511(3) Å, α = 90°, β = 90°, γ = 90°, V = 52364(4) Å^3, пространственная группа F_{ddd}, Z = 16; $d_{расч.}$ = 0.898 г/см^3, μ = 0.056 мм$^{-1}$, измерено 127048 отражений, из них 11568 отражений (R_{int} = 0.1562) независимых, R_1 = 0.0886 (I > 2 σ (I)), wR_2 = 0.2355 (по всем данным).

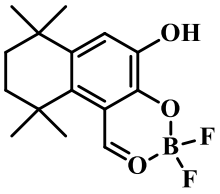
Соединение 99. 5,7-Ди-*трет*-бутил-2,2-дифтор-2*H*-бензо[1,3,2]диоксоборинин-8-ол



Соединение **1** (0.2 г, 0.8 ммоль) и эфират трифторида бора (0.11 г, 0.8 ммоль) перемешивали в хлористом метилене (10 мл) при комнатной температуре в течение 24 ч. Затем к реакционной смеси добавили гексан (5 мл) и оставили ее на воздухе. Выпавшие красные кристаллы отфильтровали и высушили. Выход 0.19 г (81 %). Вычислено для $C_{15}H_{21}BF_2O_3$ (%): C, 60.43; H, 7.10; B, 3.63; F, 12.74. Найдено (%): C, 60.45; H, 7.03. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 1.42 (c, 9H, t-Bu), 1.50 (c, 9H, t-Bu), 6.31 (c, 1H, OH), 6.98 (c, 1H, C_{ar}-H), 9.79 (s, 1H, C(O)H) ^{13}C NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 28.57, 33.73, 36.16, 36.72, 117.92, 142.79, 145.32, 150.67, 187.97.

Монокристаллы для РСА были получены кристаллизацией из смеси растворителей гексан-дихлорметан. Размер 0.338 x 0.264 x 0.180 мм; брутто-формула $C_{15}H_{21}BF_2O_3$, молярная масса 298.13; a = 8.7281(4) Å, b = 9.4172(4) Å, c = 10.7970(5) Å, α = 70.716(1)°, β = 87.952(2)°, γ = 66.102(1)°, V = 760.89(6) Å^3, пространственная группа P_{-1}, Z = 2; $d_{расч.}$ = 1.301 г/см^3, μ = 0.103 мм$^{-1}$, измерено 24250 отражений, из них 3667 отражений (R_{int} = 0.0217) независимых, R_1 = 0.0343 (I > 2 σ (I)), wR_2 = 0.0924 (по всем данным).

Соединение 100. 3,3-Дифтор-7,7,10,10-тетраметил-7,8,9,10-тетрагидро-3*H*-нафто[2,1][1,3,2]диоксоборинин-5-ол

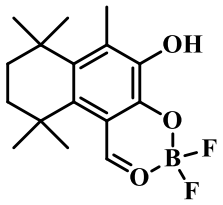


Соединение **19** (0.2 г, 0.81 ммоль) и эфират трифторида бора (0.34 г, 2.4 ммоль) перемешивали в хлористом метилене (20 мл) при комнатной температуре в

течение 24 ч. Затем к реакционной смеси добавили гексан (5 мл) и оставили ее на воздухе. Выпавшие красные кристаллы отфильтровали и высушили. Выход 0.22 г (92 %). Вычислено для $C_{15}H_{19}BF_2O_3$ (%): C, 60.84; H, 6.47; B, 3.65; F, 12.83. Найдено (%): C, 60.45; H, 6.44. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 1.24 (с, 6H, CH_3), 1.51 (с, 6H, CH_3), 1.68 (с, 4H, CH_2), 5.89 (с, 1H, OH), 7.40 (с, 1H, C_{ar}-H), 9.79 (с, 1H, C(O)H) ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 31.07, 33.42, 34.02, 34.63, 34.86, 38.90, 115.93, 127.54, 139.65, 139.86, 144.37, 154.91, 188.58. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3315 (с), 1612 (с), 1569 (ср), 1384 (сл), 1279 (сл), 1235 (сл), 1158 (ср), 1069 (ср), 829 (с), 776 (сл).

Монокристаллы для РСА были получены кристаллизацией из смеси растворителей гексан-дихлорметан. Размер 0.380 x 0.210 x 0.130 мм; брутто-формула $C_{15}H_{19}BF_2O_3$, молярная масса 296.11; a = 12.0818(3) Å, b = 10.2872(2) Å, c = 12.1059(3) Å, α = 90°, β = 102.349(2)°, γ = 90°, V = 1469.80(6) Å^3, пространственная группа $P_{2(1)/n}$, Z = 4; $d_{расч.}$ = 1.338 г/см^3, μ = 0.107 мм$^{-1}$, измерено 31178 отражений, из них 3798 отражений (R_{int} = 0.0205) независимых, R_1 = 0.0415 (I > 2 σ (I)), wR_2 = 0.1186 (по всем данным).

Соединение 101. 3,3-Дифтор-6,7,7,10,10-пентаметил-7,8,9,10-тетрагидро-3*H*-нафто[2,1][1,3,2]диоксаборинин-5-ол

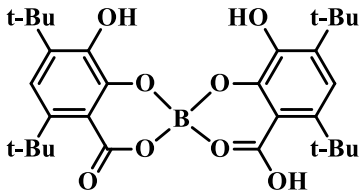


Соединение **23** (0.09 г, 0.34 ммоль) и эфират трифторида бора (0.05 г, 0.34 ммоль) перемешивали в хлористом метилене (20 мл) при комнатной температуре в течение 24 ч. Затем к реакционной смеси добавили гексан (5 мл) и оставили ее на воздухе. Выпавшие красные кристаллы отфильтровали, промыли холодным эфиром и высушили. Выход 0.08 г (72 %). Вычислено для $C_{16}H_{21}BF_2O_3$ (%): C, 61.96; H, 6.83; B, 3.49; F, 12.25. Найдено (%): C, 61.94; H, 6.80. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 1.42 (с, 6H, CH_3), 1.53 (с, 6H, CH_3), 1.69 (с, 4H, CH_2), 2.54 (с, 3H, CH_3), 6.11 (с, 1H, OH), 9.77 (с, 1H, C(O)H) ^{13}C ЯМР

($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 17.85, 29.49, 34.44, 35.53, 35.67, 38.90, 39.26, 139.49, 141.06, 142.17, 143.47, 152.62, 187.80. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3459 (с), 3211 (ср), 1598 (с), 1554 (ср), 1322 (сл), 1283 (сл), 1242 (сл), 1162 (ср), 1073 (ср), 838 (с), 780 (сл).

Монокристаллы для РСА были получены кристаллизацией из смеси растворителей гексан-дихлорметан. Размер 0.360 x 0.210 x 0.140 мм; брутто-формула $C_{16}H_{21}BF_2O_3$, молярная масса 310.14; a = 12.3060(3) Å, b = 10.4033(3) Å, c = 12.5429(4) Å, α = 90°, β = 103.647(3)°, γ = 90°, V = 1560.44(8) Å^3, пространственная группа $P_{2(1)/n}$, Z = 4; $d_{расч.}$ = 1.320 г/см^3, μ = 0.104 мм$^{-1}$, измерено 37434 отражений, из них 3432 отражений (R_{int} = 0.0297) независимых, R_1 = 0.0645 (I > 2 σ (I)), wR_2 = 0.1844 (по всем данным).

Соединение 102. 5,7-Ди-*трет*-бутил-2,2-дифтор-8-гидрокси-4-оксо-4*H*-бензо[1,3,2]диоксаборинин-2-ид

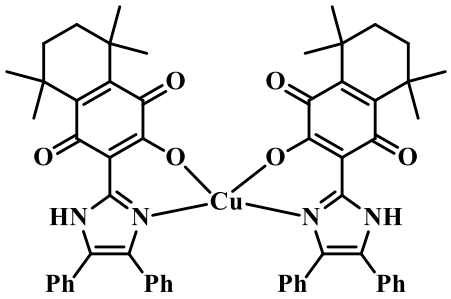


Соединение **31** (0.2 г, 0.75 ммоль) и эфират трифторида бора (0.13 г, 0.9 ммоль) перемешивали в хлористом метилене (20 мл) при комнатной температуре в течение 24 ч. Затем к реакционной смеси добавили гексан (5 мл) и оставили ее на воздухе. Выпавшие бежевые кристаллы отфильтровали и высушили. Выход 0.2 г (83 %). Вычислено для $C_{30}H_{41}BO_8$ (%): C, 57.54; H, 6.44; B, 3.45; F, 12.13. Найдено (%): C, 57.51; H, 6.42; B, 3.43; F, 12.11. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 1.15 (с, 9H, t-Bu), 1.41 (с, 9H, t-Bu), 6.21 (с, 1H, OH), 7.03 (с, 1H, C_{ar}-H). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц, δ, м.д.): 28.87, 30.91, 35.68, 36.61, 106.68, 117.98, 141.90, 142.46, 144.21, 150.21, 172.57. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3481 (с), 3222 (ср), 1741 (сл), 1612 (с), 1233 (ср), 1175 (сл), 1126 (ср), 1037 (сл), 957 (с), 883 (сл), 811 (сл).

Монокристаллы для РСА были получены кристаллизацией из смеси растворителей гексан-дихлорметан. Размер 0.379 x 0.361 x 0.108 мм; брутто-

формула $C_{66}H_{96}B_2O_{16}$, молярная масса 1167.04; a = 17.6186(8) Å, b = 40.8476(18) Å, c = 18.2023(8) Å, α = 90°, β = 90°, γ = 90°, V = 13099.8(10) $Å^3$, пространственная группа C_{cca}, Z = 8; $d_{расч.}$ = 1.183 г/$см^3$, μ = 0.083 $мм^{-1}$, измерено 117718 отражений, из них 7896 отражений (R_{int} = 0.0538) независимых, R_1 = 0.0533 (I > 2 σ (I)), wR_2 = 0.1226 (по всем данным).

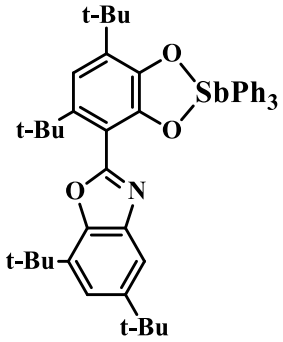
Соединение 103. CuL_2



Раствор соединения **82** (0.1 г, 0.23 ммоль) в метаноле прилили к раствору ацетата меди (0.032 г, 0.16 ммоль) в том же растворителе и реакционную смесь выдерживали в течении 2 ч при 70°C. Через сутки выпали кристаллы черного цвета, которые отфильтровали и высушили. Выход 0.09 г (40 %). Вычислено для $C_{58}H_{54}CuN_4O_6$ (%): C, 72.07; H, 5.63; Cu, 6.57; N, 5.80. Найдено (%): C, 71.98; H, 5.58; Cu, 6.51; N, 5.77.

Монокристаллы для РСА были получены кристаллизацией из метанола. Размер 0.440 x 0.350 x 0.200 мм; брутто-формула $C_{58}H_{54}CuN_4O_6$, молярная масса 966.59; a = 13.6228(6) Å, b = 15.8194(5) Å, c = 23.8923(10) Å, α = 83.921(3)°, β = 76.312(4)°, γ = 80.278(3)°, V = 4919.1(4) $Å^3$, пространственная группа P_{-1}, Z = 4; $d_{расч.}$ = 1.305 г/$см^3$, μ = 0.500 $мм^{-1}$, измерено 43671 отражений, из них 18655 отражений (R_{int} = 0.0401) независимых, R_1 = 0.0490 (I > 2 σ (I)), wR_2 = 0.1063 (по всем данным).

Соединение 104. (3-(5,7-Ди-*трет*-бутилбензооксазол-2-ил)-4,6-ди-*трет*-бутилкатехолато)трифенилсурьма (V)

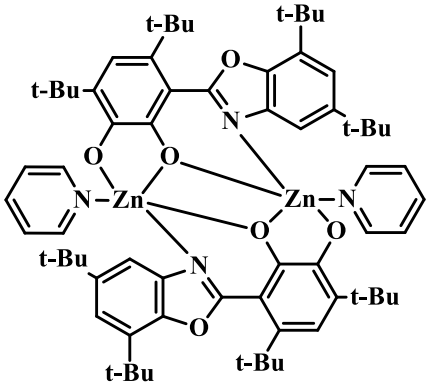


Реакцию проводили под вакуумом. Раствор трифенилсурьмы (0.18 г, 0.51 ммоль) в толуоле добавляли к гексановому раствору соединения **48** (0.23 г, 0.51 ммоль) и нагревали в течение 1 ч. Хранили полученный раствор при -18°С в течение 3 суток, что позволило получить бледно-желтый порошок трифенилсурьмы (V). Выход 0.29 г (70 %). Вычислено для $C_{47}H_{54}NO_3Sb$ (%): C, 70.33; H, 6.78; N, 1.74; Sb, 15.17. Найдено (%): C, 70.31; H, 6.77; N, 1.76; Sb, 15.15. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 200 МГц, δ, м.д.): 1.27 (с, 9H, t-Bu), 1.45 (с, 9H, t-Bu), 1.47 (с, 9H, t-Bu), 1.48 (с, 9H, t-Bu), 6.86 (с, 1H, C_{ar}-H), 7.20(с, 1H, C_{ar}-H), 7.55-7.75(м, 15H, $SbPh_3$). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 200 МГц, δ, м.д.): 29.59, 29.94, 31.99, 32.03, 34.45, 34.91, 35.13, 35.99, 113.08, 114.18, 118.54, 125.32, 128.24, 129.03, 131.07, 133.70, 134.82, 135.24, 137.52, 138.31, 142.38, 142.73, 146.56, 146.95, 147.84, 163.28. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1815 (сл), 1750 (ср), 1622 (ср), 1596 (ср), 1570 (с), 1479 (с), 1434 (с), 1410 (с), 1390 (с), 1362 (ср), 1320 (ср), 1303 (ср), 1287 (ср), 1254 (с), 1241 (ср), 1221 (ср), 1201 (ср), 1159 (ср), 1125 (ср), 1095 (ср), 1076 (ср), 1070 (ср), 1059 (ср), 1032 (с), 1002 (с), 966 (ср), 920 (сл), 909 (ср).

Монокристаллы для РСА были получены кристаллизацией из гексана. Размер 0.410 x 0.350 x 0.280 мм; брутто-формула $C_{47}H_{54}NO_3Sb$, молярная масса 802.70; a = 10.50880(10) Å, b = 27.6694(4) Å, c = 14.4973(2) Å, α = 90°, β = 98.8490(10)°, γ = 90°, V = 4165.24(9) Å^3, пространственная группа $P_{2(1)/n}$, Z = 4; $d_{расч.}$ = 1.280 г/см^3, μ = 0.702 мм$^{-1}$, 2 Θ = 52.112°; измерено 63231 отражений, из них 8214

отражений (R_{int} = 0.0480) независимых, R_1 = 0.0353 (I > 2 σ (I)), wR_2 = 0.0856 (по всем данным).

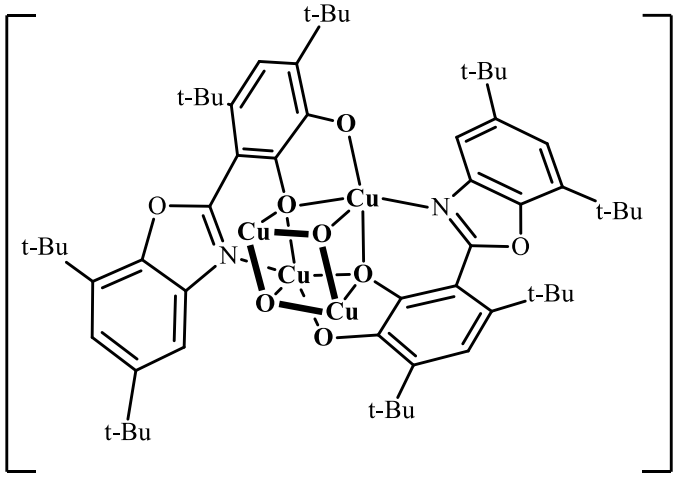
Соединение 105. $L_2Zn_2P_{y2}$



Синтез проводили под вакуумом. Соединение **48** (0.23 г, 0.51 ммоль) с гранулами цинка растворяли в пиридине и нагревали до 60˚С в течении двух часов. Фильтровали раствор в горячем виде и перекристаллизовывали из гексана. Выделены кристаллы желтого цвета. Выход 0.36 г (60%). Вычислено для $C_{68}H_{88}N_4O_6Zn$ (%): C, 68.45; H, 7.86; Zn, 10.96; N, 4.70. Найдено (%): C, 68.435; H, 7.85; Zn, 10.97; N, 4.71. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 3110 (ср), 2723 (ср), 1606 (ср), 1550 (с), 1485 (с), 1394 (с), 1364 (с), 1329 (ср), 1317 (ср), 1288 (ср), 1245 (с), 1219 (ср), 1191 (ср), 1145 (ср), 1097 (сл), 1071 (ср), 1041 (с), 1007 (ср), 993 (с), 982 (с), 923 (сл), 912 (сл), 869 (с), 852 (сл).

Монокристаллы для РСА были получены кристаллизацией из ТГФ. 0.430 х 0.280 х 0.180 мм; брутто-формула $C_{800}H_{112}N_4O_9Zn_2$, молярная масса 1404.47; a = 14.7089(5)Å, b = 15.8054(7)Å, c = 18.6888(7) Å, α =72.395(4)°, β = 88.883(3)°, γ = 73.475(4)°, V = 3959.7(3) Å^3, пространственная группа P_1, Z = 2; $d_{расч.}$ = 1.178 г/см^3, μ = 0.661 мм$^{-1}$, 2 Θ = 50.054°; измерено 48911 отражений, из них 13970 отражений (R_{int} = 0.0939) независимых, R_1 = 0.0864 (I > 2 σ (I)), wR_2 = 0.2333 (по всем данным).

Соединение 106. Cu_4L_4

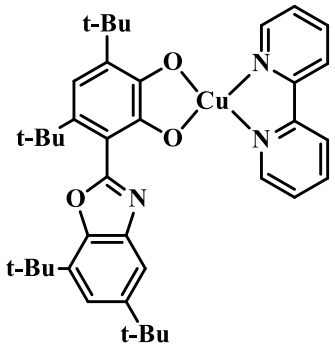


fragment of **106**

Реакцию проводили под вакуумом. Скрученную медную проволоку предварительно обжигали, обрабатывали азотной кислотой, промывали большим количеством воды и сушили ацетоном. В ампулу с подготовленной медной проволокой помещали соединение **48** (0.23 г, 0.51 ммоль). Реакционную смесь растворяли в тетрагидрофуране и грели при 80°C в течении двух часов. Растворитель заменяли на гексан и кристаллизовали из него. Образовавшиеся черно-красные кристаллы фильтровали и сушили на вакууме. Выход 0.47 г (45%). ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1601 (сл), 1535 (с), 1498 (с), 1486 (с), 1396 (с), 1364 (с), 1335 (ср), 1313 (ср), 1279 (ср), 1241 (с), 1199 (ср), 1188 (ср), 1172 (ср), 1150 (ср), 1101 (сл), 1046 (сл), 1027 (ср), 1004 (с), 979 (с), 914 (сл), 871 (с), 837 (сл), 808 (сл), 782 (сл).

Монокристаллы для РСА были получены кристаллизацией из горячего тетрагидрофурана. Размер 0.480 x 0.240 x 0.200 мм; брутто-формула $C_{130.50}H_{189.5}N_4O_{12.25}$, молярная масса 2264.51; a = 38.5398(19) Å, b = 23.0485(11) Å, c = 15.5920(8) Å, α = 90°, β = 90°, γ = 90°, V = 13850.1(12) Å^3, пространственная группа $P_{na2(1)}$, Z = 4; $d_{расч.}$ = 1.086 г/см^3, μ = 0.659 мм$^{-1}$, 2 Θ = 54°; измерено 149833 отражений, из них 30173 отражений (R_{int} = 0.0635) независимых, R_1 = 0.0592 (I > 2 σ (I)), wR_2 = 0.1399 (по всем данным).

Соединение 107. LCubipy



Реакцию проводили под вакуумом. Скрученную медную проволоку предварительно обжигали, обрабатывали азотной кислотой, промывали большим количеством воды и сушили ацетоном. В ампулу с подготовленной медной проволокой помещали соединение **48** (0.23 г, 0.51 ммоль) и прилили бипиридил (0.08 г, 0.51 ммоль). Реакционную смесь растворяли в тетрагидрофуране и грели при 80°C в течении двух часов. Фильтровали образовавшиеся черные кристаллы в горячем виде и продукт перекристаллизовали из толуола. Выход 0.19 г (56%). Вычислено для $C_{60}H_{71}CuN_3O_3$ (%): C, 69.56; H, 7.63; Cu, 9.44; N, 6.24. Найдено (%): C, 69.56; H, 7.63; Cu, 9.44; N, 6.24. ИК (вазелиновое масло, ν/см$^{-1}$): 1602 (ср), 1581 (ср), 1561 (ср), 1494 (ср), 1404 (с), 1363 (с), 1311 (ср), 1277 (ср), 1254 (с), 1199 (ср), 1169 (ср), 1155 (ср), 1123 (ср), 1093 (сл), 1032 (ср), 1003 (ср), 989 (ср), 963 (ср), 908 (сл), 874 (ср), 840 (сл), 766 (ср), 734 (с), 695 (ср), 664 (сл).

Монокристаллы для РСА были получены кристаллизацией из толуола. Размер 0.140 x 0.060 x 0.060 мм; брутто-формула $C_{60}H_{71}CuN_3O_3$, молярная масса 945.73; a = 15.9341(6) Å, b = 17.7190(7) Å, c = 19.4852(8) Å, α = 90°, β = 110.647(2)°, γ = 90°, V = 13850.1(12) Å^3, пространственная группа $P_{2(1)c}$, Z = 4; $d_{расч.}$ = 1.220 г/см^3, μ = 0.472 мм$^{-1}$, измерено 43876 отражений, из них 8933 отражений (R_{int} = 0.0576) независимых, R_1 = 0.0405 (I > 2 σ (I)), wR_2 = 0.1060 (по всем данным).

Выводы

1. Разработаны мультиграммовые методы синтеза катехолальдегидов и их защищенных аналогов, содержащих 1,1,4,4-тетраметилбутан-1,4-диильный фрагмент – прекурсоров для синтеза полифункциональных пирокатехинов/о-хинонов, содержащих тетралиновый фрагмент;
2. Разработаны подходы к синтезу и синтезированы с высокими выходами пространственно-экранированные пирокатехины/о-хиноны, производные 3,5-ди-трет-бутил-пирокатехина, 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина, 5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3-диола, 5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,2-диола содержащих карбоксильную группу, бензоксазольный, имидазольный и бензимидазольный фрагменты. Впервые получена и структурно охарактеризована окисленная форма пирокатеховой кислоты. Установлено, что введение данных заместителей в структуру о-хинонов смещает потенциал их восстановления в анодную область;
3. Продемонстрирована устойчивость 1,1,4,4-тетраметилбутан-1,4-диильного фрагмента по сравнению с *трет*-бутильным заместителем к действию кислот и продемонстрирована возможность изомеризации 3,4,5- в 3,4,6-замещенные пирокатехины. Впервые синтезированы представители 5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-1,2-диола из производных пирокатехина.
4. На примерах комплексов бора, сурьмы, меди и цинка с 6-замещенными 3,5-ди-трет-бутилпирокатехинами/хинонами показано многообразие формируемых структур с участием дополнительных функциональных групп. Показана возможность формирования как катехолатных, так и салицилатных комплексов, а также полиядерных систем, содержащих фрагменты Zn_2O_2 и Cu_4O_4.
5. Продемонстрировано влияние объемных заместителей на конформацию фрагментов пирокатехин(хинон)-гетероцикл. Показано, что присутствие третичных заместителей в орто-положении к гетероциклу приводит к его

ортогональной ориентации относительно плоскости пирокатехинового/хинонового кольца. Показано, что координация на ион металла гетероатомов заместителя приводит к существенному уменьшению угла между ним и пирокатехиновым фрагментом, однако компланарного расположения фрагментов не достигается;

Список литературы

1. Tomat E. Biopyrrin Pigments: From Heme Metabolites to Redox-Active Ligands and Luminescent Radicals / E. Tomat, C. J. Cirtis // Acc. Chem. Res. – 2021. – V. 54. – № 24. – P. 4584-4594.

2. Rey-Varela D. The Outer Membrane Protein FstC of Aeromonas salmonicida subsp. salmonicida Acts as Receptor for Amonabactin Siderophores and Displays a Wide Ligand Plasticity. Structure−Activity Relationships of Synthetic Amonabactin Analogues / D. Rey-Varela, J. Cisneros-Sureda, M. Balado, J. Rodríguez, M. L. Lemos, C. Jiménez // ACS Infect. Dis. – 2019. – V. 5. – P. 1936-1951.

3. Chao A. Iron Acquisition in Mycobacterium tuberculosis / A. Chao, P. J. Sieminski, C. P. Owens, C. W. Goulding // Chem. Rev. – 2019. – V. 119. – P. 1193-1220.

4. Wendlandt A. E. Quinone-Catalyzed SelectiveOxidation of Organic Molecules / A. E. Wendlandt, S. S. Stahl // Angew. Chem. Int. Ed. – 2015. – V. 54. – P. 14638-14658.

5. Thorve P. R. Deaminative Olefination of Methyl N‑Heteroarenes by an Amine Oxidase Inspired Catalyst / P. R. Thorve, B. Maji // Org. Lett. – 2021. – V. 23. – P. 542-547.

6. Luca O.R. Redox-active ligands in catalysis / O. R. Luca, R. H. Crabtree // Chem. Soc. Rev. – 2012. – V. 42. – №. 4. – P. 1440-1459.

7. Zhang R. A Bio-inspired Lanthanum-ortho Quinone Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohol / R. Zhang, L. Zhang, M.-T. Zhang, S. Luo // Nat. Commun. – 2022. – V. 13. – №. 1. – P. 1-10.

8. Munha R. F. Group transfer reaction of d^0 transition metal complexes: redox-active ligands provide a mechanism for expanded reactivity / R. F. Munha, R. A. Zarkesh, A. F. Heyduk. // Dalton Trans. – 2013. – V. 42. – P. 3751-3766.

9. Dei A. Quinonoid metal complexes: toward molecular switches / A. Dei, D. Gatteschi, C. Sangregorio, L. Sorace // Accounts of chemical reseach. – 2004. – V. 37. – P. 827-835.

10. Stein B. W. Excited State Magnetic Exchange Interactions Enable Large Spin Polarization Effects / B. W. Stein, C. R. Tichnell, J. Chen, D. A. Shultz, M. L. Kirk // J. Am. Chem. Soc. – 2018. – V. 140. – P. 2221-2228.

11. Kirk M. L. Superexchange Contributions to Distance Dependence of Electron Transfer/Transport: Exchange and Electronic Coupling in Oligo(para-Phenylene)- and Oligo(2,5-Thiophene)-Bridged Donor-Bridge-Acceptor Biradical Complexes / M. L. Kirk, D. A. Shultz, D. E. Stasiw, G. F. Lewis, G. Wang, C. L. Brannen, R. D. Sommer, P. D. Boyle // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V. 135. – P. 17144-17154.

12. Старикова А. А. Аддукты комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами: строение и перегруппировки переключением спиновых состояний / А. А. Старикова, В. И. Минкин // Russ. Chem. Rev. – 2018. – V. 87. – №. 11. – P. 1049-1079.

13. Broere D. L. J. New avenues for ligand-mediated processes – expanding metal reactivity by the use of redox-active catechol, *o*-aminophenol and *o*-phenylenediamine ligands / D. L. J. Broere, R. Plessiusa, J. I. van der Vlugt // Chem. Soc. Rev. – 2015. – V. 44. – P. 6886-6915.

14. Praneeth V. K. K. Redox-Active Ligands in Catalysis / V. K. K. Praneeth, M. R. Ringenberg, T. R. Ward // Angew. Chem. Int. Ed. – 2012. – V. 51. – P. 2-9.

15. Vlugt J. I. Radical-type reactivity and catalysis via single-electron transfer to or from redox-active ligands / J. I. van der Vlugt // Chem. Eur. J. – 2019. – V. 25. – №. 11. – P. 2651-2662.

16. Martyanov K. Functionalized o-Quinones: Concepts, Achievements and Prospects / K. Martyanov, V. A. Kuropatov // Inorganics. – 2018. – V. 48. – №. 4. – P. 1-28.

17. Ershova I. V. Complexes of diamagnetic cations with radical anion ligands / I. V. Ershova, A. V. Piskunov, V. K. Cherkasov // Russ. Chem. Rev. – 2020. – V. 89. – №. 11. – P. 1157-1183.

18. Nakada A. Redox-active ligands for chemical, electrochemical, and photochemical molecular conversions / A. Nakada, T. Matsumoto, H-C. Chang // Coord. Chem. Rev. – 2022. – V. 473. – P. 214804.

19. Piepont C.G. Transition Metal Complexes of o-Benzoquinone, o-Semiquinone and Catecholate Ligands / C.G. Piepont, R.M. Buchanan // Coord. Chem. Rev. – 1981. – V. 38. – P. 45-87.

20. Piepont C.G. Studies on charge distribution and valence tautomerism in transition metal complexes of catecholate and semiquinonate ligands / C.G. Piepont // Coord. Chem. Rev. – 2001. – V. 216-217. – P. 99-125.

21. Abbiati G. Synthesis of Two Unnatural Oxygenated Aaptaminoids / G. Abbiati, A. Doda, M. Dell'Acqua, V. Pirovano, D. Facoetti, S. Rizzato, E. Rossi // J. Org. Chem. – 2012. – V. 77. – P. 10461-10467.

22. Ska´la P. Synthesis and Antifungal Evaluation of Hydroxy-3-phenyl-2H-1,3-benzoxazine-2,4(3H)-diones and Their Thioanalogs / P. Skála, M. Macháček, M. Vejsová, L. Kubicová, J. Kuneš, K. Waisse // J. Heterocycl. Chem. – 2009. – V. 46. – P. 873-880.

23. Li W. Simple and efficient syntheses of 2-hydroxy- 3H-phenoxazin-3-ones by aerobic oxidative cross-cyclocondensation in water / W. Li, W. Duan, Q. Tang, Z.-T. Li, G. Yang // Green Chem. – 2021. – V. 23. – P. 1136-1140.

24. Mashhadi S. M. A. Isoniazid cocrystals with anti-oxidant hydroxy benzoic acids / S. M. A. Mashhadi, U. Yunus, M. H. Bhatti, M. N. Tahir // J. Mol. Struct. – 2014. – V. 1076. – P. 446-452.

25. Esaki H. Antioxidant Activity and Isolation from Soybeans Fermented with Aspergillus spp. / H. Esaki, H. Onozaki, Sh. Kawakishi, T. Osawa // J. Agric. Food Chem. – 1997. – V. 45. – P. 2020-2024.

26. Li Z. Protocatechuic Acid-Based Supramolecular Hydrogel Targets SerpinB9 to Achieve Local Chemotherapy for OSCC / Z. Li, L. Cao, C. Yang, T. Liu, H Zhao, X. Luo, Q. Chen // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2022. – V. 14. – P. 36379-36394.

27. Korpany K. V. Iron Oxide Surface Chemistry: Effect of Chemical Structure on Binding in Benzoic Acid and Catechol Derivatives / K. V. Korpany, D. D. Majewski, C. T. Chiu, S. N. Cross, A. M. Blum // Langmuir. – 2017. – V. 33. – №. 12. – P. 3000-3013.

28. Jankovic I. A. Surface Modification of Colloidal TiO_2 Nanoparticles with Bidentate Benzene Derivatives / I. A. Jankovic, Z. V. Saponjic, M. I. Comor, J. M. Nedeljkovic // J. Phys. Chem. C. – 2009. – V. 113. – №. 29. – P. 12645-12652.

29. Cho Y. $BaTiO_3$ Nanocubes Functionalized by Catechol-Based Organic Molecules via Ligand-Exchange and Chemical Reactions: Implications for Closed Packing of Nanoblock / Y. Cho, T. Goto, S. Cho, T. Sekino // ACS Appl. Nano Mater. . – 2022. – V. 5. – №. 1. – P. 1056-1067.

30. Wang T.-T. Simple and sensitive determination of hydroxyl radical in atmosphere based on an electrochemically activated glassy carbon electrode / T.-T. Wang, Z.-L. Huang, Q. Xu, X.-Y. Hu // Int. J. Environ. Anal. Chem. – 2018. – V. 98. – №. 5. – P. 477-491.

31. Lui R. Electrochemical Study of 2,3-Dihydroxybenzoic Acid and Its Interaction with Cu(II) and H_2O_2 in Aqueous Solutions: Implications for Wood Decay / R. Lui, B. Goodell, J. Jellison, A. Amirbahman // Environ. Sci. Techol. – 2005. – V. 39. – P. 175-180.

32. Beiginejad H. B. Efficient Factors on the Reaction Rate and Site-Selectivity in Sulfonylation of Catechol and Hydroquinone Derivatives: Experimental and

Theoretical Studies / H. B. Beiginejad, D. Nematollahi, F. Varmaghani, M. Bayat, H. Salehzadeh // J. Electrochem. Soc. – 2013. – V. 160. – №. 7. – P. 3001-3007.

33. Wuensch C. Regioselective Enzymatic Carboxylation of Phenols and Hydroxystyrene Derivatives / C. Wuensch, S. M. Glueck, J. Gross, D. Koszelewski, M. Schober, K. Faber // Org. Lett. – 2012. – V. 14. – №. 8. – P. 1974-1977.

34. Kaixuna C. A novel green enzymatic synthetic route of 2,3-dihydroxybenzoic acid from glucose and CO_2 fixation / C. Kaixuna, F. Yan, C. Xupeng, L. Jianb, T. Haob, T. Jinga // Process Biochem. – 2020. – V. 94. – P. 207-212.

35. Wuensch C. Regioselective ortho-carboxylation of phenols catalyzed by benzoic acid decarboxylases: a biocatalytic equivalent to the Kolbe–Schmitt reaction / C. Wuensch, J. Gross, G. Steinkellner, A. Lyskowski, K. Gruber, S. M. Glueck, K. Faber // RSC Adv. – 2014. – V. 4. – P. 9673-9679.

36. Ren J. An Unprecedented Effective Enzymatic Carboxylation of Phenols/ J. Ren, P. Yao, S. Yu, W. Dong, Q. Chen, J. Feng, Q. Wu, D. Zhu // ACS Catal. – 2016. – V. 6. – P. 564-567.

37. Pesci L. Biocatalytic Carboxylation of Phenol Derivatives: Kinetics and Thermodynamics of the Biological Kolbe-Schmitt Synthesis / L. Pesci, S. M. Glueck, P. Gurikov, I. Smirnova, K. Faber, A. Liese // FEBS J. – 2015. – V. 282. – P. 1334-1364.

38. Yoshida T. Regioselective carboxylation of catechol by 3,4-dihydroxybenzoate decarboxylase of Enterobacter cloacae P / T. Yoshida, Y. Inami, T. Matsui, T. Nagasawa // Biotechnol. Lett. – 2010. – V. 32. – P. 701-705.

39. Lakouraj M. M. Polyvinylpyrrolidone-Supported Hydroperoxide for elective Oxidation of Aldehydes to Carboxylic Acids and Sulfides to Sulfoxides / M. M. Lakouraj, B. Aghajani, M. Mokhtary // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. – 2010. – V. 185. – №. 12. – P. 2393-2401.

40. Sharma G. V. R. Oxidation of aromatic aldehydes with potassium bromate–bromide reagent and an acidic catalyst / G. V. R. Sharma, A. R. Robert // Res. Chem. Intermed. – 2013. – V. 39. – P. 3251-3254.

41. Longe L. Synthesis of Lignin-based Phenol Terminated Hyperbranched Polymer / L. Longe, G. Garnier, K. Saito // Molecules. – 2019. – V. 24. – P. 3717-3726.

42. Bhujbal N. N. Catechuic acid and ethyl 2,4,5-trihydroxybenzoate from D-glucose / N. N. Bhujbal, O. P. Bande, D. D. Dhavale // Carbohydr. Res. – 2009. – V. 344. – P. 734-738.

43. Daumy G. O. A Novel, Site-specific, Aromatic Hydroxylation by Mutants of Pseudomonas testosteroni / G. O. Daumy, A. S. Mccoll, G. Andrews // J. C. S. Chem. Comm. – 1979. – V. 833. – P. 1073.

44. Daumy G. O. Bioconversion of *m*-Hydroxybenzoate to 2,3-Dihydroxybenzoate by Mutants of Pseudomonas testosteroni / G. O. Daumy, A. S. McColl, G. Andrews // J. Bacteriol. – 1980. – V. 141. – №. 1. – P. 293-296.

45. Liang Y.- F. Conversion of Simple Cyclohexanones into Catechols / Y.-F. Liang, X. Li, X. Wang, M. Zou, C. Tang, Y. Liang, S. Song, N. Jiao // J. Am. Chem. Soc. – 2016. – V. 138. – P. 12271-12227.

46. Wu Q. A redox-neutral catechol synthesis / Q. Wu, D. Yan, Y. Chen, T. Wang, F. Xiong, W. Wei, Y. Lu, W.-Y. Sun, J. J. Li, J. Zhao // Nat. Commun. – 2017. – V. 8. – P. 14227-14236.

47. Pompei S. Thiols act as methyl traps in the biocatalytic demethylation of guaiacol derivatives / S. Pompei, C. Grimm, C. Schiller, L. Schober, W. Kroutil // Angew. Chem. Int. Ed. – 2021. – V. 60. – №. 31. – P. 16906-16910.

48. Sun W. Heterogeneous Nitrogen-doped Graphene Catalysed HOO^{-} Generation via a Non-radical Mechanism for Base-free Dakin Reaction / W. Sun, L. Gao, X. Sun, H. Yang, G. Zheng // Adv. Synth. Catal. – 2019. – V. 361. – P. 1-8.

49. Kong L.-W. Carboxylic acid functionalized ortho-linked oxacalix[2]benzene[2]pyrazine: synthesis, structure, hydrogen bond and metal directed self-assembly / L.-W. Kong, L.-M. Ma, L.-C. Wu, X.-L. Zhao, F. Guo, B. Jiang, K. Wen // Dalton Trans. – 2012. – V. 41. – P. 5625.

50. Fan X. Design of HIV-1 integrase inhibitors targeting the catalytic domain as well as its interaction with LEDGF/p75: A scaffold hopping approach using salicylate and catechol groups / X. Fan, F.-H. Zhang, R. I. Al-Safi, L.-F. Zeng, Y. Shabaik, B. Debnath, T. W. Sanchez, S. Odde, N. Neamati, Y.-Q. Long // Bioorg. Med. Chem. – 2011. – V. 19. – P. 4935-4952.

51. Reis B. Structure-Property-Activity Relationship of Phenolic Acids and Derivatives. Protocatechuic Acid Alkyl Esters / B. Reis, M. Martins, B. Barreto, N. Milhazes, E. M. Garrido, P. Silva, J. Garrido, F. Borges // J. Agric. Food Chem. – 2010. – V. 58. – P. 6986-6993.

52. Geiseler B. Bifunctional catechol based linkers for modification of TiO_2 surfaces / B. Geiseler, L. Fruk // J. Mater. Chem. – 2012. – V. 22. – P. 735-741.

53. Gnichwitz J.-F. Efficient synthetic access to cationic dendrons and their application for ZnO nanoparticles surface functionalization: new building blocks for dye-sensitized solar cells / J.-F. Gnichwitz, R. Marczak, F. Werner, N. Lang, N. Jux, D. M. Guldi, W. Peukert, A. Hirsch // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132. – P. 17910-17920.

54. Albrecht M. Hierarchical self-assembly of metallo-dendrimers / M. Albrecht, M. Baumert, H. D. F. Winkler, C. A. Schalley, R. Frohlich // Dalton. Trans. – 2010. – V. 39. – P. 7220-7222.

55. Léséleuc M. Practical cleavage of acetals using an odorless thiol immobilized on silica / M.e de Léséleuc, A. Kukor, S. D. Abbott, B. Zacharie // Eur. J. Org. Chem. – 2019. – V. 44. – P.7389-7393.

56. Sang D. Anchimerically Assisted Selective Cleavage of Acid-Labile Aryl Alkyl Ethers by Aluminum Triiodide and N,N‑Dimethylformamide Dimethyl Acetal / D. Sang, H. Yue, Z. Zhao, P. Yang, J. Tian // J. Org. Chem. – 2020. – V. 85. – P. 6429-6440.

57. Tian J. Ethyl acetate as a co-solvent and sacrificial ester in the aluminum triiodide promoted chemoselective demethylation of methyl vanillate / J.Tian, C. Yi, H. Fang, D. Sang , Z. He, J. Wang, Y. Gan, Q. An // Tetrahedron Lett. – 2017. – V. 58. – P. 3522-3524.

58. Rubino M. T. Identification of Novel Matrix Metalloproteinase Inhibitors by Screening of Phenol Fragments Library / M. T. Rubino, D. Maggi, A. Laghezza, F. Loiodice, P Tortorella // Arch. Pharm. Chem. Life Sci. – 2011. – V. 344. – P. 557-563.

59. Ghosh A. K. Structure-Based Design: Synthesis and Biological Evaluation of a Series of Novel Cycloamide-Derived HIV-1 Protease Inhibitors / A. K. Ghosh, L. M. Swanson, H. Cho, S. Leshchenko, K. A. Hussain, S. Kay, D. E. Walters, Y. Koh, H Mitsuya // J. Med. Chem. – 2006. – V. 48. – P. 3576-3585.

60. Pandey R. K. Efficient synthesis of the siderophore petrobactin via antimony triethoxide mediated coupling / R. K. Pandey , G. G. Jarvis, P. S. Low // Tetrahedron Lett. – 2012. – V. 53. – P. 1627-1629.

61. Mangal S. Design, Synthesis, and Quorum Quenching Potential of Novel Catechol–Zingerone Conjugate to Find an Elixir to Tackle Pseudomonas aeruginosa Through the Trojan Horse Strategy / S. Mangal, T. Dua, M. Chauhan, N. Dhingra, S. Chhibber, V. Singh, K. Harjai // Front. Chem. – 2022. – V. 10. – P. 1-19.

62. Baco E. Diphenyl-benzo[1,3]dioxole-4-carboxylic acid pentafluorophenyl ester: a convenient catechol precursor in the synthesis of siderophore vectors suitable for antibiotic Trojan horse strategies / E. Baco, F. Hoegy, I. J. Schalk, G. L. A. Mislin // Org. Biomol. Chem. – 2014. – V. 12. – P. 749 -757.

63. Telliez A. Derivatives of Iressa, a Specific Epidermal Growth Factor Receptor Inhibitor, are Powerful Apoptosis Inducers in PC3 Prostatic Cancer Cells / A. Telliez, M. Desroses, N. Pommery, O. Briand, A. Farce, G. Laconde, A. Lemoine, P. Depreux, J.-P. Henichart // ChemMedChem. – 2007. – V. 2. – P. 318-322.

64. Boyd D. R. Arene cis-Diol Dehydrogenase-Catalysed Regio- and Stereoselective Oxidation of Arene-, Cycloalkane- and Cycloalkene-cis-diols to Yield Catechols and Chiral α-Ketols / D. R. Boyd, N. D. Sharma, M. V. Berberian, M. Cleij, C. Hardacre, V. Ljubez, G. McConville, P. J. Stevenson, L. A. Kulakov, C. C. R. Allen // Adv. Synth. Catal. – 2005. – V. 357. – P. 1881-1894.

65. Xiao Dr. X. Dearomatization of Electron-Deficient Phenols to ortho-Quinones Enabled by Bidentate Nitrogen-Ligated I(V) Reagents / Dr. X. Xiao, N. S. Greenwood, S. E. Wengryniuk // Angew. Chem. – 2019. – V. 58. – №. 45. – P. 16181-16187.

66. Luo Y. Structure–Activity Relationships of Neuritogenic Gentiside Derivatives / Y. Luo, K. Sun, L. Li, L. Gao, G. Wang, Y. Qu, L. Xiang, L. Chen, Y. Hu, J. Qi // ChemMedChem. – 2011. – V. 6. – P. 1986-1989.

67. Bednarova L. Vesicles to Concentrate Iron in Low-Iron Media: An Attempt to Mimic Marine Siderophores / L. Bednarova, J. Brandel, A. du M. d'Hardemare, J. Bednar, G. Serratrice, J.-L. Pierre // Chem. Eur. J. – 2008. – V.14. – P. 3680-3686.

68. Albrecht M. Supramolecular $[M_4L_4]$ Tetrahedra Based on Triangular Acylhydrazone Catechol Ligands / M. Albrecht, Y. Shang, T. Rhyssen, J. Stubenrauch, H. D. F. Winkler, C. A. Schalley // Eur. J. Org. Chem. – 2012. – P. 2422-2427.

69. Albrecht M. Hierarchical self-assembly of metallo-dendrimers / M. Albrecht, M. Baumert, H. D. F. Winkler, C. A. Schalley, R. Fröhlichc // Dalton Trans. – 2010. – V. 39. – P. 7220-7222.

70. Zhang Y. Crystal structures and magnetic interactions in nickel(II) dibridged complexes formed by both phenolate oxygen-azide, or methanlate groups / Y. Zhang, X.-M. Zhang, T.-F. Liu, W.-G. Xu // Transition Met. Chem. – 2010. – V. 35. – P. 851-858.

71. Huang S.P. Synthetic and structural studies of a linear bis-catechol amide, N,N′-bis(2,3-dihydroxybenzoyl)-1,7-diazaheptane (5-LICAM), and its complexes with Ni^{2+} and Co^{2+}: Utilization of a polymer-supported, sulfonated analog, 5-LICAMS, as a biomimetic ligand for divalent metal ion removal from aqueous solution / S. P. Huang, K. J. Franz, M. M. Olmstead, R. H. Fish // Inorg. Chem. – 1995. – V. 34. – P. 2820-2825.

72. Lei S. Synthesis of bifunctional biscatecholamine chelators for uranium decorporation / S. Lei, B. Jin, Q. Zhang, Z. Zhang, X. Wang, R. Peng, S. Chu // Polyhedron. – 2016. – V. 119. – P. 387-395.

73. Gorden A. E. V. Rational Design of Sequestering Agents for Plutonium and Other Actinides / A. E. V. Gorden, J. Xu, K. N. Raymond // Chem. Rev. – 2003. – V. 103. – P. 4207-4282.

74. Zhang Q. Hexadentate β-Dicarbonyl(bis-catecholamine) Ligands for Efficient Uranyl Cation Decorporation: Thermodynamic and Antioxidant Activity Studies / Q. Zhang, B. Jin, T. Zheng, X. Tang, Z. Guo, R. Peng // Inorg. Chem. – 2019. – V. 58. – P. 14626-14634.

75. Albrecht M. Hierarchical self-assembly of metallo-dendrimers / M. Albrecht, M. Baumert, H. D. F. Winkler, C. A. Schalley, R. Frohlich // Dalton Trans. – 2010. – V. 39. – P. 7220-7222.

76. Buchwalter P. Multimetallic Catalysis Based on Heterometallic Complexes and Clusters / P. Buchwalter, J. Rosé, P. Braunstein // Chem. Rev. – 2015. – V. 15. – P. 28-126.

77. Hong C. M. Self-Assembled Tetrahedral Hosts as Supramolecular Catalysts / C. M. Hong, R. G. Bergman, K. N. Raymond, F. D. Toste // Acc. Chem. Res. – 2018. – V. 51. – P. 2447-2455.

78. Shapi A. S. Room temperature ionic liquid promoted improved and rapid synthesis of 2,4,5-triaryl imidazoles from aryl aldehydes and 1,2-diketones or α-hydroxyketone / A. S. Shapi, C. N. Umesh, S. P. Sanjay, D. Thomas, J. L. Raigopal, V. S. Kumar // Tetrahedron. – 2005. – V. 61. – P. 3539-3546.

79. Patel G. Visible light-emitting diode light-driven one-pot four component synthesis of poly-functionalized imidazoles under catalyst and solvent-free conditions / G. Patel, A. R. Patel, S. Banerjee // New J. Chem. – 2020. – V. 44. – P. 13295-13300.

80. Zhang J. Thiol substrate-promoted dehydrogenative cyclization of arylmethyl thiols with orthosubstituted amines: a universal approach to heteroaromatic compounds / J. Zhang, M. Qiao, L. Chen, Y. Dong, C. Jiao, S. Liaob, Ya. Wu // Org. Chem. Front. – 2019. – V. 6. – P. 2844-2849.

81. Odejinmi S. I. Synthesis of Arieianal, a Prenylated Benzoic Acid from Piper arieianum / S. I. Odejinmi, D. F. Wiemer // J. Nat. Prod. – 2005. – V. 68. – P. 1375-1379.

82. Koft E. R. Total Synthesis of (±)-Barbaturol / E. R. Koft // Tetrahedron. – 1987. – V. 43. – №. 24. – P. 5775-5780.

83. Paulini R. Synthesis and Biological Evaluation of Potent Bisubstrate Inhibitors of the Enzyme Catechol O-Methyltransferase (COMT)Lacking a Nitro Group / R. Paulini, C. Lerner, F. Diederich, R. Jakob-Roetne, G. iircher, E. Borroni // Helv. Chim. Acta. – 2006. – V. 89. – P. 1856-1887.

84. Nair V. 1,2-Benzoquinones in Diels–Alder reactions, dipolar cycloadditions, nucleophilic additions, multicomponent reactions and more / V. Nair, R. S. Menon, A. T. Biju, K. G. Abhilash // Chem. Soc. Rev. – 2012. – V. 41. – P. 1050-1059.

85. Kaicharla T. Efficient DielsAlder Reaction of 1,2-Benzoquinones with Arynes and Its Utility in One-Pot Reactions / T. Kaicharla, S. S. Bhojgude, A. T. Biju // Org. Lett. – 2012. – V. 14. – P. 6238-6241.

86. Alfieri M. K. Disentangling the Puzzling Regiochemistry of Thiol Addition to o-Quinones / M. L. Alfieri, A. Cariola, L. Panzella, A. Napolitano, M. d'Ischia, L. Valgimigli, O. Crescenzi // J. Org. Chem. – 2022. – V. 87. – P. 4580-4589.

87. Druzhkov N. O. Functionalization of sterically hindered catechol and o-benzoquinone with 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl / N. O. Druzhkov, E. N. Egorova, M. V. Arsenyev, E. V. Baranov, V. K. Cherkasov // Russ. Chem. Bull. – 2016. – V. 65. – P. 2855-2860.

88. Bolton J. L. The reactivity of *o*-quinones which do not isomerize to quinone methides correlates with alkylcatechol-induced toxicity in human melanoma cells / J. L. Bolton, E. Pisha, L. Shen, E. S. Krol, S. L. Iverson, Z. Huang, R. B. van Breemen, J. M. Pezzuto // Chem. Biol. Interact. – 1997. – V. 106. – P. 133-148.

89. Кочерова Т. Н. Алкилирование пирокатехина циклогексеном. Новые стерически экранированные *о*-хиноны и пирокатехины / Т. Н. Кочерова, Н. О. Дружков, К. А. Мартьянов, А. С. Шавырин, М. В. Арсеньев, Т. И. Куликова, Е. В. Баранов, В. А. Куропатов, В. К. Черкасов // Известия академии наук. Серия химическая. – 2020. – V. 12. – P. 2383-2389.

90. Kocherova T. N. Isopropyl-substituted *o*-benzoquinones and oxanthrenequinones. Effect of steric shielding of alkyl substituents on reactivity / T. N. Kocherova, N. O. Druzhkov, A. S. Shavyrin, M. V. Arsenyev, E. V. Baranov, V. A. Kuropatov, V. K. Cherkasov // Russ. Chem. Bull. – 2021. – V. 70. – №. 5. – P. 916-924.

91. Cherkasov V. K. Alkylation of Catechol with Benzhydrol: Unusual Regioselectivity in the Synthesis of *o*-Quinones and Catechols / V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, A. S. Shavyrin,V. V. Kuz'michev, E. V. Baranov, I. V. Smolyaninov, V. A. Kuropatov // Asian J. Org. Chem. – 2015. – V. 4. – P. 446-451.

92. Chukicheva I. Yu. Alkylation of pyrocatechol and resorcinol by camphene / I. Yu. Chukicheva, I. V. Timusheva, L. V. Spirikhin, A. V. Kuchin // Chem. Nat. Compd. – 2007. – V. 43. – №. 13. – P. 245-249.

93. Ghanem B. S. Triptycene-Based Polymers of Intrinsic Microporosity: Organic Materials That Can Be Tailored for Gas Adsorption / B. S. Ghanem, M. Hashem, K. D. M. Harris, K. J. Msayib, M. Xu, P. M. Budd, N. Chaukura, D. Book, S. Tedds, A. Walton, N. B. McKeown // Macromolecules. – 2010. – V. 43. – P. 5287-5294.

94. Yoo J. W. Alkylation of catechol with t-butyl alcohol over acidic zeolites / J. W. Yoo, C. W. Lee, S.-E. Park, J. Ko // Appl. Catal., A. – 1999. – V. 187. – P. 225-232.

95. Sun Q. Aluminated Derivatives of Porous Magadiite Heterostructures for Acid-Catalyzed tert-Butylation of Catechol / Q. Sun, C. Zhang, H. Sun, H. Zhang // Ind. Eng. Chem. Res. – 2014. – V. 53. – P. 12224-12237.

96. Kumar A. WO_x/ZrO_2: A highly efficient catalyst for alkylation of catechol withtert-butyl alcohol / A. Kumar, A. Ali, K. N. Vinod, A. K. Mondal, H. Hegde, A. Menon, B. H. S. Thimmappa // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2013. – V. 378. – P. 22-29.

97. Schulze H. On the ring explosion of polyvalent phenols with oxygen in an alkaline medium / H. Schulze, W. Flaig // Justus Liebigs Ann. Chem. – 1952. – V. 575. – P. 231.

98. Vol'eva V. B. Alkylation of Pyrocatechol in tert-Butyl Alcohol– Sulfuric Acid–Benzene / V. B. Vol'eva, T. I. Prokof'eva, I. S. Belostotskaya, N. L. Komissarova, D. B. Gorbunov, L. N. Kurkovskaya // Russ. J. Org. Chem. – 2011. – V.47. – №. 9. – P. 1310-1312.

99. Khomenko T. M. New Chiral Ligands from Myrtenal and Caryophyllene for Asymmetric Oxydation of Sulfides Catalyzed by Metal Complexes / T. M. Khomenko, O. V. Salomatina, S. Yu. Kurbakova, I. V. Il'ina, K. P. Volcho, N. I. Komarova, D. V. Korchagina, N. F. Salakhutdinov, A. G. Tolstikov // Russ. J. Org. Chem. – 2006. – V. 42. – №. 11. – P. 1653-1661.

100. Schümann J. M. Intramolecular London Dispersion Interactions Do Not Cancel in Solution / J. M. Schümann, J. P. Wagner, A. K. Eckhardt, H. Quanz, P. R. Schreiner // J. Am. Chem. Soc. – 2021. – V. 143. – P. 41-45.

101. Rast S. Synthesis and use of ortho-(branched alkoxy)-tert-butoxybenzenes / S. Rast, M. Stephan, B. Mohar // Tetrahedron Lett. – 2012. – V. 53. – №. 50. – P. 6815-6818.

102. Gunaratne H. Q. N. Chloroindate(III) ionic liquids as catalysts for alkylation of phenols and catechol with alkenes / H. Q. N. Gunaratne, T. J. Lotzb, K. R. Seddona // New J. Chem. – 2010. – V. 34. – P. 1821-1824.

103. Kocherova T. N. New o-benzoquinones substituted with tert-octyl groups / T. N. Kocherova, N. O. Druzhkov, M. V. Arsenyev, E. V. Baranov, V. A. Kuropatov, V. K. Cherkasov // Russ. Chem. Bull. – 2023. – V. 72. – №. 5. – P. 1192-1202.

104. Sokolenko V. A. Diadamantylation of Dihydric Phenols and Their Derivatives / V. A. Sokolenko, N. M. Svirskaya, T. I. Kogai, M. S. Karpova, N. I. Pavlenko // Russ. J. Appl. Chem. – 2008. – V. 81. – №. 3. – P. 509-510.

105. Sokolenko W. A. Reaction of phenols with 1adamantanol in the presence of 1-bromoadamantane / W. A. Sokolenko, N. M. Svirskaya, A. I. Rubayloa // Russ. Chem. Bull. – 2013. – V. 62. – №. 5. – P. 1293-1296.

106. Ochmann L. All That metas-Synthesis of Dispersion Energy Donor-Substituted Benzenes / L. Ochmann, M. Fuhrmann, F. J. Gössl, A. Makaveev, P. R. Schreiner // Org. Lett. – 2022. – V. 24. – P. 6968-6972.

107. Teimm L. New spirobiindanetetrols from 3-tert-alkylpyrocatechols / L. Taimr, H. Pivcová, J. Pospíšil // Tetrahedron Lett. – 1968. – V. 9. – №. 34. – P. 3707-3710.

108. Langis-Barsetti S. Triptycene 1,2-Quinones and Quinols: Permeable Crystalline RedoxActive Molecular Solids / S. Langis-Barsetti, T. Maris, J. D. Wuest // J. Org. Chem. – 2018. – V. 83. – P. 15426-15437.

109. Zhang J. Fluoride-mediated Polycondensation for the Synthesis of Polymers of Intrinsic Microporosity / J. Zhang, J. Jin, R. Cooney, S. Zhang // Polymer. – 2015. – V. 76. – P. 168-172.

110. Ghanem B. S. Triptycene-Based Polymers of Intrinsic Microporosity: Organic Materials That Can Be Tailored for Gas Adsorption / B. S. Ghanem, M. Hashem, K. D. M. Harris, K. J. Msayib, M. Xu, P. M. Budd, N. Chaukura, D. Book, S. Tedds, A. Walton, N. B. McKeown // Macromolecules. – 2010. – V. 43. – P. 5287-5294.

111. Garnov V. A. New tetrahydro-2,3-naphthoquinones / V. A. Garnov, V. I. Nevodchikov, L. G. Abakumova, G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. – 1987. – V. 36. – P. 1725.

112. Tarakanova A. E. New tri-tert-alkyl substituted o-quinones of tetraline family / A. E. Tarakanova, M. A. Zherebtsov, M. V. Arsenyev, E. V. Baranov, S. A. Chesnokov, V. K. Cherkasov // Mendeleev Commun. – 2022. – V. 32. – P. 540-542.

113. Mandal S. Novel tert-Butyl Migration in Copper-Mediated Phenol Ortho-Oxygenation Implicates a Mechanism Involving Conversion of a 6-Hydroperoxy-2,4-cyclohexadienone Directly to an o-Quinone / S. Mandal, D. Macikenas, J. D. Protasiewicz, L. M. Sayre // J. Org. Chem. – 2000. – V. 65. – P. 4804-4809.

114. Tretyakov E. V. Novel tert-Butyl Migration in Copper-Mediated Phenol Ortho-Oxygenation Implicates a Mechanism Involving Conversion of a 6-Hydroperoxy-2,4-cyclohexadienone Directly to an o-Quinone / E. V. Tretyakov, S. E. Tolstikov, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, V. K. Cherkasov, D. V. Stass, V. I. Ovcharenko // Russ. Chem. Bull. – 2011. – V. 60. – №. 11. – P. 2325-2330.

115. Shultz D. A. Synthesis and Structure of a Complex Having a Quartet Ground State with Three Entirely Different Spin Carriers: Nitronyl Nitroxide, o-Semiquinone, and Cu^{II} / D. A. Shultz, S. H. Bodnar, K. E. Vostrikova, J. W. Kampf // Inorg. Chem. – 2000. – V. 39. – P. 6091-6093.

116. Stasiw D. E. Determining the Conformational Landscape of σ and π Coupling Using para-Phenylene and “Aviram−Ratner” Bridges / D. E. Stasiw, J. Zhang, G. Wang, R. Dangi, B. W. Stein, D. A. Shultz, M. L. Kirk, L. Wojtas, R. D. Sommer // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – V. 137. – №. 29. – P. 9222-9225.

117. Speck M. Porphyrin-o-quinones as Model Systems for Electron Transfer and Catecholase Reactions / M. Speck, H. Kurreck, M. O. Senge // Eur. J. Org. Chem. – 2000. – P. 2303-2314.

118. Арсеньев М. В. Синтез, строение и свойства новых пространственно-экранированных катехолальдиминов на основе гидразинов / М. В. Арсеньев, Н. М. Хамалетдинова, Е. В. Баранов, С. А. Чесноков, В. К. Черкасов // Изв. АН. Сер. хим. – 2016. – №. 7. – P. 1805-1813.

119. Astaf’eva T. V. Imine-Based Catechols and o-Benzoquinones: Synthesis, Structure, and Features of Redox Behavior / T. V. Astaf’eva, M. V. Arsenyev, R. V. Rumyantcev, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, A. I. Poddel’sky // ACS Omega. – 2020. – V. 5. – №. 35. – P. 22179-22191.

120. Arsenyev M. V. New bis-o-quinone with azine spacer and its cyclization into indazolo[2,1-a]indazole system / M. V. Arsenyev, E. V. Baranov, A. Yu. Fedorov, S. A. Chesnokov, G. A. Abakumov // Mendeleev Commun. – 2015. – V. 25. – P. 312-314.

121. Arsenyev M. V. New sterically-hindered catechols/o-benzoquinones. Reduction of 4,6-di-tert-butyl-2,3-dihydroxybenzaldehyde / M. V. Arsenyev, E. V. Baranov, M. P. Shurygina, S. A. Chesnokov, G. A. Abakumov // Mendeleev Commun. – 2016. – V. 26. – P. 552-554.

122. Zhiganshina E. R. Trans-etherification of catechol-type benzylic ether with diols as a route to new sterically hindered bis-catechols / E. R. Zhiganshina, M. V. Arsenyev, A. S. Shavyrin, E. V. Baranov, S. A. Chesnokov // Mendeleev Commun. – 2019. – V. 29. – P. 91-93.

123. Poddel'sky A. I. New sterically-hindered 6th-substituted 3,5-di-tert-butylcatechols/o-quinones with additional functional groups and their triphenylantimony(V) catecholates / A. I. Poddel'sky, M. V. Arsenyev, T. V. Astaf'eva, S. A. Chesnokov, G. K. Fukin, G. A. Abakumov // J. Organomet. Chem. – 2017. – V. 835. – P. 17-24.

124. Arsenyev M. V. New sterically hindered bis-catechol, bis-o-quinone and its bis-triphenylantimony(v) bis-catecholate. 3,5-Di-tert-butyl-6-methoxymethylcatechol as alkylating agent / M. V. Arsenyev, T. V. Astaf'eva, E. V. Baranov, A. I. Poddel'sky, S. A. Chesnokov // Mendeleev Commun. – 2018. – V. 28. – P. 76-78.

125. Loginova N. V. Redox-active metal complexes of sterically hindered phenolic ligands: Antibacterial activity and reduction of cytochrome c. Part IV. Silver(I) complexes with hydrazone and thiosemicarbazone derivatives of 4,6-di-tert-butyl-2,3-dihydroxybenzaldehyde / N. V. Loginova, T. V. Koval'chuk, A. T. Gres, N. P. Osipovich, G. I. Polozov, Yu. S. Halauko, Y. V. Faletrov, H. I. Harbatsevich, A. V. Hlushko, I. I. Azarko, Yu. V. Bokshits // Polyhedron. – 2015. – V. 88. – P. 125-137.

126. Sharma V. A Catecholaldimine-Based Ni^{II}-Complex as an Effective Catalyst for the Direct Conversion of Alcohols to trans-Cinnamonitriles and Aldehydes / V. Sharma, K. A. Chavan, G. Mali, D. Sarkar, P. Lama, M. Majumder, R. D. Erande, R. K. Metre // J. Org. Chem. – 2023. – V. 88. – №. 11. – P. 7448-7453.

127. Do T. H. Synthesis, dynamics and redox properties of eight-coordinate zirconium catecholate complexes / T. H. Do, S. N. Brown // Dalton Trans. – 2020. – V. 49. – P. 11648.

128. Do T. H. Mono- and bimetallic pentacoordinate silicon complexes of a chelating bis(catecholimine) ligand / T. H. Do, S. N. Brown // Dalton Trans. – 2019. – V. 48. – P. 11565-11574.

129. Smolyaninov I. V. Catechol- and Phenol-Containing Thio-Schiff Bases: Synthesis, Electrochemical Properties and Biological Evaluation / I. V. Smolyaninov, D. A. Burmistrova, M. V. Arsenyev, N. R. Almyasheva, E. S. Ivanova, S. A.

Smolyaninova, K. P. Pashchenko, A. I. Poddel'sky, N. T. Berberova // ChemistrySelect. – 2021. – V. 6. – P. 10609-10618.

130. Weng W. Redox Shuttles with Axisymmetric Scaffold for Overcharge Protection of Lithium-Ion Batteries / W. Weng, J. Huang, I. A. Shkrob, L. Zhang, Z. Zhang // Adv. Energy Mater. – 2016. – V. 6. – P. 1600795.

131. Vol'eva V. B. Migration of alkyl groups of o-tert-butyl-substituted hydroxyaromatic compounds under high pressure in combination with shearing stress / V. B. Vol'eva, V. A. Zhorin, A. L. Khristyuk, V. V. Ershov, N. S. Enikolopyan // Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya, Khimicheskaya. – 1983. – №. 2. – P. 380-383.

132. Grieco C. Effects of Intra- and Intermolecular Hydrogen Bonding on O−H Bond Photodissociation Pathways of a Catechol Derivative / C. Grieco, A. T. Hanes, L. Blancafort, B. Kohler // J. Phys. Chem. A. – 2019. – V. 123. – P. 5356-5366.

133. Sayapin Yu. A. 6,6'-[Piperazine-1,4-diylbis(methylene)]bis[3,5-di(tert-butyl)-1,2-benzoquinone]: Synthesis and Properties / Yu. A. Sayapin, I. O. Tupaeva, V. V. Tkachev, G. V. Shilov // Russ. J. Org. Chem. – 2016. – V. 52. – №. 2. – P. 214-218.

134. Arsenyev M. V. 4,6-Di-tert-butyl-2,3-dihydroxybenzaldehyde / M. V. Arsenyev, E. V. Baranov, S. A. Chesnokov, G. A. Abakumov // Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online. – 2013. – V. 69. – P. 1565.

135. Eseola A. O. Ligand characteristics and in situ generation of Pd active species towards C C coupling using series of 2-(1H-imidazol-2-yl)phenols / A. O. Eseola, O. Akogun, H. Görls, O. Atolani, G. A. Kolawole, W. Plass // J. Mol. Catal A: Chem. – 2014. – V. 387. – P. 112-122.

136. Ke H. A Trinuclear Zinc Coordination Cluster Exhibiting Fluorescence, Colorimetric Sensitivity, and Recycling of Silver Ion and Detection of Cupric Ion / H. Ke, W. Wei, Y. Yang, H. Wu, Y.-Q. Zhang, G. Xie, S. Chen // Inorg. Chem. – 2020. – V. 59. – P. 2833-2842.

137. Ingold K. U. Advances in Radical-Trapping Antioxidant Chemistry in the 21st Century: A Kinetics and Mechanisms Perspective / K. U. Ingold, D. A. Pratt // Chem. Rev. – 2014. – V. 114. – P. 9022-9046.

138. Smolyaninov I. V. Catechol thioethers with physiologically active fragments: Electrochemistry, antioxidant and cryoprotective activities / I. V. Smolyaninov, O. V. Pitikova, E. O. Korchagina, A. I. Poddel'sky, G. K. Fukin, S. A. Luzhnova, A. M. Tichkomirov, E. N. Ponomareva, N. T. Berberova // Bioorg. Chem. – 2019. – V. 89. – P. 103003.

139. Foti M. C. Use and Abuse of the DPPH• Radical / M. C. Foti // J. Agric. Food Chem. – 2015. – V. 63. – P. 8765-8776.

140. Sanchez-Moreno C. A Procedure to Measure the Antiradical Efficiency of Polyphenols / C. Sanchez-Moreno, J. A. Larrauri, F. Saura-Calixto // J. Sci. Food Agric. – 1998. – V. 76. – P. 270-276.

141. Rene A. Electrochemical Reduction of Some o-Quinone Anion Radicals: Why Is the Current Intensity so Small? / A. René, D. H. Evans // J. Phys. Chem. C. – 2012. – V. 116. – P. 14454-14460.

142. Shurygina M. P. A blue to red light sensitive photoinitiating systems based on 3,5-di-tert-butyl-o-benzoquinone derivatives for free radical polymerization / M. P. Shurygina, M. Y. Zakharina, M. A. Baten'kin, A. N. Konev, A. S. Shavyrin, E. A. Chelnokov, N. Y. Shushunova, M. V. Arsenyev, S. A. Chesnokov, G. A. Abakumov // Eur. Polym. J. – 2020. – V. 127. – P. 109573.

143. Guerra W. D. Role of Intact Hydrogen-Bond Networks in Multiproton-Coupled Electron Transfer / W. D. Guerra, E. Odella, M. Secor, J. J. Goings, M. N. Urrutia, B. L. Wadsworth, M. Gervaldo, L. E. Sereno, T. A. Moore, G. F. Moore, S. Hammes-Schiffer, A. L. Moore // J. Am. Chem. Soc. – 2020. – V. 142. – P. 21842-21851.

144. Arsenyev M. V. Binuclear Triphenylantimony(V) Catecholate Based on Redox-Active Bis-o-Benzoquinone, a Bis-Catechol-Aldimine Derivative / M. V. Arsenyev,

L. S. Okhlopkova, A. I. Poddel'sky, G. K. Fukin // Russ. J. Coord. Chem. – 2018. – V. 44. – P. 162-168.

145. Litos C. Bis(tetraphenylphosphonium) bis(1-carboxybenzene-2,3-diolatokappa O-2,O ')-cis-dioxomolybdate(VI) / C. Litos, A. Karaliota, S. Parsons // Acta Cryst. – 2006. – V. 62. – P. 928-930.

146. Monteiro B. Crystal and supramolecular structures of dioxomolybdenum(VI) and dioxotungsten(VI) complexes of dihydroxybenzoic acids / B. Monteiro, L. Cunha-Silva, S. Gago, J. Klinowski, F. A. Almeida Paz, J. Rocha, M. Pillinger // Polyhedron. – 2010. – V. 29. – P. 719-730.

147. Li D. Boron-bridged π-conjugated ladders as efficient electron-transporting emitters / D. Li, Y. Yuan, H. Bi // Inorg. Chem. – 2011. – V. 50. – №. 11. – P. 4825-4831.

148. Sharutin V. V. Specific Features of the Oxidative Addition of Triarylantimony to Dihydroxybenzoic Acids / V. V. Sharutin, O. K. Sharutina, V. V. Belov // Russ. J. Coord. Chem. – 2023. – V. 49. – №. 3. – P. 167-175.

149. Addison A. W. 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, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1984. – V. 36. – P. 1349-1356.

150. Thompson J. S. Copper-Catechol Chemistry. Synthesis, Spectroscopy, and Structure of Bis(3,5-di-tert-butyl-o-semiquinato)copper(II) / J. S. Thompson, J. C. Calabrese // J. Am. Chem. Soc. – 1986. – V. 108. – P. 1903-1907.

151. Ovcharenko V. I. Ligand Effects on the Ferro- to Antiferromagnetic Exchange Ratio in Bis(o-Semiquinonato)copper(II) / V. I. Ovcharenko, E. V. Gorelik, S. V. Fokin, G. V. Romanenko, V. N. Ikorskii, A. V. Krashilina, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – V. 129. – P. 10512-10521.

152. Brown S. N. Metrical Oxidation States of 2-Amidophenoxide and Catecholate Ligands: Structural Signatures of Metal–Ligand π Bonding in Potentially Noninnocent Ligands / S. N. Brown // Inorg. Chem. – 2012. – V. 51. – P. 1251-1260.

153. Ruiz E. Density functional study of the exchange coupling in distorted cubane complexes containing the Cu_4O_4 core / E. Ruiz, A. Rodríguez-Fortea, P. Alemany, S. Alvarez // Polyhedron. – 2001. – V. 20. – P. 1323-1327.

154. SHELXTL v. 6.14, Structure Determination Software Suite / G.M. Sheldrick; Bruker AXS. - Madison, 2003.

155. Krause L. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination / L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke // J. Appl. Cryst. – 2015. – V. 48. – P. 3-10.

156. Kagechika H. Retinobenzoic Acids. 1. Structure-Activity Relationships of Aromatic Amides with Retinoidal Activity / H. Kagechika, E. Kawachi, Y. Hashimoto, T. Himi, K. Shudo // J. Med. Chem. – 1988. – V. 31. – P. 2182-2192.

157. Гордон А. Спутник химика. / А. Гордон, Р. Форд // М.: Мир – 1976.

158. Zherebtsov M. A. 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. Zherebtsov, M. V. Arsenyev, S. A. Chesnokov, V. K. Cherkasov // Russ. J. Org. Chem. – 2020. – V. 56. – P. 534-537.

159. Zherebtsov M. A. Synthesis and structure of sterically hindered o-benzoquinone carboxylic acid / M. A. Zherebtsov, M. V. Arsenyev, E. V. Baranov, S. A. Chesnokov, V. K. Cherkasov // Mendeleev Commun. – 2021. – V. 31. – P. 268-270.

160. Zherebtsov M. A. Synthesis and photoinitiating ability of substituted 4,5-di-tert-alkyl-o-benzoquinones in radical polymerization / M. A. Zherebtsov, E. R. Zhiganshina, N. A. Lenshina, R. S. Kovylin, E. V. Baranov, N. Y. Shushunova, M. P. Shurygina, M. V. Arsenyev, S. A. Chesnokov, V. K. Cherkasov // Russ. Chem. Bull. – 2021. – V. 70. – P. 780-791.

161. Zherebtsov M. A. Di-tert-alkyl-substituted catechols with an imidazole substituent: synthesis, structure and properties / M. A. Zherebtsov, M. V. Arsenyev, N. M. Khamaletdinova, E. V. Baranov, S. A. Chesnokov // Russ. Chem. Bull. – 2023. – V. 72. – P. 1-17.

162. Жеребцов М. А. Синтез и строение кубанового комплекса меди на основе о-хинона с бензоксазольным заместителем / М. А. Жеребцов, М. В. Арсеньев, Е. В. Баранов, С. А. Чесноков // Журнал структурной химии. – 2023. – V. 64. – P. 117710.

Результаты диссертационной работы опубликованы в работах [158-162].