

*На правах рукописи*



**Жеребцов Максим Александрович**

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

1.4.3. Органическая химия (химические науки)

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук**

Нижний Новгород

2023

Работа выполнена на кафедре органической химии в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского» и в лаборатории фотополимеризации и полимерных материалов в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева» Российской академии наук

**Научный руководитель:** **АРСЕНЬЕВ Максим Вячеславович**,  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник  
лаборатории Фотополимеризации и полимерных  
материалов ФГБУН ИМХ им. Г. А. Разуваева РАН,  
доцент кафедры физической химии ННГУ  
им. Н. И. Лобачевского

**Официальные оппоненты:** **СМОЛЯНИНОВ Иван Владимирович**,  
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник  
лаборатории Механизмы органических и биохимических  
процессов, профессор кафедры “Химия” ФГБОУ ВО  
Астраханского государственного технического  
университета

**ГАЗИЗОВ Альмир Сабирович**,  
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник  
лаборатории Элементоорганического синтеза  
им. А. Н. Пудовика, ИОФХ им. А. Е. Арбузова –  
обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ  
РАН

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук

Защита диссертации состоится «8» декабря 2023 года в 12:00 часов на заседании  
объединенного диссертационного совета 99.0.041.02 на базе ННГУ им. Н. И. Лобачевского  
и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603022, г.  
Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1391> и в библиотеке  
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Отзывы на автореферат просим направлять в двух экземплярах по адресу: 603022, г. Нижний  
Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, ученому секретарю  
диссертационного совета 99.0.041.02 А.В. Гущину, e-mail: [gushchin4@yandex.ru](mailto:gushchin4@yandex.ru).

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,

д.х.н., профессор

А.В. Гушин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Органические соединения на основе пирокатехинов и их окисленной формы – *o*-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/*o*-хинонов в координационной химии. Эти соединения образуют множество устойчивых комплексных соединений практически со всеми известными металлами. Известно, что пирокатехины и *o*-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 – *o*-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 – *o*-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/*o*-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/*o*-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 полядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» (Нижний Новгород, 2022 г.), а также на семинарах ИМХ РАН.

**Публикации по теме диссертации.** Основное содержание работы отражено в 4 статьях, опубликованных в журналах Органической химии (Russian Journal of Organic Chemistry), Известия академии наук. Серия химическая (Russian Chemical Bulletin) и Mendeleev Communications, 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)).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Синтез исходных пространственно-экранированных альдегидов и их предшественников

В мультиграммовых количествах были получены стартовые соединения для синтеза пространственно-экранированных (3,5-, 3,6-ди-*трет*-бутил-замещенных и 4,5-ди-*трет*-алкил-замещенных – 1,1,4,4-тетраметилбутандиильных (ТМБ)) катехолкарбоновых кислот и их производных. В частности, синтезированы 3,5- и 4,5-ди-*трет*-алкилзамещенные катехолаальдегиды путем введения альдегидной группы в соответствующие пирокатехины в условиях реакции Даффа (Схема 1).

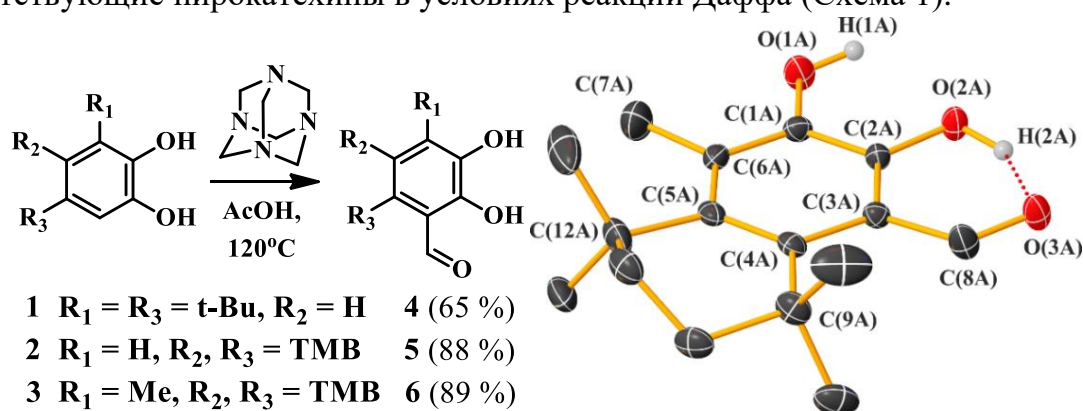


Схема 1

Синтезировать 3,6-ди-*трет*-бутилкатехолаальдегид в аналогичных условиях (реакция Даффа) не удалось, поэтому для достижения этой цели применялся другой подход – было синтезировано бромсодержащее производное пирокатехина **8**, модификация которого привела к образованию альдегида с защищенным пирокатехиновым центром (Схема 2).

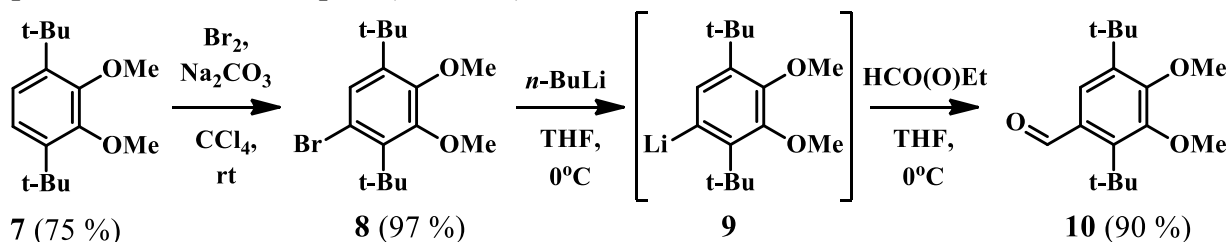
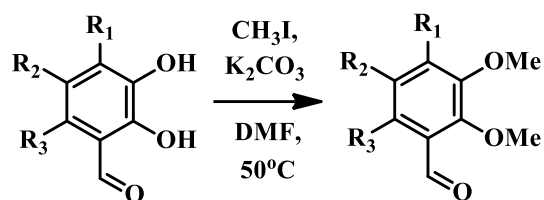


Схема 2

Реакция метилирования по пирокатехиновому фрагменту 3,5- и 4,5-ди-*трет*-алкилкатехолаальдегидов приводила к образованию их защищенных аналогов – вератролов **11-13** (Схема 3).



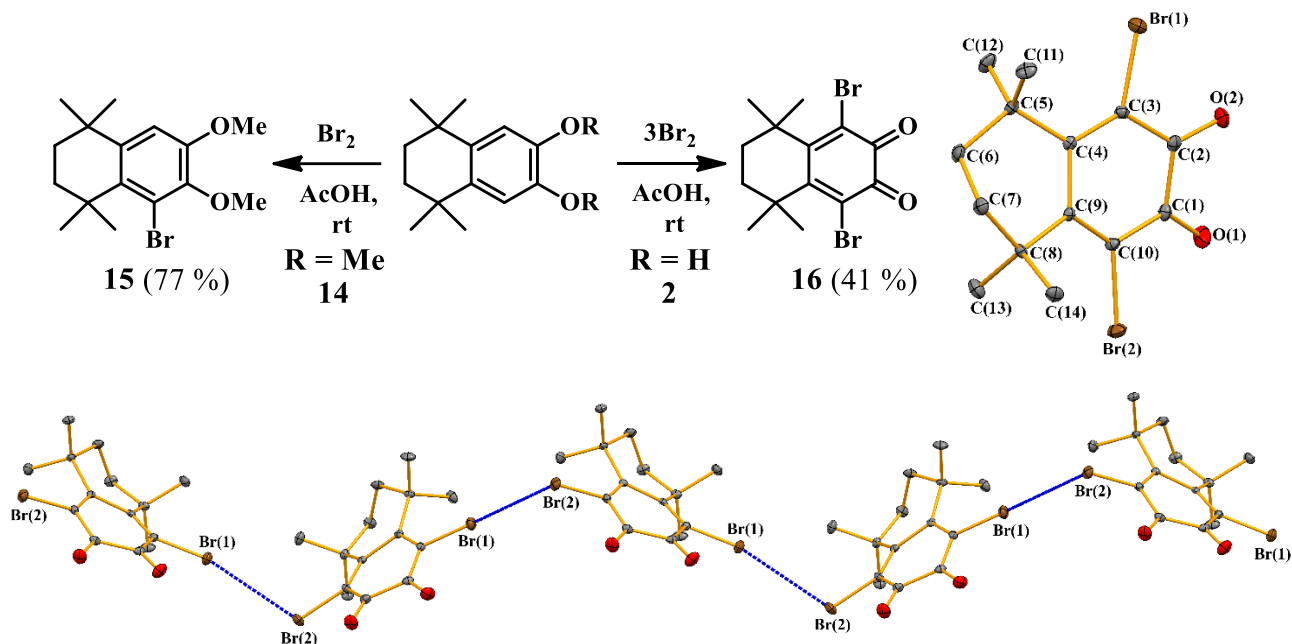
4  $R_1 = R_3 = t\text{-Bu}$ ,  $R_2 = \text{H}$  11 (92 %)

5  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2, R_3 = \text{TMB}$  12 (71 %)

6  $R_1 = \text{Me}$ ,  $R_2, R_3 = \text{TMB}$  13 (85 %)

### Схема 3

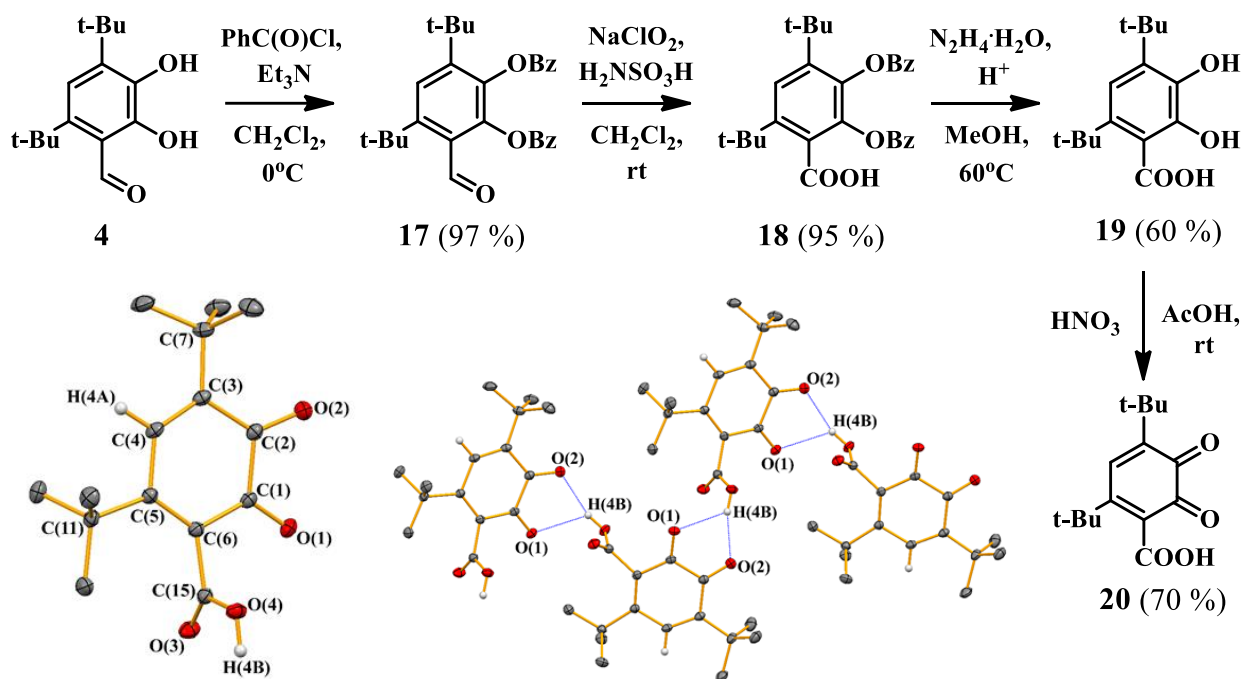
Также были получены бромпроизводные пирокатехинов с ТМВ заместителем, которые могут выступать в качестве стартовых соединений при синтезе катехолкарбоновых кислот (Схема 4). Стоит отметить, что при бромировании вератрола **14** образуется бромзамещенное производное пирокатехина **15**, а использование в аналогичных условиях пирокатехина **2** приводит к образованию дибромзамещенного *o*-бензохинона **16**.



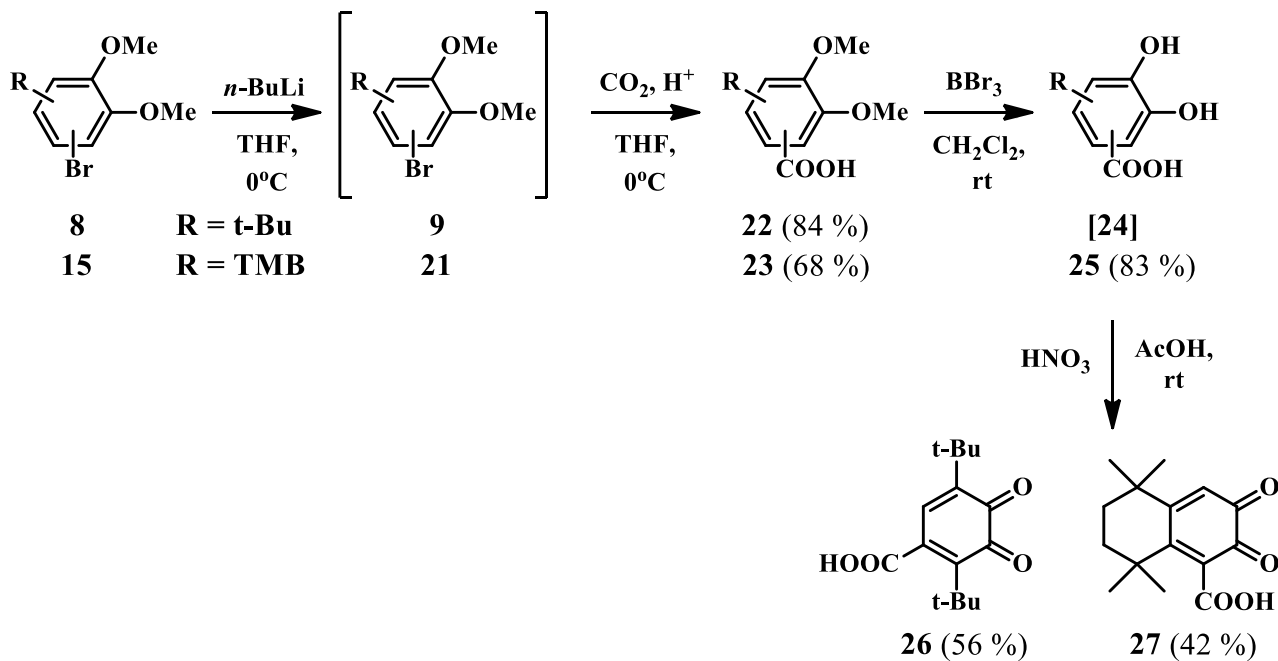
### Схема 4

## 2. Синтез пространственно-экранированных катехолкарбоновых кислот и их окисленных форм

Синтезированы пространственно-экранированные катехолкарбоновые кислоты и их окисленные производные. В данной работе рассмотрены два метода их получения – окисление бензальдегидов до органических кислот (Метод 1) и внедрение углекислого газа по связи металл-углерод с последующим подкислением (Метод 2). Окисленная форма 2,3-дигидрокси-4,6-ди-*т*-бутилбензойной кислоты **20** была получена по Методу 1 в 4 стадии с суммарным выходом 27 % (Схема 5).



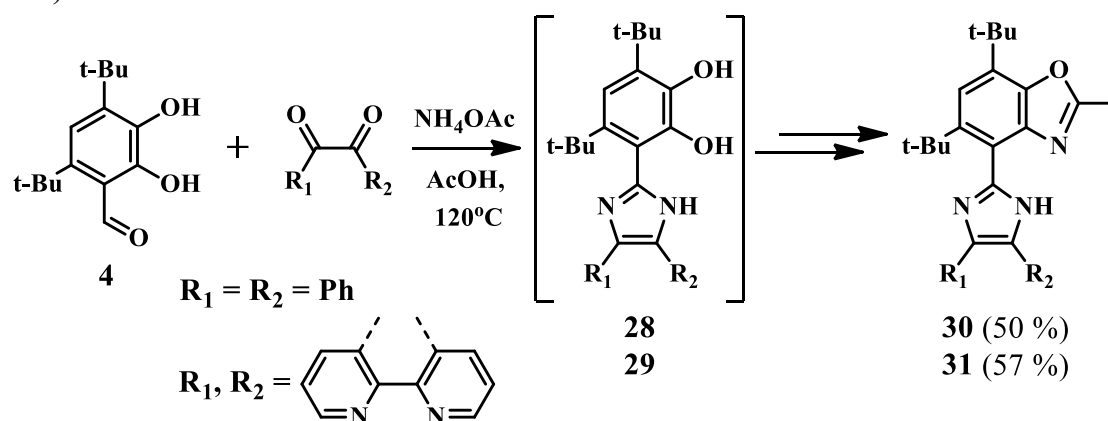
Окисленные формы пространственно-экранированной протокатеховой кислоты **26** и пирокатеховой кислоты с ТМВ заместителем **27** получены по Методу 2 в 4 стадии с выходами 56 % и 42 % соответственно (Схема 6). Данный синтетический подход демонстрирует возможность синтеза кислот не из альдегидов (как это показано в случае пирокатеховой кислоты с *tert*-бутильными заместителями в положении 4 и 6 бензольного кольца), а из их исходных субстратов – бромпроизводных **8** и **15**, что позволяет сократить синтетический путь на одну стадию.



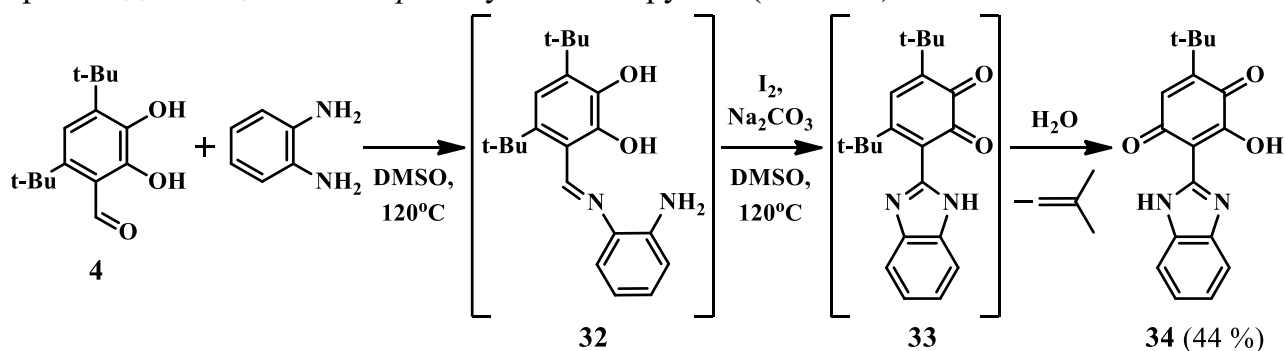


### 3. Синтез гетероциклических производных пространственно-экранированных катехолкарбоновых кислот

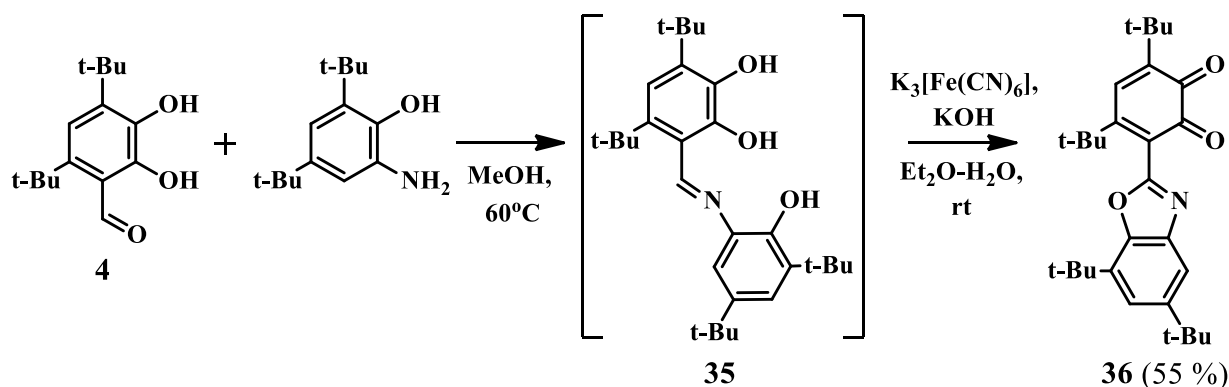
Гетероциклические производные пространственно-экранированных катехолкарбоновых кислот были получены из альдегидов, используя два типа реакций окислительной конденсации – взаимодействие альдегидов с  $\alpha$ -дикетонными соединениями в присутствии ацетата аммония (Метод 1) и окисление оснований Шиффа на основе аминов (Метод 2). Установлено, что использование в реакции конденсации катехолальдегида **4** с 1,2-дифенилэтан-1,2-дионом и 1,10-фенантролин-5,6-дионом, помимо формирования имидазольного гетероциклического заместителя, происходит процесс образования бензоксазольного цикла по пирокатехиновому сайту (Схема 7).



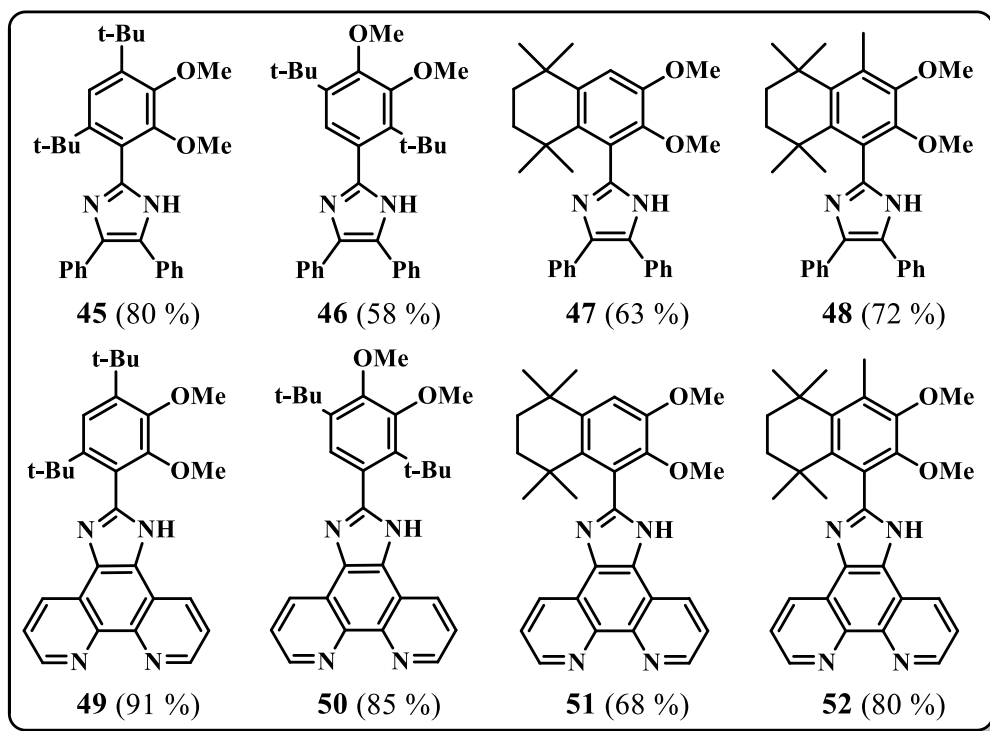
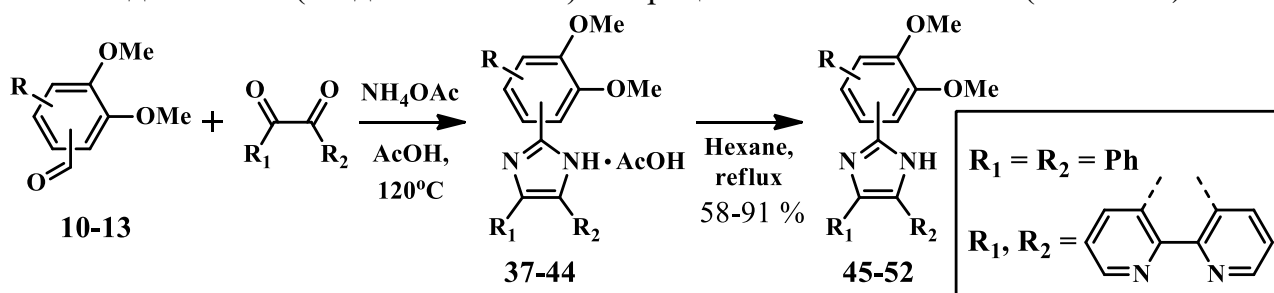
Конденсация *o*-фенилендиамина с альдегидом **4** с последующим окислением образующегося основания Шиффа **32** приводит к получению хинона **34**. Данное соединение, вероятно, образуется из промежуточно формирующегося *o*-бензохинона **33** с бензимидазольным гетероциклическим заместителем в положении 6, который далее подвергается реакции нуклеофильного присоединения воды и при этом происходит отщепление *tert*-бутильной группы (Схема 8).



Взаимодействием стерически-затрудненного альдегида **4** с 2-амино-4,6-ди-*tert*-бутилфенолом с последующим окислением продукта конденсации **35** был получен *o*-хинон **36** с бензоксазольным заместителем в положении 6 (Схема 9).



Применение в реакциях конденсации альдегидов с защищенным пирокатехиновым фрагментом **10-13** 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 **45-48**) и бензимидазольный (соединения **49-52**) гетероциклы соответственно (Схема 10).



**Схема 10**

По Методу 2 взаимодействие альдегидов **10-13** с *o*-фенилендиамином и 2-амино-4,6-ди-*tert*-бутилфенолом приводит к получению с выходами 60-97% вератролов с бензимидазольным (соединения **61-64**) и бензоксазольным (соединения **65-68**) гетероциклами соответственно (Схема 11).

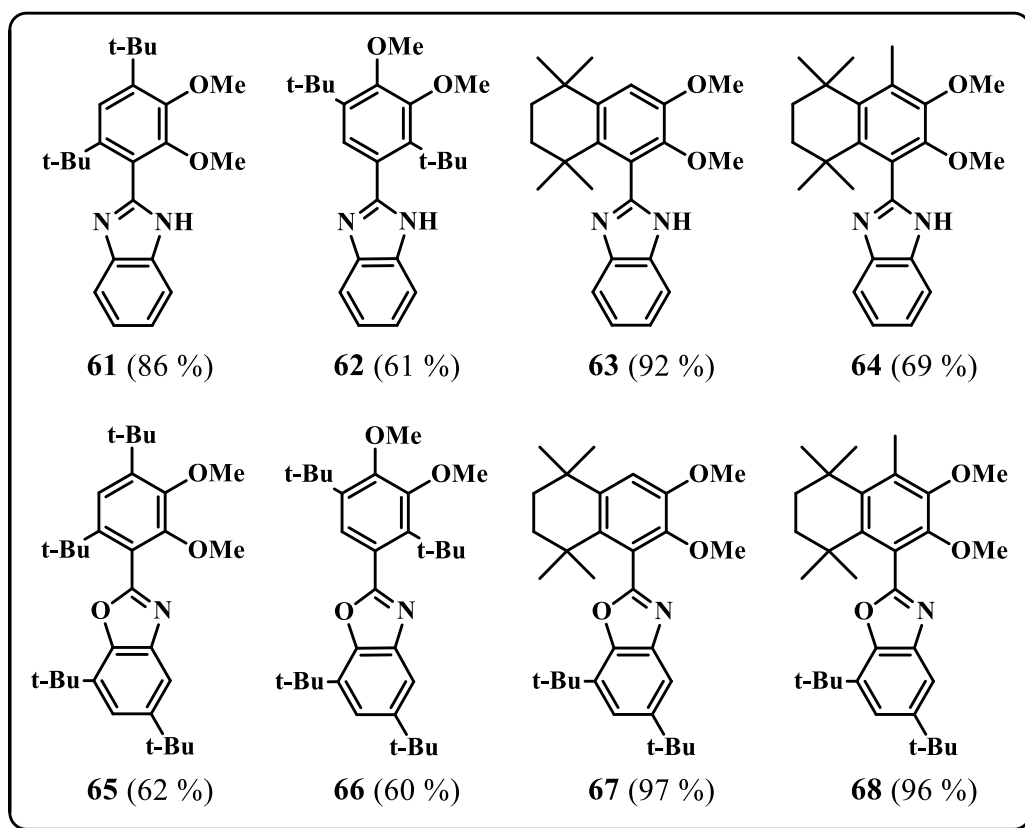
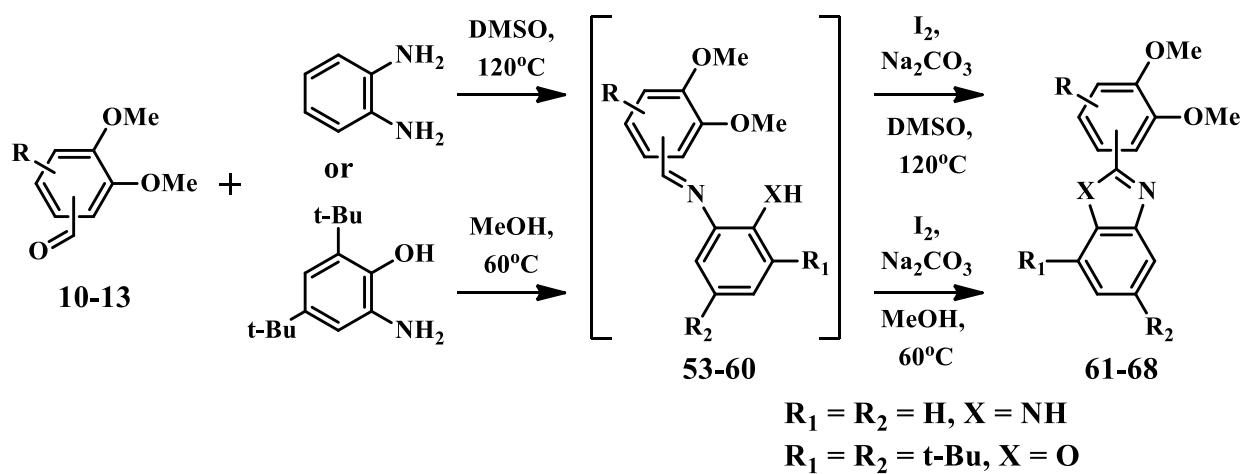
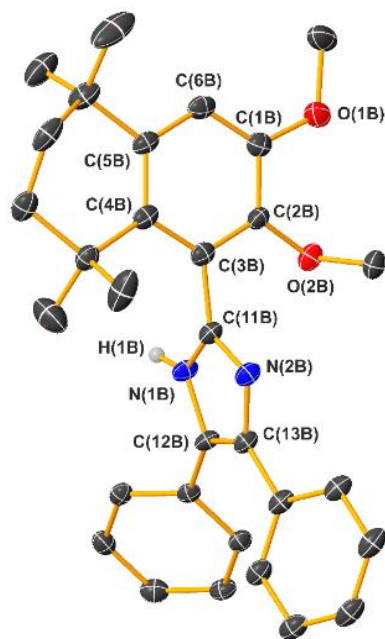


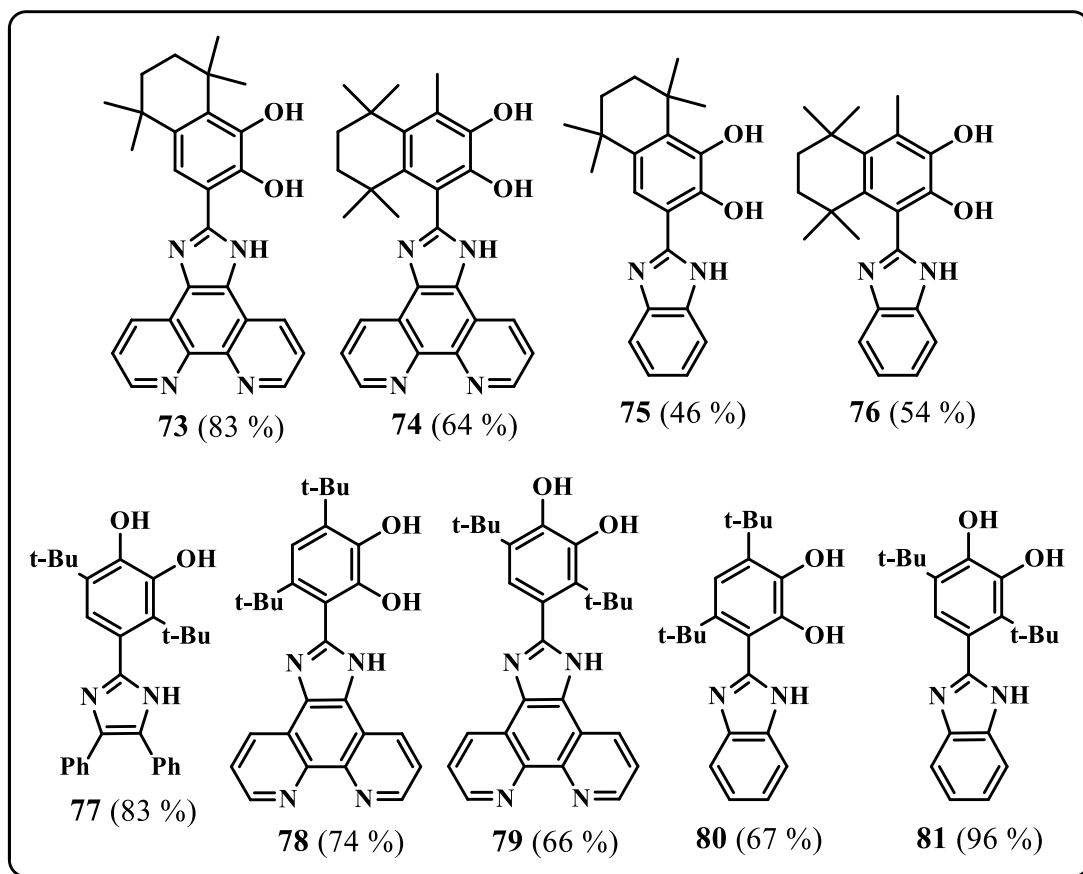
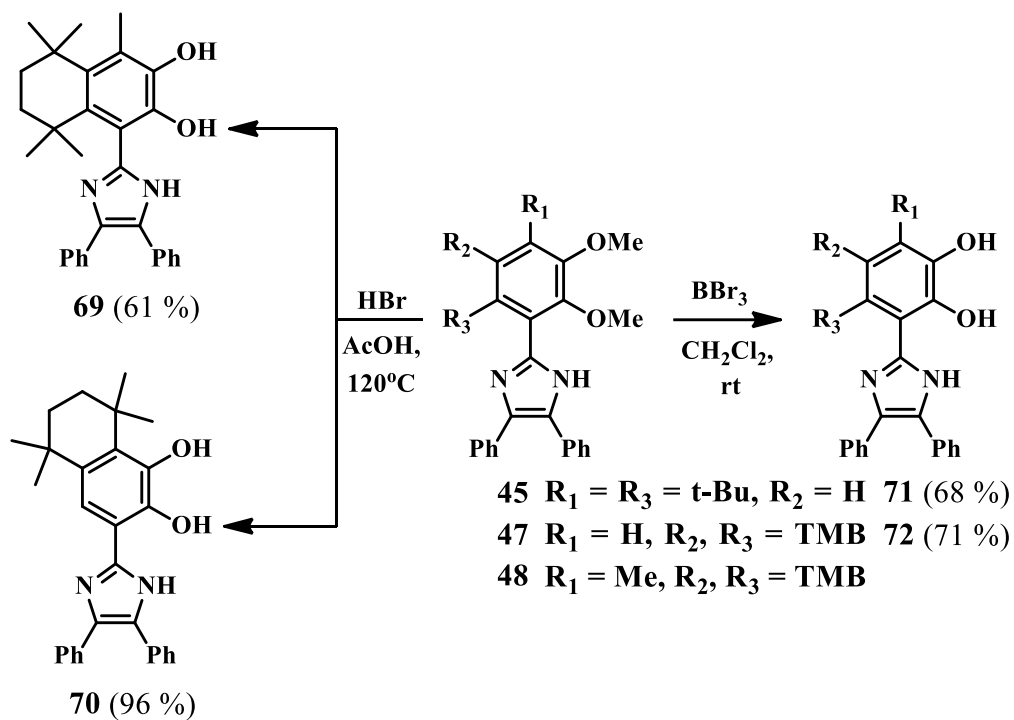
Схема 11



**Рис. 1. Молекулярное строение соединения 47.**

Снятие защитных групп осуществлялось по двум методикам – с использованием  $\text{HBr}$  в уксусной кислоте и  $\text{BBr}_3$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Использование  $\text{HBr}$  в  $\text{AcOH}$  позволяет получить пирокатехин **69** с хорошим выходом, в то время как для соединений **45** и **47** наблюдались трансформации алкильного фрагмента (Схема 12). Так, при использовании ди-*трет*-бутилзамещенного соединения **45** при кипячении в  $\text{HBr}$  в  $\text{AcOH}$  по данным ЯМР в реакционной смеси наблюдался продукт элиминирования одной из *трет*-бутильных групп. В случае **47** происходит изомеризация алкильного фрагмента, при этом из 4,5-ди-*трет*-алкилзамещенного производного пирокатехина формируется более стабильный изомер – 3,4-ди-*трет*-алкилзамещенный пирокатехин **70**.

Использование  $\text{BBr}_3$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  для снятия защитной группы позволяет в мягких условиях получить пирокатехины **71** и **72**. 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.



**Смеха 12**

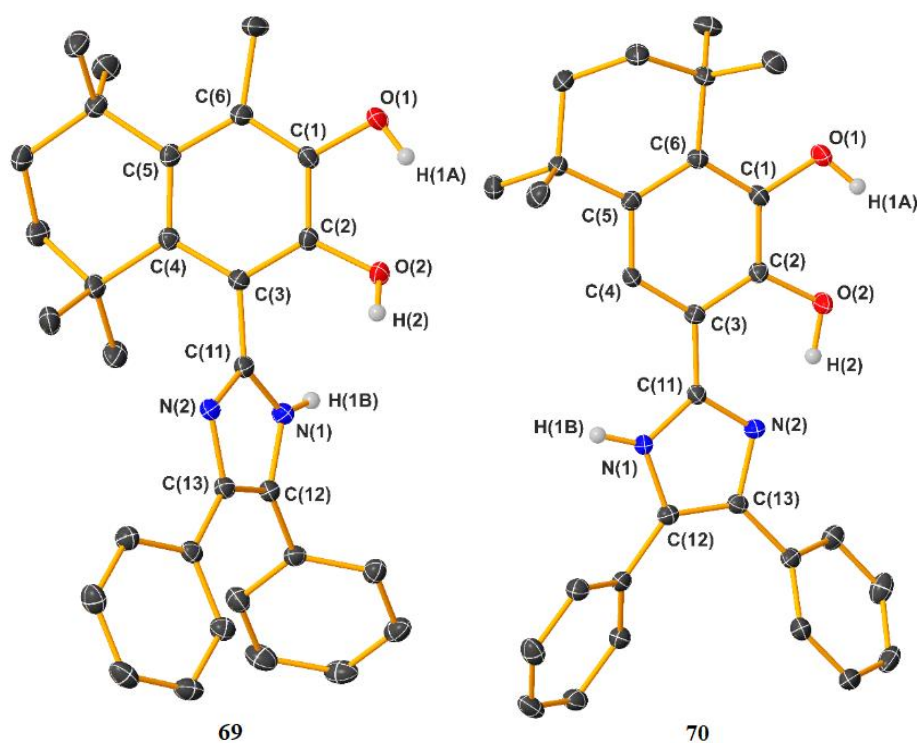


Рис. 2. Молекулярное строение соединений **69** и **70**.

#### 4. Свойства производных пространственно-экранированных катехолкарбоновых кислот

##### Антирадикальные свойства

В данной работе оценена антирадикальная активность пирокатехинов **4**, **5**, **6**, **69**, **70**, и **72** на примере их реакции с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ) в ацетонитриле.

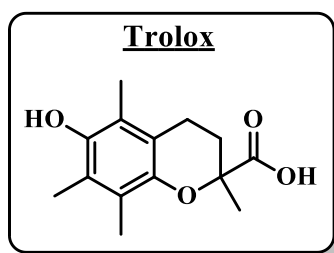
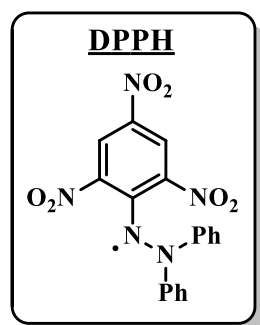
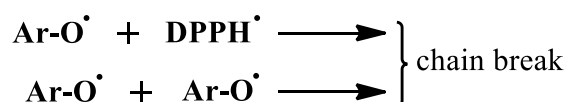
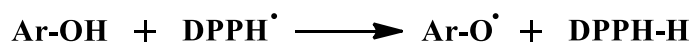


Схема 13

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 **69** (Таблица 1). Для соединений **70** и **72** характерны

умеренные значения АЕ. Увеличение параметра ТЕС<sub>50</sub> для соединения **70** отражает существенное снижение его антирадикального действия по сравнению с **69** и **72**. Стоит отметить, что как по параметрам АЕ, так и ТЕС<sub>50</sub> катехолаальдегиды **4**, **5** и **6** обладают меньшей антирадикальной активностью по сравнению с соединениями с гетероциклическим фрагментом.

**Таблица 1.** Показатели антирадикальной активности (ЕС<sub>50</sub>, ТЕС<sub>50</sub>, стехиометрический коэффициент реакции *n*, эффективность антирадикального действия АЕ) соединений **4**, **5**, **6**, **69**, **70**, **72** и тролокса в тесте с радикаломДФПГ (СН<sub>3</sub>СН, 298 К):

Соединение	ЕС <sub>50</sub> /мкмоль/л	<i>n</i> <sub>ДФПГ</sub>	ТЕС <sub>50</sub> /мин	АЕ · 10 <sup>-3</sup>
<b>4</b>	10.50±0.42	2.3	75	1.37±0.10
<b>5</b>	9.83±1.05	2.4	15	6.80±1.46
<b>6</b>	14.33±0.97	1.8	25	2.80±0.29
<b>69</b>	10.50±0.42	2.4	7	13.67±0.97
<b>70</b>	9.67±1.28	2.6	20	5.33±1.19
<b>72</b>	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 *o*-бензохинонов **20**, **36** и пирокатехинов **4**, **5**, **6**, **69**, **70**, **72** были исследованы с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА). ЦВА регистрировались в растворах ацетонитрила, содержащих 0.1 М NВu<sub>4</sub>СlO<sub>4</sub> в качестве фонового электролита с использованием стеклоуглеродного рабочего электрода.

Восстановление *o*-хинона **36** протекает в две последовательные стадии, что типично для *o*-бензохинонов. Первая стадия (Е<sub>1/2</sub> = -0.36 В) – квазиобратимая, которая приводит к получению устойчивого *o*-семихинонового анион-радикала **36a**, вторая (Е<sub>pc</sub> = -1.2 В) – электрохимически необратимая и приводит к получению катехолат-дианиона **36b** (Схема 14).

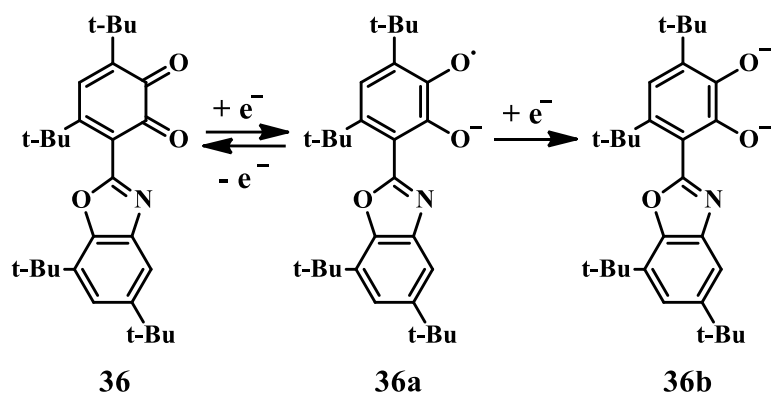


Схема 14

Другая картина наблюдается в случае *o*-бензохинона **20**. В данном случае первый потенциал восстановления ( $E_{\text{red1}} = -0.22$  В) является необратимым, тогда как второй потенциал частично обратим ( $E_{1/2, \text{red2}} = -0.68$  мВ). Эти факты можно объяснить следующей схемой электрохимических превращений хинона **20** (Схема 15).

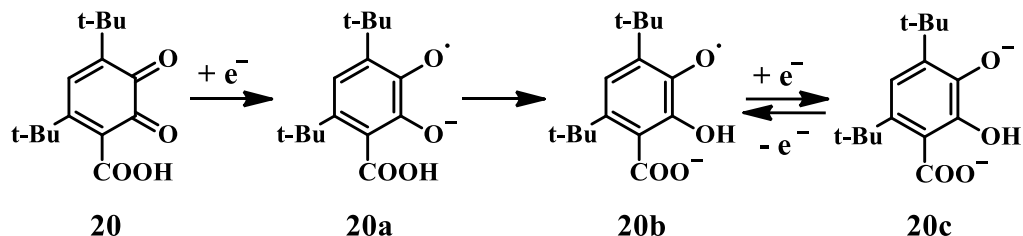


Схема 15

При восстановлении хинона **20** образуется анион-радикал **20a** (электродная стадия), после чего следует быстрая стадия переноса протона в анион-радикале **20a** (химическая стадия) с образованием феноксильного радикала **20b**. Дальнейшее восстановление **20b** приводит к образованию дважды восстановленной дианионной формы **20c**. Именно наличием химической стадии за счет протонирования семихиноновой формы  $\text{COOH}$ -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 (**4**, **5**, **6**, **69**, **70** и **72**). 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) с отношением значений катодного и анодного удельных токов ( $i_k/i_a$ ) близкими к 1.



**Таблица 2.** Электрохимические характеристики окисления пирокатехинов **4**, **5**, **6** ( $C=5$  ммоль·л<sup>-1</sup>), **69**, **70** и **72** ( $C=2$  ммоль·л<sup>-1</sup>) без и с добавкой CF<sub>3</sub>COOH (MeCN, Ar, Ag/AgCl/KCl<sub>(нас.)</sub>, 0.1 M NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, скорость развертки 100 мВ·с<sup>-1</sup>).

Соединение	E <sub>p1</sub>	E <sub>p2</sub> , (i <sub>k</sub> /i <sub>a</sub> )	E <sup>H+</sup> <sub>p1</sub>	E <sup>H+</sup> <sub>p2</sub> , (i <sub>k</sub> /i <sub>a</sub> )
<b>4</b>		1.29	-	-
<b>5</b>		1.28	-	-
<b>6</b>		1.26	-	-
<b>69</b>	0.55	1.34 (0.85)	0.97	1.35 (0.83)
<b>70</b>	0.83	1.25 (1.0)	0.85	1.26 (1.0)
<b>72</b>	0.64	1.36 (0.8)	1.05	1.40 (0.85)

### Координационные свойства

В данной главе исследовались координационные способности производных катехолкарбоновой кислоты на примере замещенных пирокатеховых кислот. В качестве модельных комплексообразователей использовались Sb (V), В, Cu (II) и Zn (II), для которых известно большое число комплексов с диоксоленовыми лигандами и на комплексах которых удалось наглядно продемонстрировать некоторые особенности новых редокс-активных лигандов. При их синтезе использовались три типа реакций: обменное взаимодействие между пирокатехином и солью металла (металлоида) в присутствии основания (Схема 16а); реакция обмена между пирокатехином и солью металла (металлоида) без основания (Схема 16б) и окислительное присоединение *o*-бензохинонов к металлам, а также взаимодействие *o*-бензохинонов с солью переходного металла (Схема 16с).

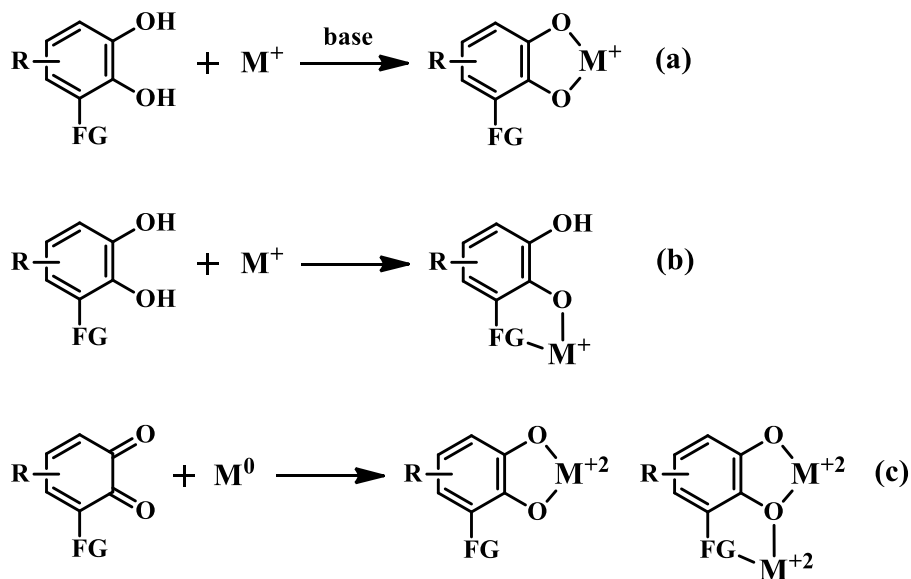
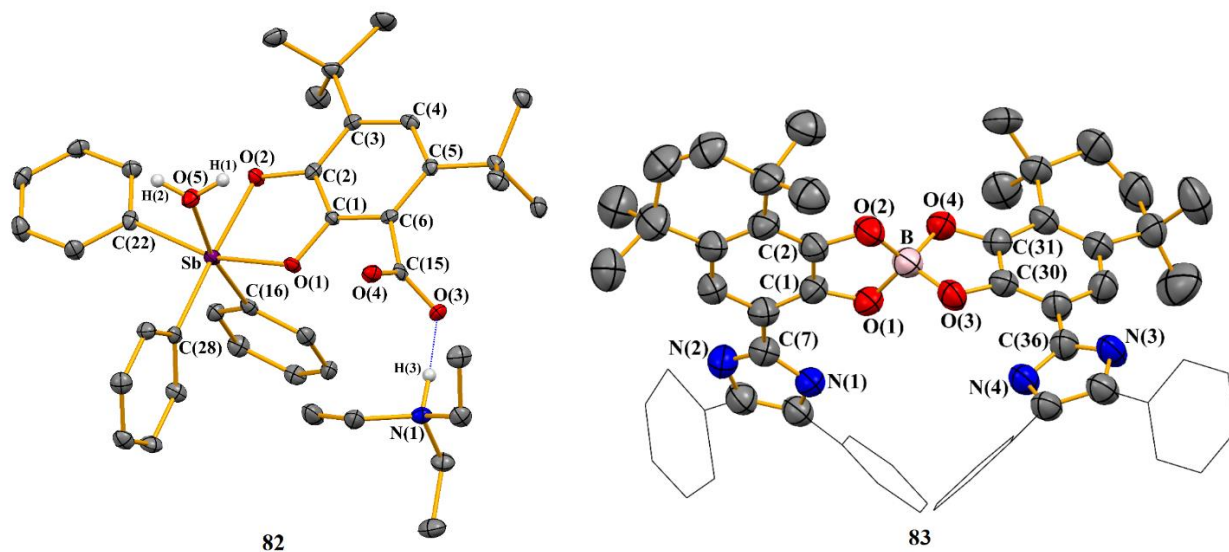


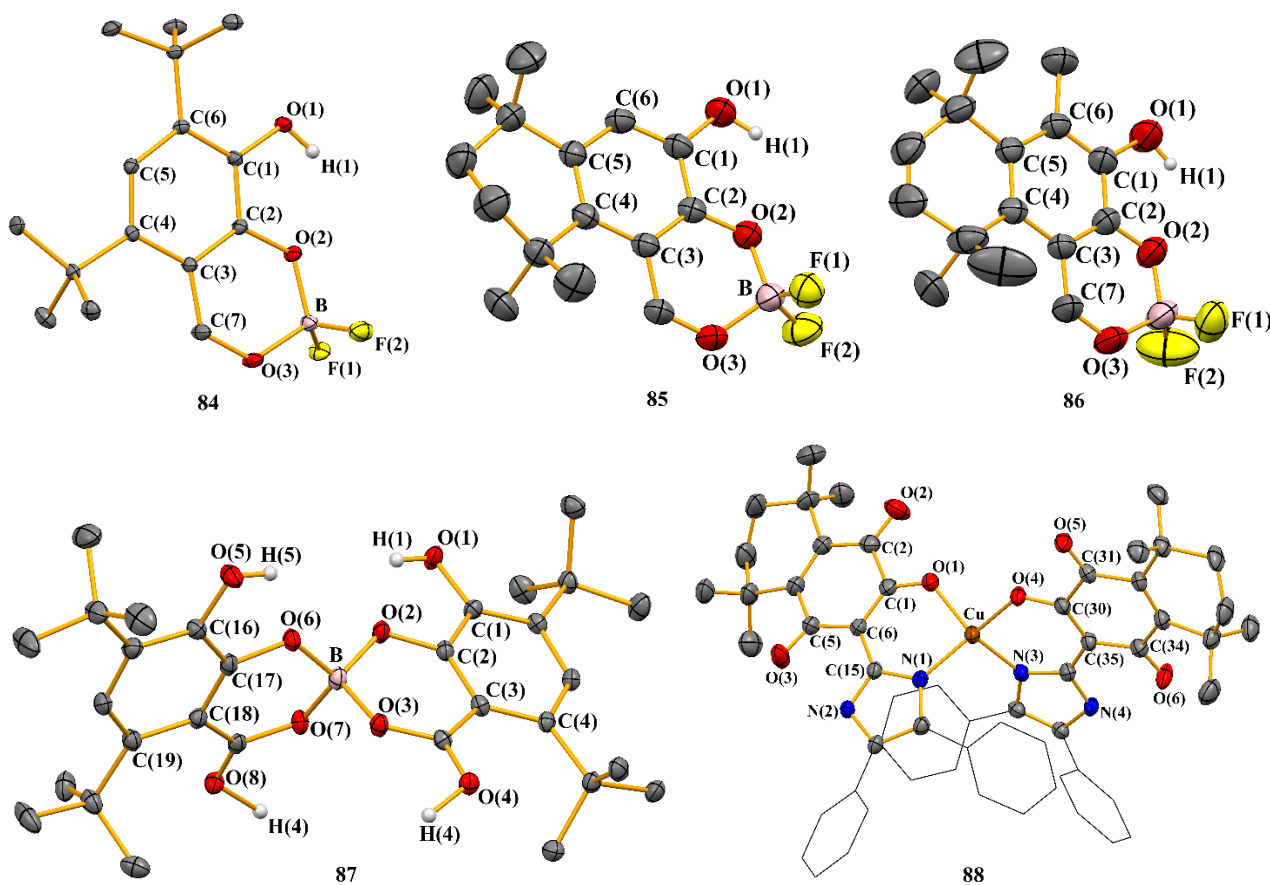
Схема 16

Проведение реакции обмена между пирокатехинами (**4**, **5**, **19**, **70**) и солью переходного металла (металлоида ( $\text{Ph}_3\text{SbBr}_2$ ,  $\text{B}(\text{OMe})_3$ ) в присутствии основания ( $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{KOH}$ ) приводило к образованию катехолатных комплексов (Рис. 3).



**Рис. 3. Молекулярное строение катехолатных комплексов 82 и 83.**

Взаимодействие пирокатехинов (**4**, **5**, **6**, **19**) с солями металлов (металлоидов ( $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ )) без добавления оснований способствовало образованию комплексных соединений салицилатного типа (Рис. 4).



**Рис. 4. Молекулярное строение салицилатных комплексов 84-88.**

В результате реакций окислительного присоединения *o*-бензохинонов (**20**, **36**) к металлам и их производным наблюдалось образование как катехолатных комплексных соединений (Рис. 5), так и формирование полиядерных структур (Рис. 6).

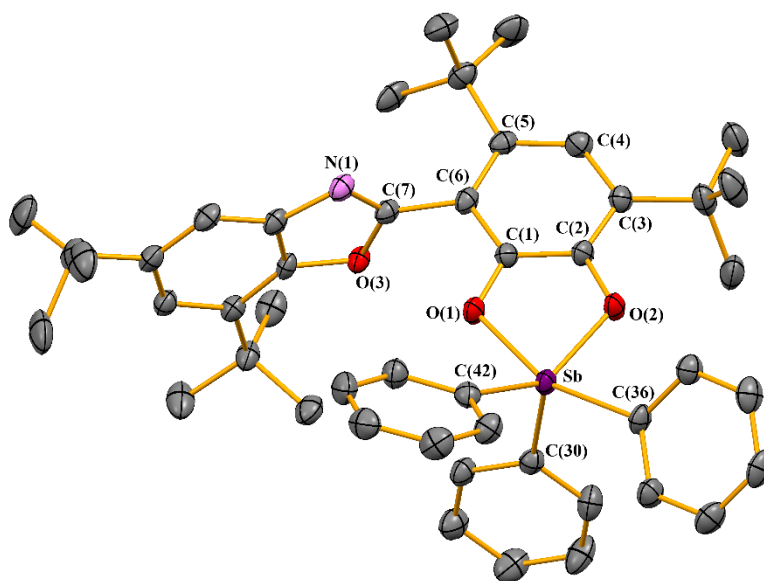


Рис. 5. Молекулярное строение катехолатного комплекса **89**.

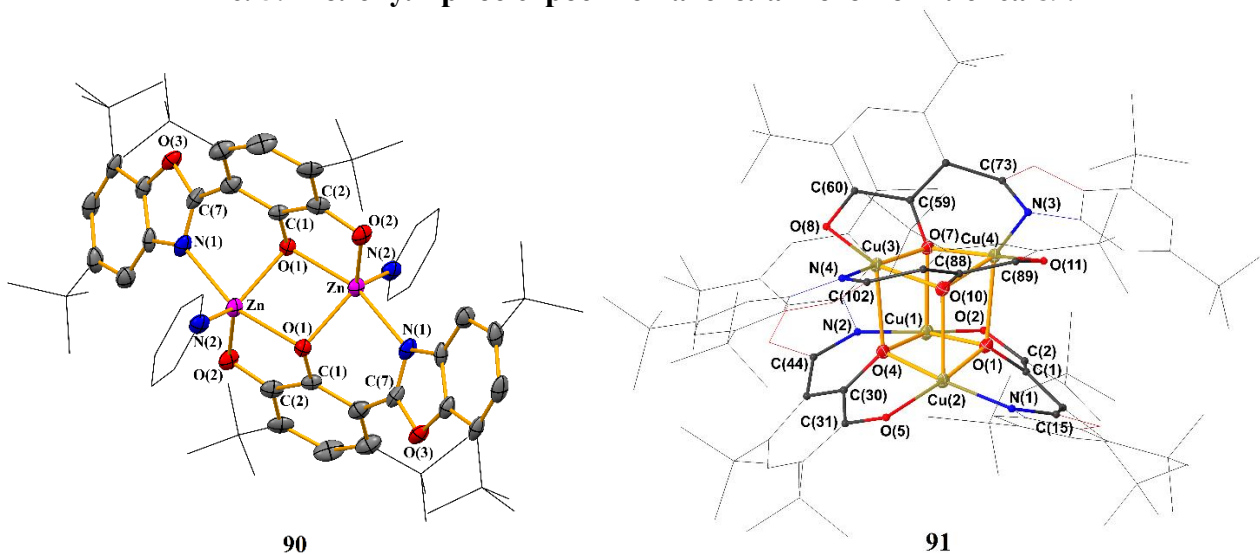


Рис. 6. Молекулярное строение полиядерных структур **90** и **91**.

Таким образом, наличие дополнительной функциональной группы в молекуле пирокатехина или *o*-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 *o*-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 *o*-хинонов в результате их окислительного присоединения к металлам.

### 5. Структурные особенности производных пространственно-экранированных катехолкарбоновых кислот

В Таблице 3 обобщена информация по структурным особенностям полученных в ходе исследования соединений. 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  $\pi$ -систем диоксоленового фрагмента и производного кислоты; и значения углов  $C(2)C(3)R/C(3)C(2)C(4)/C(4)C(2)C(1)$ , показывающих искажения структуры за счет физического отталкивания заместителей.

В производных катехолкарбоновых кислот заместитель может находиться относительно пирокатехинового кольца как в ортогональном положении, так и в одной плоскости с ним (Схема 17). 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 1 и 2). 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 **70**) (Рисунок 2). При таком расположении акцепторного заместителя реализуется внутримолекулярная водородная связь, а не межмолекулярная, как в случае соединения **69**.

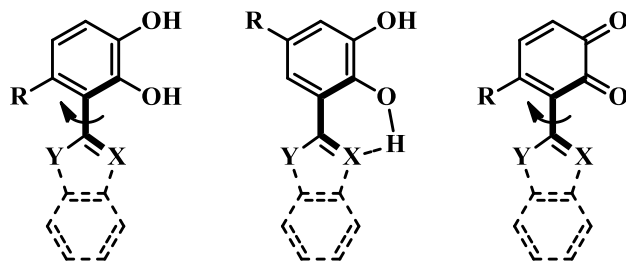


Схема 17

В хинонах (соединения **20** и **36**), 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 (Схема 5). Таким образом, сопряжение между заместителем и  $\pi$ -системой хиноновой части отсутствует.

В комплексных соединениях конфигурация акцепторного заместителя в лиганде определяется его участием в процессе комплексообразования (Схема 18). Если заместитель не координирован атомом металла, то он стремится занять ортогональное положение относительно диоксоленового фрагмента (Рисунок 5). 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.

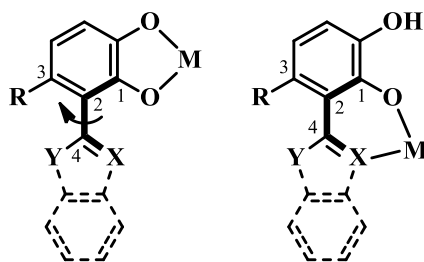


Схема 18

**Таблица 3.** 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, °	Углы		Участие в координации атома X
			C(2)C(3)R/ C(3)C(2)C(4)/ C(4)C(2)C(1), °		
<b>20</b>	C (t-Bu)	83.3	126.9 / 130.05 / 110.45		Нет
<b>36</b>	C (t-Bu)	73	128.38 / 127.32 / 113.27		Нет
<b>47A</b>	C (TMB)	76.3	121.03 / 123.73 / 115.05		Нет
<b>47B</b>	C (TMB)	89.2	120.64 / 125.67 / 112.56		Нет
<b>69</b>	C (TMB)	71.4	119.26 / 123.74 / 115.37		Нет
<b>70</b>	H	<b>7.5</b>	118.76 / 123.19 / 118.71		Нет
<b>82</b>	C (t-Bu)	74	122.89 / 127.44 / 113.06		Нет
<b>83</b>	H	<b>18.3</b>	118.26 / 123.41 / 120.71 118.19 / 122.12 / 121.94		Нет
<b>84</b>	C (t-Bu)	0.25	122.88 / 124.23 / 115.60		Да (B)
<b>85</b>	C (TMB)	9.44	121.10 / 123.74 / 113.87		Да (B)
<b>86</b>	C (TMB)	3.27	118.75 / 124.35 / 114.63		Да (B)
<b>87</b>	C (t-Bu)	9.33	125.43 / 127.74 / 114.76 125.91 / 127.74 / 114.15		Да (B)
<b>88</b>	O	14.8	120.57 / 119.43 / 121.15 120.02 / 119.48 / 121.05		Да (Cu)
<b>89</b>	C (t-Bu)	92.3	122.46 / 127.00 / 113.23		Нет
<b>90</b>	C (t-Bu)	38-47	124.35 / 127.43 / 113.92 123.48 / 127.43 / 113.52		Да (Zn)
<b>91</b>	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)

## Выводы

1. Разработаны мультиграммовые методы синтеза катехолаальдегидов и их защищенных аналогов, содержащих 1,1,4,4-тетраметилбутан-1,4-диильный фрагмент – прекурсоров для синтеза полифункциональных пирокатехинов/*o*-хинонов, содержащих тетралиновый фрагмент;
2. Разработаны подходы к синтезу и синтезированы с высокими выходами пространственно-экранированные пирокатехины/*o*-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 *o*-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 полядерных 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 ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **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. – №. 3. – P. 534-537.
2. **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. – №. 2. – P. 268-270.
3. **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. – №. 4. – P. 780-791.
4. **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. – №. 9. – P. 2102-2118.
5. **Жеребцов М. А.** Синтез и строение кубанового комплекса меди на основе *o*-хинона с бензоксазольным заместителем / М. А. Жеребцов, М. В. Арсеньев, Е. В. Баранов, С. А. Чесноков // Журнал структурной химии. – 2023. – Т. 64. – №. 11. – 117710.