

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского

Российской академии наук

(ИОХ РАН)

на правах рукописи



АРЗУМАНЯН АШОТ ВАЧИКОВИЧ

**Новые классы циклических кремнийорганических пероксидов:
синтез и превращения**

02.00.03 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., Терентьев А.О.

Москва – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ	5
2. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ВВЕДЕНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДНОЙ ГРУППЫ В ОРГАНИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЫ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	9
2.1. Введение	9
2.2. Синтез моногидропероксидов	10
2.2.1. Реакции присоединения к алкенам	10
2.2.2. Реакции замещения	19
2.2.3. Реакции присоединения к кетонам	35
2.2.4. Реакции окисления	37
2.2.5. Прочие реакции	44
2.3. Синтез геминальных бисгидропероксидов (ГБГ) и 1,1'-дигидропероксиди(алкил)пероксидов	50
2.3.1. Синтез геминальных бисгидропероксидов (ГБГ) из карбонильных соединений и их производных	50
2.3.1.1. Синтез ГБГ из кетонов и альдегидов	51
2.3.1.2. Синтез ГБГ из кеталей	61
2.3.1.3. Озонолиз алкиловых эфиров енолов и α -олефинов в присутствии H_2O_2	62
2.3.2. Синтез 1,1'-дигидропероксиди(алкил)пероксидов	63
2.3.3. Прочие реакции	67
2.4. Синтез трис- и тетра-гидропероксидов	71
2.5. Заключение	72
3. НОВЫЕ КЛАССЫ ЦИКЛИЧЕСКИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ: СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ)	73

3.1. Синтез 9-, 12-, 18-, 24-, 27- и 36-членных Si-пероксидных макроциклов	73
3.1.1. Синтез 9- и 12-членных Si-пероксидов	73
3.1.2. Синтез 18-, 24-, 27- и 36-членных Si-пероксидов	88
3.1.3. Анализ пероксидов с использованием ^{29}Si ЯМР спектров	100
3.2. Синтез бициклических 6- и 9-членных Si-пероксидов	101
3.2.1. Синтез бициклических 9-членных Si-пероксидов	101
3.2.2. Синтез бициклических 6-членных Si-пероксидов	105
3.3. Реакции сужения и расширения циклов при восстановлении 9- и 6-членных циклических Si-пероксидов	107
3.3.1. Восстановление 9-членных циклических Si-пероксидов до 7-членных циклических Si-эфиров <i>гем</i> -диолов	107
3.3.2. Восстановление 6-членного циклического Si-пероксида до 4- и 8-членных циклических Si-эфиров <i>гем</i> -диолов	111
3.4. Трансформация циклических Si-пероксидов в лактоны	113
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	119
4.1. Стартовые соединения	120
4.2. Эксперимент к таблице 1	123
4.3. Эксперимент к Таблице 2	124
4.4. Эксперимент к Таблице 3	125
4.5. Эксперимент к Таблице 4	127
4.6. Синтез и анализ 18-, 24-, 27- и 36-членных Si-пероксидов	128
4.7. Эксперимент к таблице 6	136
4.8. Синтез бициклических 6-членных Si-пероксидов	139
4.9. Эксперимент к таблице 7	140

4.10. Эксперименты к таблице 8	141
4.11. Восстановление 6-членного циклического Si-пероксида до 4- и 8-членных циклических Si-эфиров <i>гем</i> -диолов	143
4.12. Эксперимент к таблице 9	145
4.13. Эксперимент к таблице 10	145
4.14. Эксперимент к схеме 15	147
5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	148
6. СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	150
7. ПРИЛОЖЕНИЕ	151
8. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	176

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Органические пероксиды традиционно являются востребованным классом соединений. Более 50 лет они широко представлены в промышленности и в научных исследованиях как окислители и продукты автоокисления, инициаторы радикальных процессов, сшивающие агенты, строительные блоки. В последние десятилетия органические пероксиды, особенно циклического строения, привлекают большое внимание благодаря биологической активности, например, как антималярийные, антигельмитные и противораковые препараты.

Пероксиды, содержащие SiOO-фрагмент, имеют как родственные, так и специфические области применения с C-пероксидами и используются в качестве инициаторов полимеризации, в реакциях гидроксилирования аренов, пероксидирования, а также подвергаются термической трансформации с разрывом Si-C-связи, селективному восстановлению SiOOC- и SiOOSi-групп до SiOC- и SiOSi-групп. Кроме того, кремнийорганические пероксиды активно применяются для получения 1,2-диоксоланов, 1,2-диоксанов, 1,2,4-триоксанов, 1,2-диоксепанов, 1,2,4,5-тетраоксепанов, и 1,2,4,5-тетраоксанов. Si-Пероксиды являются интермедиатами в окислении по Флемингу и Тамао-Кумада.

Традиционно C-пероксиды рассматриваются также как возможные взрывчатые вещества, например, гексаметилентрипероксиддиамин (ГМТ), ди- и три-пероксиды ацетона и других кетонов; интерес к ним постоянно растет, однако нет никаких данных о взрывчатых свойствах соединений с SiOO-фрагментом.

В целом, химия Si-пероксидов развита существенно слабее в сравнении с химией C-пероксидов, в том числе, из-за ограниченного числа селективных методов их синтеза. Существует всего несколько подходов к получению продуктов с SiOO-фрагментом. Эти методы основаны на взаимодействии хлорсиланов с гидропероксидами в присутствии основания, реакций синглетного кислорода с силиленолями, соединений содержащих Si-H связь с озоном, гидропероксидов с N,O-бис(триметилсилил)ацетамидом и системы $\text{Co(L)}_2/\text{O}_2/\text{Et}_3\text{SiH}$ с непредельными соединениями.

Исследования по химии циклических Si-пероксидов, в том числе по их синтезу, представлены небольшим числом публикаций; сообщалось о структурах, содержащих фрагмент O-O-Si-O-O в цикле: 3,3,6,6,9,9-гексаметил-1,2,4,5,7,8-гексаокса-3,6,9-трисилонанах, 1,2,4,5,7,8-гексаокса-3-силонанах и о некоторых других подобных структурах. Данные о макроциклических и бициклических Si-пероксидах к моменту начала настоящего исследования отсутствовали. Такое положение дел во многом обусловлено использованием в синтезе циклических Si-пероксидов пары бифункциональных реагентов, которые легко образуют полимеры. Задача получения не олигомерных и полимерных, а циклических продуктов с заданным составом является сложной и не всегда разрешимой. Кроме того, подходы к получению циклических пероксидов дополнительно осложняются низкой устойчивостью O-O-фрагмента к действию многих реагентов, используемых в органическом синтезе.

Цель работы

Разработать общий подход к синтезу органических соединений с SiOO-фрагментом в составе цикла, исследовать общие закономерности протекания данного процесса. Показать возможность существования Si-пероксидных макроциклов и бициклов, содержащих несколько O-O-групп в молекуле; изучить синтетический потенциал циклических Si-пероксидов.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы

Разработан общий метод синтеза соединений с Si-O-O фрагментом в составе цикла. Предложен общий механизм образования Si-пероксидов при взаимодействии симметричных дихлор- и тетрахлордисиланов с бисгидропероксидами.

В реакциях взаимодействия симметричных дихлордисиланов с дипероксидными соединениями процессы циклизации преобладают над полимеризацией, что является, по нашим сведениям, первым примером самоорганизации в циклы реагентов, по структуре традиционных для синтеза полимеров. В реакции 1,2-бис(диметилхлорсил)этана, -этена и -этина с бисгидроперокси-соединениями происходит образование 9-, 12-, 18-, 24-, 27- и 36-членных циклических кремнийсодержащих пероксидов с высокими выходами (77 –

95%); ожидаемые полимерные пероксиды при этом не образуются. Важно отметить, что ранее не было известно ни одного примера 12-, 18-, 24-, 27- и 36-членных циклов с SiOOC-фрагментом.

Получены первые примеры циклических Si-пероксидов с двумя девятичленными пероксидными циклами в реакциях 1,2-бис(дихлор(алкил)силил)этанов, (E)-1,2-бис(дихлор(метил)силил)этена, 1,2-бис(дихлор(метил)силил)этина с 1,1'-дигидропероксиди(циклоалкил)пероксидами с хорошими выходами (52 – 95%). Впервые получены и выделены в индивидуальном виде соединения с шестью пероксидными группами в одной молекуле. При взаимодействии 1,2-бис(дихлор(алкил)силил)этанов с 1,1'-бисгидроперокси-4-*трет*-бутилциклогексаном образуются 6-членные бициклические пероксиды замещением двух атомов хлора в геминальном положении при атоме кремния гидропероксидными группами одной молекулы пероксида.

Обнаружено, что при восстановлении 9-членных Si-пероксидов трифенилфосфином происходит селективное превращение двух SiOOC-фрагментов в SiOC-фрагменты. В результате циклическая система сохраняется, а размер цикла уменьшается с 9- до 7-членного с образованием ранее неизвестных 1,6-диокса-2,5-дисилепанов с выходами 55 – 73%. Восстановление аналогичного 6-членного циклического пероксида приводит к другому результату: образуются 4- и 8-членные циклы. Таким образом, реализован первый пример синтеза циклических Si-эфиров из Si-пероксидов.

Циклические Si-пероксиды селективно трансформируются в лактоны с высокими выходами (62 – 90%) при взаимодействии с SnCl₄. Это первый пример применения Si-пероксидов для синтеза лактонов.

Разработан метод, существенно улучшающий качество регистрируемых спектров DOSY ЯМР (один из ключевых методов анализа Si-циклов) в недостаточно вязком для этих целей CDCl₃. Добавление в раствор исследуемого вещества в CDCl₃ наноразмерного силикагеля в количестве 1 % от массы раствора значительно увеличивает вязкость раствора, превращая его в устойчивый гель и, как следствие, происходит заметное разделение компонентов по коэффициентам диффузии. Метод представляет практическую ценность для анализа соединений, разлагающихся в DMSO-d₆ и D₂O, обычно используемых для DOSY ЯМР.

Степень достоверности и апробация работы

Строение и чистота полученных соединений подтверждены данными ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР спектроскопии с использованием методов 2D (COSY, HSQC и HMBC), 2D ^1H DOSY, 3D ^1H , ^{29}Si -HMBC-DOSY ЯМР, элементного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа.

Отдельные материалы диссертации представлены на кластере конференций по органической химии "ОргХим-2013", Санкт-Петербург 2013; XII Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение», Москва 2013; Международной конференции «Molecular Complexity in Modern Chemistry (MCMC-2014)», Москва 2014; XIII Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение», Москва 2015. По результатам работы опубликовано 2 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК (1 статья в журнале *Organometallics* и 1 статья в журнале *European Journal of Organic Chemistry*).

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 200 страницах, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка сокращений и условных обозначений, приложения и списка литературы. Библиография насчитывает 249 литературных источников.

2. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ВВЕДЕНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДНОЙ ГРУППЫ В ОРГАНИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЫ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

2.1. Введение

Гидропероксиды и пероксиды являются широко востребованным классом органических соединений в промышленном и лабораторном синтезе в качестве окислителей, инициаторов радикальных процессов и строительных блоков. Кроме того, гидропероксиды – интермедиаты и продукты в природных процессах, например, при автоокислении полиненасыщенных жирных кислот и ДНК.

Одна из наиболее активных областей использования пероксидных соединений в последние десятилетия связана с их широким спектром биологически активных свойств в том числе: антималярийных, антигельминтных, противораковых и анти-ВИЧ. Основными структурными фрагментами таких соединений служат 5-, 6- и 7-членные циклические пероксиды, полученные, главным образом, из моно- и ди-гидропероксидов.

Таким образом, гидропероксиды находят широкое применение в органическом синтезе, однако к моменту написания данной работы отсутствовали обзоры, посвященные подробному анализу и классификации основных подходов к синтезу гидропероксидов. В настоящей диссертационной работе ключевыми субстратами в синтезе циклических Si-пероксидов являлись дигидропероксисоединения и хлорсиланы; в связи с этим данный обзор, систематизирующий методы синтеза гидропероксидов, представляется весьма актуальным.

Литературный обзор посвящен основным методам введения гидропероксидной группы в органические молекулы, в состав которых изначально не входила пероксидная группа и охватывает литературу с начала XX века по 2015 г. В обзоре рассмотрены как широко применяемые, так и менее распространенные подходы к получению гидропероксидов, в том числе некоторые перегруппировки, приводящие к образованию гидропероксипродуктов.

2.2. Синтез моногидропероксидов

2.2.1. Реакции присоединения к алкенам

Взаимодействие алкенов с синглетным кислородом

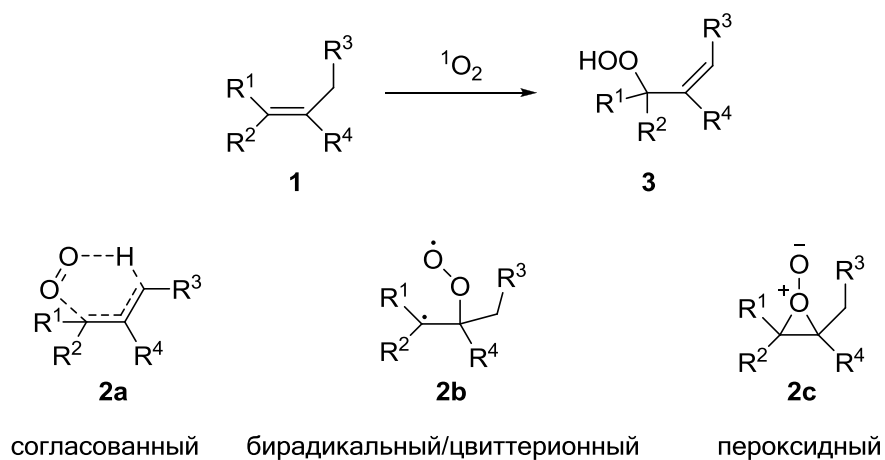
Химия синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$) привлекает большое внимание химиков не только из-за интересных механистических и синтетических аспектов [1, 2, 3, 4], но также из-за особой экологической [5, 6] и биомедицинской значимости [7, 8, 9]. Среди специфических типов реакции с участием $^1\text{O}_2$ с органическими субстратами можно выделить следующие: [4+2] -циклоприсоединение, [2+2]-присоединение к алкенам и еновая реакция, приводящая к гидропероксидам (схема 1). Еновая реакция [10, 11] была впервые открыта Шенком [12] (Schenck) в 1953 году.

Особое внимание было сконцентрировано на решении вопроса, как протекает эта реакция: по согласованному (синхронному) или по ступенчатому механизму. Изначально был предложен синхронный механизм (интермедиат **2a**, схема 1), затем бирадикальный / цвиттер-ионный (интермедиат **2b**, схема 1) и пероксидный (интермедиат **2c**, схема 1). Кинетический изотопный эффект в фотоокислении тетразамещенных, тризамещенных и цис-алкенах свидетельствует об образовании пероксидного интермедиата, в то время как для транс-алкенов было предложено частичное равновесие интермедиатов с исходными реагентами. Перехват интермедиатов сульфоксидами, фосфитами, сульфинатами и теоретические расчеты также свидетельствуют в пользу пероксидного механизма реакции [13].

Наблюдалось также протекание данной реакции параллельно по двум механизмам - пероксидному и цвиттер-ионному. В этом случае образуется смесь продуктов еновой реакции и циклоприсоединения [13].

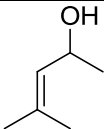
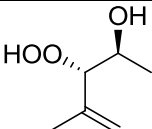
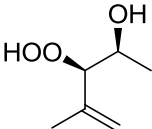
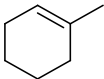
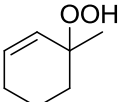
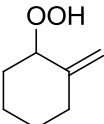
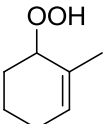
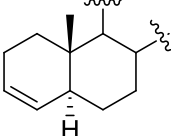
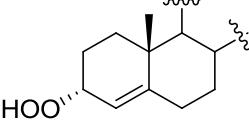
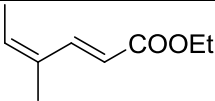
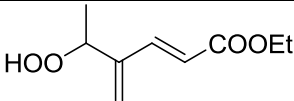
Подробный анализ влияния конформационных и конфигурационных, электронных и стерических аспектов, влияния растворителя и других эффектов на механизм еновой реакции можно найти в обзоре Стратакиса (Stratakis) и Орфанополоса (Orfanopoulos) [13].

Схема 1



Ниже представлены некоторые примеры пероксидов, полученных с использованием данной реакции.

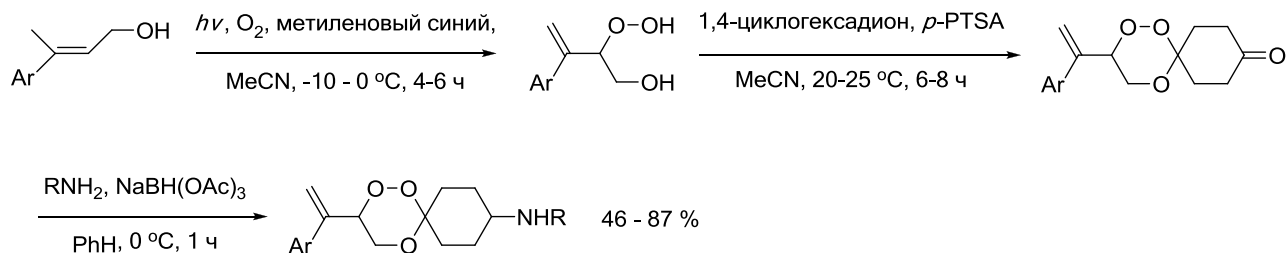
Реагент, 1	Продукт, 3	Выход (%)	Ссылка
		35	[14, 15, 16]
		34	
	R : CH₂(CH₂)₃OH (CH₂)₁₀CH₃ CH₂CH₂CH(OH)Ph	37 43 35	[17]

	 	89 (93:7)	[18, 19]
	  	49 43 8	[20]
		75	[21, 22]
		98	[23]

Этот метод хорошо применим к тетра- и три- замещенным олефинам, а в случае ди- и моно- замещенных олефинов окисление происходит очень медленно.

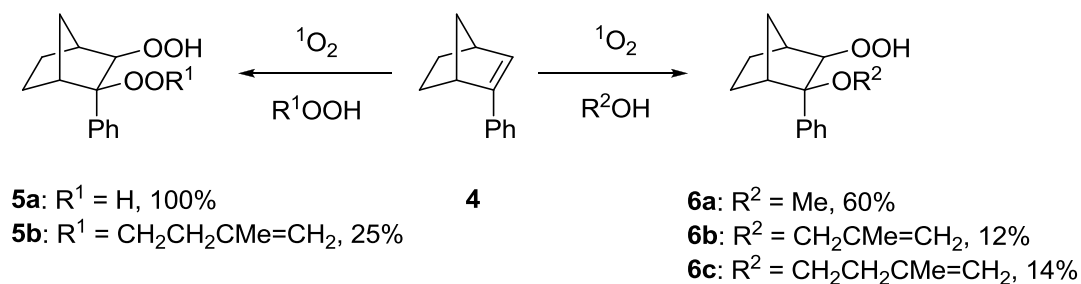
Благодаря высокой регио- и стерео- селективности эта реакция активно используется в органическом синтезе, в частности, в синтезе 1,2,4-триоксанов, обладающих противомаларийной активностью (схема 2) [24]; как ключевая стадия в окислении хиральных аллильных спиртов в полном синтезе плакорина (plakorin) и энантиохондрилина (enantio-chondrilin) [25]; при получении гидропероксифлавина [26], который является высокоселективным окислителем.

Схема 2



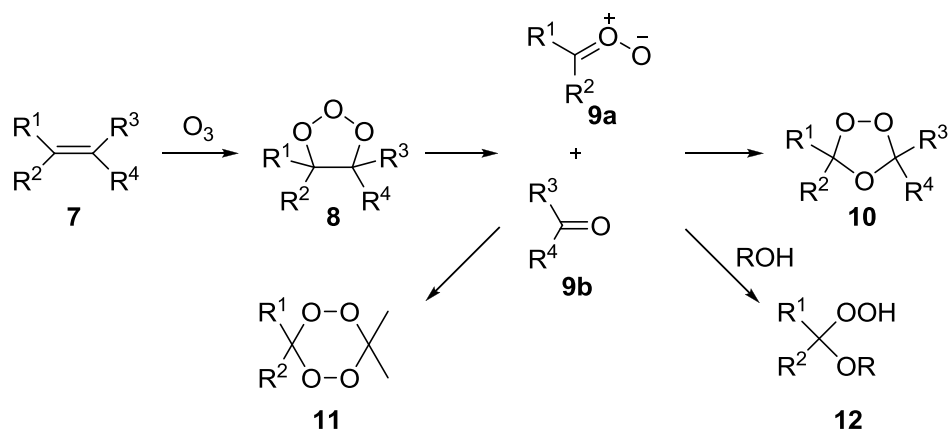
Реакция 2-фенилнорборнена **4** с синглетным кислородом в присутствии внешних нуклеофилов, таких как пероксид водорода, гидропероксиды и спирты, приводит к образованию 1,2-дигидроперокси- **5a**, 1-алкилперокси-2-гидроперокси- **5b** и 1-алкокси-2-гидроперокси-производных **6a-b**, соответственно (схема 3) [27, 28, 29].

Схема 3

**Озонолиз алкенов в присутствии ОН-реагентов**

Активные исследования озонолиза непредельных соединений, в особенности, олефинов, начались в середине XX века. Штаудингер (Staudinger), Криге (Criegee) и др. внесли существенный вклад в эту область химии. Предполагается, что при взаимодействии озона с двойной связью образуется вначале нестабильный мользонид **8**, который далее превращается в более стабильный озонид **10** (схема 4) [30].

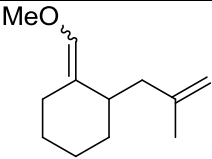
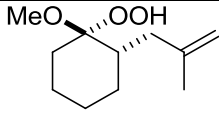
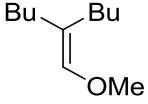
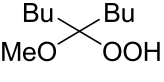
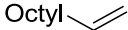
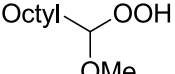
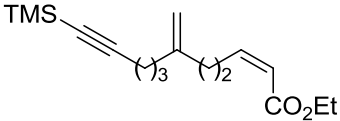
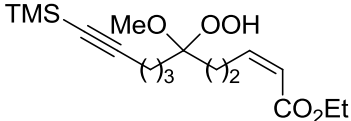
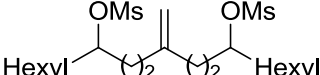
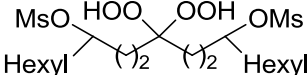
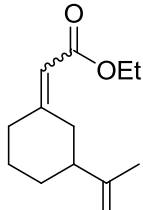
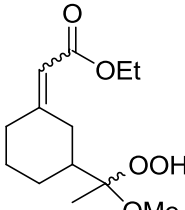
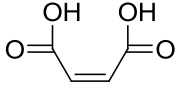
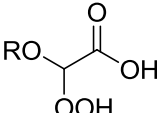
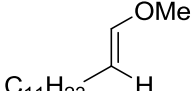
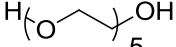
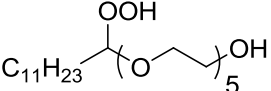
Схема 4

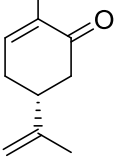
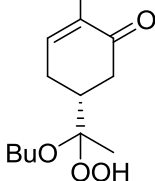


При распаде мользонида **8** генерируется высокореакционноспособный цвиттерион **9a**, который претерпевает последующие превращения: (1) в озонид **10**; (2) в тетраоксан **11** и (3) в гидропероксид **12** под действием некоторых протонных реагентов (растворителей), таких как спирты, вода и пероксид водорода.

В настоящее время окисление алкенов озоном в протонных растворителях широко используется для получения моногидропероксидов и *гем*-бисгидропероксидов (см. ниже) [34].

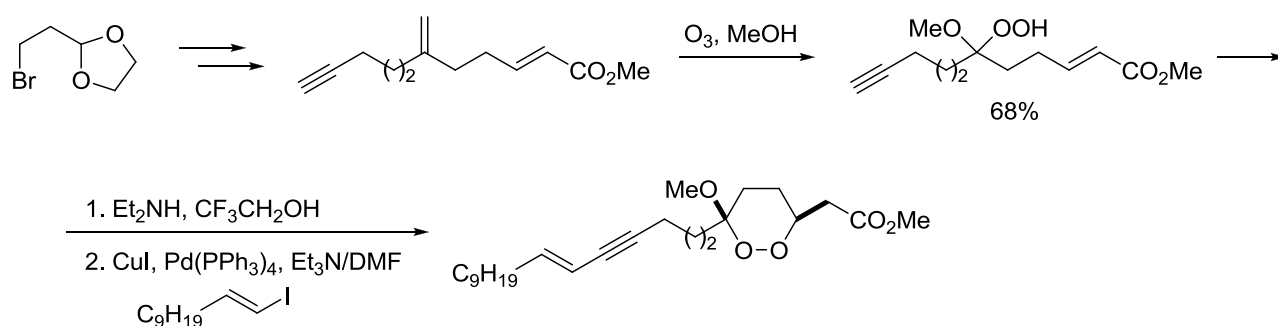
Реагент, 7	Растворитель /реагент	Продукт, 12	Выход (%)	Ссылка
	MeOH		77	[31]
	Ацетон/ H_2O		57	[31]
	Et_2O / H_2O_2		33	[32]

	MeOH		76	[33]
			68	[34]
	MeOH		72	[34]
	MeOH		32	[35]
	Et ₂ O/ H ₂ O ₂		76	[36]
	MeOH		94	[37]
	MeOH EtOAc/AcOH EtOAc/HCOOH		99 98 95	[38]
			41	[39]

	BuOH		35	[40]
---	------	--	----	------

Таким путем получены противомаларийные, антигрибковые и противораковые препараты [41, 42] например, пероксикарбоаты на основе хемоселективного озонлиза полиненасыщенных субстратов (схема 5) [35].

Схема 5

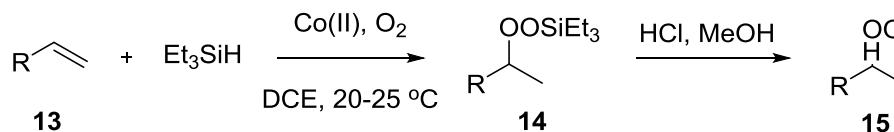


Взаимодействие системы $Co(L)_2/O_2/Et_3SiH$ с алкенами

Реакция Исаемы-Мукаямы – это хорошо зарекомендовавший себя метод введения пероксидной функции в молекулу [43, 44]. После её открытия в конце XX века вышло множество работ, посвященных получению сложных молекул с пероксидной группой в их составе; в этих работах реакция Исаемы-Мукаямы используется на одной из ключевых стадий синтеза [45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60].

Реакция Исаемы-Мукаямы основана на катализируемом различными производными ацетилацетоната кобальта (II) окислении алкенов **13** молекулярным кислородом в присутствии триэтилсилана (Et_3SiH) (Схема 6). Метод позволяет селективно, с высоким выходом синтезировать триэтилсилилпероксиды **14**. Последующая обработка этих соединений метанолом в присутствии каталитических количеств HCl сопровождается десилилированием с образованием гидропероксидов **15** (схема 6) [37]

Схема 6



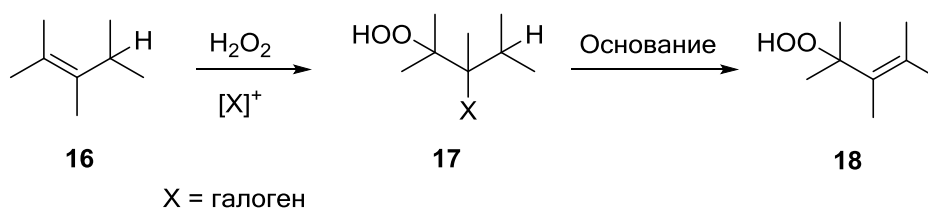
Данная реакция открывает возможности синтеза широкого спектра органических пероксисиланов сложного строения, в том числе содержащих различные функциональные группы [43, 45, 46, 49, 53, 61]. Изначально эта реакция была представлена как удобный метод синтеза пероксисиланов **14** из алкенов **13**, но далее стала использоваться и как метод получения гидропероксидов **15** [37, 54, 55].

Реакция Исаеямы-Мукаямы выполняет роль ключевой стадии синтеза ряда циклических пероксидов, обладающих высокой антипаразитарной активностью, например, плакиновых кислот [45, 46] и аналогов плакортинина [47] и артемизинина [57].

Взаимодействие алкенов с пероксидом водорода в присутствии галогенсодержащих окислителей

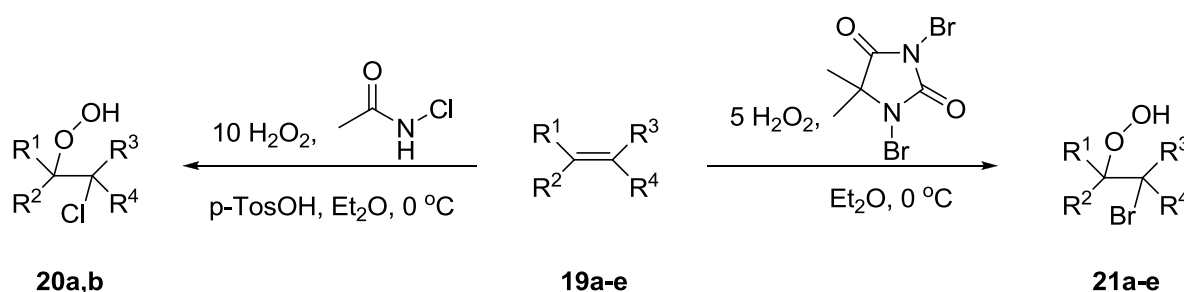
Мамфордом [62] (Mumford) и коллегами предложен метод получения β -галогенпероксидов **17** из олефинов **16**; последующая основно-катализируемая реакция приводит к образованию аллилгидропероксидов **18** (схема 7). В отличие от окисления синглетным кислородом, данный метод позволяет эффективно получать аллилгидропероксиды из моно- и дизамещенных олефинов.

Схема 7



β -Хлоргидропероксиды **20a,b** в представленной работе получали взаимодействием N-хлорацетамида и алкенов **19a-e** в присутствии 10-кратного избытка 98% пероксида водорода в эфирном растворе. Реакция протекает очень медленно при комнатной температуре в отсутствие кислоты, однако довольно энергично и экзотермично в присутствии следовых количеств *p*-толуолсульфокислоты уже при 0 °C. β -Бромгидропероксиды **21a-e** получены взаимодействием 1,3-дибром-5,5-диметилгидантоина и алкенов **19a-e** в присутствии 5-кратного избытка пероксида водорода в эфире (схема 8).

Схема 8



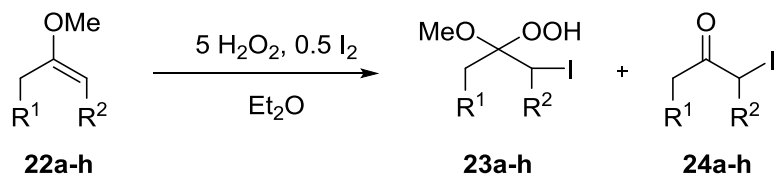
Продукт, выход (%)

20a , 60%	20b , 57%	21a , 76%	21b , 86%	21c , 80%	21d , 73%	21e , 55%

β -Хлор- и β -бром-гидропероксиды получают также кислотнo-катализируемым присоединением пероксида водорода к аллилгалогенидам [63], взаимодействием олефинов с пероксидом водорода и N-бромсукцинимидом [64], присоединением брома или хлора к олефинам в присутствии пероксида водорода [65].

Терентьевым и коллегами предложен метод получения 2-йод-1-метоксигидропероксидов **23a-h** реакцией енолэфиров **22a-h** с системой $\text{I}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ в диэтиловом эфире (схема 9) [66].

Схема 9



Продукт, выход (%)

23a , 33	23b , 38	23c , 35	23d , 34	23e , 45	23f , 41	23g , 33	23h , 32
24a , 40	24b , 45	24c , 54	24d , 41	24e , 43	24f , 44	24g , 57	24h , 49

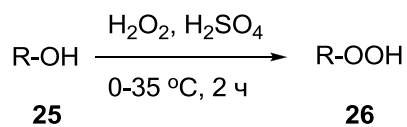
Оказалось, что 2-йод-1-метоксигидропероксиды **23a-h** малоустойчивы в условиях реакции и претерпевают частичный распад до 2-йодкетонов **24a-h**. Увеличение количества I_2 до 2.5 экв. по отношению к енолэфирам **22a-h** приводит к селективному образованию йодкетонов **24a-h** (67 – 94%).

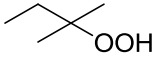
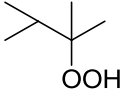
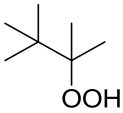
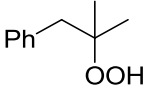
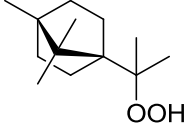
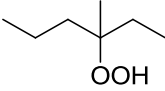
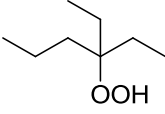
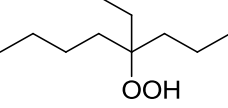
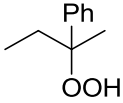
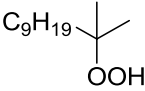
2.2.2. Реакции замещения

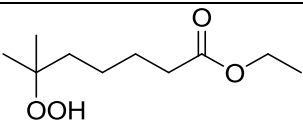
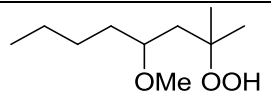
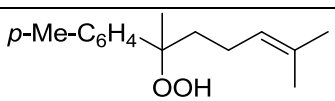
Синтез моногидропероксидов из спиртов

Первые работы по получению гидропероксидов **26** взаимодействием спиртов **25** с пероксидом водорода в присутствии серной кислоты появились в середине прошлого века (схема 10) [67, 68]. Данный подход активно используется для трансформации третичных спиртов в соответствующие алкилгидропероксиды (схема 10).

Схема 10



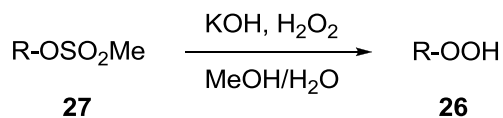
Продукт, 26	Выход, %	Ссылка
	56	[67]
	17	[69]
	69	[69]
	90	[69]
	93	[69]
	75	[70]
	30	[70]
	85	[70]
	61	[70]
	58	[71]

	75	[71]
	77	[71]
	74	[72]

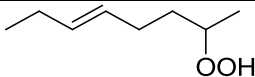
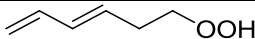
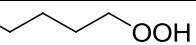
Синтез моногидропероксидов из метилсульфонатов

Как упоминалось выше, третичные алкилгидропероксиды легко образуются из соответствующих спиртов, но этот подход оказался непригодным для получения первичных и вторичных гидропероксидов. Во второй половине прошлого века Виллиамс (Williams), Мошер (Mosher) и др. осуществили синтез аллил- [73], н-алкил- [74, 75] и втор-алкилгидропероксидов [76] **26** реакцией соответствующих алкилмезилатов **27** с водным раствором пероксида водорода в присутствии основания (схема 11).

Схема 11



Продукт, 26	Выход(%)	Ссылка
Bu ⁿ -OOH	42	[74]
Amyl ⁿ -OOH	43	[74]
Hexyl ⁿ -OOH	44	[74]
Heptyl ⁿ -OOH	38	[74]

Octyl ⁿ –OOH	38	[74]
Nonyl ⁿ –OOH	39	[74]
Decyl ⁿ –OOH	45	[74]
Dodecyl ⁿ –OOH	70	[75]
Tetradecyl ⁿ –OOH	72	[75]
Hexadecyl ⁿ –OOH	73	[75]
Octadecyl ⁿ –OOH	70	[75]
2 - Butyl–OOH	67	[77]
Butyl ⁱ –OOH	74	[76]
2 - Pentyl–OOH	71	[76]
3 - Pentyl–OOH	76	[76]
Amyl ⁱ –OOH	83	[76]
Cyclopentyl–OOH	60	[76]
2 - Hexyl–OOH	81	[76]
3 - Hexyl–OOH	78	[76]
2 - Heptyl–OOH	70	[76]
4 - Heptyl–OOH	43	[76]
2 - Octyl–OOH	81	[76]
	43	[77]
	20	[78]
Ph– 	49	[71]

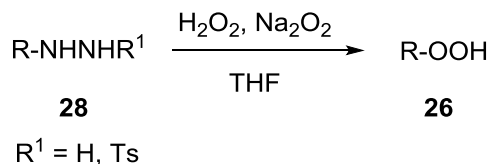
Выходы пероксидов обычно невысокие из-за их частичного распада под действием оснований, присутствующих в реакционной массе.

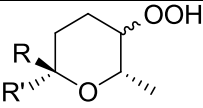
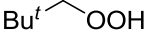
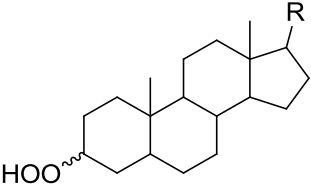
Сообщалось также о получении втор-гидропероксидов при взаимодействии соответствующих алкилтозилатов (алкилбромидов) с надпероксидом калия в растворе ДМФА и ДМСО [79], но данная реакция протекает неселективно; помимо гидропероксидов, образуются соответствующие диалкилпероксиды и спирты.

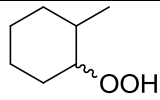
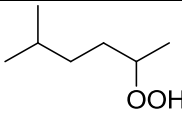
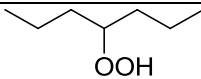
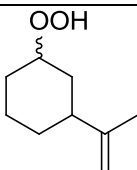
Синтез моногидропероксидов из производных гидразина

Еще одним методом, позволяющим получать гидропероксиды **26**, является нуклеофильное замещение пероксидом водорода гидразидного [37, 71, 80] или тозилгидразидного [81] фрагментов (схема12).

Схема 12



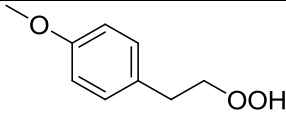
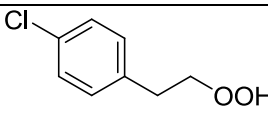
Продукт, 26	Выход (%)	Ссылка
 R, R' = OMe, H	56	[80]
	87	[81]
Cy-OOH	92	[81]
	R = 6-метилгептан-2-ил: 95 R = OH: 93 R = OAc: 95	[81]

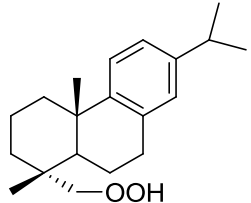
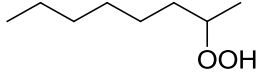
	90	[81]
	50	[71]
	45	[71]
	65 (цис-/транс- = 39/26)	[37]

Первичные и вторичные гидропероксиды **26** образуются также из соответствующих N-сульфогидразидов **29** окислением кислородом воздуха в основных условиях (схема 13) [82].

Схема 13



Продукт, 26	Выход, %
	72
	77
$\text{H}_3\text{C}(\text{H}_2\text{C})_{14}\text{H}_2\text{C}-\text{OOH}$	77
$\text{H}_3\text{C}(\text{H}_2\text{C})_{10}\text{H}_2\text{C}-\text{OOH}$	67

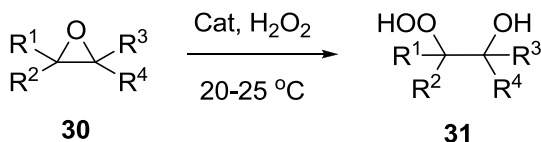
	78
	71

Синтез моногидропероксидов из оксиранов

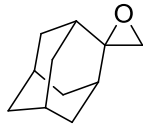
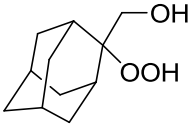
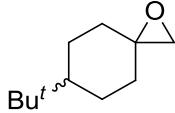
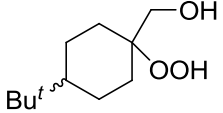
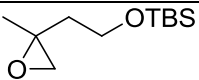
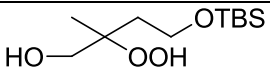
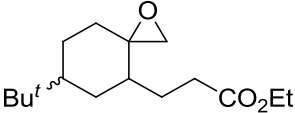
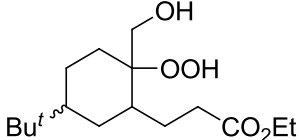
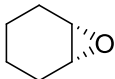
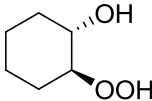
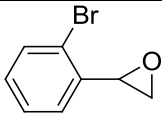
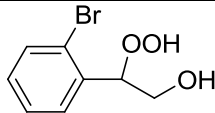
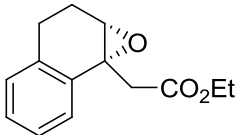
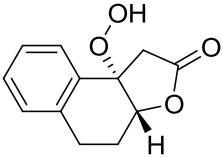
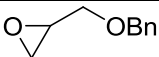
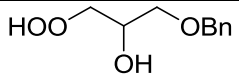
β -Гидроксипероксиды **31** являются прекурсорами для синтеза 1,2,4-триоксанов [53, 83, 84, 85, 86, 87], которые, в свою очередь, входят в состав многих антималярийных препаратов [17, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95].

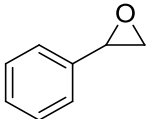
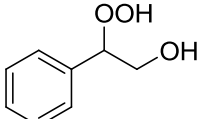
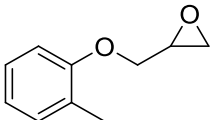
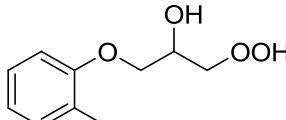
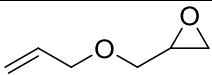
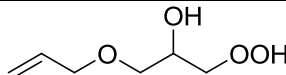
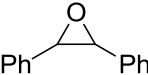
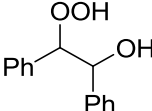
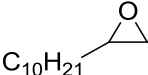
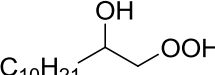
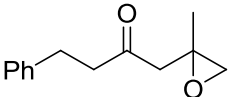
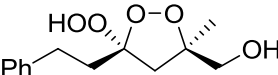
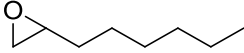
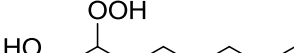
Важным методом получения β -гидроксипероксидов **31** является раскрытие оксиранового цикла под действием пероксида водорода, но этот подход долгое время был ограничен из-за использования высококонцентрированного H_2O_2 (90 или 98%) [83]. В 2005 году вышла работа Веннерстома (Vennerstrom) и коллег [86], в которой они использовали 50% H_2O_2 и $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$ в качестве катализатора, однако этот метод применим лишь к 1,1-дизамещенным эпоксидам, продукты получены с невысокими выходами. Жанг (Zhang) и Ли (Li) использовали систему $\text{SbCl}_3/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ /ультразвук [96]; хотя продукты были получены с относительно высокими выходами, метод применим только для стерически незатрудненных монозамещенных эпоксидов. В 2009 году вышла работа Ву (Wu) и коллег [97], в которой при комнатной температуре, в присутствии каталитических количеств фосфорномолибденовой кислоты (PMA) (схема 14), эфирный H_2O_2 легко реагирует с различными эпоксидами, давая соответствующие β -гидроксипероксиды **31** с высокими выходами (47 – 96 %; 4 – 12 ч.). Это метод получил широкое применение в органическом синтезе, главным образом, в синтезе артемезинина и его аналогов [98, 99].

Схема 14



Cat = PMA or $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PrNH}_2\text{-PMo}$

Реагент, 30	Продукт, 31	Выход(%), время (час)	Ссылка
		47, 6	[97]
		80, 8	[97]
		66, 4	[97]
		58, 12	[97]
		95, 6 90, 20	[97] [100]
		96, 10	[97]
		91, 2	[97]
		82, 12	[97]

		92, 15	[100]
		89, 15	[100]
		82, 15	[100]
		88, 30	[100]
		78, 20	[100]
		86(dr = 71:29),21	[99]
		45	[71]

В 2013 году Жанг (Zhang) и сотрудники использовали магнитные наночастицы (CoFe_2O_4) как носитель РМА ($[\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PrNH}_2\text{-PМо}]$) (схема 14) [100]. Данный катализатор также оказался эффективным для раскрытия эпоксидного цикла **30** под действием эфирного H_2O_2 . Реакция протекает в мягких условиях, гидропероксиды **31** образуются с высоким выходом (78 – 95%, 15 – 30 ч.) при комнатной температуре, катализатор может быть использован повторно.

Замещенные оксираны **32** легко трансформируются в соответствующие β -гидроксигидропероксиды **33** с хорошим выходом в эфирной $\text{SnCl}_4\text{ – H}_2\text{O}_2$ системе, где SnCl_4 действует как катализатор [101] (схема 15, метод А). Кроме этого, при добавлении SnCl_4 к **32** с последующим введением в реакцию эфирного H_2O_2 удалось получить *гем*-1,1-дигидропероксиды **34**. Хлорид олова способствует перестройке оксиранов в альдегиды и

Метод В

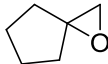
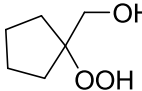
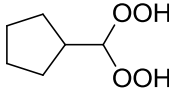
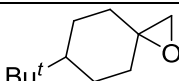
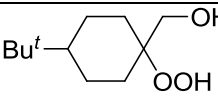
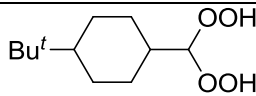
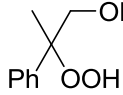
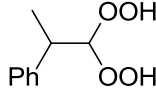
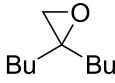
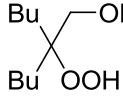
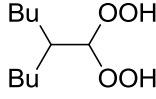
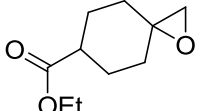
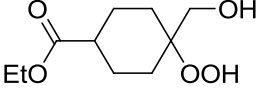
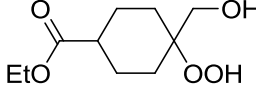
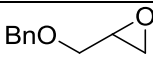
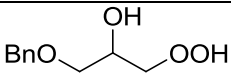
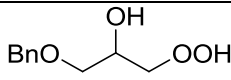
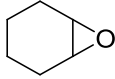
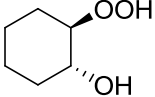
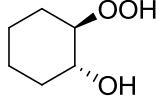
$$\text{HOO}-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-\text{OOH} \xleftarrow[2. \text{H}_2\text{O}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{Et}_2\text{O}]{1. \text{SnCl}_4, \text{CH}_2\text{Cl}_2} \text{Epoxide 32}$$

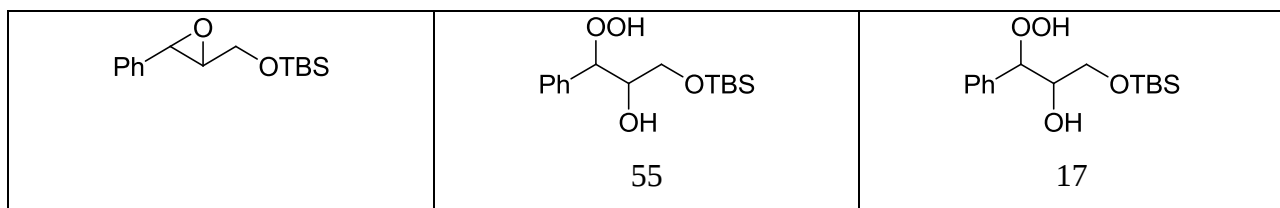
34
 $\text{R}^3 = \text{H}$

Метод А

$$\text{Epoxide 32} \xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{Et}_2\text{O}]{\text{SnCl}_4, \text{H}_2\text{O}_2} \text{3-OOH-3'-OH-3''-R}^3$$

33

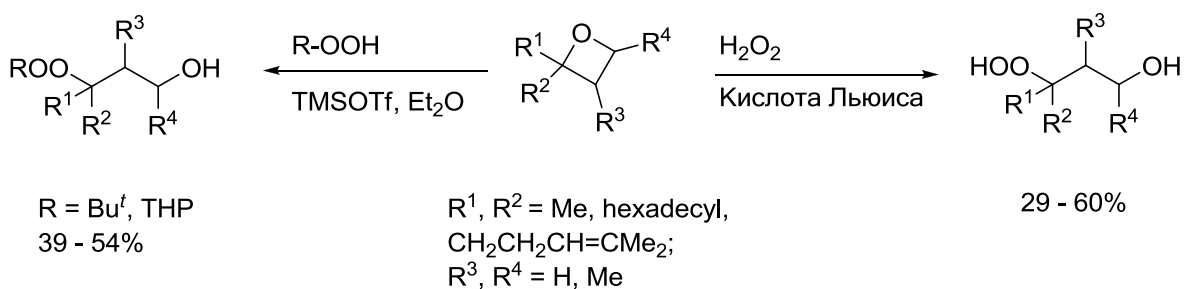
Реагент, 32	Продукт (метод А), выход (%)	Продукт (метод В), выход (%)
	 75	 47
	 61	 53
	 74	 33
	 49	 80
	 66	 55
	 61	 61
	 67	 30



Синтез моногидропероксидов из оксетанов

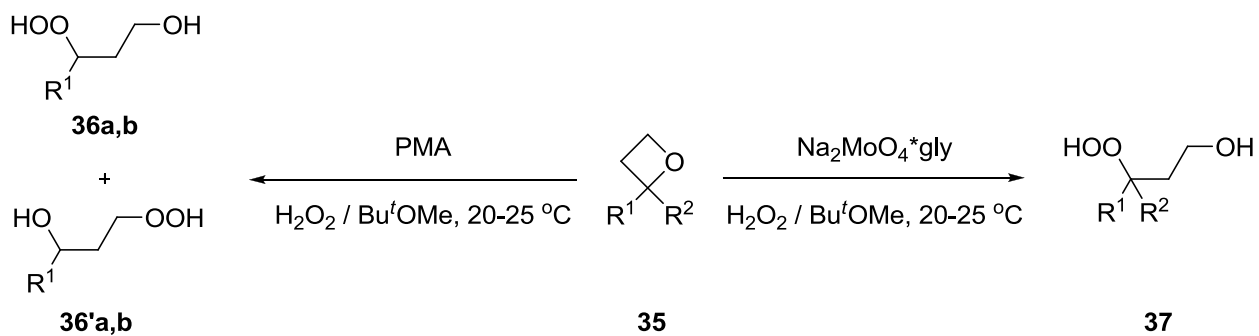
Существующие подходы к синтезу 1,3-пероксиалканолов, в основном, приводят к образованию рацемата [50, 102, 103]. Проблема получения энантимерно обогащенных 1,3-пероксиалканолов оставалась нерешенной до 2002 г, пока Дюссо (Dussault) и коллеги не предложили кислотно – катализируемое раскрытие оксетанового цикла под действием H_2O_2 [45, 104]. Реакция протекает региоселективно и с хорошей стереоселективностью с образованием энантимерно обогащенных 3-гидропероксиалканолов (схема 16). Раскрытие цикла под действием алкилгидропероксида дает 3-алкилпероксиалканол (схема 16). 3-Гидропероксиалканолы легко превращаются в энантимерно обогащенные 1,2,4-триоксепаны [53, 105, 106], строительные блоки для получения противомаларийных препаратов.

Схема 16



В 2014 г. Хан (Han) и Ву (Wu) провели эту реакцию на примере пергидролиза третичных оксетанов **35** в присутствии молибдата натрия (схема 17) [107]. Аналогичная реакция вторичных оксетанов **35** протекает в присутствии фосформолибденовой кислоты, приводя к образованию смеси продуктов **36a,b** и **36'a,b**; примеры полученных продуктов **37** представлены ниже (схема 17).

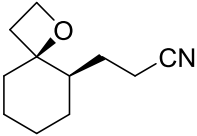
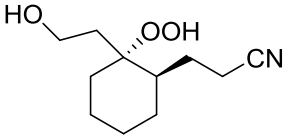
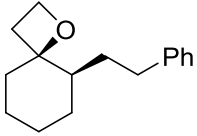
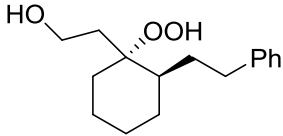
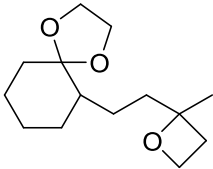
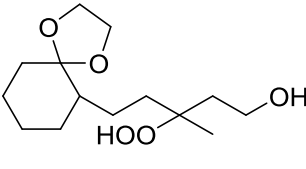
Схема 17



a: R¹ = -CH₂Cy; **36a:36'a** = 51:21(%)
 b: R¹ = -CH₂CH₂Ph; **36b:36'b** = 36:38 %)
 R²=H

R¹, R² = Cycloalkyl, Alkyl, Ar

Реагент, 35	Продукт, 37	Выход (%), время (час)
		59, 16
		50, 4
		78, 48
		85, 7.5
	 <i>цис:транс</i>	8:34, 34
		31:13, 24

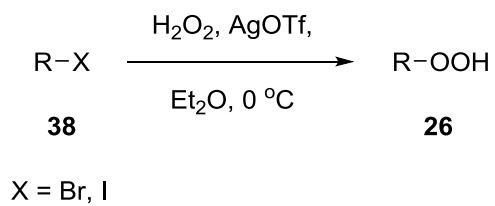
	<i>цис:транс</i>	
		43, 48
		41, 36
		57, 7

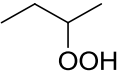
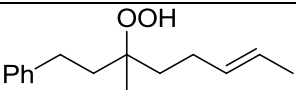
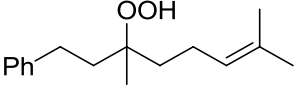
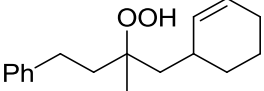
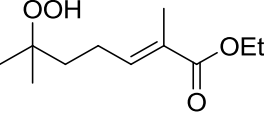
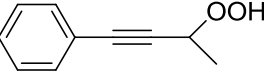
Различные функциональные/защитные группы оказались толерантными к условиям реакции, процесс протекает при комнатной температуре и с достаточно высокой стереоселективностью. В качестве побочных продуктов реакции образуются 1,3-дигидроксипроизводные и продукты их дегидратации.

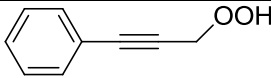
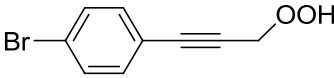
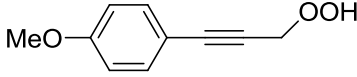
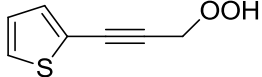
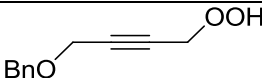
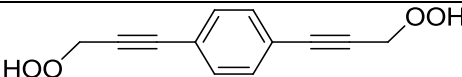
Синтез гидропероксидов из галогенпроизводных

Метод синтеза алкилгидропероксидов **26** из соответствующих алкилгалогенидов **38** в присутствии трифторацетата серебра впервые предложен Дэвисом (Davies) и коллегами в 1976 г [108]. Данный подход использовали для получения как первичных, так и для вторичных и третичных гидропероксидов **26** из иод- и бром- производных **38** (схема 18).

Схема 18



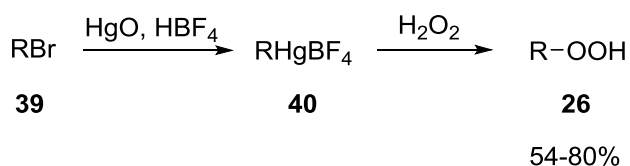
Продукт, 26	Выход (%)	Ссылка
Hexyl ⁿ -OOH	38	[108]
	42	[108]
EtMe ₂ C-OOH	39	[108]
Pr ⁱ Me ₂ C-OOH	40	[108]
Bu ⁱ Me ₂ C-OOH	45	[108]
Pr ₃ C-OOH	60	[108]
	83	[109]
	42	[109]
	85	[109]
	34	[109]
	98	[110]

	94	[110]
	84	[110]
	98	[110]
	71	[110]
	82	[110]
	77	[110]

Этот метод применим к широкому кругу субстратов, содержащих различные заместители, двойные [109] и тройные связи [110]. Пожалуй, единственным существенным недостатком этого метода является использование солей серебра в соотношении 1/1 к субстрату.

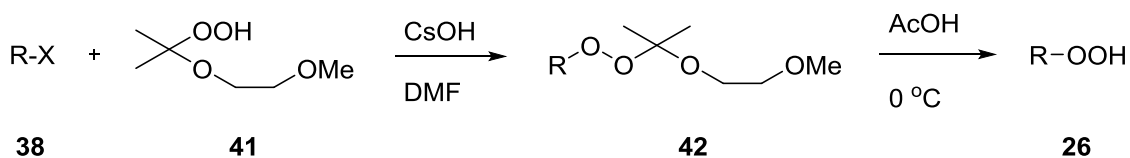
Позже вышла работа, где вместо солей серебра используют соединения ртути в сочетании с тетрафторборной кислотой, переводя алкилгалогениды **39** в алкилртуутьетрафторбораты **40**, последующее взаимодействие которого с пероксидом водорода приводит к образованию соответствующего гидропероксида **26** [111]. Этим методом можно получить первичные (72 – 80 %) и вторичные (54 %) пероксиды **26** (схема 19).

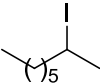
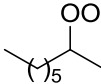
Схема 19

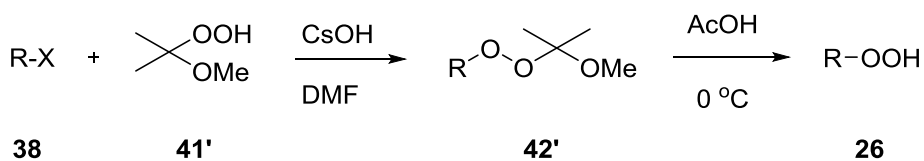


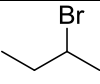
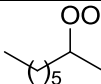
Дюссо (Dussault) и коллеги представили еще один двухстадийный синтез гидропероксидов **26** из алкил бромидов **38** и иодидов без использования соединений серебра. 2-(2-Метоксиэтокси)проп-2-ил- **41** и 2-метоксипроп-2-ил-гидропероксиды **41'** взаимодействуют с алкилгалогенидом **38** в присутствии гидроксида или карбоната цезия; последующий кислотный гидролиз **42** и **42'** приводит к алкилгидропероксидам **26** с хорошим выходом (схема 20) [112, 113].

Схема 20



Реагент, 38	Выход 42 (%)	Продукт, 26	Выход 26 (%)
C ₉ H ₁₉ Br	70	C ₉ H ₁₉ -OOH	85
	35		83



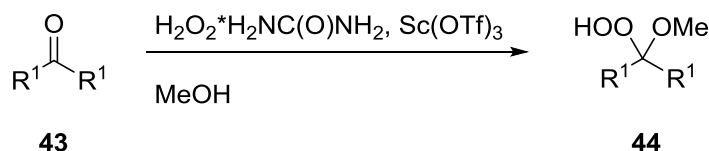
Реагент, 38	Выход 42' (%)	Продукт, 26	Выход 26 (%)
C ₉ H ₁₉ Br	72	C ₉ H ₁₉ -OOH	65
	25		75

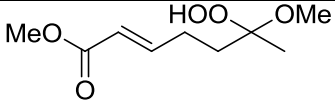
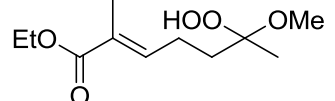
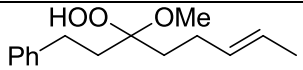
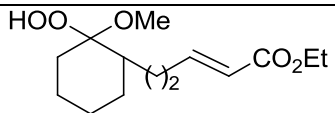
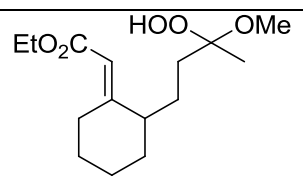
2.2.3. Реакции присоединения к кетонам

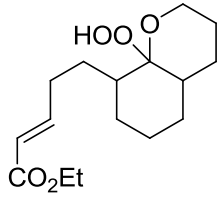
Обычно карбонильные соединения используются для получения *бис*-гидропероксидов; примеры получения моногидропероксидов немногочисленны.

В 2001 Кобаяши (Kobayashi) и коллеги разработали новый метод получения алкоксигидропероксидов **44** действием системы $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{NC(O)NH}_2 / \text{Sc(OTf)}_3$ на кетоны **43** в метаноле (схема 21) [109, 114, 115, 116]. Некоторые примеры полученных пероксидов **44** представлены ниже.

Схема 21



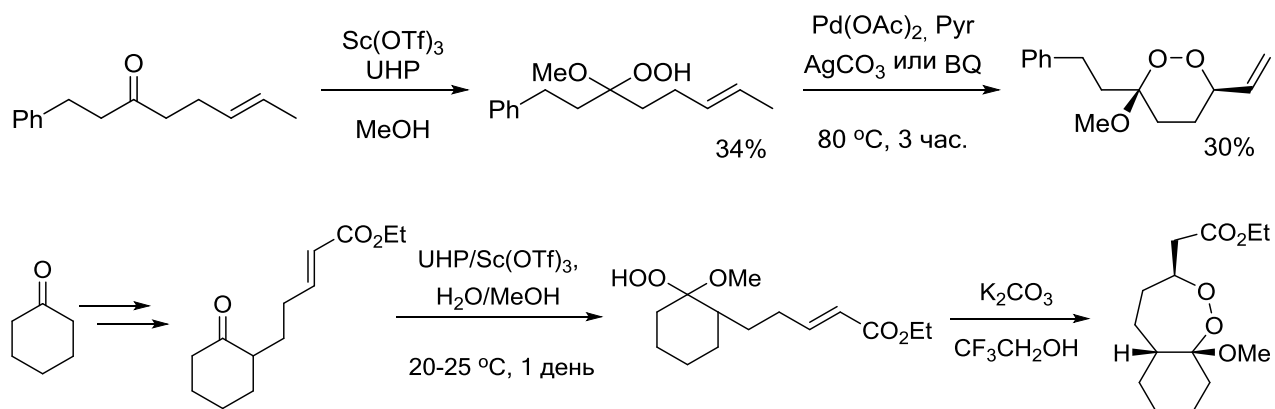
Продукт, 44	Выход (%)	Ссылка
	83	[114]
	34	[109]
	34	[109]
	86	[115]
	56	[115]

	75	[115]
---	----	-------

Реакция протекает в мягких условиях, нечувствительна к функциональным группам, продукты **44** получены с хорошим выходом.

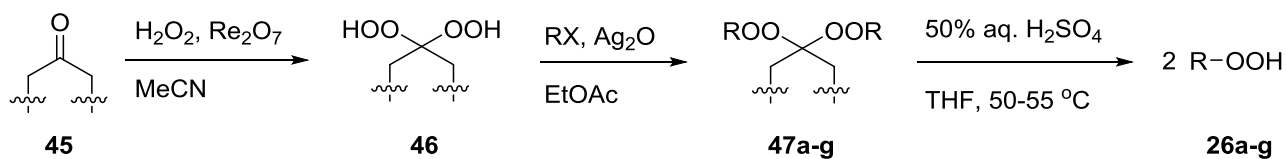
Алкоксигидропероксиды **44** активно используется для получения циклических пероксидов, обладающих противомаларийной активностью (схема 22) [109, 116].

Схема 22



Еще один подход к синтезу гидропероксидов **26a-g** из кетонов **45** предложен Дюссо (Dussault) и коллегами [117]. Кетон **45** превращают в 1,1-дигидропероксид **46** с последующим диалкилированием, полученный диалкилпероксикеталь **47a-g** гидролизуют в присутствии серной кислоты с образованием соответствующего алкилгидропероксида **26a-g** (схема 23). Этим методом можно получать как вторичные, так и первичные гидропероксиды.

Схема 23



Гидропероксид	R	Выход (%)
26a	Децил	78
26b	Гексил	49
26c	Бензил	60
26d	9-Деценил	62
26e	Ph(CH ₂) ₃	79
26f	2-Октил	48
26g	2-Додецил	63

2.2.4. Реакции окисления

Синтез моногидропероксидов из металлоорганических соединений

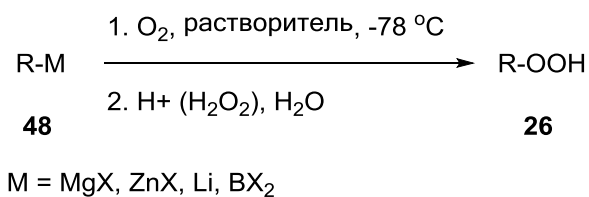
Первое упоминание о получении гидропероксидов **26** на примере окисления кислородом трифенилметилмагний хлорида с образованием трифенилметилгидропероксида [118, 58] (54%), появилось в начале XX века. В 1953 году опубликована работа по синтезу гидропероксидов **26** низкотемпературным окислением реактивов Гриньяра [119, 120]. Позднее вышла работа по автоокислению литийорганических соединений с последующим гидролизом, приводящим к образованию гидропероксидов **26** [121].

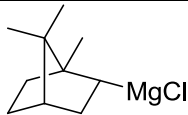
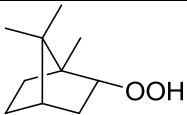
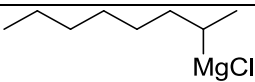
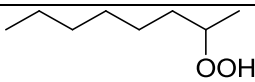
Низкотемпературное окисление алкилборанов позволяет получать алкилгидропероксиды **26** [122]. Автоокисление алкилборанов [123] приводит к образованию диалкилпероксиборанов; последующая обработка пероксидом водорода приводит к получению соответствующего пероксида **26** с хорошим выходом, однако лишь две

алкильные группы в исходном боране вовлечены в образование пероксида. Эта проблема была решена использованием алкилдихлорборанов вместо триалкилборанов.

Некоторые примеры пероксидов **26**, полученных окислением магний-, цинк-, литий-, и борорганических соединений **48** представлены ниже (схема 24).

Схема 24



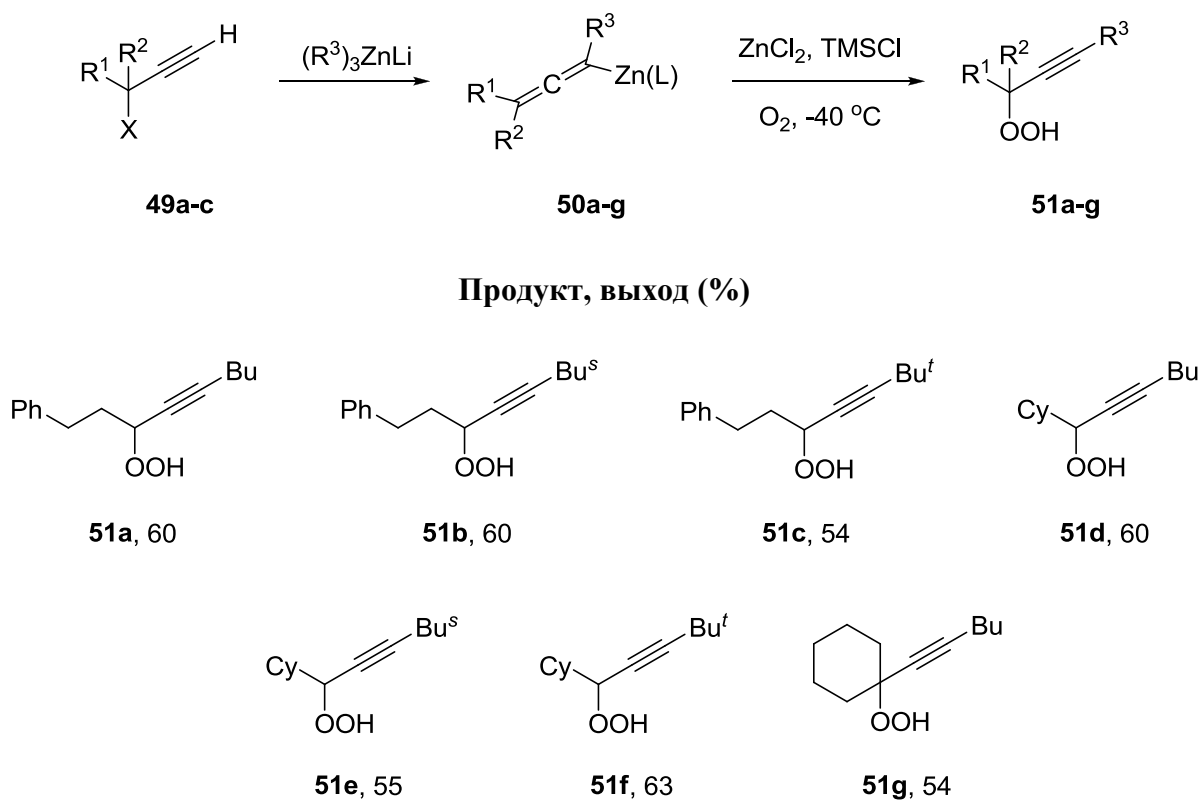
Реагент, 48	Продукт, 26	Выход 26 (%)	Ссылка
Bu ^t -MgCl	Bu ^t -OOH	86	[119]
Amyl ^t -MgCl	Amyl ^t -OOH	92	[119]
Bn-MgCl	Bn-OOH	30	[119]
		90	[119]
Cy-MgX	Cy-OOH	X = Cl: 66 X = Br: 30	[119]
Et-MgCl	Et-OOH	57	[119]
Bu ⁿ -MgCl	Bu ⁿ -OOH	57	[119]
Bu ⁿ -Li	Bu ⁿ -OOH	36	[119]
Zn(Bu ⁿ) ₂	Bu ⁿ -OOH	48	[119]
		21	[71]

		18	[71]
Hexyl—MgCl	Hexyl—OOH	98	[124]
		97	[124]
		30	[121]
		69	[121]
		61	[126]
		62	[126]
		64	[126]
		58	[126]
Bu ⁿ ₃ B	Bu ⁿ —OOH	92	[122]
		95	[122]
		84	[122]

Функционализированные цинкорганические субстраты, полученные переметаллированием борорганических производных соединениями цинка, могут быть окислены до гидропероксидов **26** с высокой селективностью при использовании кислорода в перфторированных растворителях при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ [125, 126].

Харада (Harada) и Куцува (Kutsuwa) предложили метод получения пропаргилгидропероксидов **51a-g** региоселективным аэробным окислением алленилцинка **50a-g** (схема 25) [127].

Синтез 25



Соединения **50a-g**, образующиеся из пропаргилпроизводных **49a-c** под действием триорганозинкатов лития, в атмосфере кислорода в присутствии хлорида цинка и триметилхлорсилана региоселективно превращаются в пропаргилгидропероксиды **51a-g**. ZnCl_2 и TMSCl в этой реакции применяются с целью конверсии изначально генерируемого комплекса цинка в более реакционноспособные хлорпроизводные.

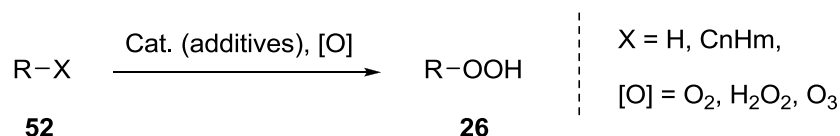
Кадмийорганические соединения также подвергаются автоокислению с образованием алкокси- и алкилперокси-производных [128]. Однако органические соединения кадмия не используются для получения гидропероксидов, поскольку в большинстве случаев основным продуктом являются спирты, а пероксиды образуются в следовых количествах.

Синтез моногидропероксидов окислением углеводородов. C-H- / C-C- активация

Процессы окисления углеводородов с использованием O_2 [129], в особенности, п-ксилола, кумола, изобутана, этилбензола, циклогексана, циклоалкенов, тулуола, н-бутана и т.д. имеют важное научное, практическое и коммерческое значение. С 1950-х годов началось активное развитие этой области, поскольку эти процессы связаны с получением таких промышленно важных и крупнотоннажных продуктов, как полиэтилентерефталат (ПЭТФ, лавсан), кумилгидропероксид, третбутил- и фенилэтил- гидропероксидов, циклогексанол, бензойная кислота и т.д. Гидропероксиды являются одними из ключевых интермедиатов в представленных процессах. В этой главе мы рассмотрим процессы, в которых конечным продуктом являются именно гидропероксиды.

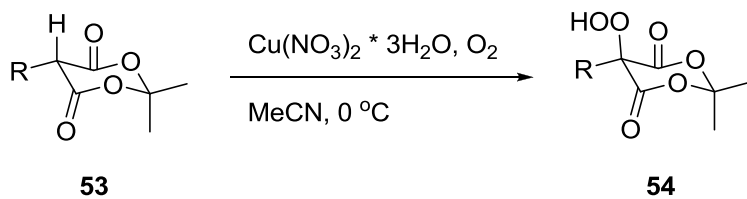
Хотя первые работы по аэробному и низкотемпературному (H_2O_2) окислению углеводородов появились в середине прошлого столетия, в настоящее время продолжают развиваться методы низкотемпературного окисления метана и этана до соответствующих гидропероксидов [130, 131], получения *трет*-бутилгидропероксида [132, 133, 134], кумилгидропероксида [135], гидропероксида этилбензола [136, 137], циклогексилгидропероксида [138]. Общую схему получения гидропероксидов **26** из соответствующих углеводородов **52** можно представить в следующем виде (схема 26) [139, 140, 141, 142, 143].

Схема 26

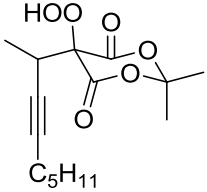
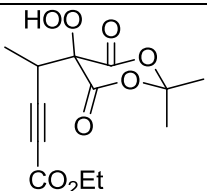
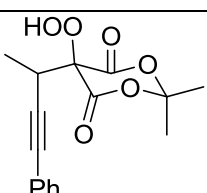
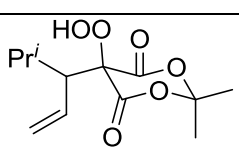
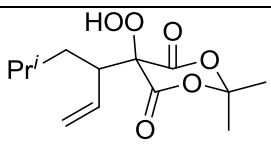
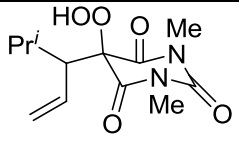


В 2012 году вышла работа по Cu-катализируемому селективному аэробному гидропероксидированию кислот Мельдрума **53** до их гидропероксипроизводных **54** (схема 27) [144].

Схема 27



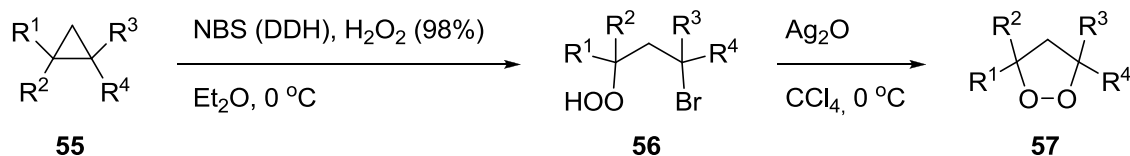
Гидропероксид 54	Время реакции (час.)	Выход 54 (%)
	6	>95
	6	92
	2	>95
	2	80
	2	78

 C ₅ H ₁₁	2	80
 CO ₂ Et	3	>95
 Ph	2	>95
 Pr ⁱ	4	59
 Pr ⁱ	4.5	86
 Pr ⁱ	8	49

Реакция протекает в довольно мягких условиях и толерантна к функциональным группам в исходном субстрате **53**.

Стоит упомянуть еще о синтезе 1,2-диоксоланов **57** из циклопропанов **55** через расщепление C-C связи в исходном циклопропане с образованием галогенгидропероксидов **56** (схема 28) [64, 145].

Схема 28



Гидропероксид 56	Выход 56 (%)	1,2-Диоксолан 57	Выход 57 (%)
	60		93
	50		94
	65		91
	50		72
	85		90

Однако данный метод получения гидропероксидов **56** и 1,2-диоксоланов **57** не получил широкого применения, видимо, из-за использования 98% H_2O_2 и Ag_2O в избытке.

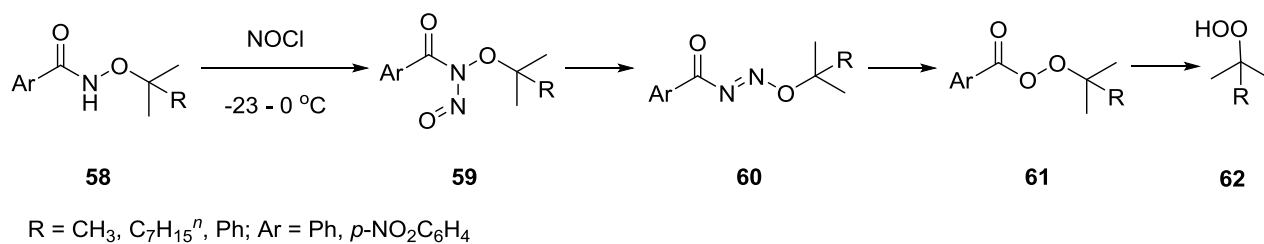
2.2.5. Прочие реакции

Получение трет-алкилгидропероксидов из N-алкоксибензамидов

Третичные гидропероксиды **62** получены с низким выходом (20 – 30%) исходя из N-алкоксибензамидов **58**. Соединения **58** окисляются нитрозилхлоридом до N-алкокси-N-нитрозобензамидов **59**, которые превращаются в 1-(бензоилокси)-2-алкоксидиазены **60**.

Далее **60** разлагаются, превращаясь в смесь продуктов, включая перэфиры **61**. Гидролиз последних приводит к образованию алкилгидропероксидов **62** (схема 29) [146].

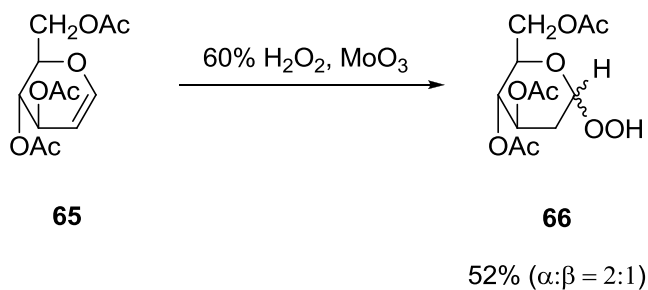
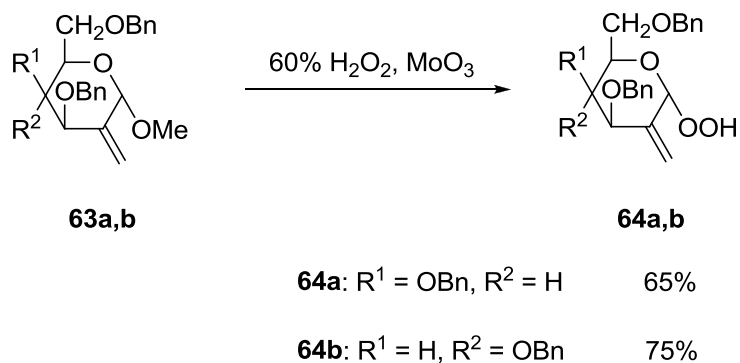
Схема 29



Окисление глюкозидов и глюкалей пероксидом водорода в присутствии Мо-катализатора

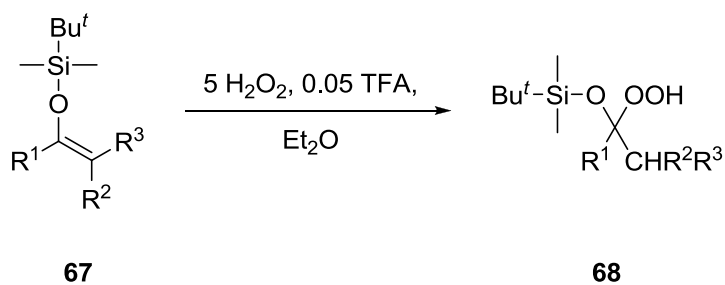
Ненасыщенный глюкозид **63a,b** окисляется H_2O_2 в присутствии Мо-катализатора до соответствующего α -аномерного гидропероксида **64a,b**. Похожая реакция глюкаля **65** приводит к образованию аномерного гидропероксида **66** с α/β -аномерным соотношением 2/1 (схема 30). Эти пероксиды используются в качестве хиральных окислителей аллильных спиртов и сульфидов [147, 148, 149].

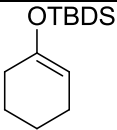
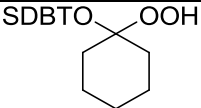
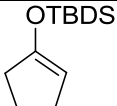
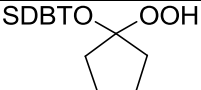
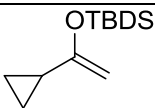
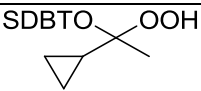
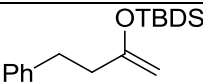
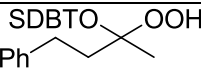
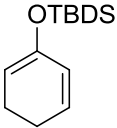
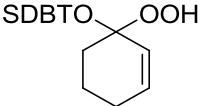
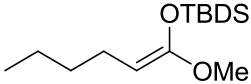
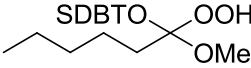
Схема 30

**Взаимодействие пероксида водорода с Si-эфирами енолов**

Обработка *трет*-бутилдиметилсилиловых эфиров енолов **67** избытком безводного пероксида водорода в эфире в присутствии каталитических количеств трифторуксусной кислоты приводит к образованию α -*трет*-бутилдиметилсилоксигидропероксидов **68** с высокими выходами (60-88%) (схема 31) [150].

Схема 31

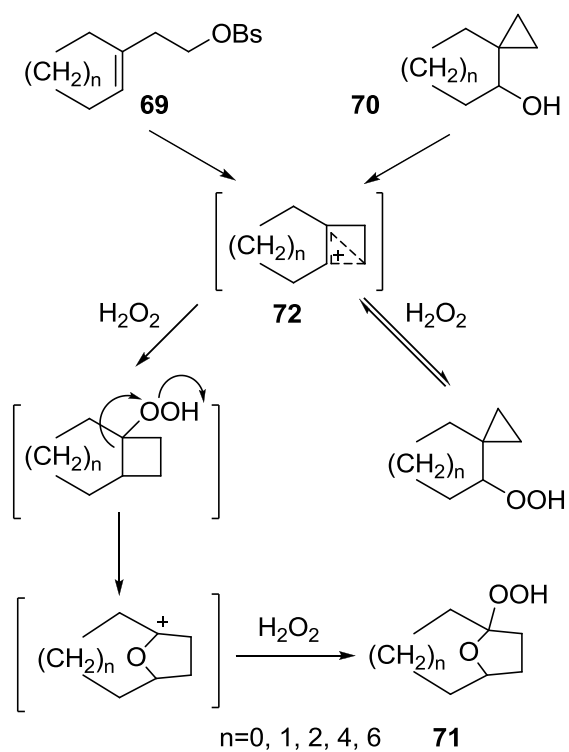


Реагент 67	Гидропероксид 68	Выход 68 (%)
		88
		60
		70
		71
		76
		72

Перегруппировка Криге. Синтез бициклических гидропероксидов

Долгие годы перегруппировка Криге пероксиэфира гидропероксида декалина была известна как способ получения мостикового оксабицикла и не привлекала особого внимания. Впоследствии эту реакцию начали использовать как метод увеличения размера циклов с целью создания подходов к получению сесквитерпенов. В работе Лилли (Lillie) и Рональда (Ronald) представлен метод синтеза гидропероксиоксабициклов **71** со средним и большим размером цикла [151]. Эта реакция идет как с бразилатами **69**, так и с бициклическими спиртами **70** в системе ТГФ- H_2O_2 , и приводит к увеличению размера цикла на два атома с образованием гидропероксипроизводных **71** (схема 32).

Схема 32



Реагент 69	Продукт 71, выход (%)	Реагент 70	Продукт 71, выход (%)
	 78		 90
	 73		 91
	 84		 91

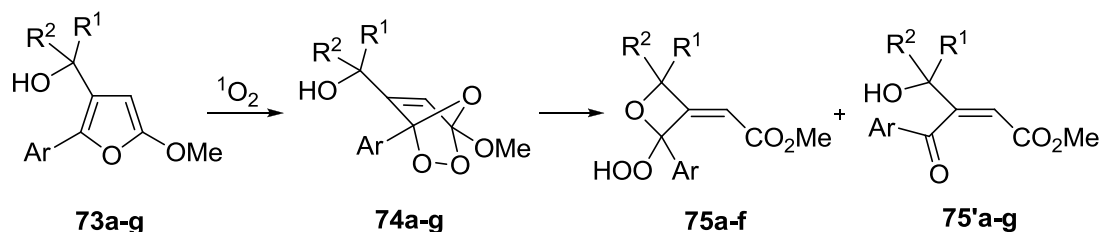
	47		72
	81		84

Реакция включает образование циклопропил-циклобутил-карбокатиона **72**, который претерпевает перегруппировку до циклобутильного производного с образованием гидропероксиоксабицикло-производных **71** (схема 32).

Перегруппировка эндопероксидов, полученных из производных фурана

Эндопероксиды **74**, полученные из 2-алкоксифуранов **73**, являются термически нестабильными и перегруппировываются по различным направлениям, в зависимости от природы заместителя при третичном атоме углерода в **74** (схема 33) [152].

Схема 33



Реагент, 73a-g	R¹	R²	Ar	Выход 75a-f (%)	Выход 75'a-g (%)
73a	Et	Et	Ph	88	следы

73b	Ph	Ph	Ph	90	следы
73c	Et	Et	4-Br-C ₆ H ₄	92	следы
73d	Ph	Ph	4-Br-C ₆ H ₄	93	следы
73e	Me	Et	Ph	90	следы
73f	Me	Ph	Ph	93	следы
73g	Me	H	Ph	-	87

Перегруппировка эндопероксидов **74a-f**, имеющих в 5-ом положении заместитель с третичной ОН-группой, приводит к образованию гидропероксиоксетана **75a-f** и, в следовых количествах, кетозфира **75'a-f**; в тех же самых условиях перегруппировка эндопероксида **74g**, имеющего в 5-ом положении заместитель с вторичной ОН-группой, приводит к образованию исключительно Z-кетозфира **75'g** (схема 33) [153].

2.3. Синтез геминальных бисгидропероксидов (ГБГ) и 1,1'-дигидропероксиди(алкил)пероксидов

2.3.1. Синтез геминальных бисгидропероксидов (ГБГ) из карбонильных соединений и их производных

Большинство известных методов получения ГБГ основаны на реакциях конденсации кетонов с пероксидом водорода, катализируемых протонными и Льюисовыми кислотами, катализируемой вольфрамовой кислотой конденсации кеталей с H₂O₂ и озонолизе простых эфиров енолов и α-олефинов в присутствии H₂O₂.

2.3.1.1. Синтез ГБГ из кетонов и альдегидов

Конденсация кетонов и альдегидов с пероксидом водорода, катализируемая протонными кислотами

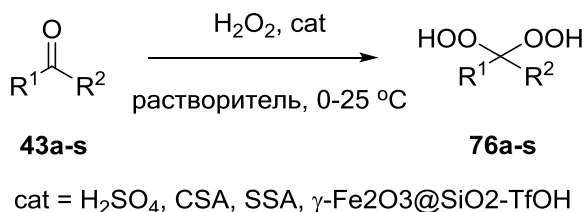
С использованием в данной реакции эфирных (4 – 8%) и водных (4 – 95%) растворов H_2O_2 , протонных кислот (H_2SO_4 , HCl , HClO_4 , HCO_2H и т.д.) в качестве катализаторов, при температуре от 0 до 25°C из диалкил-, алкиларил-, диарилкетонов, циклоалканонов и адамантанона получены ГБГ [154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161]. Однако эти реакции характеризуются низкой селективностью, а выход продукта в случае циклоалканонов, существенно зависит от размера цикла и pH реакционной среды, что ограничивает область применения и снижает препаративную значимость данных методов.

Что касается стероидных кетонов [162, 163, 164], то бисгидропероксиды из них довольно легко и с 70-95% выходом образуются при использовании 4 – 8% безводных эфирных или 30% водных растворов пероксида водорода в спирте, дихлорметане или ацетонитриле в присутствии соляной кислоты. Однако данная реакция ограничивается довольно узкой структурной областью стероидных кетонов и альдегидов.

В случае эфиров кетокислот [165, 166, 167] образуется, как правило, смесь пероксидов, соотношение которых сильно зависит от концентрации серной кислоты, используемой как катализатор. К недостаткам этого метода можно отнести также низкую конверсию (60 – 70% за 192 часа) и сложную процедуру выделения продуктов.

Проблема селективного синтеза ГБГ **76a-s** с высоким выходом из альдегидов и кетонов **43a-s** различного строения, была решена за последние 7 – 8 лет, начиная с работ Терентьева [168] и коллег и в дальнейшем других химиков-органиков, путем проведения реакции в гомогенной среде, как правило, за счет добавки ТГФ или MeCN (схема 34) [169, 170, 171]. Некоторые примеры полученных гидропероксидов **76a-s** представлены в таблице 1.

Схема 34



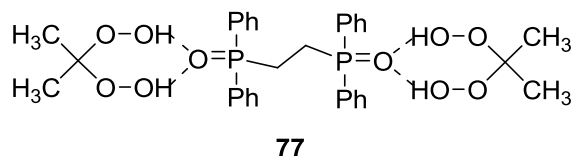
В этих работах для превращение карбонильных соединений **43a-s** в *гем*-бисгидропероксиды **76a-s** использовался водный раствор H₂O₂, ниже следует краткое описание методов (схема 34, таблица 1 в конце раздела):

- (1) H₂SO₄-катализируемая реакция 5 – 8-, 12-членных циклоалканонов (12 – 95 %) и линейных кетонов (43 – 72%) с H₂O₂ (37% водный раствор) в растворе ТГФ, при 15 – 20 °С, 2 – 6 ч. (*метод А*) [168];
- (2) (CSA) камфора сульфокислота-катализируемая реакция алкил-, фенил-альдегидов (28 – 77 %) с H₂O₂ (70% водный раствор) в растворе Et₂O, при 25 °С, 16 – 40 ч. (*метод В*) [169];
- (3) (SSA) SiO₂-SO₃H-катализируемая реакция 5 – 7-членных циклоалканонов (75 – 98 %) и линейных алкил-, арил-кетонов (75 – 98 %) и альдегидов (85 – 95 %) с H₂O₂ (30% водный раствор) в растворе MeCN, при 25 °С, 16 – 160 мин., катализатор возможно регенерировать и использовать повторно (*метод С*) [170];
- (4) γ-Fe₂O₃@SiO₂-TfOH-катализируемая реакция 5 – 7-, 12-членных циклоалканонов (81 – 96 %), линейных алкил-, арилкетонов (41 – 96 %) и альдегидов (62 – 78 %) с H₂O₂ (30% водный раствор,) в растворе MeCN, при 25 °С, 41 – 480 мин., катализатор магнитно-разделен и рециклизован (7 раз, без понижения активности) (*метод D*) [171].

Конденсация кетонов и альдегидов с пероксидом водорода, катализируемая кислотами Льюиса и другими каталитическими системами

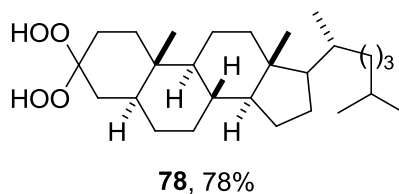
В результате взаимодействия H₂O₂ и бис(дифенилфосфин)этана в ацетоне при использовании в качестве катализатора - Ph₂SnCl₂ (или R₂SnBr₂) с выходом 90% образуется аддукт - бис(дифенил-фосфиноксид)этан•2(2,2-дигидропероксипропан) **77**,

стабилизированный водородными связями, образующимися между гидропероксидными группами пероксида ацетона и атомами кислорода фосфиноксида [172].



Катализируемая иодом реакция пероксидирования кетонов с получением геминальных бисгидропероксидов была изучена на примере синтеза бисгидропероксида из 4-*трет*-бутилциклогексанона **43с** в реакции с пероксидом водорода. Наилучший выход пероксида **76с** (90%) достигнут при использовании 0.1 экв. I_2 по отношению к кетону **43с** в растворе MeCN при комнатной температуре. Метод оказался применим к циклоалкил- и диалкилкетонам (60 – 98%), в случае ацетофенона выход ГБГ существенно ниже – 16% [173]. Значительным недостатком этого метода пероксидирования является необходимость отделения I_2 от продуктов реакции, которое в работе осуществляли с использованием колоночной хроматографии. Метод удобен только для получения малых количеств геминальных бисгидропероксидов.

За последние несколько лет осуществлен ряд металл-катализируемых реакций, позволяющих получать геминальные бисгидропероксиды как из кетонов, так и из альдегидов. $Bi(OTf)_3$ - (*метод E*) [174], $AlCl_3 \cdot H_2O$ - (*метод F*) [175], $SrCl_2$ - (*метод G*) [176] и [Re]-катализируемые (*метод H*) [177] реакции в растворе MeCN при комнатной температуре позволяют получать бисгидропероксиды различного строения в мягких условиях, селективно и с довольно высокими выходами. В случае Re_2O_7 -катализируемой реакции возможно получение пероксида **76l** из соответствующего кетала с выходом 81%, а также стероидного ГБГ **78** из соответствующего кетона [177].

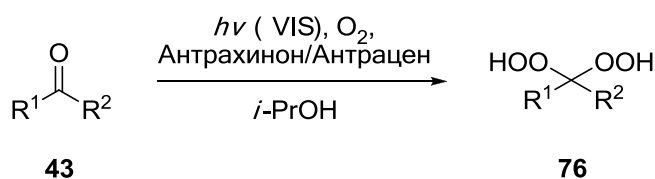


Некоторые примеры, продуктов полученных по этим методам, представлены в таблице 1.

Синтез ГБГ из альдегидов и кетонов окислением молекулярным кислородом в присутствии антрахинона или антрацена при облучении светом в видимой области (метод I)

Новый подход к синтезу ГБГ **76** [178, 179] позволяет проводить дигидропероксидирование карбонильных соединений **43** молекулярным кислородом в присутствии антрацена [178] или антрахинона [179] в изопропанол при облучении светом в видимой области (схема 35).

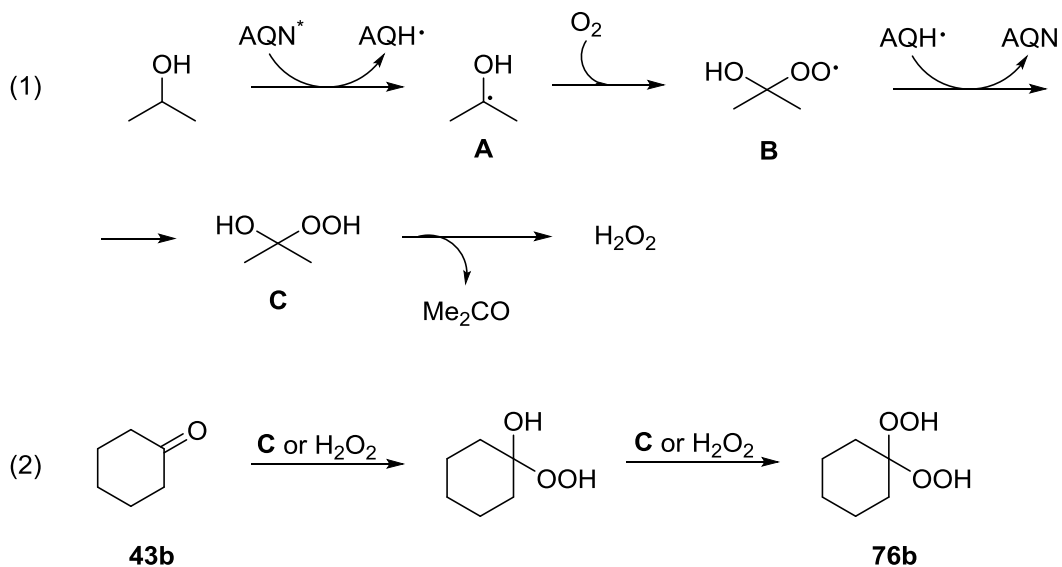
Схема 35



Данный метод позволяет получать циклоалкил- и диалкил-бисгидропероксиды селективно и с высокими выходами, альдегиды и ароматические кетоны получают с низкими выходами (15 – 36%). Примеры некоторых полученных продуктов представлены в таблице 1.

Механизм реакции на примере получения 1,1-бисгидропероксициклогексана **76b** в присутствии антрахинона (AQN) в изопропанол можно представить следующей схемой (схема 36).

Схема 36

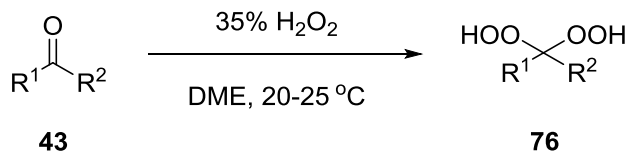


Возбужденный AQN после облучения отрывает водород от изопропанола, переводя его в С-центрированный радикал **A**, который захватывается молекулярным кислородом и в конечном счете превращается в гидросигидропероксид **C**. Пероксид **C** или H_2O_2 , генерируемый из **C**, реагирует с карбонильным соединением **43b**, приводя к образованию *гем*-бисгидропероксида **76b**.

Синтез ГБГ из альдегидов и кетонов без использования катализатора (метод J)

Описан некаталитический метод получения *гем*-бисгидропероксидов из карбонильных соединений с высокими выходами с использованием водного раствора H_2O_2 (35%, 5 экв.) в различных растворителях (схема 37) [180].

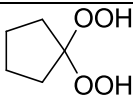
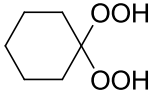
Схема 37

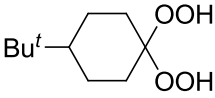
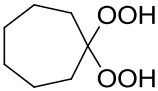
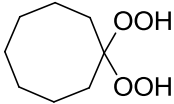
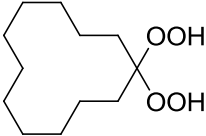


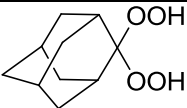
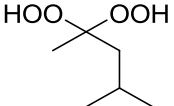
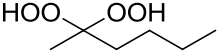
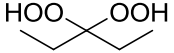
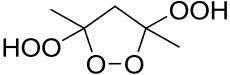
Высокий выход ГБГ **76b** наблюдается при использовании AcOEt (80%), *t*-BuOMe (82%), MeCN (85%), *i*-PrOH (87%), однако, лучшим растворителем в этой реакции оказался диметоксиэтан (выход **76b** – 99%, соотношение H₂O₂/**76b** 5:1, 20 часов, комнатная температура). Авторы полагают, нуклеофильность H₂O₂ по отношению к карбонильной группе увеличивается за счет хелатирующего эффекта диметоксиэтана.

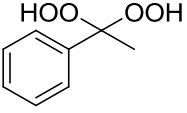
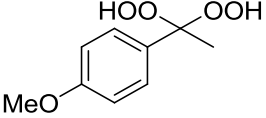
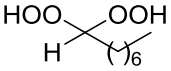
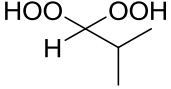
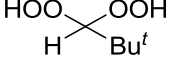
Бисгидропероксиды из циклоалкил-, диалкилкетонов и арил-, алкилальдегидов образуются с высоким выходом (57 – 99%), в случае бисгидропероксида ацетофенона выход оказался низким – 13%. Примеры полученных пероксидов **76** приведены в таблице 1.

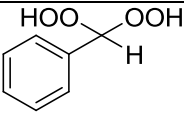
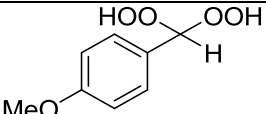
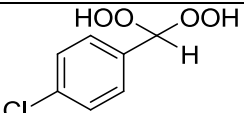
Таблица 1. Методы синтеза ГБГ из кетонов и альдегидов

Геминальный бисгидропероксид 76a-s	Выход 76a-s (%)	Метод, [Ссылка]
 76a	80	A, [168]
	96	C, [170]
	95	D, [171]
	79	E, [174]
	97	F, [175]; G [176]
 76b	81	A, [168]
	98	C, [170]
	96	D, [171]
	78	E, [174]
	98	F, [175]
	94	G [176]
	79	H, [177]
	62	I, [178]

	85	I, [179]
	73	J, [180]
 76c	95	A, [168]
	96	D, [171]
	86	I, [178]
	90	I, [179]
	99	J, [180]
 76d	86	A, [168]
	95	C, [170]
	91	D, [171]
	82	E, [174]
	93	F, [175]
	90	G [176]
 76e	39	A, [168]
	61	H, [177]
	87	I, [178]
	72	I, [179]
	81	J, [180]
 76f	12	A, [168]
	93	D, [171]
	95	H, [177]

	57	J, [180]
 76g	78 95 94 81 77 84	A, [168] D, [171]; H, [177] E, [174] I, [178] I, [179] J, [180]
 76h	67 94 86 85 95 92	A, [168] C, [170] D, [171] E, [174] F, [175] G [176]
 76i	72 92 89	A, [168] D, [171] E, [174]
 76j	95 88 87 96	C, [170]; G [176] D, [171] E, [174] F, [175]
 76k	90 87	C, [170] F, [175]

 76l	75 41 29 56 45 15 33 13	C, [170] D, [171] E, [174] F, [175] G [176] I, [178] I, [179] J, [180]
 76m	85 42 82 62	C, [170] D, [171] F, [175] G [176]
 76n	33 90 33 36	B, [169] C, [170], G [176] I, [178] I, [179]
 76o	64	B, [169]
 76p	28	B, [169]

 76q	77 85 66 60 67 54	B, [169] C, [170] D, [171] E, [174] F, [175] G [176]
 76r	95 69 78 72 20 25 85	C, [170] D, [171] F, [175] G [176] I, [178] I, [179] J, [180]
 76s	86 78 54 80 75	C, [170] D, [171] E, [174] F, [175] G [176]

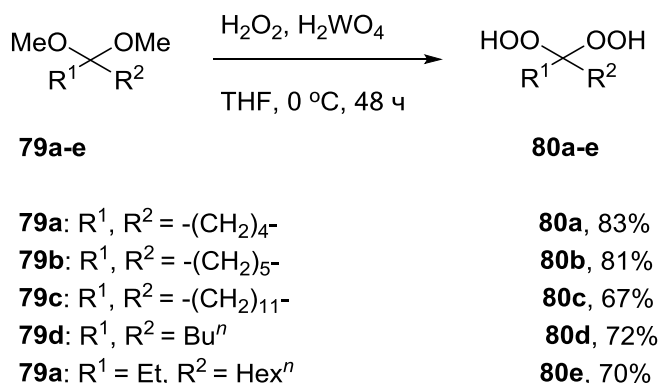
Сравнительный анализ приведенных в таблице 1 данных не позволяет сделать однозначный вывод о преимуществах того или иного подхода к ГБГ, исходя из кетонов и альдегидов.. В большинстве случаев все эти подходы позволяют получать *гем*-бисгидропероксиды различного строения с хорошими выходами.

2.3.1.2. Синтез ГБГ из кеталей

Конденсация кеталей с H_2O_2 , катализируемая вольфрамовой кислотой

Получение геминальных бисгидропероксидов **80a-e** проводят в темноте и при охлаждении (0 – 4 °C), используя эквимольные количества кетала **79a-e** и вольфрамовой кислоты и 2-кратный мольный избыток H_2O_2 в виде безводного раствора в ацетонитриле. В таких условиях для конденсации кеталей **79a-e** с H_2O_2 требуется 36 – 48 ч. Побочно образуются соответствующие кетоны (5 – 30%), а в случае кеталей циклопентанона и циклогексанона - 1,1'-бисгидропероксидициклоалкилпероксиды с выходом 5-6% (схема 38) [181].

Схема 38



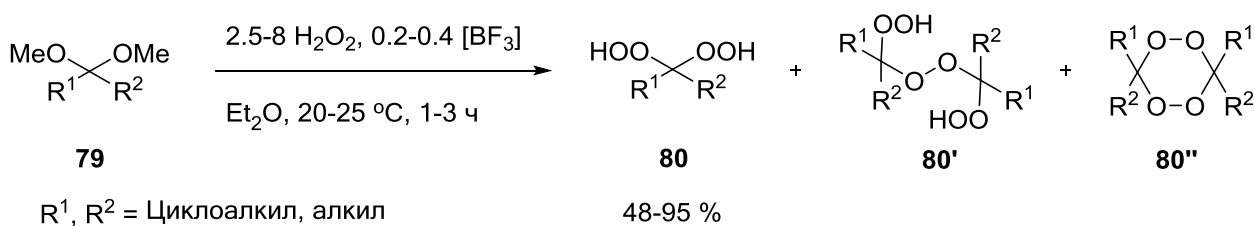
Реакция позволяет получать ГБГ с хорошими выходами, к числу ее недостатков следует отнести низкую скорость и необходимость использования эквимольного количества вольфрамовой кислоты по отношению к кеталю.

Вольфрамсодержащие гетерополиокислоты, в частности $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, используются как катализаторы в количестве меньше мольного процента в синтезе ГБГ из метилэтилкетона и 60% пероксида водорода с выходом до 82% [182].

Конденсация кеталей с H_2O_2 , катализируемая комплексами трифторида бора

Предложен метод синтеза ГБГ **80** из пероксида водорода и кеталей **79** в присутствии комплексов трифторида бора ($BF_3 \cdot Et_2O$, $BF_3 \cdot MeOH$) (схема 39) [183].

Схема 39

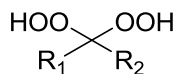


Большинство пероксидов **80** удалось получить с хорошими выходами, однако выход целевого продукта сильно зависит от строения исходного кетала **79**. Также возможно образование побочных продуктов в виде 1,1'-дигидропероксипероксидов **80'** и 1,2,4,5-тетраоксанов **80''**. Например, в случае 1,1-диметоксициклогексана и 1,1-диметоксициклооктана основным продуктом является соответствующий дигидропероксипероксид **80'**.

Предложены также BF_3 -катализируемые методы синтеза *гем*-бисгидропероксидов **80** и 1,1'-дигидропероксипероксидов **80'** из кеталей **79** и енолэфиров [183, 184]. Эти методы подходят для селективного синтеза гидропероксидов определенного состава, главным образом, с циклоалкильными заместителями.

2.3.1.3. Озонолиз алкиловых эфиров енолов и α -олефинов в присутствии H_2O_2

Озонолиз простых эфиров енолов и α -олефинов проводят при глубоком охлаждении (-70°) в диэтиловом эфире в присутствии 2 – 8- кратного мольного избытка H_2O_2 . В этих условиях ГБГ **81** были получены из соответствующих метиловых эфиров енолов и олефинов с выходом 33 – 71% [57, 185, 186, 187, 188].



81, 33-71%

$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Ph}$

Наиболее существенные недостатки этого метода - низкая селективность и ограничение применимости по субстратам, которые не должны содержать заместители и группировки, чувствительные к действию озона.

2.3.2. Синтез 1,1'-дигидроперокси(алкил)пероксидов

Для получения этих веществ применяют, как правило, реакцию кетонов с пероксидом водорода (схема 40), используется также озонлиз, окисление простых эфиров кислородом, пероксидирование эфиров енолов, конденсация кеталей и эфиров енолов с пероксидом водорода (см. выше), гомоконденсация геминальных бисгидропероксидов [156, 189, 173] и замещение гидроксильной группы на гидропероксидную в 1-гидрокси-1'-гидропероксициклоалкилпероксиде [190]. Однако последние два метода в этом обзоре не рассматриваются, поскольку мы фокусируем внимание на методах, позволяющих получать гидропероксиды из органических соединений, в составе которых заведомо нет пероксидной функции.

Пероксиды **83** с пяти- и шестичленными циклами легко образуются при смешении C_5 -, C_6 -циклоалканонов или их растворов в карбоновой кислоте, ацетонитриле и диэтиловом эфире с 30 – 90%-ным водным раствором H_2O_2 в присутствии серной, хлорной, соляной или азотной кислот (схема 40, таблица 2) [158, 161, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202].

Дигидропероксипероксиды из циклододеканона и циклотридеканона получают менее селективно и с меньшим выходом (схема 40, таблица 2).

Схема 40

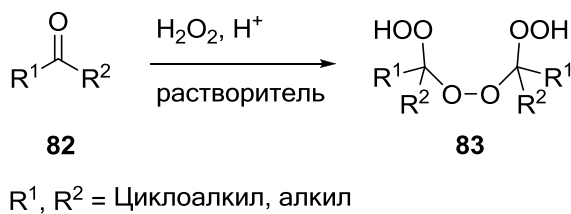
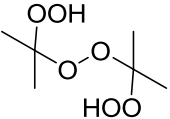
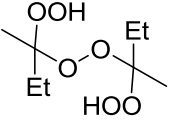
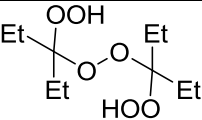
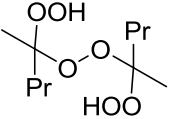
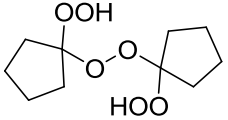
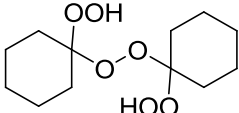
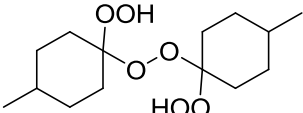
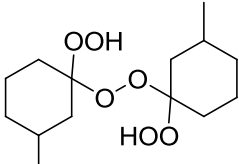
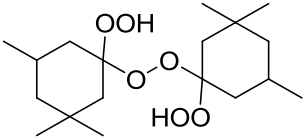


Таблица 2. Методы синтеза 1,1'-дигидроперокси(алкил)пероксидов из кетонов

1,1'-дигидроперокси- ди(алкил)пероксид 83	Условия реакции	Выход 83 (%)	Ссылка
	85% H ₂ O ₂ , комнатная температура, 17 дней;	51	191
	86% H ₂ O ₂ , конц. H ₂ SO ₄ , CH ₃ CN, 1 час, -10 °C	75	192
	водный раствор H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄	-	193
	водный раствор H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄ ;	-	193
	70% H ₂ SO ₄ , водный 30% раствор H ₂ O ₂	22	192
	водный раствор H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄	-	194
	водные растворы HCl, H ₂ O ₂ , Na ₄ ЭДТА	-	195

	эфирный раствор H_2O_2, Et_2O, 2 ч, 30 °C; H_2O_2, Et_2O; водн. H_2O_2, H_2SO_4, бензол; 86% H_2O_2, H_2SO_4, 10 ч, 21 °C; 30% H_2O_2, HNO_3, вода; 90% H_2O_2, HClO_4, CH_3CN, 5 ч;	- - 94 65 - 94	158 196 197 192 200 202
	водн. H_2O_2, H_2SO_4, бензол	60	197
	водн. H_2O_2, H_2SO_4, бензол	-	197
	водн. H_2O_2, H_2SO_4, бензол	-	197

	водн. H_2O_2 , H_2SO_4 , бензол	46	197
	водн. H_2O_2 , H_2SO_4 , бензол	56	197
	водн. 34 % H_2O_2 , HClO_4 , EtCO_2H , 3 дня, комнатная температура;	40	198
	те же условия, но в CH_3CN ;	50	198
	водн. 34 % H_2O_2 , HCO_2H , 2 минуты	60	198
	водн. H_2O_2 , HCO_2H	-	161
	86% H_2O_2 , конц. H_2SO_4 , CH_3CN , 1 час, -5°C	55	192

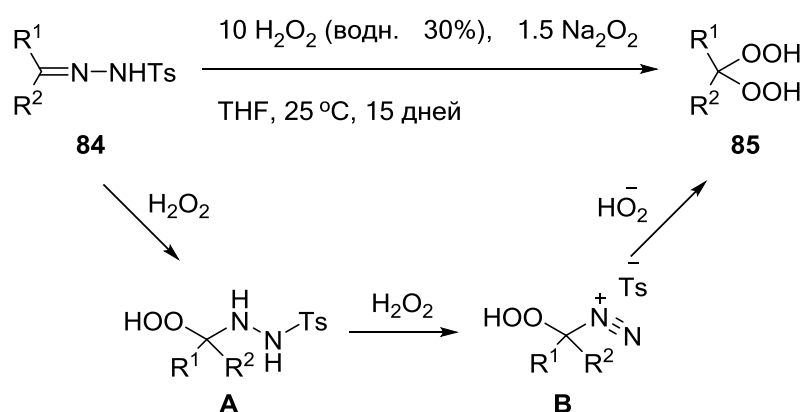
Методы, не основанные на взаимодействии пероксида водорода с кетонами, использовались для получения дигидропероксипероксидов лишь в отдельных случаях.

2.3.3. Прочие реакции

Окисление тозилгидразонов пероксидом водорода в присутствии Na₂O₂

Образование ГБГ **85** в ходе этой реакции происходит в результате присоединения H₂O₂ по связи C=N гидразона **84**, последующего окисления аддукта **A** пероксидом водорода и разложения образующегося тозилата *гем*-гидропероксидазона **B** под действием пероксида водорода (схема 41) [162].

Схема 41



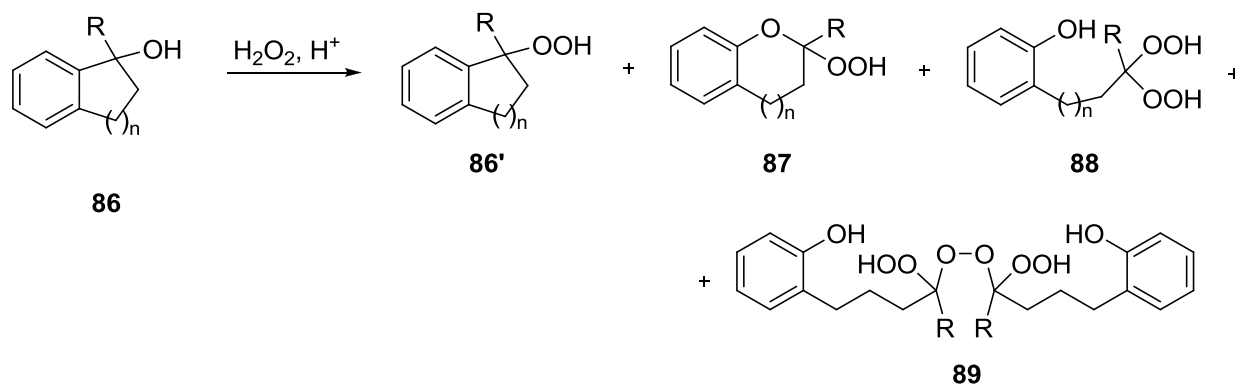
С использованием этой реакции получены циклогексилиденбисгидропероксид и 3,3-дигидропероксихолестан с выходами 20 и 22 % соответственно.

Перегруппировки третичных бициклических спиртов, приводящие к образованию гидропероксидов

Хаманн (Hamann) и Либшер (Liebscher) предприняли попытку синтеза гидропероксидов **86'** через кислотно-катализируемое пероксидирование третичных спиртов **86** [203]. Однако при обработке **86** пероксидом водорода в присутствии серной кислоты в течении 3 дней, кроме бициклического гидропероксида **86'**, были выделены циклические 2-метилхромен-2-

ил-гидропероксиды **87**, геминальные бисгидропероксиды **88** и дигидропероксипероксиды **89** (схема 42).

Схема 42



R	n	86/ H_2O_2	86'	Выход 87 (%)	Выход 88 (%)	Выход 89 (%)
Me	1	1/10		65		
Me	2	1/10			30	48
Me	2	1/5			42	24
Me	2	1/10	59 ^a			
Et	2	1/10			26	36
Et	2	1/5			32	28
Me	3	1/10	56		12	

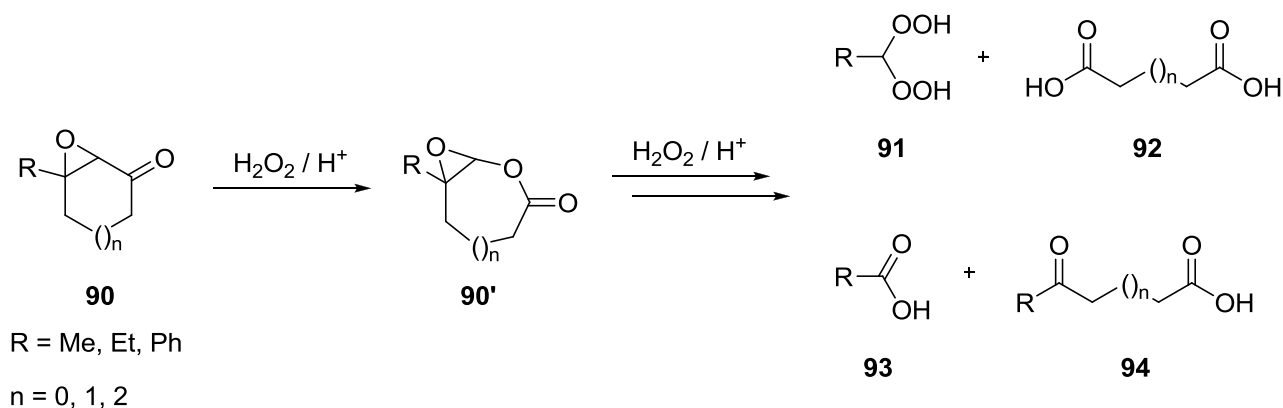
^a В отсутствие кислоты.

Выход и строение продуктов зависят от строения исходного субстрата.

Перегруппировки эпоксикетонов, приводящие к образованию гем-бисгидропероксида

При кислотнo-катализируемом взаимодействии эпоксикетонов **90** с пероксидом водорода образуется смесь продуктов: гем-бисгидропероксид **91**, дикарбоновая кислота **92**, монокарбоновая **93** и кетокарбоновая **94** кислота (схема 43) [204].

Схема 43

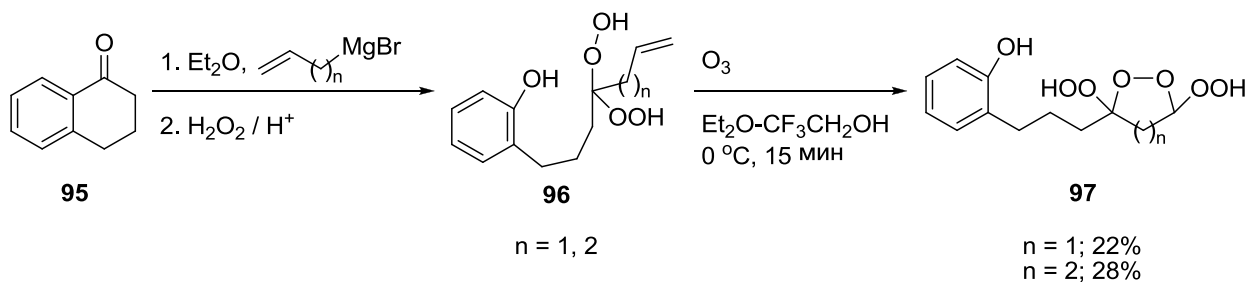


Предположительно, вначале из **90** образуется продукт перегруппировки Байера-Виллигера **90'**, который далее образует смесь продуктов окисления сразу по трем различным путям. Выход гидропероксида **91** в рассматриваемой перегруппировке довольно низкий - 2 – 19%, в зависимости от строения исходного оксирана **90**.

Синтез 1,1'-дигидропероксиди(алкил)пероксидов с использованием озона

На схеме 46 приведена последовательность реакций получения дигидропероксипероксидов **97**, начиная с тетралона **95**, из которого в две стадии получают гем-биспероксид **96**. Озонолиз последнего приводит к образованию продукта **97** (схема 44) [205].

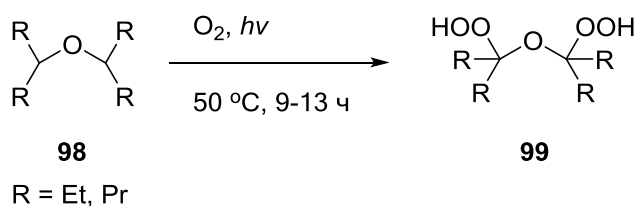
Схема 44



Синтез 1,1'-дигидропероксиди(алкил)пероксидов из простых эфиров и кислорода

При достаточно мощном облучении (500 Вт) в кварцевом реакторе было проведено окисление простых эфиров **98** до гидропероксидов **99** (схема 45) [194]. Выходы не указаны.

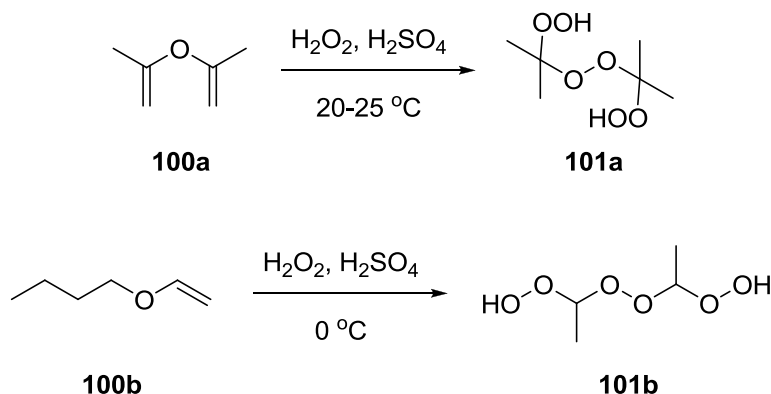
Схема 45



Синтез 1,1'-дигидропероксиди(алкил)пероксидов пероксидированием эфиров енолов

Эфиры енолов **100a,b** в кислотно-катализируемой реакции с пероксидом водорода превращаются в симметричные 1,1'-дигидропероксиди(алкил)пероксиды **101a,b** (схема 46) [191, 206].

Схема 46



Выходны продуктов не указаны, а труднодоступность исходных эфиров енолов не позволяет рассматривать этот метод в качестве широко применимого.

2.4. Синтез трис- и тетра-гидропероксидов

В настоящее время не существует селективных методов, позволяющих вводить в органические молекулы три и более гидропероксидные группы с целью получения полигидропероксисоединений.

Однако есть ряд работ, в которых сообщают, что при аэробном окислении липидов получается сложная смесь пероксидов, в том числе три- и тетрагидропероксидов [207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214]. Данные продукты не выделяли в индивидуальном виде, идентифицировали с использованием таких методов, как нормально-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ, HPLC) и масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением (EASI-MS).

Описано также получение - циклододекан-1,1,6,6-тетраилтетрагидропероксида окислением декагидронафталина [160].

2.5. Заключение

Проведенный анализ литературных данных свидетельствует о том, что имеется широкий арсенал методов селективного синтеза моно- и *гем*-бисгидропероксидов из разнообразных субстратов.

На сегодняшний день, нерешенными остаются следующие вопросы: (1) не существует общих подходов, позволяющих получать селективно 1,2-, 1,3- и 1,4-бисгидропероксиды; (2) не существует селективных методов, позволяющих получать три- тетра- и полигидропероксидные соединения. Эти структуры могли бы оказаться очень перспективными строительными блоками для синтеза новых циклических C- и Si-пероксидов, которые, в свою очередь, могли бы найти применение в различных сферах науки и техники.

В данной диссертационной работе для синтеза исходных геминальных бисгидропероксидов (ГБГ) и 1,1'-дигидропероксиди(алкил)пероксидов были выбраны методы, основанные на присоединении пероксида водорода к кетонам. Выбор этих методов обусловлен тем, что они исходят из доступных реагентов, обеспечивают высокий выход целевых соединений, легкость выделения продуктов, возможность масштабирования и хорошую воспроизводимость.

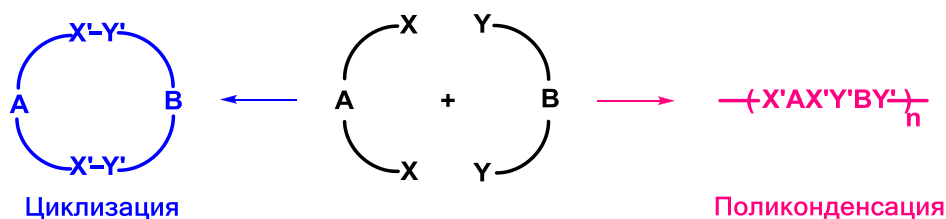
3. НОВЫЕ КЛАССЫ ЦИКЛИЧЕСКИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ: СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ)

3.1. Синтез 9-, 12-, 18-, 24-, 27- и 36-членных Si-пероксидных макроциклов

3.1.1. Синтез 9- и 12-членных Si-пероксидов

Приступая к синтезу Si-пероксидных макроциклов нельзя было быть абсолютно уверенным в положительном результате, поскольку, как известно, аналогичные по строению карбоциклы не всегда легко получают с помощью общих методов конструирования циклических структур, нередко их синтез сопровождается образованием олигомеров. В реакции двух бифункциональных реагентов, гем-бисгидропероксидов или 1,1'-дигидроперокси(циклоалкил)пероксидов и дихлордисилана у которого Si-Cl фрагменты отделены друг от друга тремя связями, вполне можно было ожидать образования продукта поликонденсации, которая происходит в похожих реакциях, например, при получении полиэфиров, полиамидов, поликарбонатов, полиуретанов, полиимидов и полиэфирсульфонов [215, 216] (схема 1). Мы установили, что ключевую роль в образовании Si-пероксидных макроциклов играет наличие азотсодержащего основания.

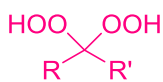
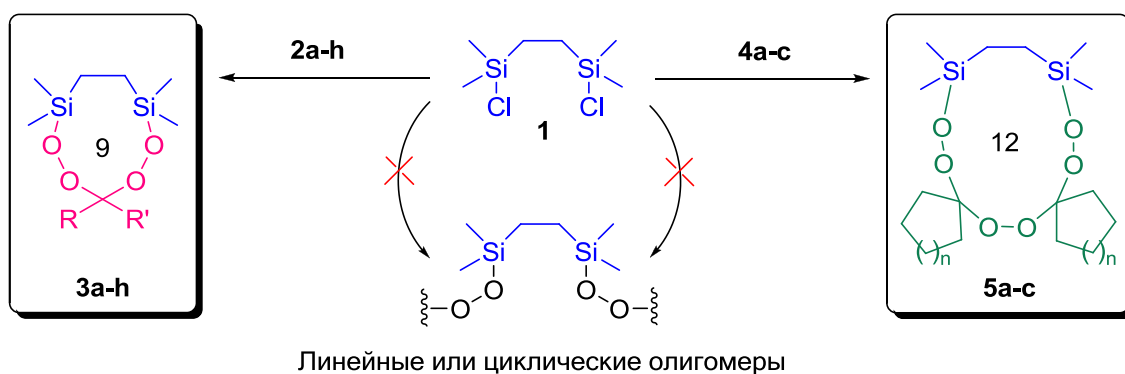
Схема 1. Возможные пути взаимодействия двух бифункциональных реагентов



Ранее [217, 218] уже решали похожую задачу синтеза циклов, но она была более простой, поскольку две уходящие группы, а именно: два атома хлора в дихлорсиланах, были присоединены к одному атому кремния, а удаленность атомов хлора в настоящей работе должна способствовать образованию полимеров [219, 220, 221].

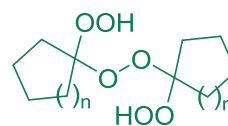
В рамках общей стратегии для синтеза 9- и 12-членных циклических пероксидов была использована реакция *гем*-бисгидропероксидов **2a-h** и 1,1'-дигидроперокси(циклоалкил)пероксидов **4a-c** с 1,2-бис(диметилхлорсилил)этаном **1** (схема 2).

Схема 2. Синтез 9- (**3a-h**) и 12-членных (**5a-c**) циклических пероксидов из 1,2-бис(диметилхлорсилил)этана (**1**) и *гем*-бисгидропероксидов (**2a-h**), 1,1'-дигидроперокси(циклоалкил)пероксидов (**4a-c**)



2a-h

- a:** R = R' = -(CH₂)₄- ; **b:** R = R' = -(CH₂)₅- ;
c: R = R' = -(CH₂)₂CH(CH₃)(CH₂)₂- ;
d: R = R' = -(CH₂)₂CH(Bu^t)(CH₂)₂- ;
e: R = R' = -CH₂CH(CH₃)CH₂C(CH₃)₂CH₂- ;
f: R = R' = -(CH₂)₆- ; **g:** R = R' = -(CH₂)₁₁- ;
h: R = H, R' = CH₂CH(CH₃)₂



4a-c

- a:** n = 1 ;
b: n = 2 ;
c: n = 3

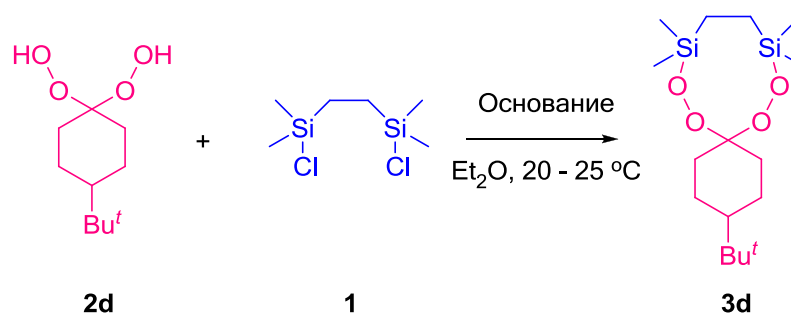
Работу проводили в два этапа: сначала на примере получения 3-трет-бутил-9,9,12,12-тетраметил-7,8,13,14-тетраокса-9,12-дисиласпиро[5.8]тетрадекана **3d** из 1,2-бис(диметилхлорсилил)этана **1** и 1,1-бис(гидроперокси)-4-трет-бутилциклогексана

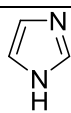
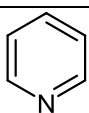
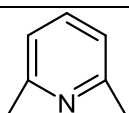
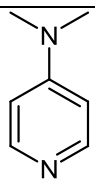
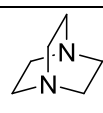
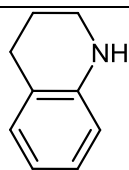
2d находили оптимальные условия реакции, затем с учетом этих условий осуществляли синтез других 9- и 12-членных циклов.

Синтез 9-членных Si-пероксидов (3a-h) из гем-бисгидропероксидов (2a-h) и 1,2-бис(диметилхлорсилил)этана (1)

Установлено, что природа азотсодержащего основания играет важную роль в образовании циклических Si-пероксидов (таблица 1).

Таблица 1. Влияние природы основания и порядка прибавления реагентов на выход пероксида **3d** в реакции бисгидропероксида **2d** с дихлордисиланом **1**^a



№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Основание					Et ₂ NH	Et ₃ N			Без основания
Выход, %	95 14 ^b 90 ^c	64 64 ^b 0 ^d	76	65	26	48	15	0	0

^a **Общая методика синтеза пероксида 3d:** к раствору бисгидропероксида **2d** (0.109 г, 0.535 ммоль) и амина (0.076 – 0.150 г, 1.123 ммоль, 2.1 моль : 1 моль **2d**) в 5 мл Et₂O прибавляли при перемешивании в течение 2 – 3 мин при 20 – 25 °С раствор дихлордисилана **1** (0.115 г, 0.535 ммоль) в 2 мл Et₂O. Перемешивали 1.5 часа.

^b **Изменяли порядок смешения реагентов:** к раствору дихлордисилана **1** (0.115 г, 0.535 ммоль) и амина (0.076 – 0.089 г, 1.123 ммоль, 2.1 моль : 1 моль **2d**) в 5 мл Et₂O прибавляли при перемешивании в течение 2 – 3 мин при 20 – 25 °С раствор бисгидропероксида **2d** (0.109 г, 0.535 ммоль) в 2 мл Et₂O. Перемешивали 1.5 часа.

^c **Изменяли порядок смешения реагентов:** к раствору амина (0.076 – 0.089 г, 1.123 ммоль, 2.1 моль : 1 моль **2d**) в 2 мл Et₂O прибавляли при перемешивании в течение 2 – 3 мин при 20 – 25 °С раствор дихлордисилана **1** (0.115 г, 0.535 ммоль) и бисгидропероксида **2d** (0.109 г, 0.535 ммоль) в 5 мл Et₂O. Перемешивали 1.5 часа.

^d **Пиридин – среда проведения реакции.** К бисгидропероксиду **2d** (0.109 г, 0.535 ммоль) в 5 мл пиридина прибавляли раствор дихлордисилана **1** (0.115 г, 0.535 ммоль) в 2 мл пиридина при перемешивании в течение 2 – 3 мин при 20 – 25 °С. Перемешивали 1.5 часа.

С наибольшим выходом пероксид **3d** получали при использовании ароматических аминов в качестве оснований: 95% в присутствии имидазола (опыт 1), с несколько меньшими выходами – 64, 76 и 65% в присутствии пиридина, 2,6-диметилпиридина и N,N-диметил-4-аминопиридина (опыты 2, 3 и 4). Алифатические амины: диэтиламин (Et₂NH), триэтиламин (Et₃N) и 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан (DABCO) менее эффективны, чем ароматические (опыты 5 – 7). В присутствии тетрагидрохинолина (опыт 8) и в отсутствие основания (опыт 9) продукт **3d** не образуется.

Et₂NH и тетрагидрохинолин, проявляя нуклеофильные свойства, реагируют с бис(диметилхлорсилил)этаном **1**, выводя его из зоны реакции (опыты 5 и 8).

Под действием DABCO или Et₃N значительная часть бисгидропероксида **2d** распадается с образованием 4-*трет*-бутилциклогексанона (опыты 6 и 7).

Это наблюдение подтверждено ЯМР экспериментом, в котором к раствору бисгидропероксида **2d** в CDCl₃ добавляли двукратный мольный избыток DABCO и уже через 20 минут регистрировали в спектре ¹³C сигнал 212.4 м.д., соответствующий углеродному атому карбонильной группы 4-*трет*-бутилциклогексанона.

Согласно мониторингу с использованием ТСХ, конверсия бисгидропероксида **2d** и дихлордисилана **1** в пиридине не наблюдалась (опыт 2^d, таблица 1). Вероятно, происходит

сольватация дихлордисилана **1** и бисгидропероксида **2d** пиридином, что препятствует взаимодействию этих реагентов своими активными центрами.

Основание в реакции выполняет три главных функции, от которых зависит выход пероксида **3d**. Первая функция – координация с реакционными центрами, обеспечивающая образование циклического продукта.

Во-вторых, основание увеличивает нуклеофильность гидропероксида за счет акцептирования протона.

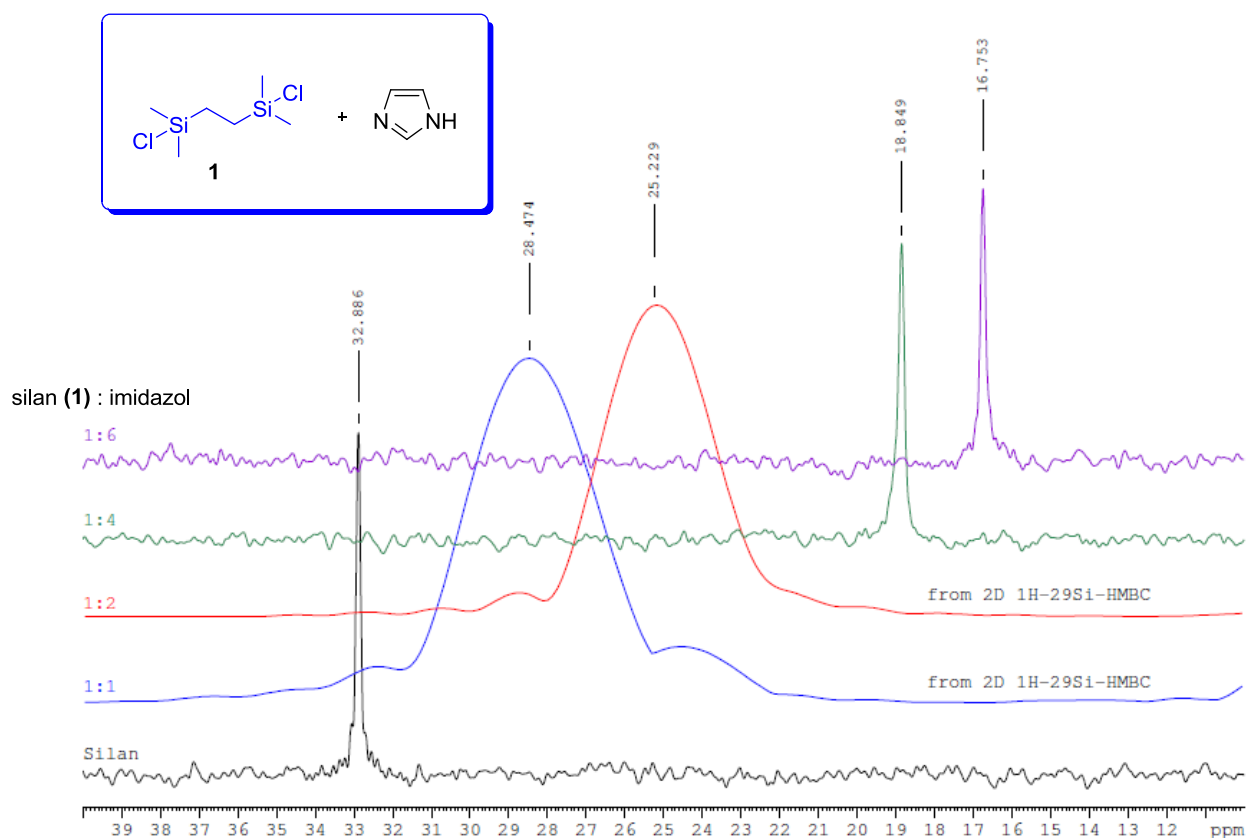
Третья функция амина – связывание выделяющегося хлористого водорода и поддержание слабоосновной среды для успешного протекания реакции.

На ход реакции также оказывает влияние возможность взаимодействия амина с хлорсиланом. Известно, например, образование устойчивых комплексов аминов с SiF_4 [222, 223]. Так, слишком быстрое добавление дихлордисилана **1** к смеси бисгидропероксида **2d** и имидазола (за 1 – 2 сек, а не за 2 – 3 минуты) приводит к образованию нерастворимой вязкой белой массы (см. экспериментальную часть). Показательной является разница в выходах пероксида **3d** при проведении синтеза с использованием имидазола и пиридина в двух методиках, представленных в *примечаниях a* и *b* (опыты 1 и 2, таблица 1), различающихся порядком прибавления реагентов. При проведении реакции согласно *примечанию a* дихлордисилан **1** прибавляли к раствору 1,1-бис(гидроперокси)-4-*трет*-бутилциклогексана **2d** и амина, а по *примечанию b* к раствору дихлордисилана **1** и амина прибавляли 1,1-бис(гидроперокси)-4-*трет*-бутилциклогексан **2d** (опыты 1 и 2, таблица 1). В опыте 1 (таблица 1) выходы **3d** отличаются более чем в шесть раз (95 и 14 %), а в опыте 2 (таблица 1) выходы **3d** одинаковы (64%). Значительное снижение выхода при изменении порядка прибавления реагентов при использовании имидазола (опыт 1, таблица 1) и неизменность выхода при использовании пиридина (опыт 2, таблица 1) обусловлено образованием в опыте 1^b (таблица 1) устойчивого к дальнейшим превращениям комплекса, существование которого подтверждено ЯМР экспериментом. В растворе CDCl_3 регистрировали ^{13}C и ^{29}Si спектры дихлордисилана **1**, а затем спектры его смеси с имидазолом (через 10 – 20 минут после смешения) в мольных соотношениях (дихлордисилан (**1**) : имидазол) 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4 и 1 : 6. В ^{13}C ЯМР спектре наблюдалось смещение значений сигналов углеродных атомов SiCH_3 (1.1 м.д.) и SiCH_2 (10.8 м.д.) групп (дихлордисилан **1**) в область -0.1 и 9.7 м.д. (соотношение 1 : 1), -1.2 и 8.7 м.д. (соотношение 1 : 2), -3.0 и 7.1 м.д. (соотношение 1 : 4) и -3.3 и 7.0 м.д.

(соотношение 1 : 6) (см. приложение стр. 151). В смеси дихлордисилана **1** с пиридином в ^{13}C ЯМР спектре смещения сигналов не происходило.

В ^{29}Si ЯМР спектре смеси дихлордисилана **1** с имидазолом наблюдалось смещение сигнала атома кремния от 32.9 м.д. в исходном дихлордисилане **1** до 28.5 м.д. (соотношение дихлордисилан (**1**) : имидазол = 1 : 1), 25.2 м.д. (соотношение 1 : 2), 18.8 м.д. (соотношение 1 : 4), 16.8 м.д. (соотношение 1 : 6) (рис. 1). Смещение значений химического сдвига сигналов в ^{13}C и ^{29}Si ЯМР спектрах в область сильного поля, вероятно, объясняется образованием пентакоординированного комплекса при соотношении 1 : 1 и 1 : 2, и гексакоординированного комплекса при соотношении 1 : 4 и 1 : 6 [224, 225, 226]. В спектре смеси дихлордисилана **1** с пиридином значение сигнала ^{29}Si ЯМР остаётся практически неизменным.

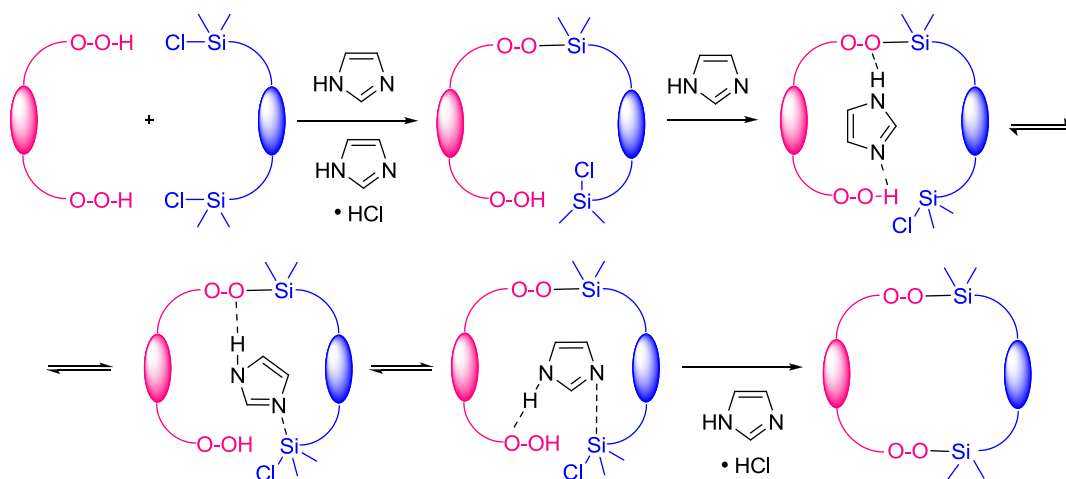
Рисунок 1. Наложение ^{29}Si ЯМР спектров 1,2-бис(диметилхлорсилил)этана (**1**) и смеси 1,2-бис(диметилхлорсилил)этан (**1**) : имидазол в мольных соотношениях 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4, 1 : 6 (снизу вверх)



При проведении реакции согласно *примечанию с* (опыт 1): раствор дихлордисилана **1** и бисгидропероксида **2d** прибавляли к раствору амина – выход пероксида **3d** был практически такой же, как и в синтезе по общей методике (*примечание а*).

Таким образом, природа основания является ключевым фактором, определяющим селективность образования циклического продукта. Предполагаемый механизм реакции в присутствии имидазола, который оказался лучшим основанием в исследуемом процессе, представлен в общем виде на схеме 3.

Схема 3. Предполагаемый механизм образования циклических Si-пероксидов из дихлордисиланов и дигидропероксидов с использованием имидазола в качестве основания



По-видимому, одна из Si-OO-связей формируется на первом этапе, где имидазол вступает в роли акцептора выделяющегося хлористого водорода. Затем имидазол координируется последовательно с атомом водорода (гидропероксидной группы) или с атомом кремния, одним из азотов (пиридинового типа), и через водород (при азоте пиррольного типа) с кислородом одной из пероксидных групп. Это координация переводит аддукт в более предпочтительную циклическую конформацию для внутримолекулярного взаимодействия реакционных центров (Si-Cl и H-OO) и, в конечном счете, приводит к образованию новой Si-OO-связи и, следовательно, циклического Si-пероксида.

Далее с целью оптимизации условий синтеза было изучено влияние природы растворителя, времени реакции и мольного соотношения имидазол : пероксид **2d** : дихлордисилан **1** на выход циклического пероксида **3d** (таблица 2).

Таблица 2. Влияние времени реакции, соотношения реагентов и природы растворителя на выход пероксида **3d** в реакции бисгидропероксида **2d** с дихлордисиланом **1** с использованием имидазола в качестве основания ^a

№ Опыта	Время, ч	Растворитель	Мольное соотношение имидазол : 2d : 1	Выход 3d , %
1	0.1	Et ₂ O	2.1 : 1 : 1	41
2	0.3	Et ₂ O	2.1 : 1 : 1	61
3	1.5	Et ₂ O	2.1 : 1 : 1	95
4	1.5	Et ₂ O	4 : 1 : 1	83
5	1.5	Et ₂ O	6 : 1 : 1	80
6	1.5	Et ₂ O	3.1 : 1 : 1.5	51
7	1.5	Et ₂ O	2.1 : 1.5 : 1	87
8	3	Et ₂ O	2.1 : 1 : 1	85
9	5	Et ₂ O	2.1 : 1 : 1	80
10	29	Et ₂ O	2.1 : 1 : 1	55
11	1.5	CH ₃ CN	2.1 : 1 : 1	70
12	1.5	CH ₂ Cl ₂	2.1 : 1 : 1	72
13	1.5	ТГФ	2.1 : 1 : 1	30

^a **Общая методика синтеза 3d:** К раствору **2d** (0.109 – 0.1635 г, 0.535 – 0.803 ммоль) и имидазола (0.076 – 0.218 г, 1.123 – 3.210 ммоль, 2.1 – 6 моль : 1 моль **2d**) в 5 мл растворителя (Et₂O, CH₃CN, CH₂Cl₂, ТГФ) при 20 – 25 °С прибавляли в течение 2 – 3 мин

при перемешивании раствор дихлордисилана **1** (0.115 – 0.173 г, 0.535 – 0.803 ммоль) в 2 мл растворителя (Et_2O , CH_3CN , CH_2Cl_2 , ТГФ). Перемешивали 0.1 – 29 ч.

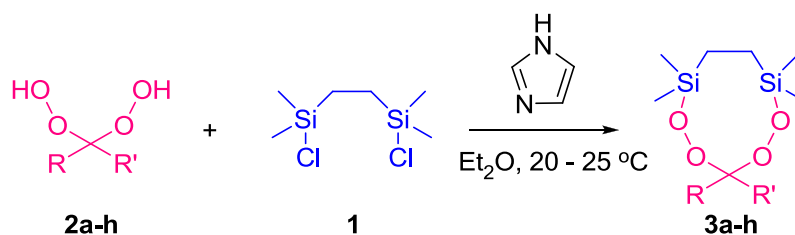
Диэтиловый эфир является оптимальным растворителем, за время от 0.1 до 29 часов выход пероксида **3d** изменялся в пределах 41 – 95% (опыты 1 – 9), в опытах 1 и 2 реакция не успевала завершиться, а в опыте 10 целевой продукт заметно разлагался.

Избыточное количество основания не сильно влияет на процесс образования пероксида **3d**. При 2.1, 4 и 6 кратном мольном соотношении имидазола по отношению к бисгидропероксиду **2d** и дихлордисилану **1** выход целевого продукта составил 95, 83 и 80% (опыты 3 – 5). При 1.5 кратном мольном соотношении дихлордисилан **1** : бисгидропероксид **2d** (опыт 6) выход пероксида **3d** снижается до 51%, а при 1.5 кратном мольном соотношении бисгидропероксида **2d** : **1** происходит незначительное снижение выхода **3d** (87%, опыт 7).

Такие растворители, как CH_3CN (опыт 11, таблица 2) и CH_2Cl_2 (опыт 12, таблица 2) также оказались эффективны в этой реакции; при использовании ТГФ выход снижался (опыт 13, таблица 2).

Пероксиды **3a-h** были получены в Et_2O с выходом 80 – 95% при использовании 2.1 эквивалентов имидазола по отношению к взятым в эквимольном количестве бисгидропероксидам **2a-h** и дихлордисилану **1** (таблица 3).

Таблица 3. Структуры, выходы и время получения 1,2,7,8-тетраокса-3,6-дисилованов (**3a-h**) из *гем*-бисгидропероксидов (**2a-h**) и 1,2-бис(диметилхлорсилил)этана (**1**)^a



Структура 1,2,7,8-тетраокса-3,6-дисилованов 3a-h ; выход, %; (время реакции, час)			
 3a ; 85; (1.5)	 3b ; 87; (1.5)	 3c ; 95; (1)	 3d ; 95; (1.5)
 3e ; 93; (6.5)	 3f ; 84; (1.5)	 3g ; 94; (20)	 3h ; 80; (1.5)

^a **Общая методика синтеза 1,2,7,8-тетраокса-3,6-дисилованов **3a-h**:** К раствору бисгидропероксида **2a-h** (0.069 – 0.124 г, 0.535 ммоль) и имидазола (0.076 г, 1.123 ммоль, 2.1 моль : 1 моль **2a-h**) в 5 мл Et₂O при 20 – 25°C прибавляли в течение 2 – 3 мин при перемешивании раствор дихлордисилана **1** (0.115 г, 0.535 ммоль) в 2 мл Et₂O. Перемешивали 1 – 20 часов.

В зависимости от реакционной способности геминального бисгидропероксида **2a-h**, которая понижается при увеличении размера цикла, продолжительность реакции варьировали от 1 до 20 часов, добиваясь максимального выхода **3a-h**. Наименее

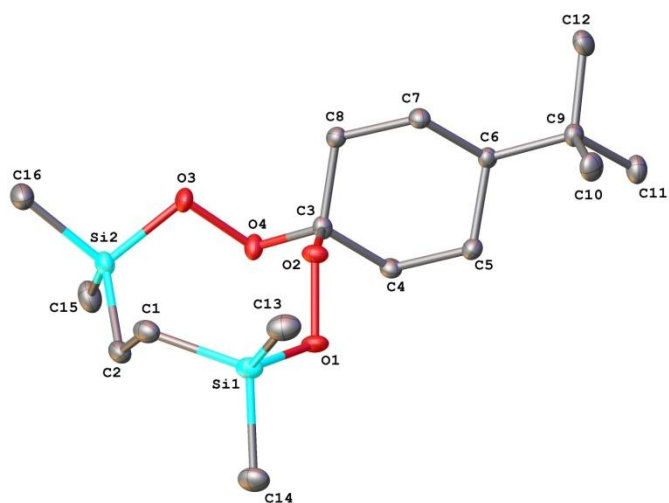
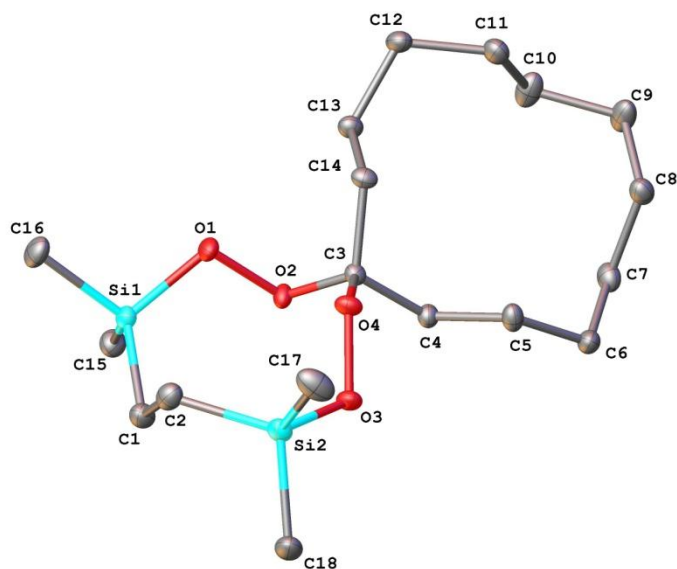
реакционноспособными оказались 1,1-бисгидроперокси-3,3,5-триметилциклогексан **2e** и 1,1-бисгидропероксициклододекан **2g**, время реакции пришлось повысить от 1 – 1.5 часов для бисгидропероксидов **2a-d, f, h** до 6.5 и 20 часов для **2e** и **2g** соответственно.

Установление строения **3a-h**

Продукты **3a-h** выделены в чистом виде фильтрованием реакционной массы через тонкий слой силикагеля и последующим упариванием растворителя (см. экспериментальную часть), они стабильны при хранении при 0°C. Пероксиды **3a-c, e-f, h** маслянистые жидкости, пероксиды **3d, g** твердые вещества с температурой плавления 87 – 89 °C и 110 – 112 °C (без разложения) соответственно.

Структуры **3a-h** установлены на основании данных ЯМР спектроскопии с учетом элементного анализа. В ЯМР спектрах характеристичными являются сигналы ^{13}C в области 105.0 – 121.2 м.д. которые соответствуют ООСОО фрагменту в родственных циклических структурах [217], и сигналы CH_2CH_2 (4.6 – 4.9 м.д.) и CH_3 (-3.5 м.д.) групп. Показательным является изменение значения химического сдвига сигнала ^{29}Si , у дихлордисилана **1** он составляет 32.9 м.д., в пероксидном цикле **3d** – 26.3 и 26.8 м.д.

Поскольку 1,2,4,5-тетраоксидисилонаны ранее не были известны, нельзя было полностью исключить образования 18-членных циклических пероксидов – продуктов конденсации не двух, а четырех молекул (2+2 сочетание) стартовых реагентов. На примере соединений **3d** и **3g** был выполнен РСА и таким образом подтверждено, что эти пероксиды имеют строение 9-членных циклов (рис. 2, 3).

Рисунок 2. Молекулярная структура пероксида **3d**Рисунок 3. Молекулярная структура пероксида **3g**

9-Членные циклы **3d** и **3g** существуют в виде конформации "кресло". Длины связей и углов для **3d** и **3g** близки к стандартным. Единственным заметным исключением является длина связи Si-O, которая на 0.04 – 0.05 Å больше, чем стандартное значение (1.64 Å).

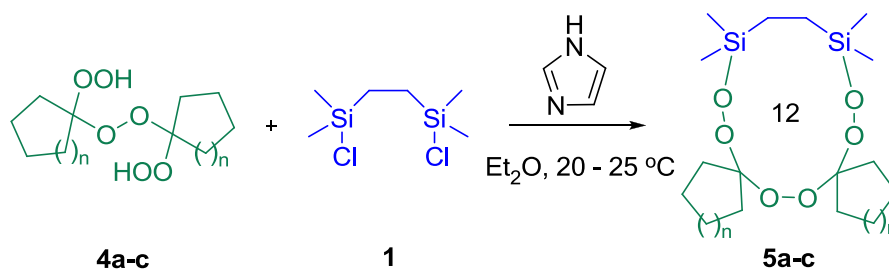
Кроме того, присутствие макроцикла в структуре **3g** вызвало незначительное удлинение О-О связи по сравнению со значением длины связи в пероксиде водорода ($1.453 \pm 0.007 \text{ \AA}^1$).

Синтез	12-членных	Si-пероксидов	(5a-c)	из
1,1'-дигидропероксиди(циклоалкил)пероксидов			(4a-c)	и
1,2-бис(диметилхлорсилил)этана (1)				

12-Членные циклические соединения труднодоступны и малоизвестны в сравнении с 5 – 7- и даже 9-членными циклами. Неизвестно ни одного примера 12-членного цикла, в структуру которого входил бы SiOOC-фрагмент, а COOC фрагмент в таких циклах встречается в единичных случаях [217].

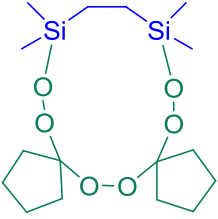
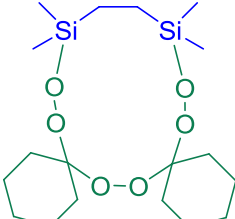
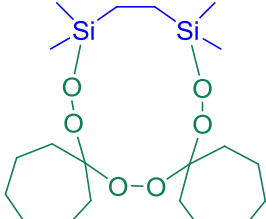
Приступая к синтезу 12-членных пероксидов с использованием двух бифункциональных реагентов, 1,1'-дигидропероксиди(циклоалкил)пероксидов **4a-c** и дихлордисилана **1**, в которых реакционные центры значительно удалены друг от друга, можно было ожидать преимущественного образования олигомеров или полимеров [215, 216, 219, 220, 221]. Однако в присутствии имидазола с хорошей селективностью были получены 12-членные циклы **5a-c** (Схема 4).

Схема 4. Синтез 1,2,7,8,10,11-гексаокса-3,6-дисилациклододеканов (**5a-c**) из 1,1'-дигидропероксиди(циклоалкил)пероксидов (**4a-c**) и 1,2-бис(диметилхлорсилил)этана (**1**)^a



Синтез пероксидов **5a-c** проводили в диэтиловом эфире с использованием 2.1 эквивалентов имидазола по отношению к 1,1'-дигидропероксиди(циклоалкил)пероксидам **4a-c** и 1,2-бис(диметилхлорсилил)этану **1**, взятых в эквимольном количестве (таблица 4).

Таблица 4. Структура и выход 1,2,7,8,10,11-гексаокса-3,6-дисилациклододеканов (**5a-c**) полученных из 1,1'-дигидропероксиди(циклоалкил)пероксидов (**4a-c**) и 1,2-бис(диметилхлорсилил)этана (**1**) ^a

Структура 1,2,7,8,10,11-гексаокса-3,6-дисилациклододеканов (5a-c); выход, %		
 5a; 77^b, 40^c	 5b; 82^b, 46^c	 5c; 90^b, 56^c

^a **Общая методика синтеза 5a-c:** к раствору дигидропероксипероксида **4a-c** (0.163 – 0.202 г, 0.698 ммоль) и имидазола (0.1 г, 1.465 ммоль, 2.1 моль : 1 моль **4a-c**) в 3.5 – 4 мл Et₂O прибавляли при перемешивании в течение 3 – 4 мин при 20 – 25 °С раствор дихлордисилана **1** (0.150 г, 0.698 ммоль) в 1.5 мл Et₂O. Перемешивали 3 часа.

^b Продукты **5a-c** выделяли фильтрованием через тонкий слой силикагеля.

^c Продукты **5a-c** выделяли с помощью перекристаллизации из MeOH.

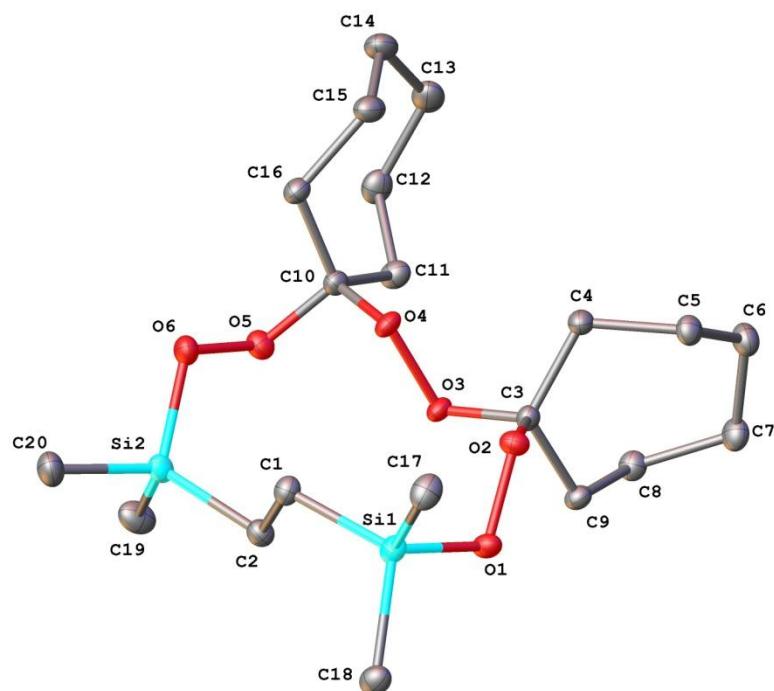
Размер циклов (5-, 6- и 7-членный) в исходных дигидропероксипероксидах **4a-c** не оказывает существенного влияния на результат синтеза, пероксиды **5a-c** были получены с выходом в диапазоне 77 – 90%. Попытка получить 1,2,7,8,10,11-гексаокса-3,6-дисилациклододекан с использованием 1,1'-дигидропероксиди(циклододецил)пероксида, соединения со стерически затруднёнными реакционными центрами, не увенчалась успехом даже при увеличении времени реакции до 24 часов.

Продукты **5a-c** выделены в чистом виде фильтрованием реакционной массы через тонкий слой силикагеля и последующим упариванием растворителя (см. экспериментальную часть). 1,2,7,8,10,11-Гексаокса-3,6-дисилациклододеканы **5a-c** не имеют заметных признаков разложения при хранении в течение месяца при 0°С; могут быть перекристаллизованы из абсолютированных растворителей (MeOH и MeCN). У пероксидов **5b** и **5c** отмечена высокая температура плавления 113 – 116 и 124 – 126 °С (без разложения) соответственно.

Структуры **5a-c** установлены на основании данных ЯМР спектроскопии, элементного анализа и масс-спектрометрии высокого разрешения. Характеристичные в ЯМР спектрах сигналы 109.1 – 121.0 м.д. соответствуют OOCOO фрагменту родственных циклических структур [217]. Показательным является изменение химического сдвига сигналов ^{13}C при переходе от дихлордисулфана **1** к 1,2,7,8,10,11-гексаокса-3,6-дисилациклододеканам **5a-c**: от 1.1 до -3.7 – (-3.6) м.д. (CH_3) и от 10.8 до 5.7 м.д. (CH_2), соответственно. В спектрах ^{29}Si сигнал 32.0 м.д. у дихлордисулфана **1** в пероксидном цикле **5c** смещается до 27.5 м.д.

Поскольку 1,2,7,8,10,11-гексаокса-3,6-дисилациклододеканы ранее не были известны, нельзя было полностью исключить возможность образования 24-членных циклических пероксидов – продуктов конденсации не двух, а четырех молекул (2+2 сочетание) стартовых реагентов. Представлялось важным получить прямое доказательство их строения с использованием РСА, что было сделано на примере соединения **5b** (рис. 4).

Рисунок 4. Молекулярная структура пероксида **5b**



По данным РСА 12-членный цикл существует в виде крауновидной конформации. В то же время, присутствие трех пероксидных групп в составе одного цикла не приводит к заметным изменениям длин связей и углов в **5b** в сравнении с **3d** и **3g**.

3.1.2. Синтез 18-, 24-, 27- и 36-членных Si-пероксидов

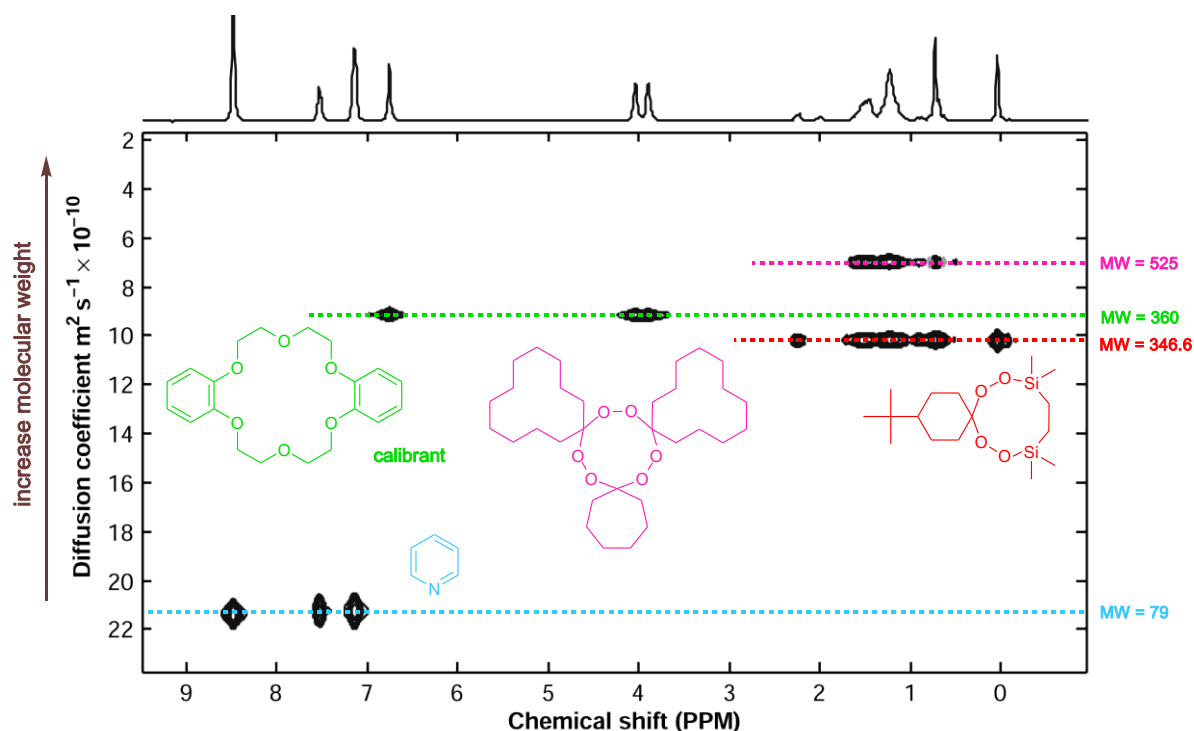
Циклы, состоящие из 18-, 24-, 27- и 36-звеньев, исключительно редко встречаются среди продуктов органического синтеза, поскольку основным, часто непреодолимым препятствием к их образованию являются процессы полимеризации. В этой части работы с целью синтеза кремнийсодержащих макроциклов в реакциях с пероксидами **2d** и **4c** использовались дихлордисиланы [227, 228] **6** и **7** с двойной связью в *E*-конфигурации и тройной связью, соответственно. Структурная жесткость дихлордисиланов **6** и **7** очевидно, не должна допускать построение циклов путём сочетания двух молекул; скорее следовало ожидать образования олигомеров. Вместо этого, в реакции **2d** или **4c** с 1,2-бис(диметилхлорсилил)этенем **6** образовывались циклы **8**, **9** димерного (2 + 2) состава, а в реакции с 1,2-бис(диметилхлорсилил)этином **7** циклы **10**, **12** димерного (2 + 2) и **11**, **13** тримерного (3 + 3) составов.

Структуры **8-13** установлены на основании данных ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{29}Si с использованием двумерных корреляционных методик COSY, HSQC и HMBC, диффузионной спектроскопии DOSY и элементного анализа. Набор одномерных и двумерных методик позволил определить циклический скелет молекул, а данные диффузионной спектроскопии DOSY — оценить их молекулярную массу, а, следовательно, количество фрагментов дигидропероксидов и дихлордисиланов в составе циклов.

Диффузионная спектроскопия DOSY — хорошо зарекомендовавший себя ЯМР подход, позволяющий анализировать смеси веществ без их разделения. Коэффициент диффузии для молекулы, представленной в виде жесткой сферы, обратно пропорционален шести гидродинамическим радиусам этой сферы в соответствии с уравнением Стокса–Эйнштейна. При допущении отсутствия взаимодействия молекул растворенного вещества с растворителем считается, что диффузия молекул зависит только от их молекулярной массы, а, следовательно, измерение коэффициента диффузии позволяет достаточно точно оценить молекулярные массы растворенных веществ [229, 230, 231, 232, 233, 234].

CDCl_3 в большинстве случаев обладает вязкостью, недостаточной для получения качественных интерпретируемых спектров DOSY, а проводить реакцию и регистрировать спектры DOSY в обычно используемых для этих целей более вязких DMCO-d_6 или D_2O оказалось невозможным из-за нестабильности в них исследуемых пероксидов. Для повышения вязкости растворов CDCl_3 и, как следствие, качественного улучшения спектров, был разработан метод регистрации спектров DOSY, заключающийся в добавлении в исследуемый раствор сухого, химически инертного наноразмерного силикагеля (средний размер частиц 14 нм) в количестве 1% от массы раствора. Оказалось, что даже небольшие добавки SiO_2 значительно увеличивают вязкость раствора, превращая его в гель, при этом разрешение спектров практически не ухудшается (рис. 5). Как следствие, в загущенном растворителе CDCl_3 в спектрах DOSY происходило заметное разделение компонентов по коэффициентам диффузии, в том числе, для веществ с близкой молекулярной массой; кроме того, наблюдалась логарифмическая зависимость коэффициента диффузии от молекулярной массы (см. рис. 5 и приложение стр. 152 – 157), что позволило достаточно точно оценивать молекулярную массу.

Рисунок 5. 2D ^1H DOSY ЯМР спектр, обработанный с помощью «SCORE» алгоритма [235], для тестового образца, содержащего пиридин, дибензо-18-краун-6, гексаоксонан и пероксид **3d**



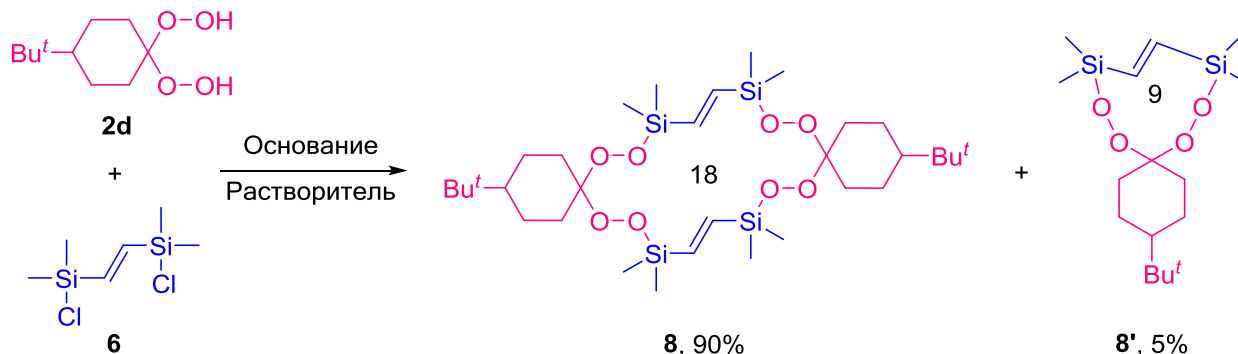
Кроме того, еще одной важной особенностью регистрации спектров DOSY по разработанной нами методике с добавлением в исследуемый раствор наноразмерного силикагеля является то, что образующийся гель стабилен в течении нескольких суток, что не лимитирует время регистрации спектров DOSY, как это, например, наблюдается при использовании других видов силикагеля, которые в течении нескольких минут оседают, ограничивая возможность получения качественных спектров и, как следствие, достоверных результатов (см. приложение стр. 152 – 157).

Коэффициенты диффузии измеряли с помощью 2D ^1H DOSY ЯМР с использованием LEDBPP импульсной последовательности [236] в присутствии внутренних калибраторов: дибензо-18-краун-6, пиридина, гексаоксонана (8,9,22,23,36,37-гексаоксатриспиро[6.2.11¹⁰.2.11²⁴.2⁷]гептатриконтана) [237], а также пероксидов **3d** и **5c**, близких по строению и полярности к исследуемым макроциклическим пероксидам. Поскольку калибраторы и исследуемые соединения близки по химической природе, то и их коэффициенты диффузии находятся в логарифмической зависимости от молекулярной массы, что было однозначно доказано на тестовом образце, содержащем дибензо-18-краун-6, пиридин, гексаоксонан (8,9,22,23,36,37-гексаоксатриспиро[6.2.11¹⁰.2.11²⁴.2⁷]гептатриконтан) и пероксиды **3d** и **5c** с доказанными структурами (см. рис. 5 и приложение стр. 152 – 157).

Синтез 18-членного Si-пероксида (8) из 1,2-бис(диметилхлорсилил)этена 6 и 1,1-бис(гидроперокси)-4-*трет*-бутилциклогексана (2d)

Синтез 18-членного пероксида **8** из 1,2-бис(диметилхлорсилил)этена **6** и *гем*-бисгидропероксида **2d** в препаративном варианте проводили в присутствии имидазола в Et_2O , а ЯМР-эксперименты – в присутствии пиридина в CDCl_3 или в CDCl_3 с наноразмерным силикагелем для 2D ^1H DOSY. В этих условиях реакция протекает с образованием пероксида **8** в качестве основного продукта; также в небольших количествах образуется 9-членный пероксид **8'** (схема 5).

Схема 5. Синтез пероксида **8** из 1,2-бис(диметилхлорсилил)этена (**6**) и *гем*-бисгидропероксида (**2d**)



Выход пероксида **8** 90%; в растворах CDCl_3 и CDCl_3 с наноразмерным силикагелем пероксид **8** стабилен в течение нескольких суток при температурах ниже 0°C .

Структура пероксида **8** была однозначно доказана с помощью ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{29}Si с использованием двумерных корреляционных методик COSY, HSQC и HMBC, а также диффузионной спектроскопии DOSY. Набор одномерных и двумерных методик позволил определить циклический скелет молекулы, а данные диффузионной спектроскопии DOSY — оценить его массу, а, следовательно, количество остаточных фрагментов биспероксида **2d** и дихлордисилана **6** в молекуле **8**.

С помощью данных двух 2D ^1H DOSY ЯМР спектров установлено, что пероксид **8** — это димер ($2 + 2$), а не возможный мономер ($1 + 1$) (**8'**) (рис. 6 и 7).

Рисунок 6. 2D ^1H DOSY ЯМР спектр, обработанный с помощью «SCORE» алгоритма, для пероксида **8** в присутствии калибранта (дибензо-18-краун-6)

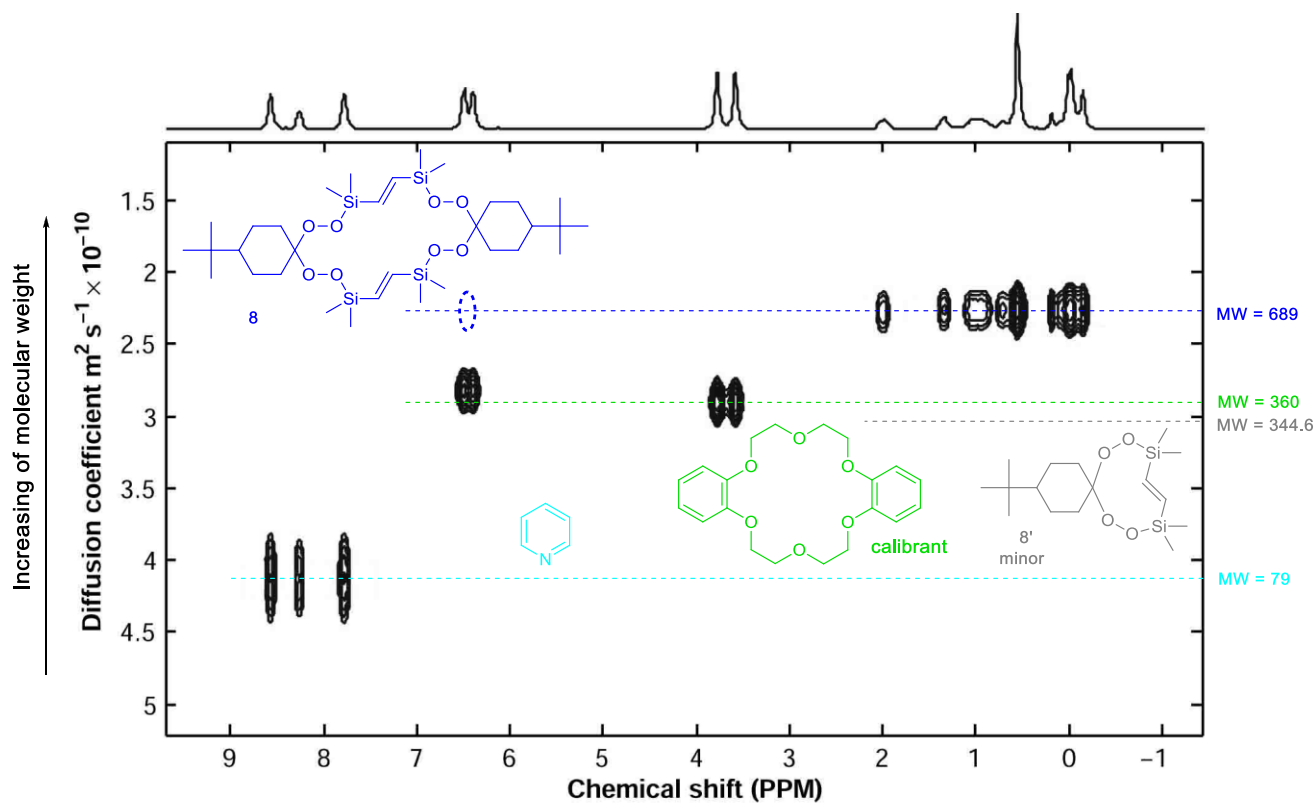
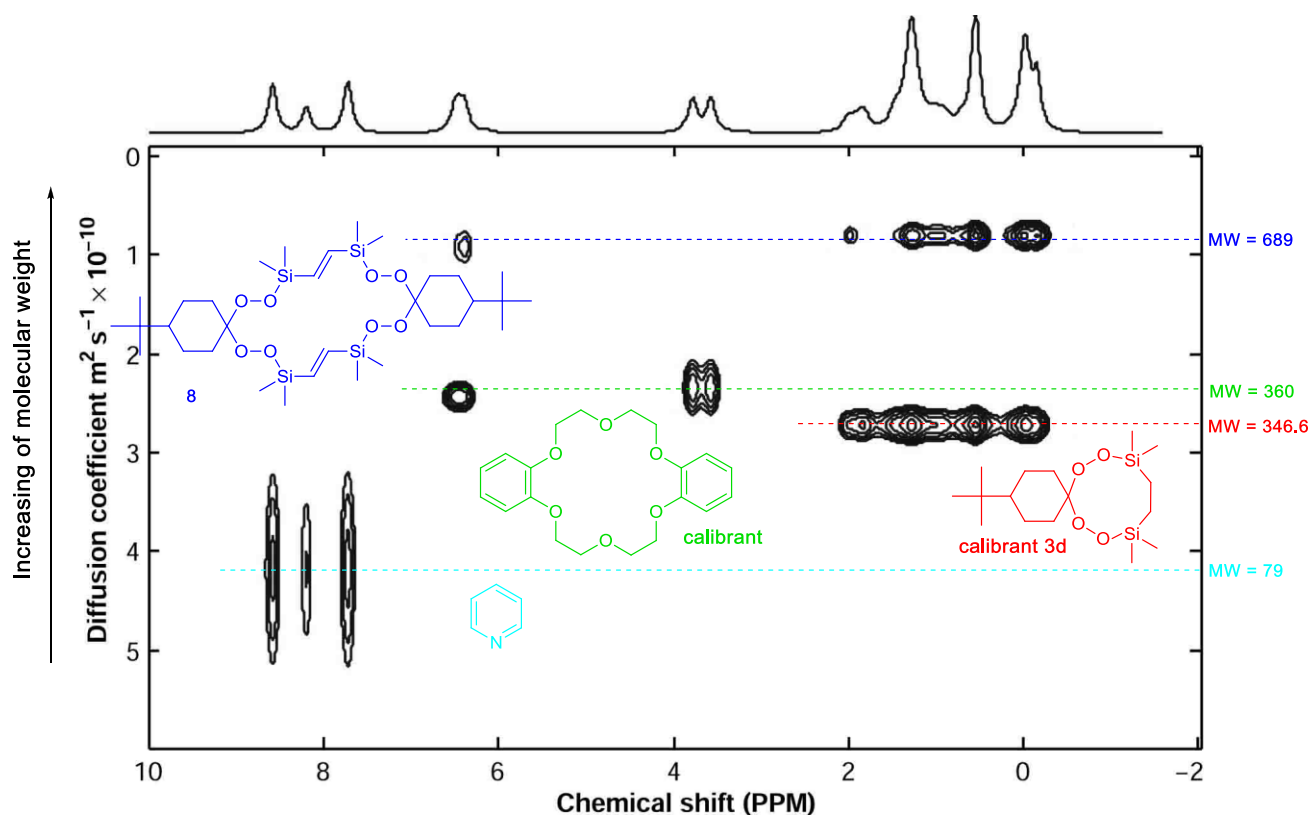


Рисунок 7. 2D ^1H DOSY ЯМР спектр, обработанный с помощью «SCORE» алгоритма, для пероксида **8** в присутствии калибраторов (дибензо-18-краун-6 и пероксид **3d**)



На 2D DOSY спектре (рис. 6) видно, что коэффициент диффузии димера **8** меньше коэффициента диффузии дибензо-18-краун-6, а, следовательно, молекулярная масса пероксида **8** больше, чем у краун-эфира. У мономерной структуры **8'** коэффициент диффузии должен быть больше, чем у дибензо-18-краун-6, что однозначно подтверждается большим, чем у дибензо-18-краун-6 коэффициентом диффузии мономерного аналога **3d** (рис. 7). Структура **3d** ранее в работе была доказана PCA (рис. 2). Регистрация двух 2D ^1H DOSY ЯМР спектров (рис. 6 и 7), отличающихся добавлением во второй образец (рис. 7) пероксида **3d** в качестве калибранта, была необходима во избежание возможных ошибок при определении коэффициентов диффузии.

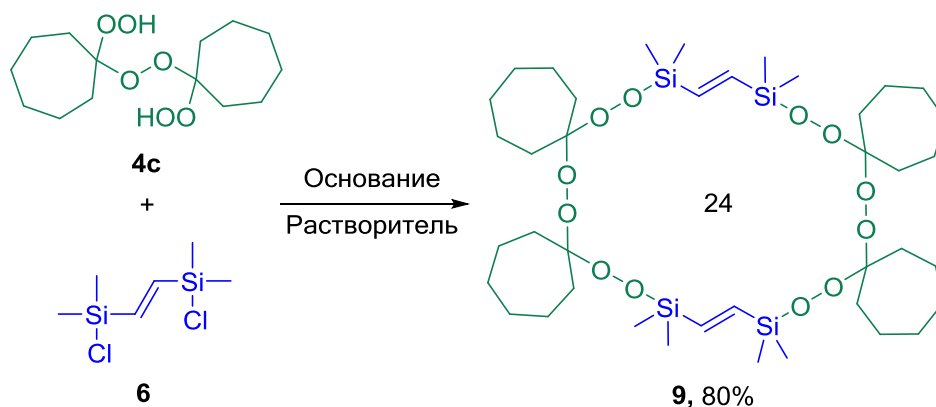
После установления структуры основного соединения **8**, реакционная смесь была проанализирована с помощью 3D ^1H , ^{29}Si -HMBC-DOSY [238, 239] ЯМР спектров на присутствие мономерного (**8'**) и тримерного пероксидов. На основании данных 3D ^1H , ^{29}Si -HMBC-DOSY ЯМР спектра (см. приложение стр. 161) был сделан вывод, что наряду

с основным димерным пероксидом **8** в реакционной смеси в минорном количестве присутствует низкомолекулярный компонент - мономерный пероксид **8'**.

Синтез 24-членного Si-пероксида (9**) из 1,2-бис(диметилхлорсилил)этена **6** и 1,1'-дигидропероксициклогептилпероксида **4с****

Препаративно 24-членный пероксид **9** получали из 1,2-бис(диметилхлорсилил)этена **6** и 1,1'-дигидропероксициклогептилпероксида **4с** в присутствии имидазола в Et₂O, а ЯМР-эксперименты проводили в присутствии пиридина в CDCl₃ и CDCl₃ с наноразмерным силикагелем для 2D ¹H DOSY ЯМР-эксперимента (схема 6).

Схема 6. Синтез пероксида **9** из 1,2-бис(диметилхлорсилил)этена (**6**) и 1,1'-дигидропероксициклогептилпероксида (**4с**)

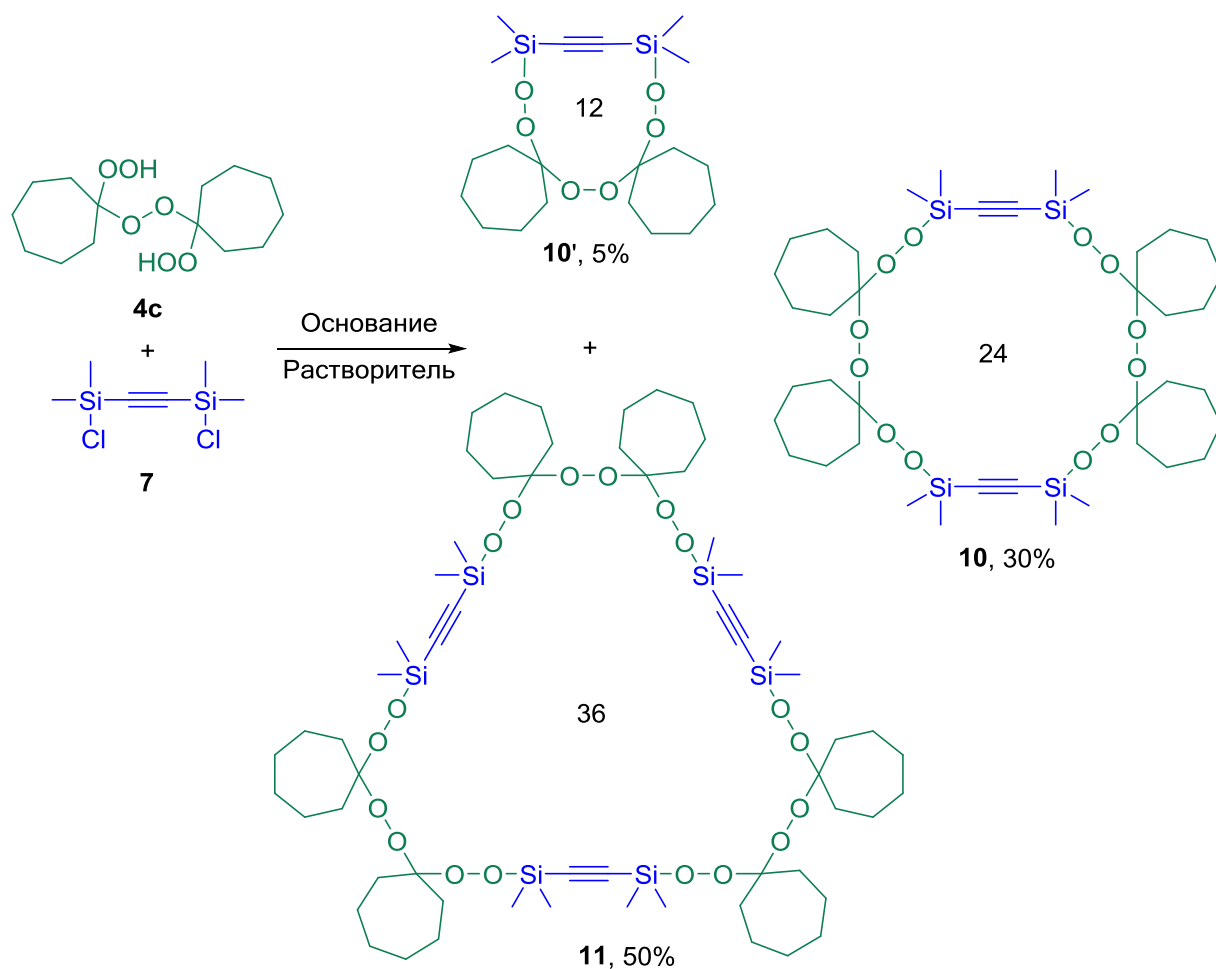


В этой реакции образуется пероксид **9** с выходом 80%; его 24-членная димерная структура была однозначно доказана по аналогии с пероксидом **8** при помощи данных ЯМР спектроскопии на ядрах ¹H, ¹³C и ²⁹Si с использованием двумерных корреляционных методик COSY, HSQC и HMBC, а также диффузионной спектроскопии DOSY (см. приложение стр. 162).

Синтез 24- и 36-членных Si-пероксидов (10 и 11) из 1,2-бис(диметилхлорсилил)этина (7) и 1,1'-дигидропероксициклопентилпероксида (4с)

В реакции бис(диметилхлорсилил)этина **7** с 1,1'-дигидропероксициклопентилпероксидом **4с** образуются два макроциклических пероксида: 24-членный димерный **10** (30%) и 36-членный тримерный **11** (50%), и в небольших количествах (5%) мономерный пероксид **10'** (схема 7, приложение стр. 163 – 164). Препаративные и аналитические эксперименты проводили аналогично описанным выше для пероксидов **8** и **9**.

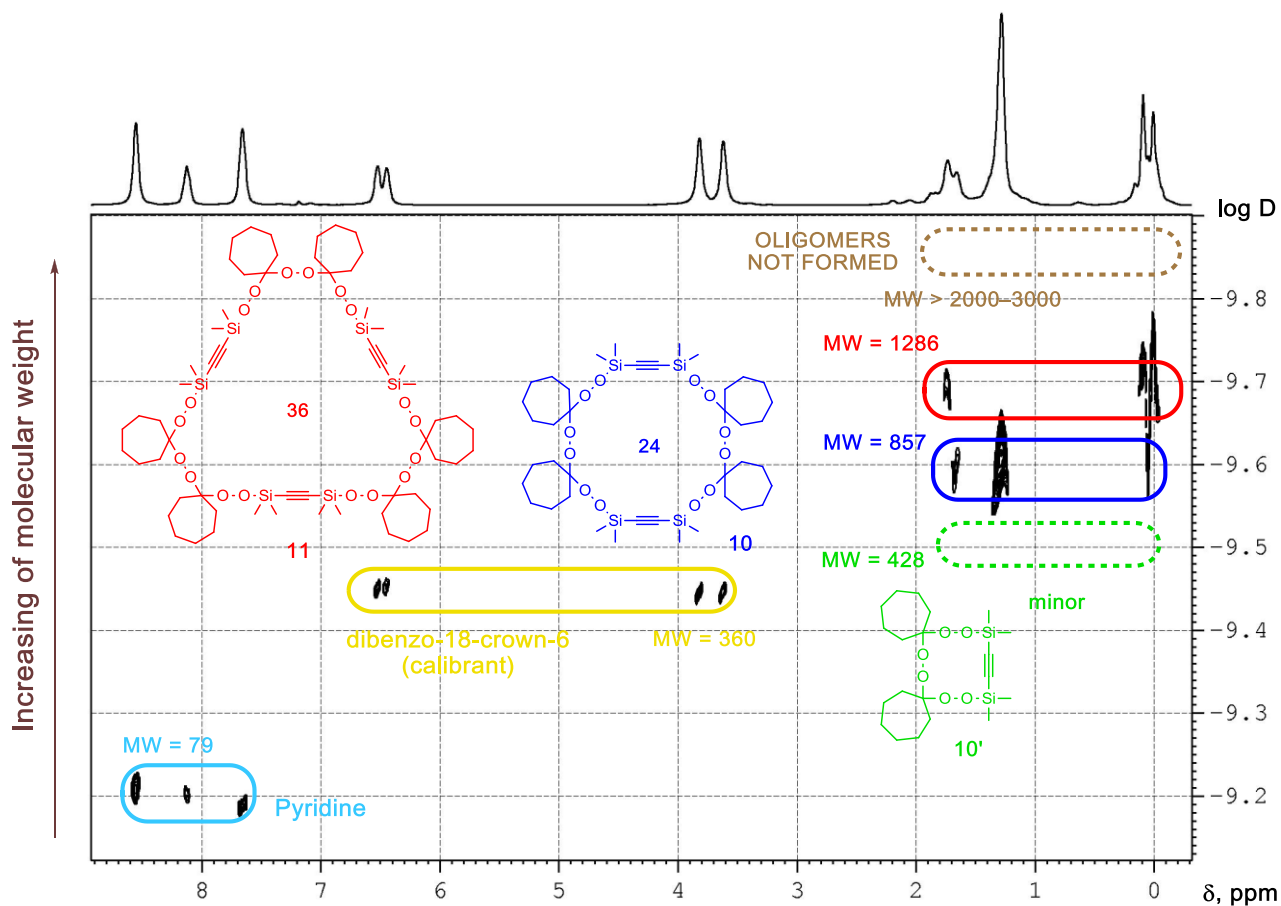
Схема 7. Синтез пероксидов **10'**, **10** и **11** из 1,2-бис(диметилхлорсилил)этина (**7**) и 1,1'-дигидропероксициклопентилпероксида (**4с**)



Удивительным является сам факт образования циклов в этой реакции и возможность их выделения, поскольку линейная тройная связь обычно является неподходящим фрагментом для построения циклов. Пероксиды **10** и **11** малостабильные соединения. Они менее стабильны в сравнении с 18-членным пероксидом **8** и самопроизвольно разлагаются за 1 – 2 суток при хранении в реакционной массе в ЯМР-ампуле даже при температурах ниже 0°C.

Структуры димерного и тримерного пероксидов **10** и **11** были однозначно доказаны с помощью ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{29}Si с использованием двумерных корреляционных методик COSY, HSQC и HMBC, и диффузионной спектроскопии DOSY, в том числе ЯМР спектров 3D ^1H , ^{29}Si -HMBC-DOSY; коэффициенты диффузии соединений находятся в логарифмической зависимости от их молекулярных масс (см. рис. 8).

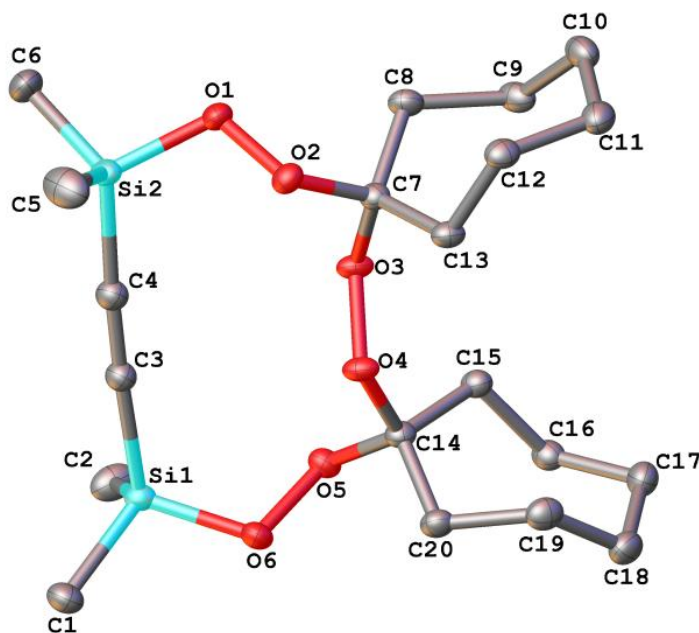
Рисунок 8. 2D ^1H DOSY ЯМР спектр, обработанный с применением моноэкспоненциального алгоритма, для пероксидов **10** и **11** в присутствии калибранта (дибензо-18-краун-6)



На спектре 2D ^1H DOSY ЯМР (рис. 8) видно, что коэффициент диффузии пероксида **10** меньше коэффициента диффузии краун-эфира (следовательно, его молекулярная масса больше, чем у краун-эфира), что согласуется с молекулярной массой димерного пероксида. Более низкое по сравнению с пероксидом **10** значение коэффициента диффузии пероксида **11** свидетельствует в пользу тримерной структуры пероксида **11**.

В связи с тем, что пероксид **10'** образуется в качестве минорного продукта (до 5%), на спектре 2D ^1H DOSY ЯМР (рис. 8) он виден только при масштабировании спектра (см. приложение стр. 163 – 164). Структура **10'** доказана с помощью РСА (рис. 9).

Рисунок 9. Молекулярная структура пероксида **10'**



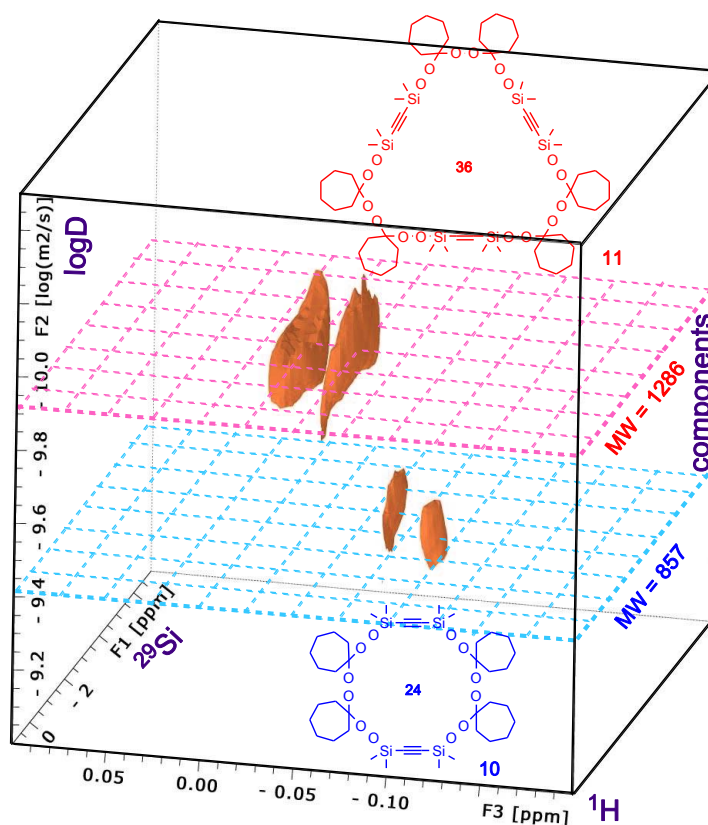
Длины связей и углов для **10'** близки к стандартным. Единственным заметным исключением является валентный угол при sp -гибридном атоме углерода, который меньше, чем стандартное значение, примерно на 3° . Видимо, это связано с тем, что 12-членный цикл **10'** является довольно напряженным. По нашим сведениям, это первый пример 12-членного циклического соединения, в состав которого входит $\text{C}\equiv\text{C}$ -связь.

Не наблюдаются также пики с предполагаемыми коэффициентами диффузии олигомерных пероксидов с большими молекулярными массами (коричневый пунктирный прямоугольник; см. рис. 5). В пользу правильности оценки значений предполагаемых коэффициентов диффузии для олигомерных пероксидов говорит тот факт, что

образующиеся в процессе гидролиза олигомеры (олигосилоксаны получены в отдельном эксперименте по гидролизу; см. приложение стр. 158 – 160) с большими молекулярными массами показали значения коэффициента диффузии, который значительно меньше коэффициента диффузии димерных и тримерных макроциклических пероксидов.

В связи со сложностью структур димерного и тримерного пероксидов **10** и **11** для исключения вероятности ошибки была использована спектроскопия 3D ^1H , ^{29}Si -HMBC-DOSY (рис. 10); добавление третьего измерения по сравнению с 2D спектрами позволяет разделять перекрывающиеся сигналы. Время эксперимента для регистрации 3D ^1H , ^{29}Si -HMBC-DOSY ЯМР спектра составляет 10 – 30 минут. Применимость методики 3D ^1H , ^{29}Si -HMBC-DOSY ЯМР для целей настоящей работы была предварительно проверена на тестовом образце с пероксидами **3d** и **5c** доказанной структуры (см. приложение стр. 157). 3D ^1H , ^{29}Si -HMBC-DOSY ЯМР спектр (рис. 10) подтверждает структуру пероксидов; наблюдается два компонента с различными коэффициентами диффузии, соответствующими димерному **10** и тримерному **11** пероксидам.

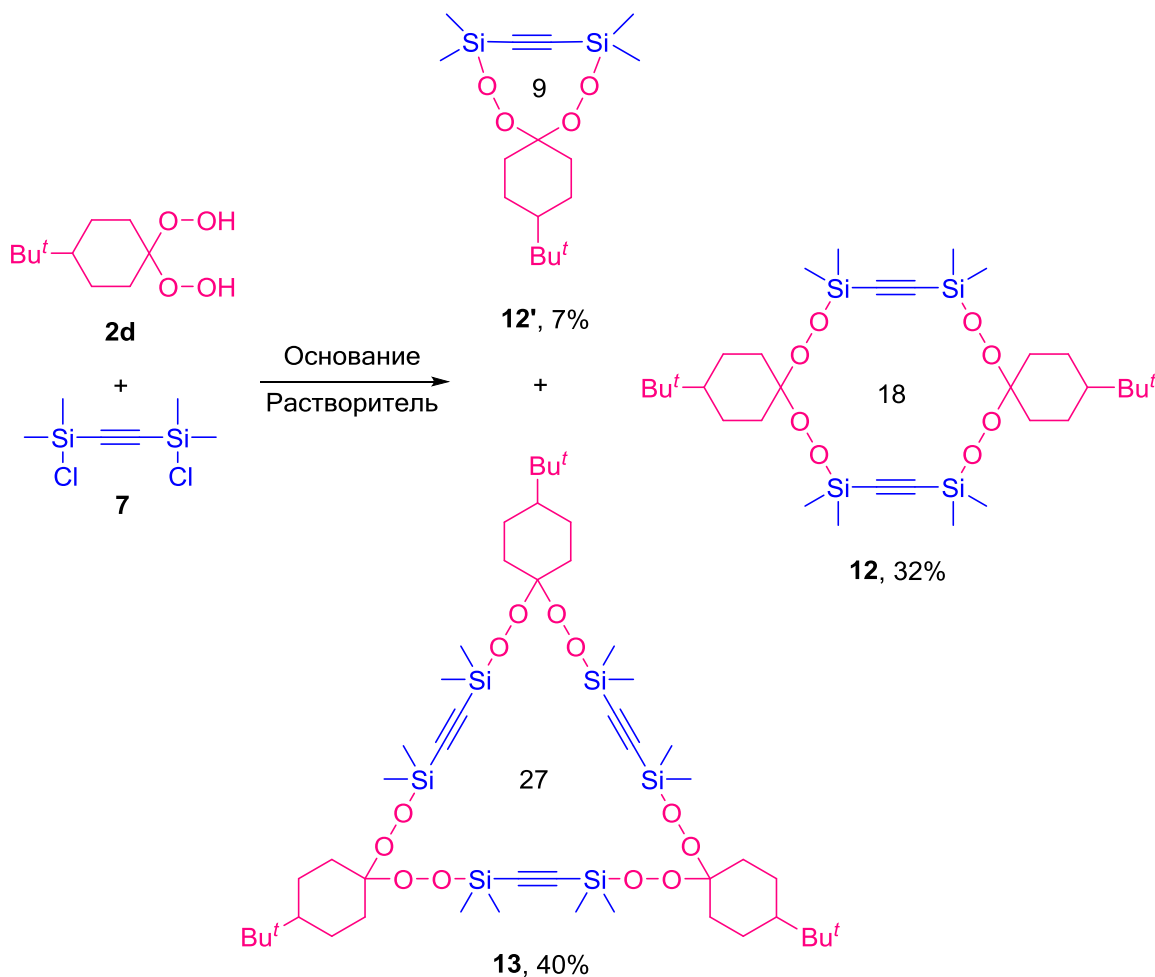
Рисунок 10. 3D ^1H , ^{29}Si -HMBC-DOSY ЯМР спектр, обработанный с применением моноэкспоненциального алгоритма, для пероксидов **10** и **11**



Синтез 18- и 27-членных Si-пероксидов (12 и 13) из 1,2-бис(диметилхлорсилил)этина (7) и 1,1-бис(гидроперокси)-4-*tert*-бутилциклогексана (2d)

В реакции 1,2-бис(диметилхлорсилил)этина **7** с *гем*-бисгидропероксидом **2d** была получена смесь 9- (**12'**), 18- (**12**) и 27- (**13**) членных пероксидов с выходом 7, 32 и 40%, соответственно (см. схема 8 и приложение стр. 165 – 167). Препаративные и аналитические эксперименты проводили аналогично описанным выше для пероксидов **8** и **9**.

Схема 8. Синтез пероксидов **12'**, **12** и **13** из 1,2-бис(диметилхлорсилил)этина (**7**) и *гем*-бисгидропероксида (**2d**)



Структуры пероксидов **12** и **13** доказаны по аналогии с пероксидами **10** и **11** с помощью ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{29}Si с использованием двумерных корреляционных

методик COSY, HSQC и HMBC, и диффузионной спектроскопии DOSY (см. приложение стр. 165 – 167).

3.1.3. Анализ пероксидов с использованием ^{29}Si ЯМР спектров

Одним из ключевых методов установления структуры, помимо спектроскопии DOSY, является анализ хим. сдвигов в ^{29}Si ЯМР спектрах, значения которых характеризуются большим диапазоном и сильно чувствительны к окружению атома кремния, что позволяет однозначно идентифицировать в структуре молекулы Si–O–O фрагмент. Для идентификации кремнийсодержащих пероксидов **8-13** использовали данные ^{29}Si ЯМР спектров; значения хим. сдвигов в ^{29}Si ЯМР спектрах для **3d** и **5c** оказалось удобным использовать как реперные, поскольку структура этих соединений однозначно доказана с использованием PCA. Значения хим. сдвигов ^{29}Si для соединений **3d**, **5c**, **8-13**, полученных в работе, для дихлордисиланов **1**, **6**, **7** и для силоксанов, полученных в результате гидролиза **1**, **6**, **7** приведены в таблице 5.

Таблица 5. Значения хим. сдвигов ^{29}Si (δ , ppm) для дихлордисиланов **1**, **6**, **7**, Si-пероксидов **3d**, **5c**, **8-13** и силоксанов полученных в результате гидролиза **1**, **6**, **7**^a

$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{Me}-\text{Si}-\text{R}-\text{Si}-\text{Me} \\ \quad \\ \text{X} \quad \text{X} \end{array}$	R = H₂C–CH₂ (шифр вещества)	R = HC=CH (шифр вещества)	R = C≡C (шифр вещества)
X = Cl	33 (1)	17 (6)	0 (7)
X = O–O–C	26 ÷ 27 (3d, 5c)	11 ÷ 14 (8, 9)	–1 ÷ –3 (10 – 13)
продукты гидролиза (силоксаны)	8	–4	–18

^a ^{29}Si ЯМР спектры регистрировали с использованием методики INEPT и 2D HMBC.

Хим. сдвиги ^{29}Si существенно различаются у дихлордисиланов **1**, **6**, **7**, пероксидов **3d**, **5c**, **8-13** и продуктов (силоксанов) полученных в результате гидролиза **1**, **6**, **7** [221]; в ряду каждого класса этих соединений происходит смещение значений хим. сдвига при переходе от $\text{C}-\text{C}$ к $\text{C}\equiv\text{C}$ связи в область сильного поля; наблюдается также изменение значений хим. сдвига в область сильного поля в ряду хлорсилан – пероксисилан – силоксан.

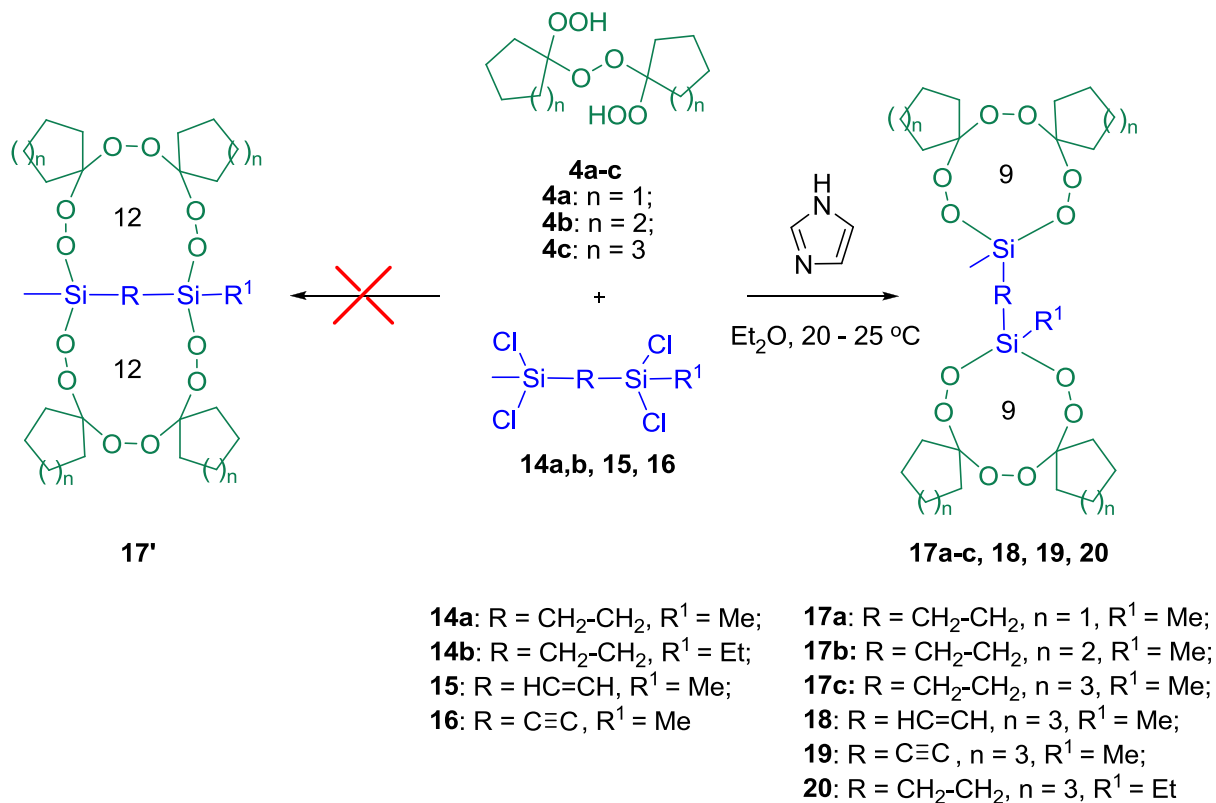
3.2. Синтез бициклических 6- и 9-членных Si-пероксидов

3.2.1. Синтез бициклических 9-членных Si-пероксидов

При взаимодействии тетрахлордисиланов **14a,b**, **15** и **16** с дигидропероксипероксидами **4a-c** в мягких условиях происходит формирование двух 9-членных пероксидных Si-циклов, соединенных $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ и $-\text{C}\equiv\text{C}-$ мостиком (схема 9).

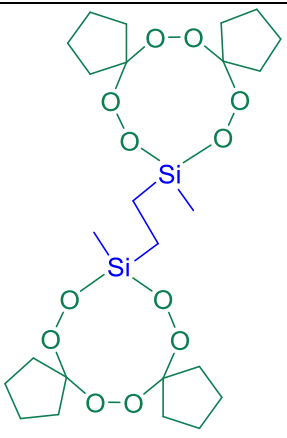
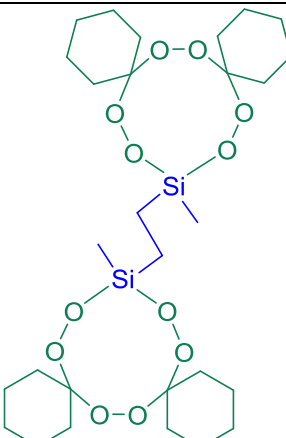
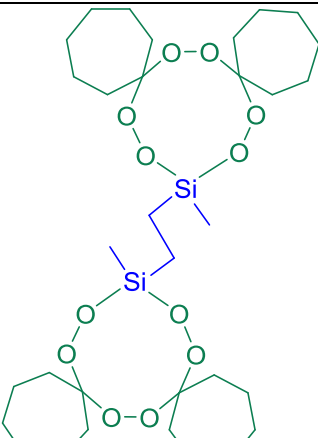
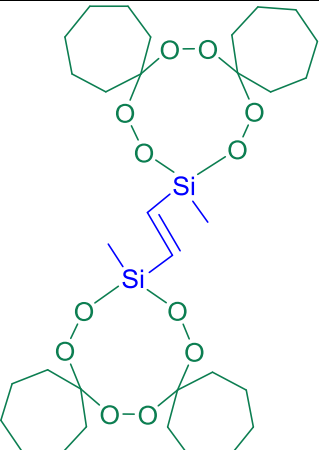
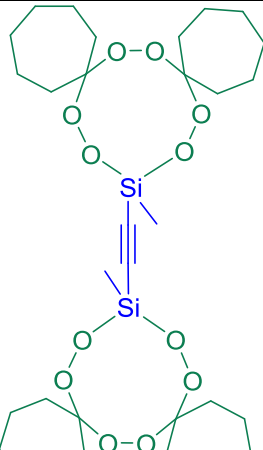
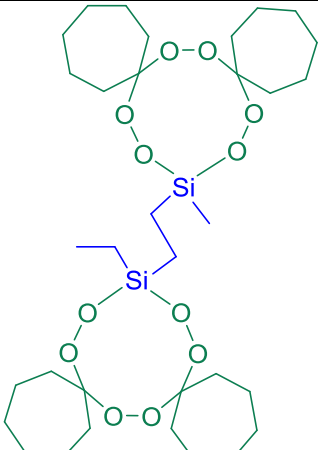
Замещение атомов хлора в дисиланах **14a,b**, **15** и **16** пероксидными группами происходит селективно с образованием бициклических Si-пероксидов **17a-c**, **18**, **19**, **20**, а не возможных **17'**. Выход пероксидов составляет 52 – 95% и повышается с увеличением размера циклоалкильного фрагмента в исходном дигидропероксипероксиде **4a-c** и снижается при переходе от 1,2-бис(дихлор(алкил)силил)этанов **14a,b** к (*E*)-1,2-бис(дихлор(метил)силил)этену **15** и далее к 1,2-бис(дихлор(метил)силил)этину **16** (таблица 6).

Схема 9. Синтез бициклических 9-членных Si-пероксидов **17a-c**, **18**, **19** и **20** из 1,2-бис(дихлор(алкил)силил)этанов (**14a,b**), (*E*)-1,2-бис(дихлор(метил)силил)этена (**15**), бис(дихлор(метил)силил)этина (**16**) и 1,1'-дигидропероксиди(циклоалкил)пероксидов (**4a-c**)



Реакции проводили в диэтиловом эфире при температуре 20 – 25 °С с использованием имидазола в качестве основания, при мольном соотношении реагентов тетрахлордисилан : дигидропероксипероксид : имидазол = 1 : 2.4 : 5. В этих условиях вполне ожидаемые 12-членные циклы **17'** не образуются (схема 9, таблица 6).

Таблица 6. Структура и выход бициклических 9-членных Si-пероксидов **17a-c**, **18**, **19** и **20**, полученных из 1,2-бис(дихлор(алкил)силил)этанов (**14a,b**), (*E*)-1,2-бис(дихлор(метил)силил)этена (**15**), 1,2-бис(дихлор(метил)силил)этина (**16**) и 1,1'-дигидропероксиди(циклоалкил)пероксидов (**4a-c**)^a

Структуры бициклических 9-членных Si-пероксидов 17a-c , 18 , 19 , 20 ; выход, %		
 17a; 52^b	 17b; 73^b	 17c; 78^b, 95^c
 18; 90^c	 19; 78^c	 20; 76^b, 95^c

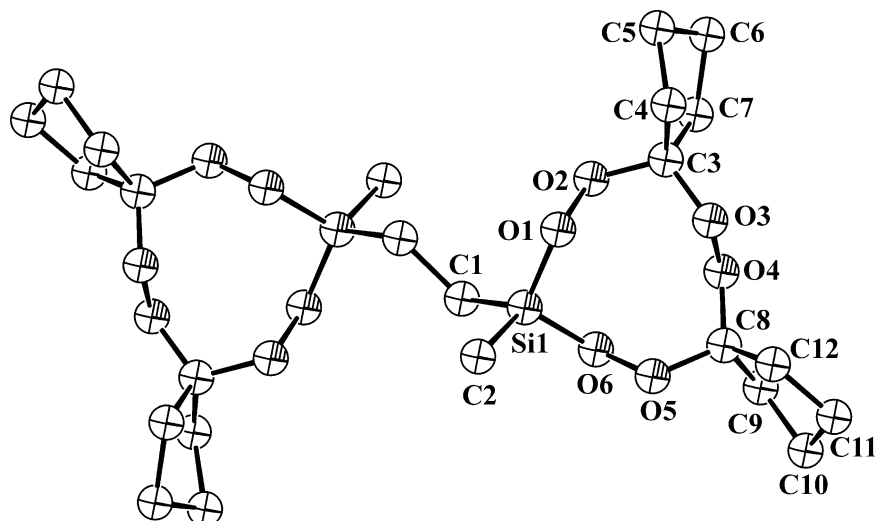
^a **Общая методика синтеза:** к раствору 1,1'-дигидропероксиди(циклоалкил)пероксида **4a-c** (0.329 – 0.408 г, 1.406 ммоль) и имидазола (0.199 г, 2.930 ммоль) в 9 мл Et₂O прибавляли при перемешивании в течение 3 – 4 мин при 20 – 25 °С раствор тетрахлордисилана **14** – **17** (0.148 – 0.158 г, 0.586 ммоль) в 1.5 мл Et₂O. Перемешивали 3 часа.

^b Выделяли **17a-c**, **20** перекристаллизацией.

^c Выделяли **17c**, **18** – **20** фильтрованием через SiO₂.

Бициклические Si-пероксиды **17a-c**, **18**, **19**, **20** получены впервые; они были охарактеризованы данными ЯМР спектроскопии (см. приложение стр.168 – 169) и масс-спектрометрии высокого разрешения. Сложной оказалась задача установления их структуры, поскольку на основании данных ЯМР- и масс-спектров возможно было предположить образование как 9- или 12-членных циклов, так и их смеси. Однозначное решение в пользу селективного образования 9-членных циклов достигнуто с использованием рентгеноструктурного анализа, выполненного на примере соединения **17a** (рис. 11).

Рисунок 11. Молекулярная структура пероксида **17a**



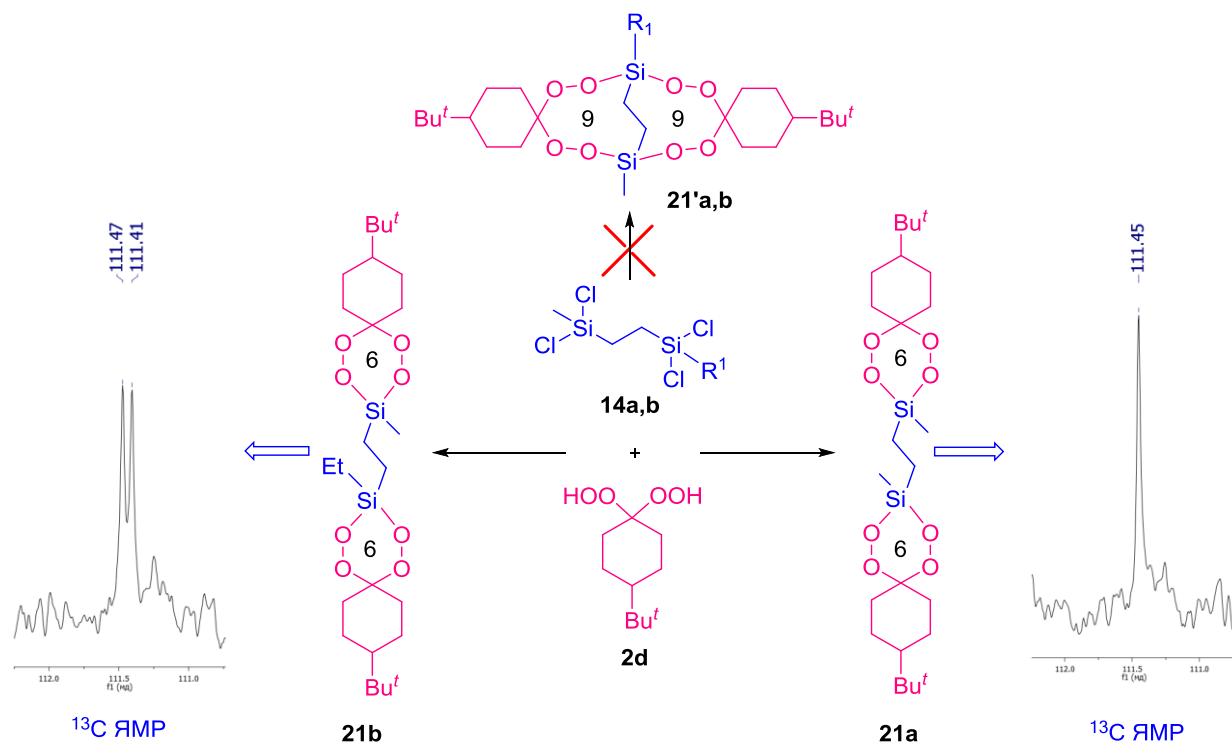
Длины связей и углов для **17a** близки к стандартным значениям.

Si-Пероксиды **17a-c**, **18**, **19**, **20** оказались крайне нестабильными: это взрывчатые соединения, чувствительные к трению, удару и нагреву, для них не удалось определить температуры плавления, в отличие от 9-членных моноциклические пероксидов [217] с тремя пероксидными группами, которые являются сравнительно стабильными веществами. Их интенсивное разложение при нагревании сильно затрудняло проведение элементного анализа. Соотношение количества атомов C, H, O и Si в моно- [217] и бициклических **17a-c** Si-пероксидах одинаково; таким образом, взрывчатые свойства **17a-c** отчасти обусловлены наличием в молекуле шести пероксидных групп и, как следствие, более вероятным распадом одной из O-O связей, который инициирует внутримолекулярный распад всей молекулы **17a-c**.

3.2.2. Синтез бициклических 6-членных Si-пероксидов

Следующим этапом настоящей работы стала реакция 1,2-бис(алкилдихлорсилил)этанов **14a,b** с 1,1-бис(гидроперокси)-4-*трет*-бутилциклогексаном **2d**. По аналогии с уже имеющимися результатами получения циклических структур по схеме 9 и в данном случае образуются исключительно 6-членные циклические Si-пероксиды **21a,b**, т.е. два атома хлора в геминальном положении при атоме кремния замещаются двумя геминальными гидропероксидными группами бисгидропероксида **2d** (схема 10).

Схема 10. Синтез бициклических 6-членных Si-пероксидов (**21a,b**) из 1,2-бис(дихлор(алкил)силил)этанов (**14a,b**) и 1,1-бис(гидроперокси)-4-*трет*-бутилциклогексана (**2d**) в ЯМР-ампуле в CDCl_3 и часть ^{13}C ЯМР спектра с OOCOO фрагментом



В отличие от 9-членных **17a-c**, 6-членные бициклические Si-пероксиды **21a,b** неустойчивы, их не удалось выделить в индивидуальном виде, поскольку эти соединения не выдерживали очистку на Al_2O_3 и на различных типах SiO_2 . ЯМР-мониторинг реакции, протекающей в растворе CDCl_3 с участием пиридина показал, что бициклические 6-членные

пероксиды образуются как единственные продукты, но в течение 24 часов они полностью распадаются в реакционной массе.

Подтверждение образования 6-членных пероксидов **21a,b**, а не возможных 9-членных пероксидов **21'a,b** получено по результатам ЯМР-мониторинга реакций 1,1-бис(гидроперокси)-4-*трет*-бутилциклогексана **2d** с 1,2-бис(диметилхлорсилил)этаном **14a** и 1-дихлор(метил)силил-2-дихлор(этил)силилэтаном **14b** в присутствии пиридина в CDCl₃ (схема 10). При ЯМР-мониторинге реакции биспероксида **2d** и тетрахлордисилана **14a** в ¹³C ЯМР спектре наблюдали один сигнал OOCOO фрагмента 111.45 м.д., что свидетельствует об образовании двух идентичных циклов, т.е. одинаково возможных пероксидов **21a** или **21'a** (схема 10). Ключевые данные, подтверждающие образование бициклических 6-членных Si-пероксидов **21a,b**, получены при ЯМР-мониторинге реакции биспероксида **2d** с несимметричным тетрахлордисиланом **14b**: в ¹³C ЯМР спектре наблюдали два сигнала 111.41 и 111.47 м.д., которые соответствует двум неэквивалентным OOCOO фрагментам 6-членных циклов **21b**, и никак не могут соответствовать двум идентичным OOCOO фрагментам бицикла **21'b** (схема 10).

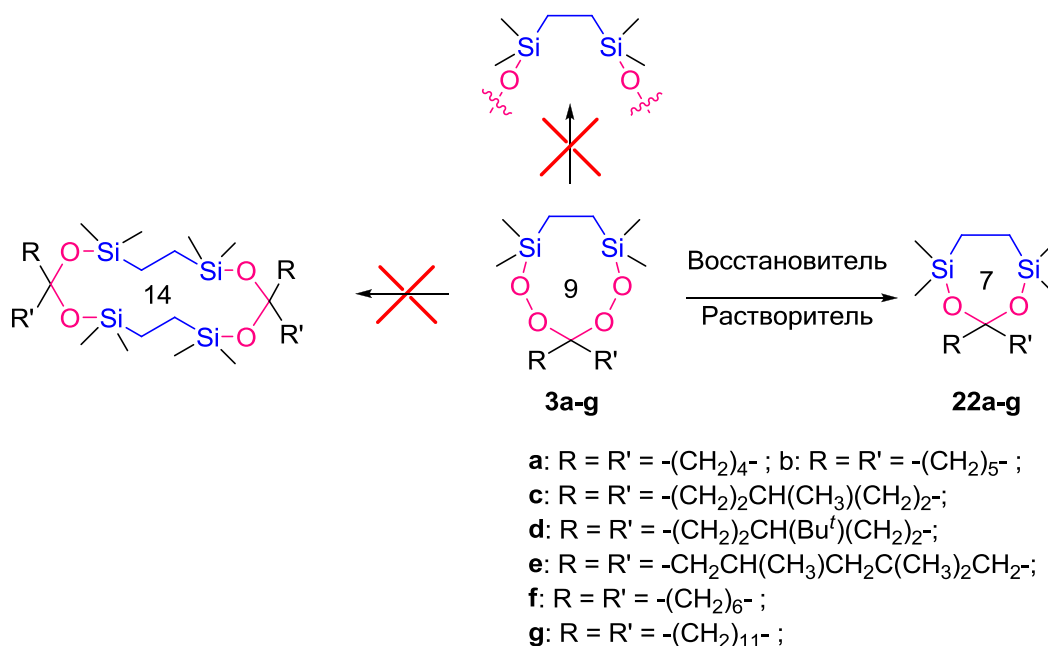
Структуры бициклических 6-членных Si-пероксидов **21a,b** были однозначно доказаны с помощью ЯМР спектроскопии на ядрах ¹H, ¹³C и ²⁹Si с использованием двумерных корреляционных методик COSY, HSQC и HMBC, а также диффузионной спектроскопии DOSY. Набор одномерных и двумерных методик позволил определить циклический скелет молекулы, а данные диффузионной спектроскопии DOSY – оценить его массу, а, следовательно, количество остаточных фрагментов бисгидропероксидов и дисиланов в конечном продукте **21a,b** (см. приложение стр. 170 – 171).

3.3. Реакции сужения и расширения циклов при восстановлении 9- и 6-членных циклических Si-пероксидов

3.3.1. Восстановление 9-членных циклических Si-пероксидов до 7-членных циклических Si-эфиров *гем*-диолов

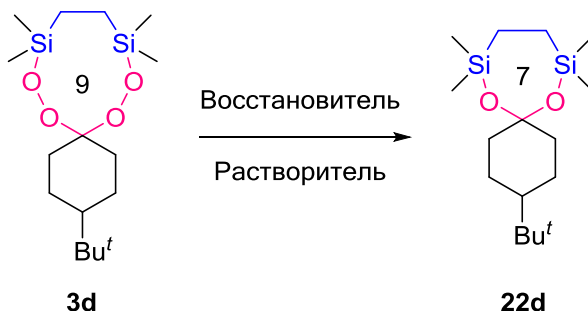
При восстановлении 9-членных циклических пероксидов **3a-g** образуются 7-членные циклические эфиры **22a-g** (схема 11).

Схема 11. Восстановление 1,2,7,8-тетраокса-3,6-дисилонанов (**3a-g**) до
1,6-диокса-2,5-дисилепанов (**22a-g**)



Оптимизацию условий синтеза Si-эфира **22d** из Si-пероксида **3d** проводили в разных растворителях с использованием восстановителей различной природы: фосфинов, фосфитов и серасодержащих соединений (таблица 7). Эти реагенты широко применяются как восстановители в органическом синтезе, в частности, в реакциях с участием пероксидов.

Таблица 7. Влияние природы восстановителя и растворителя на выход 1,6-диокса-2,5-дисилона **22d** при восстановлении 1,2,7,8-тетраокса-3,6-дисилона **3d**^a



Восстановитель	(Pr ⁱ O) ₃ P	Bu ₃ P	Ph ₃ P	NH ₂ C(S)NH ₂	Bu ^t ₂ S
Выход 22d , %	36	47	73, 58, ^b следы ^c	0	0

^a **Общая методика синтеза:** к раствору **3d** (0.221 г, 0.638 ммоль) в 2 мл Et₂O прибавляли при перемешивании в течение 2 – 3 мин при 20 – 25 °С раствор восстановителя (0.101 – 0.351 г, 1.34 ммоль) в 3.5 мл Et₂O. Перемешивали 8 часов.

^b Растворитель – ТГФ.

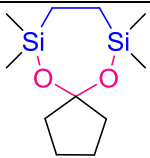
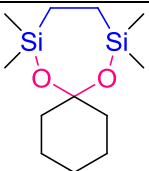
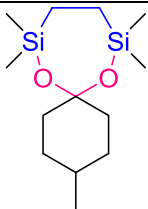
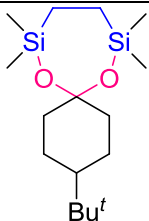
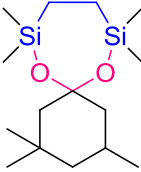
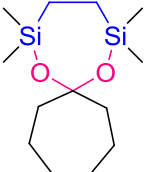
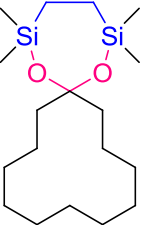
^c Растворитель – CH₂Cl₂.

Установлено, что трифенилфосфин (Ph₃P) наиболее селективно восстанавливает SiOOC-фрагмент в пероксиде **3d** до SiOC-фрагмента. Наилучший результат был получен при использовании растворителя Et₂O, в этом случае выход продукта **22d** составляет 73%. Такие растворители, как ТГФ и CH₂Cl₂ оказались менее эффективными, выход продукта **22d** составил 58% и следовые количества, соответственно. При восстановлении Ph₃P при 20 – 25 °С для полной конверсии требуется не менее 8 часов. Такой восстановитель как три(изопропил)фосфит ((PrⁱO)₃P) не приводил к полной конверсии пероксида **3d** в продукт **22d** за 8 часов, а при использовании трибутилфосфина (Bu₃P) наблюдалось образование кетона в качестве побочного продукта. В присутствии тиомочевины за 8 часов не наблюдалось конверсии пероксида **3d**, а в случае ди(*т*рет-бутил)сульфида (Bu^t₂S) происходило полное превращение исходного субстрата **3d** в 4-*т*рет-бутилциклогексанон.

В оптимизированных условиях, найденных в ходе получения **22d** с использованием восстановителя – Ph₃P в небольшом избытке (соотношение реагентов 2.1 моль Ph₃P : 1 моль

1,2,7,8-тетраокса-3,6-дисилона) было проведено восстановление соединений **3a-g** с различным размером циклоалкильного кольца: C₅ – C₇, C₁₂ и Me-, Bu^t-заместителями в различных положениях. Реакции проводили при комнатной температуре в течение 5 – 9 часов до достижения полной конверсии **3a-g** (таблица 8).

Таблица 8. 1,6-Диокса-2,5-дисилепаны (**22a-g**), полученные восстановлением 1,2,7,8-тетраокса-3,6-дисилонанов (**3a-g**) под действием Ph₃P^a

Структура 22a-g ; выход, %; (время реакции, час)			
 22a; 55; (5)	 22b; 60; (6)	 22c; 70; (6)	 22d; 73, 71^b; (8)
 22e; 65; (6)	 22f; 47; (8)	 22g; 73; (9)	

^a **Общая методика синтеза:** к раствору тетраоксадисилона **3a-g** (0.176 – 0.239 г, 0.638 ммоль) в 2 мл Et₂O прибавляли при перемешивании в течение 2 – 3 мин при 20 – 25 °С раствор Ph₃P (0.351 г, 1.34 ммоль) в 3.5 мл Et₂O. Перемешивали 5 – 9 часов.

^b К раствору **2d** (0.130 г, 0.638 ммоль) и имидазола (0.091 г, 1.34 ммоль, 2.1 : 1 моль пероксида **2d**) в 4 мл Et₂O прибавляли при перемешивании в течение 2 – 3 мин при 20 – 25 °С раствор дихлордисилана **1** (0.137 г, 0.638 ммоль) в 1.5 мл Et₂O. Перемешивали 1.5 часа. К реакционной массе прибавляли при перемешивании в течение 2 – 3 мин при 20 – 25 °С раствор Ph₃P (0.351 г, 1.34 ммоль) в 3.5 мл Et₂O. Перемешивали 8 часов.

1,6-Диокса-2,5-дисилепаны **22a** получены с выходом от 47 до 73%. Природа заместителей в 1,6-диокса-2,5-дисилепанах **22a-g** оказывает влияние на выход и время реакции. Время восстановления увеличивается с ростом размера цикла заместителя, спиросочлененного с пероксидным циклом; так, в реакциях с пероксидами, которые содержат алициклы C₅ – C₆, продолжительность превращения составляет 5 – 6 часов, а с циклом C₁₂ возрастает до 9 часов.

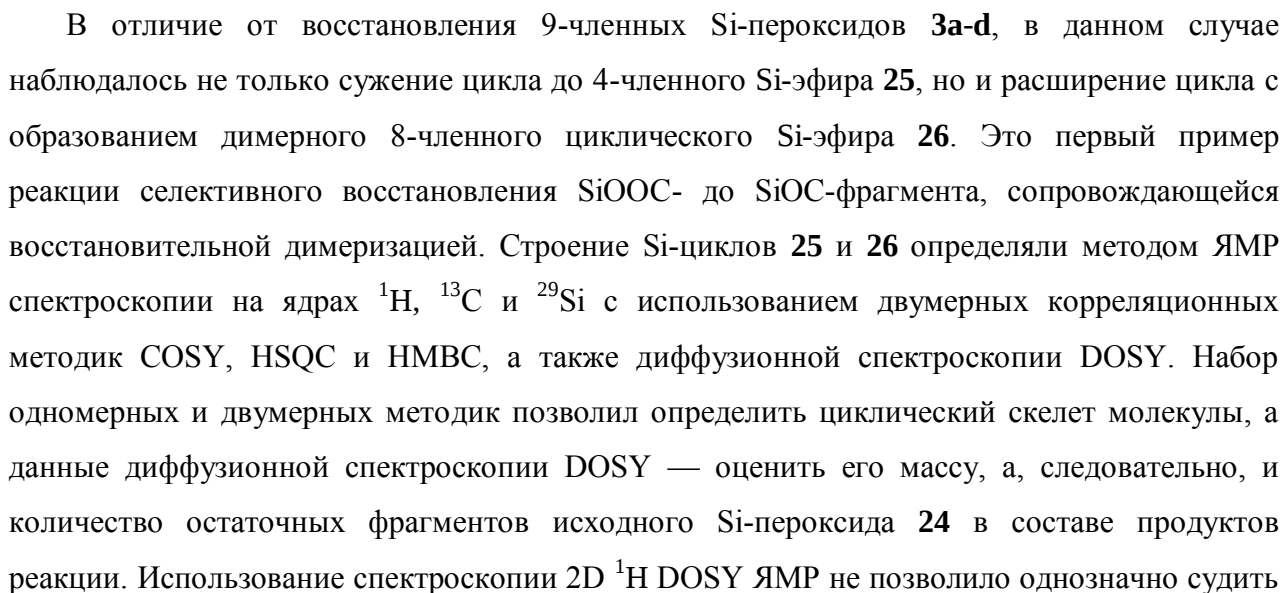
Важно отметить, что пероксид **3d**, полученный из *гем*-бисгидропероксида **2d** и хлорсилана **1**, возможно селективно восстанавливать без предварительного выделения до **22d** в оптимизированных условиях с хорошим выходом (таблица 8, *примечание b*). Таким образом, представленный метод может быть использован как прямая трансформация *гем*-бисгидропероксидов в Si-эфиры *гем*-диолов.

Установление строения 1,6-диокса-2,5-дисилепанов (**22a-g**)

1,6-Диокса-2,5-дисилепаны **22a-g** – маслообразные жидкости. Строение **22a-g** доказано с использованием ¹H, ¹³C и ²⁹Si ЯМР спектров и данных элементного анализа, для **22d** выполнены 2D ¹H, ²⁹Si – HMBC эксперименты (см. приложение стр. 172). В спектрах ¹³C ЯМР наиболее информативными являются характеристичные сигналы углеродных атомов ОСО фрагментов 7-членных циклов, химические сдвиги которых (99.3 – 108.6 м.д.) близки по своим значениям к данным для биспероксидных ООСОО фрагментов исходных 9-членных циклов (105.0 – 121.2 м.д.). Также характеристичны сигналы углеродных атомов СН₃- и СН₂- групп при атоме кремния; в ¹³C ЯМР спектрах **3a-g** химические сдвиги СН₃- и СН₂- групп находятся в области -3.5 – (-3.9) м.д. и 4.6 – 5.0 м.д., соответственно, а для **22a-g** в области -0.2 – (-0.4) и 10.6 – 10.8, соответственно. Показательными являются также спектры ²⁹Si ЯМР: в соединениях **3a-g** величины химического сдвига равны 25.9 – 26.8 м.д., а после восстановления для продуктов **22a-g** они составляют 13.6 – 15.3 м.д.

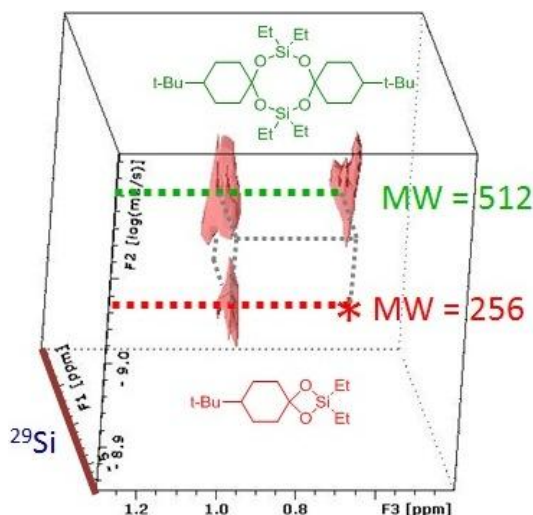
Поскольку 1,6-диокса-2,5-дисилепаны **22a-g** ранее не были известны, можно было предположить образование димерных и олигомерных (линейных) продуктов (схема 11). 2D ¹H DOSY ЯМР эксперимент по анализу **22d** по разработанной нами методике в присутствии внутренних калибрантов (бензол и дибензо-18-краун-6) подтвердил образование 7-членного мономерного продукта, а не возможных олигомерных продуктов (см. приложение стр. 173).

Схема 12. Синтез и восстановление 9-*трет*-бутил-3,3-диэтил-1,2,4,5-тетраокса-3-силадиспиرو[5.5]ундекана (**24**) до 4- (**25**) и 8-членного (**26**) циклических Si-эфиров *гем*-диолов



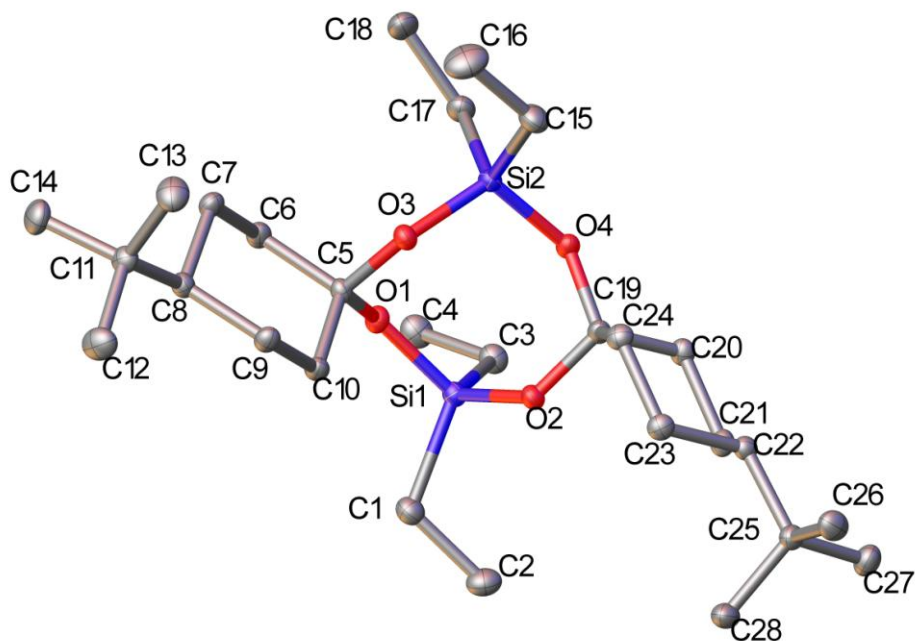
об образовании одного из продуктов (**25** или **26**), либо смеси продуктов (**25** и **26**) из-за перекрывания сигналов продуктов **25** и **26** в спектре (см. приложение стр. 174 – 175). Однако, 3D $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HMBC-DOSY [238] ЯМР позволил за счет добавления третьего измерения (^{29}Si), разделять перекрывающиеся сигналы **25** и **26** в 2D ^1H DOSY ЯМР и однозначно подтвердить структуру продуктов **25** и **26**; наблюдается два компонента с различными коэффициентами диффузии, соответствующими мономерному **25** и димерному **26** продуктам (рис. 12).

Рисунок 12. 3D $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -HMBC-DOSY ЯМР спектр, обработанный с применением моноэкспоненциального алгоритма, для мономерного **25** и димерного **26** Si-эфиров *гем*-диолов



Суммарный выход продуктов **25** и **26** в расчете на выделенный продукт составляет 67%, с соотношением **25** : **26** равным 1 : 1. В растворах CDCl_3 и CDCl_3 с добавлением наноразмерного силикагеля продукты **25** и **26** стабильны в течение нескольких суток при температурах ниже 0°C .

Дополнительно образование димерного Si-эфира **26** подтверждено с помощью PCA (рис. 13).

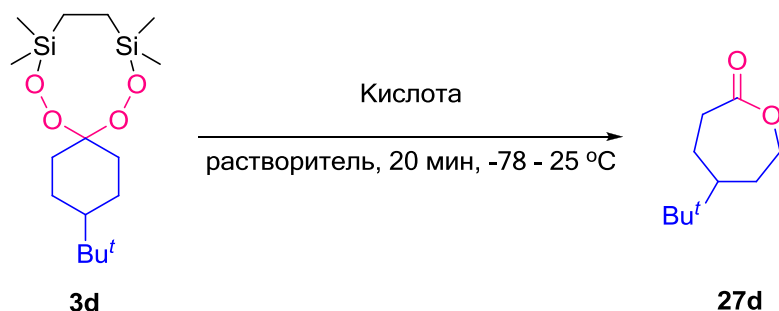
Рисунок 13. Молекулярная структура пероксида **26**

3.4. Трансформация циклических Si-пероксидов в лактоны

1,2,7,8-Тетраокса-3,6-дисилонаны **3a-g** и *гем*-Si-пероксиды **21a** и **24** трансформируются в лактоны с расширением спиросочлененного алифатического цикла. Исследование данного процесса проводили в два этапа: оптимизация условий превращения 9-членных пероксидов **3a-g** в соответствующие лактоны **27a-g**, на примере превращения **3d** в **27d**; изучение применимости этой реакции к родственным Si-пероксидам **3a-c, e-g**, **21a** и **24**.

Оптимизацию условий синтеза лактона **27d** из **3d** проводили в разных растворителях с использованием различных кислот Льюиса и Бренстеда: SnCl_4 , ZnCl_2 , AlCl_3 , TiCl_4 , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и TsOH (таблица 9).

Таблица 9. Трансформация 1,2,7,8-тетраокса-3,6-дисилонана **3d** в лактон **27d**: влияние природы кислоты и растворителя на выход лактона **27d**^a



Кислота	SnCl ₄	ZnCl ₂	AlCl ₃	TiCl ₄	BF ₃ ·Et ₂ O	TsOH
Выход 27d , %	95	0	37	0	0	0
	27 ^b					

^a **Общая методика синтеза 27d:** к раствору **3d** (0.100 г., 0.289 ммоль) в 2 мл CH₂Cl₂ прибавляли при перемешивании при -78 °С раствор/суспензию кислоты (0.079 – 0.151 г, 0.578 ммоль) в 2 мл CH₂Cl₂. Убирали охлаждение и давали реакционной массе нагреться до 20 – 25 °С в течение 20 – 30 мин.

^b 0.075 г (0.289 ммоль) SnCl₄.

Установлено, что добавление двух мольных эквивалентов SnCl₄ при температуре -78 °С к раствору Si-пероксида **3d** в хлористом метиле с последующим медленным (естественным) нагревом реакционной массы до комнатной температуры в течение 20 минут приводит к селективной трансформации пероксида **3d** в 4-*tert*-бутилоксепан-2-он **27d** с количественным выходом. В ТГФ, Et₂O и MeCN образование лактона **27d** не наблюдалось.

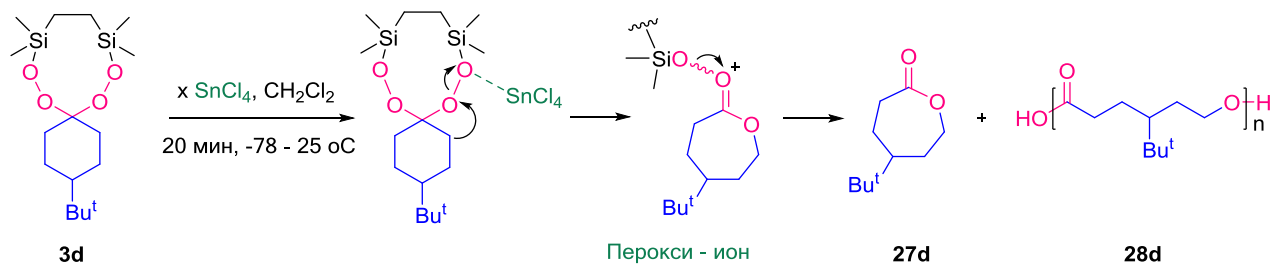
В присутствии AlCl₃ выход лактона **27d** существенно ниже (37%), а при использовании ZnCl₂, TiCl₄, BF₃·Et₂O и TsOH продукт **27d** отсутствует. Вместо этого наблюдалось образование различных продуктов распада соединения **3d**; основной продукт разложения – 4-*tert*-бутилциклогексанон.

Интересной особенностью изучаемой реакции является то, что селективность образования продуктов напрямую зависит от мольного соотношения SnCl₄ : **3d**. При

уменьшении количества SnCl_4 от 2 : 1 до 1 : 1 образуется, наряду с **27d**, линейные олигоэфиры **28d** (схема 13).

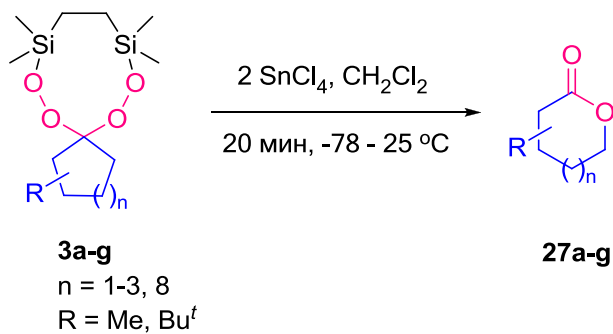
Предположительный механизм реакции образования лактона **27d** и олигоэфира **28d** из Si-пероксида **3d** представлен на схеме 13. Вероятно, SnCl_4 координируется с одним из кислородов SiOOC-фрагмента, переводя **3d** в перокси-ион, который, в зависимости от условий, перегруппировывается в продукт **27d** или **28d**. Данный механизм хорошо соотносится с известными литературными данными [240, 241, 242, 243].

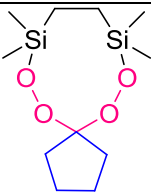
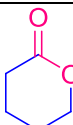
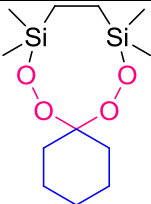
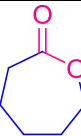
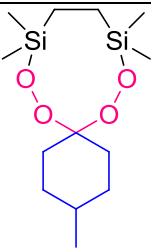
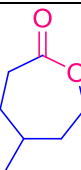
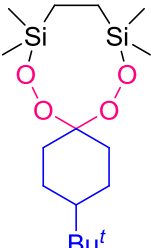
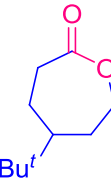
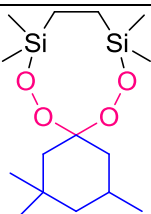
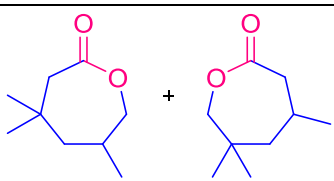
Схема 13. Трансформация 1,2,7,8-тетраокса-3,6-дисилона **3d**
в лактон **27d** и олигоэфиры **28d**

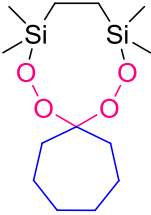
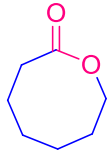
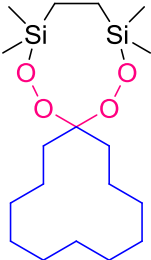
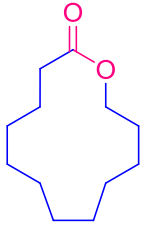


В оптимизированных условиях, найденных в ходе получения **27d** с использованием двух мольных эквивалентов SnCl_4 по отношению к **3d** была проведена селективная трансформация соединений **3a-g** с различным размером циклоалкильного кольца: $\text{C}_5 - \text{C}_7$, C_{12} и Me-, Bu^t -заместителями в различных положениях в лактоны **27a-g** (таблица 10).

Таблица 10. Трансформация 1,2,7,8-тетраокса-3,6-дисилонов (**3a-g**)
в лактоны (**27a-g**) в присутствии SnCl_4^a



Структура 3a-g	Структура 27a-g	Выход, %
 3a	 27a	62
 3b	 27b	83
 3c	 27c	89
 3d	 27d	95
 3e	 27e / 27'e	87 (~ 1.5 / 1)

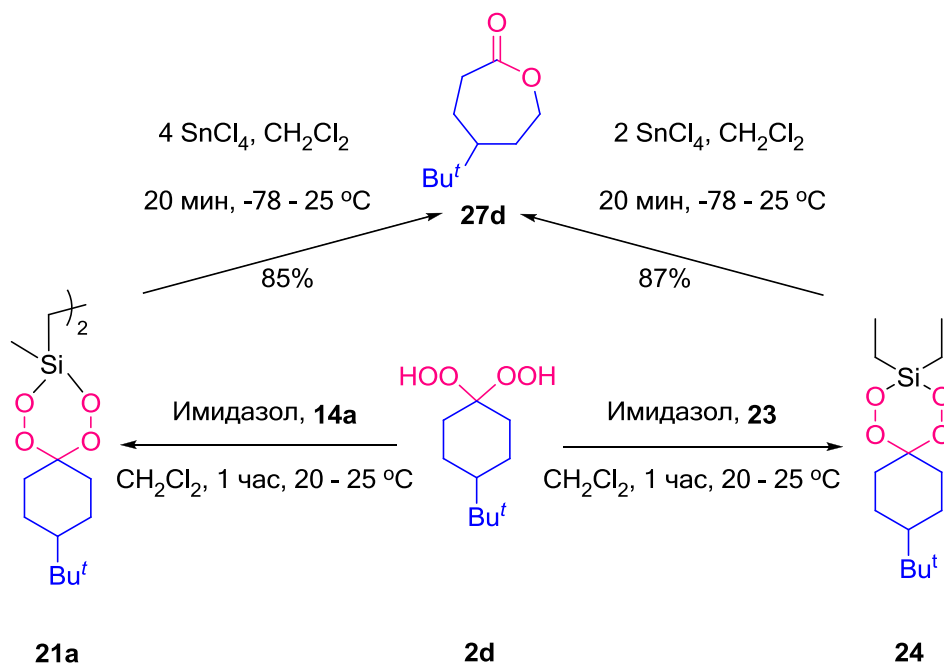
 3f	 27f	82
 3g	 27g	79

^a **Общая методика синтеза 27a-g:** к раствору **3a-g** (0.080 – 0.108 г., 0.289 ммоль) в 2 мл CH_2Cl_2 прибавляли при перемешивании при $-78\text{ }^\circ\text{C}$ раствор SnCl_4 (0.151 г, 0.578 ммоль) в 2 мл CH_2Cl_2 . Убирали охлаждение и давали реакционной массе нагреться до $20 - 25\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 – 30 мин.

Лактоны **27a-g** получены с выходом от 62 до 95%. Выход продукта зависит от размера алицикла в исходном Si-пероксиде **3a-g**. Максимальные выходы достигнуты для лактонов **27b-e** (83 – 95%) из **3b-e** с циклогексильным алициклом. В случае несимметричного Si-пероксида **3e** образуется смесь продуктов **27e** : **27'e** ($\sim 1.5 : 1$). С наименьшим выходом образуется валеролактон **27a** (62%).

Оптимизированные условия получения **27a-g** были применены для превращения Si-*гем*-пероксидов **21a** и **24** в **27d**. Синтез **21a** и **24** из *гем*-бисгидропероксида **2d** и 1,2-бис(дихлорметилсилил)этана **14a** и диэтилдихлорсилана **23** соответственно, и дальнейшую реакцию проводили без выделения пероксидов **21a** и **24**, поскольку, как было установлено ранее, они стабильны только в растворе (см. схему 15 и экспериментальную часть).

Схема 15. Трансформация Si-*гем*-пероксидов **21a** и **24** в лактон **27d** в присутствии SnCl₄



Продукт **27d** получен из Si-*гем*-пероксидов **21a** и **24** с высокими выходами (85% и 87%, соответственно), как и в случае **3d** (таблица 10).

Установление строения лактонов **27a-g**

Строение **27a-g** и **27'd** доказано с помощью ЯМР спектроскопии на ядрах ¹H, ¹³C и сравнения с литературными данными. С использованием двумерных корреляционных методик COSY, HSQC, HMBC подтверждено строение соединения **27d** и смеси продуктов **27e** / **27'e** и **27d** / **28d**.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

^1H и ^{13}C ЯМР спектры регистрировали на спектрометрах Bruker AVANCE II 300 (300 и 75.4 МГц соответственно) и Bruker AMX-400 (400.1 и 100.6 МГц соответственно) для растворов в CDCl_3 , содержащих 0.05% Me_4Si в качестве внутреннего стандарта. Отнесение сигналов ^1H и ^{13}C проводили с помощью гомо- и гетероядерных двумерных корреляционных спектров COSY, HSQC и HMBC на спектрометрах Bruker AVANCE II 300 и Bruker AMX-400. ^{29}Si ЯМР спектры регистрировали на спектрометрах Bruker AVANCE II 300 (59.6 МГц) в CDCl_3 с применением INEPT последовательности, стандарт - Me_4Si . Отнесение сигналов ^{29}Si проводили с помощью 2D HMBC спектров в случае необходимости. Некоторые химические сдвиги в ^{29}Si ЯМР спектрах из-за невозможности прямого накопления были взяты из соответствующих двумерных спектров. Мониторинг реакции в ЯМР ампуле проводили в растворе CDCl_3 , содержащем 0.05% Me_4Si в качестве внутреннего стандарта.

Измерения коэффициентов диффузии проводили с использованием 2D ^1H DOSY ЯМР спектроскопии (Diffusion Ordered Spectroscopy) в растворе CDCl_3 на спектрометре Bruker AVANCE II 300 (300.1 МГц). Использовалась BPP-LED импульсная последовательность с $\Delta = 100$ мс и $T_e = 5$ мс. DOSY спектры были обработаны с помощью Моноэкспоненциального и SCORE алгоритмов при использовании программного обеспечения Bruker TopSpin и DOSYToolbox. Дибензо-18-краун-6 и пероксиды **3d**, **5c** были использованы в качестве внутренних и внешних калибраторов молекулярной массы в спектре DOSY при мольном соотношении 1 : 1 к изучаемым соединениям. 3D ^1H , ^{29}Si -HMBC-DOSY ЯМР спектры были выполнены в растворе CDCl_3 на спектрометре Bruker AVANCE II 300 (300.1 МГц для ^1H). Новая импульсная последовательность BPP-LED и HMBC последовательность с $\Delta = 100$ мс, $T_e = 5$ мс и $J_{\text{SiH}} = 6$ Гц [238, 239]. Время эксперимента 10–30 мин, в зависимости от задачи. 3D DOSY спектры обработаны по моноэкспоненциальному алгоритму (Monoexponential Fitting by peaks volume) при использовании программного обеспечения Bruker TopSpin. Пероксиды **3d**, **5c** использованы как внутренние и внешние калибраторы молекулярной массы в спектре DOSY при мольном соотношении 1 : 1 к изучаемым соединениям.

Наноразмерный (коллоидный) силикагель (Silica fumed S 5505, средний размер частиц 14 нм) – коммерческий продукт (Sigma-Aldrich).

Масс-спектры высокого разрешения регистрировались на приборе Bruker maXis методом электрораспылительной ионизации (ESI).

Все эксперименты проводились в атмосфере аргона.

4.1. Стартовые соединения

ТСХ анализ проводили на стандартных хроматографических пластинах с силикагелем. Хроматографию осуществляли на силикагеле (5 – 40 μm).

CH_2Cl_2 , Et_2O , петролейный эфир (40/70), MeCN , ТГФ, этилацетат, H_2O_2 (37% водный раствор), цикlopentanон, циклогексанон, 4-метилциклогексанон, 4-*трет*-бутилциклогексанон, циклогептанон, циклододеканон, 4-метил-2-пентанон, имидазол, пиридин, ДМАП, 2,6-лутидин, тетрагидрохинолин, диэтиламин, триэтиламин, ДАБЦО, трифенилфосфин, триизопропилфосфит, трибутилфосфин, тиомочевина, дитретбутилсульфид, тетрахлорид олова, хлорид цинка, хлорид алюминия, толуолсульфокислота, эфирный трифторид бора – коммерческие продукты (Acros). Раствор H_2O_2 в Et_2O (5.8 % масс) получен экстракцией 5×100 мл Et_2O из 100 мл 37% водного раствора, с последующей сушкой над MgSO_4 . 1,2-Бис(хлордиметилсилил)этен **6**, 1,2-бис(хлордиметилсилил)этин **7**, 1,2-бис(дихлор(алкил)силил)этаны **14a,b**, (*E*)-1,2-бис(дихлор(метил)силил)этену **15** и 1,2-бис(дихлор(метил)силил)этину **16** получены согласно методикам представленным в работе [227, 228].

1,2-Бис(хлордиметилсилил)этан 1 – коммерческий продукт (Acros). Данные ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР аналогичны представленным в [244, 245]

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3), δ : 0.42 (с., 12H), 0.81 (с., 4H). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3), δ : 0.96, 10.70. ^{29}Si ЯМР (59.62 МГц, CDCl_3), δ : 33.02.

Геминальные бисгидропероксиды **2a-h** получали по известным методикам [168].

1,1-Дигидропероксициклопентан, 2a

Масло. Спектр ЯМР ^1H (250.13 МГц, CDCl_3) δ : 1.58-2.05 (м., 8H), 9.80-10.05 (уш. с., 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, CDCl_3) δ : 24.4, 33.0, 122.1.

1,1-Дигидропероксициклогексан, 2b

Бесцветные кристаллы; Т.пл. 48-50 °С (Et₂O) (Лит. [168] т.пл. = 48–49 °С). Спектр ЯМР ¹H (250.13 МГц, CDCl₃) δ: 1.32-1.61 (м., 6H), 1.72-1.91 (м., 4H), 9.45-9.65 (уш. с., 2H). Спектр ЯМР ¹³C (62.9 МГц, CDCl₃) δ: 22.3, 25.2, 29.4, 111.1.

1,1-Дигидроперокси-4-метилциклогексан, 2c

Бесцветные кристаллы; Т.пл. 54-56 °С (Et₂O) (Лит. [168] т.пл. = 53-55 °С). Спектр ЯМР ¹H (250.13 МГц, CDCl₃) δ: 0.92 (м., 3H), 1.1-1.71 (м., 7H), 2.11-2.29 (м., 2H), 8.90-9.50 (уш. с., 2H). Спектр ЯМР ¹³C (62.9 МГц, CDCl₃) δ: 21.3, 29.0, 30.0, 31.5, 110.9.

1,1-Дигидроперокси-4-трет-бутилциклогексан, 2d

Бесцветные кристаллы; Т.пл. 81-83 °С (Et₂O) (Лит [168] т.пл. = 81-82.5 °С). Спектр ЯМР ¹H (250.13 МГц, CDCl₃) δ: 0.85 (с., 9H), 0.98-1.78 (м., 7H), 2.24-2.35 (м., 2H), 9.25-9.40 (уш. с., 2H). Спектр ЯМР ¹³C (62.9 МГц, CDCl₃) δ: 23.4, 27.6, 29.8, 32.3, 47.5, 110.7.

1,1- Дигидроперокси-3,3,5-триметилциклогексан, 2e

Бесцветные кристаллы; Т.пл. 55-57 °С (Et₂O) (Лит [168] т.пл. = 55.5-57 °С). Спектр ЯМР ¹H (250.13 МГц, CDCl₃) δ: 0.76-2.4 (м., 16H), 9.3-9.7 (уш. с., 2H). Спектр ЯМР ¹³C (62.9 МГц, CDCl₃) δ: 21.95, 25.3, 26.2, 31.39, 33.5, 37.5, 40.5, 48.1, 112.0.

1,1-Дигидропероксициклопентан, 2f

Бесцветные кристаллы; Т.пл. 20-21 °С (Et₂O) (Лит [168] т.пл. = 19-21 °С). Спектр ЯМР ¹H (250.13 МГц, CDCl₃) δ: 1.28-1.65 (м., 8H), 1.70-2.03 (м., 4H), 9.60-9.80 (уш. с., 2H). Спектр ЯМР ¹³C (62.9 МГц, CDCl₃) δ: 22.6, 29.7, 32.7, 115.7.

1,1-Дигидропероксициклододекан, 2g

Бесцветные кристаллы; Т.пл. 138-140 °С (Et₂O) (Лит [168] т.пл. = 138-140 °С). Спектр ЯМР ¹H (250.13 МГц, CDCl₃) δ: 1.21-1.82 (м., 22H), 9.98-10.04 (уш. с., 2H). Спектр ЯМР ¹³C (62.9 МГц, CDCl₃) δ: 20.0, 22.2, 22.5, 26.4, 26.5, 27.4, 113.

2,2-Дигидроперокси-4-метилпентан, 2h

Масло. Спектр ЯМР ^1H (250.13 МГц, CDCl_3) δ : 0.96 (д., 6H, CH_3 , $J = 6.7$ Гц), 1.42 (с, 3H, CH_3), 1.65-1.90 (м, 3H, CH_2 , CH), 9.20-9.45 (уш. с., 2H, OOH). Спектр ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, CDCl_3) δ : 17.9 (CH), 23.7, 24.2 (CH_3), 41.3 (CH_2), 112.7 (C).

Синтез дигидропероксициклоалкилпероксидов **4a-c** проводили согласно известным методикам: **4a** [181, 192, 237], **4b** [181, 192, 237], **4c** [237], и 1,1'-дигидропероксициклододecilпероксида [237].

1,1'- Дигидропероксициклопентилпероксид, 4a

Бесцветные кристаллы; Т.пл. 60-62 °C (H_2O) (Лит [237] т.пл. = 60-63 °C). Спектр ЯМР ^1H (250.13 МГц, CDCl_3) δ : 1.53-1.80 (м., 8H), 1.81-2.11 (м., 8H), 9.82-9.98 (уш. с., 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, CDCl_3) δ : 23.5, 33.1, 122.1.

1,1'-Дигидропероксициклогексилпероксид, 4b

Бесцветные кристаллы; Т.пл. 80-82 °C (H_2O) (Лит [237] т.пл. = 80-81 °C). Спектр ЯМР ^1H (250.13 МГц, CDCl_3) δ : 1.43-1.67 (м., 12H), 1.79-1.93 (м., 8H), 9.40-9.62 (уш. с., 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, CDCl_3) δ : 22.8, 25.4, 29.9, 111.2.

1,1'- Дигидропероксициклогептилпероксид, 4c

Бесцветные кристаллы; Т.пл. 71-73 °C (H_2O) (Лит [237] т.пл. = 71-72 °C). Спектр ЯМР ^1H (250.13 МГц, CDCl_3) δ : 1.51-1.71 (м., 16H), 1.93-2.04 (м., 8H), 9.57-9.65 (с., 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (62.9 МГц, CDCl_3) δ : 22.5, 29.8, 33.0, 116.2.

1,1'- Дигидропероксициклододecilпероксид

Бесцветные кристаллы; Т.пл. 154-155 °C (Et_2O) (Лит [237] т.пл. = 154-155.5 °C). Спектр ЯМР ^1H (300.13 МГц, CDCl_3) δ : 1.21-1.82 (м, 44H), 9.78 (br.s, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (75.47 МГц, CDCl_3) δ : 19.4, 21.9, 22.1, 25.9, 26.2, 26.4, 115.4.

4.2. Эксперимент к таблице 1

Примечание а (общая методика): к раствору 1,1-бис(гидроперокси)-4-*трет*-бутилциклогексана **2d** (0.109 г, 0.535 ммоль) и в оп. 1-8 амина: имидазола, пиридина, 2,6-диметилпиридина, 4-диметиламинопиридина, хинолина, тетрагидрохинолина, диэтиламина, тиэтиламина или ДАБЦО (0.076 – 0.150 г, 1.123 ммоль, 2.1 моль / 1 моль **2d**); в опыте 9 амин не добавляли в 5 мл Et₂O прибавляли при интенсивном перемешивании в течение 2-3 мин при 20-25 °С раствор дихлордисилана **1** (0.115 г, 0.535 ммоль) в 2 мл Et₂O. Перемешивали 1.5 часа. Добавляли петролейный эфир (30 мл) в реакционную массу и фильтровали через тонкий слой (1.5 – 2 см) силикагеля (5 – 40 μm) в вакууме водоструйного насоса. Растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса.

Примечание b: к раствору дихлордисилана **1** (0.115 г, 0.535 ммоль) и амина: имидазола в опыте 1 и пиридина в опыте 2 (0.076 – 0.089 г, 1.123 ммоль, 2.1 моль / 1 моль пероксида **2d**) в 5 мл Et₂O прибавляли при интенсивном перемешивании в течение 2-3 мин при 20-25 °С раствор 1,1-бис(гидроперокси)-4-*трет*-бутилциклогексана **2d** (0.109 г, 0.535 ммоль) в 2 мл Et₂O. Перемешивали 1.5 часа. Выделение **3d** аналогично описанному в *примечании а*.

Примечание с: к раствору дихлордисилана **1** (0.115 г, 0.535 ммоль) и 1,1-бис(гидроперокси)-4-*трет*-бутилциклогексана **2d** (0.109 г, 0.535 ммоль) в 5 мл Et₂O прибавляли при перемешивании в течение 2-3 мин при 20-25 °С раствор амина (0.076 – 0.089 г, 1.123 ммоль, 2.1 моль / 1 моль пероксида **2d**) в 2 мл Et₂O. Перемешивали 1.5 часа. Выделение **3d** аналогично описанному в *примечании а*.

Примечание d: к 1,1-бис(гидроперокси)-4-*трет*-бутилциклогексану **2d** (0.109 г, 0.535 ммоль) в 5 мл пиридина прибавляли при интенсивном перемешивании в течение 2-3 мин при 20-25 °С дихлордисилан **1** (0.115 г, 0.535 ммоль). Перемешивали 1.5 часа. Согласно данным ТСХ и ¹H, ¹³C ЯМР конверсия исходных реагентов не наблюдалось. Выделение **3d** аналогично описанному в *примечании а*.

ЯМР эксперимент по разложению **2d** под действием DABCO и Et₃N.

В ЯМР ампуле в 0.6 мл CDCl₃ растворяли 1,1-(бисгидроперокси)-4-*трет*-бутилциклогексан **2d** (0.025 г, 0.123 ммоль) и ДАБЦО (0.029 г., 0.257 ммоль) или Et₃N

(0.026 г., 0.123 ммоль). Через 20 минут регистрировали ^1H и ^{13}C ЯМР спектры. В спектре ^{13}C ЯМР появился сигнал в области 212.4 м.д., соответствующий карбонильному атому углерода 4-*трет*-бутилциклогексанона. Данные ТСХ реакционной смеси также подтвердили образование 4-*трет*-бутилциклогексанона.

ЯМР мониторинг взаимодействия 1,2-бис(диметилхлорсилил)этана **1 с имидазолом в различных соотношениях (см. рисунок 1 и приложение стр. 151).**

В ЯМР ампуле в 0.6 мл CDCl_3 растворяли дихлордисилан **1** (0.046 г, 0.214 ммоль) и имидазол в молярном соотношении 1:1 (0.0146 г, 0.214 ммоль), 1:2 (0.029 г, 0.428 ммоль), 1:4 (0.058 г, 0.856 ммоль) и 1:6 (0.087 г, 1.284 ммоль); через 20 минут регистрировали ^1H , ^{13}C ЯМР, ^{29}Si ЯМР спектры. При соотношении **1** : имидазол = 1 : 1 и 1 : 2 спектр ^{29}Si ЯМР регистрировали также через 24 часа после смешения.

4.3. Эксперимент к Таблице 2

Общая методика синтеза 3d (опыты 1-9): к раствору 1,1-бис(гидроперокси)-4-*трет*-бутилциклогексана **2d** (0.109 г, 0.535 ммоль) и имидазола (0.076 г, 1.123 ммоль, 2.1 моль : 1 моль пероксида **2d**) в 5 мл растворителя (Et_2O , CH_3CN , CH_2Cl_2 , ТГФ) прибавляли при интенсивном перемешивании в течение 2-3 мин при 20-25 °С раствор дихлордисилана **1** (0.115 г, 0.535 ммоль) в 2 мл растворителя (Et_2O , CH_3CN , CH_2Cl_2 , ТГФ). Перемешивали 0.1-29 ч.

В опыте 4: имидазол (0.146 г, 2.14 ммоль) : **2d** (0.109 г, 0.535 ммоль) : **1** (0.115 г, 0.535 ммоль).

В опыте 5: имидазол (0.218 г, 3.21 ммоль) : **2d** (0.109 г, 0.535 ммоль) : **1** (0.115 г, 0.535 ммоль).

В опыте 6: имидазол (0.113 г, 1.659 ммоль) : **2d** (0.109 г, 0.535 ммоль) : **1** (0.173 г, 0.803 ммоль).

В опыте 7: имидазол (0.076 г, 1.123 ммоль) : **2d** (0.164 г, 0.803 ммоль) : **1** (0.115 г, 0.535 ммоль).

Эксперимент по влиянию скорости прибавления бис(диметилхлорсилил)этана **1 к смеси **2d** и имидазола на синтез **3d**.**

К раствору 1,1-бис(гидроперокси)-4-*трет*-бутилциклогексана **2d** (0.109 г, 0.535 ммоль) и имидазола (0.076 г, 1.123 ммоль, 2.1 моль / 1 моль пероксида **2d**) в 5 мл Et₂O прибавляли при интенсивном перемешивании в течение 1-2 секунд при 20-25 °С раствор дихлордисилана **1** (0.115 г, 0.535 ммоль) в 2 мл Et₂O. Образовалась нерастворимая белая и вязкая масса.

4.4. Эксперимент к Таблице 3

Общая методика синтеза 1,2,7,8-тераокса-3,6-дисилованов **3a-h:** к раствору **2a-h** (0.069-0.124 г, 0.535 ммоль) и имидазола (0.076 г, 1.123 ммоль, 2.1 моль / 1 моль **2a-h**) в 5 мл Et₂O прибавляли при интенсивном перемешивании в течение 2-3 мин при 20-25 °С раствор дихлордисилана **1** (0.115 г, 0.535 ммоль) в 2 мл Et₂O. Перемешивали 1-20 часов. Процедура выделения аналогична **3d** (Таблица 1); получали чистый продукт.

8,8,11,11-Тетраметил-6,7,12,13-тераокса-8,11-дисиласпиро[4.8]тридекан, **3a**

Масло. R_f 0.57 (ТСХ, гексан - этилацетат, 10:1).

¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃), δ: 0.15 (с., 12H), 0.80 (с., 4H), 1.22-2.07 (м., 8H). ¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃), δ: -3.48, 4.96, 24.83, 33.42, 121.22. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃), δ: 26.7. Вычислено для C₁₁H₂₄O₄Si₂: C, 47.79; H, 8.75; Si, 20.32. Найдено: C, 47.56; H, 8.74; Si, 20.45.

9,9,12,12-Тетраметил-7,8,13,14-тераокса-9,12-дисиласпиро[5.8]тетрадекан, **3b**

Масло. R_f 0.79 (ТСХ, гексан - этилацетат, 10:1).

¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃), δ: 0.14 (с., 12H), 0.78 (с., 4H), 1.23-1.86 (м., 10H). ¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃), δ: -3.48, 4.80, 22.76, 25.61, 30.07, 109.54. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃), δ: 26.4. Вычислено для C₁₂H₂₆O₄Si₂: C, 49.61; H, 9.02; Si, 19.34. Найдено: C, 49.55; H, 9.10; Si, 19.48.

3,9,9,12,12-Пентаметил-7,8,13,14-тераокса-9,12-дисиласпиро[5.8]тетрадекан, **3c**

Масло. R_f 0.68 (ТСХ, гексан - этилацетат, 10:1).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3), δ : 0.15 (с., 12H), 0.78 (с., 4H), 0.87-2.41 (м., 12H). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3), δ : -3.49, 4.79, 21.52, 29.56, 31.04, 31.80, 109.50. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3), δ : 26.3. Вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}_2$: C, 51.27; H, 9.27; Si, 18.45. Найдено: C, 51.40; H, 9.28; Si, 18.62.

3-трет-Бутил-9,9,12,12-тетраметил-7,8,13,14-тетраокса-9,12-дисиласпиро[5.8]тетрадекан, 3d

Белые кристаллы. Т.пл. = 78-81 °C (MeOH). Rf 0.81 (ТСХ, гексан - этилацетат, 10:1).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3), δ : 0.14 (с., 12H), 0.78 (с., 4H), 0.84 (с., 9H), 0.89-2.4 (м., 9H). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3), δ : -3.48, 4.86, 23.64, 27.63, 30.25, 32.30, 47.51, 109.42. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3), δ : 26.2, 26.8. Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{Si}_2$: C, 55.44; H, 9.89; Si, 16.21. Найдено: C, 55.46; H, 9.77; Si, 16.35.

2,2,4,9,9,12,12-Гептаметил-7,8,13,14-тетраокса-9,12-дисиласпиро[5.8]тетрадекан, 3e

Масло. Rf 0.57 (ТСХ, гексан - этилацетат, 10:1).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3), δ : 0.10-0.20 (м., 12H), 0.66-2.36 (м., 20H). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3), δ : -3.86, -3.17, 4.61, 4.79, 22.09, 25.42, 26.35, 31.42, 33.68, 48.50, 110.74. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3), δ : 25.9, 26.5. Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Si}_2$: C, 54.17; H, 9.70; Si, 16.89. Найдено: C, 54.16; H, 9.43; Si, 16.92.

10,10,13,13-Тетраметил-8,9,14,15-тетраокса-10,13-дисиласпиро[6.8]пентадекан, 3f

Масло. Rf 0.77 (ТСХ, гексан - этилацетат, 10:1).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3), δ : 0.15 (с., 12H), 0.78 (с., 4H), 1.51-2.02 (м., 12H). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3), δ : -3.48, 4.92, 23.09, 30.17, 33.19, 105.03. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3), δ : 24.8, 26.2. Вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}_2$: C, 51.27; H, 9.27; Si, 18.45. Найдено: C, 51.40; H, 9.14; Si, 18.63.

3,3,6,6-Тетраметил-1,2,7,8-тетраокса-3,6-дисиласпиро[8.11]икозан, 3g

Белые кристаллы. Т.пл. = 110-112 °C (MeOH). Rf 0.9 (ТСХ, гексан - этилацетат, 10:1).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3), δ : 0.14 (с., 12H), 0.78 (с., 4H), 1.3-1.74 (м., 22H). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3), δ : -3.48, 4.77, 19.56, 21.97, 22.32, 26.15, 26.70, 113.91. ^{29}Si ЯМР (59.6

МГц, CDCl_3), δ : 25.9. Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{Si}_2$: C, 57.70; H, 10.22; Si, 14.99. Найдено: C, 57.92; H, 10.12; Si, 15.14.

9-Изобутил-3,3,6,9-пентаметил-1,2,7,8,3,6-тетраоксасилонан, 3h

Масло. Rf 0.84 (ТСХ, гексан - этилацетат, 10:1).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3), δ : 0.14 (с., 12H), 0.78 (с., 4H), 0.91-1.86(м., 12H). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3), δ : -3.52, 4.81, 18.44, 23.84, 24.40, 42.47, 111.36. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3), δ : 26.4. Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}_2$: C, 49.27; H, 9.65; Si, 19.20. Найдено: C, 49.36; H, 9.70; Si, 16.32.

4.5. Эксперимент к Таблице 4

Общая методика синтеза 5a-c: к раствору 1,1'-дигидропероксициклоалкилпероксида **4a-c** (0.163 – 0.202 г, 0.698 ммоль) и имидазола (0.1 г, 1.465 ммоль) в 3.5 - 4 мл Et_2O прибавляли при интенсивном перемешивании в течение 3-4 мин при 20-25 °С раствор дихлордисилана **1** (0.150 г, 0.698 ммоль) в 1.5 мл Et_2O . Перемешивали 3 часа.

Примечание а: добавляли петролейный эфир (30 мл) в реакционную массу и фильтровали через тонкий слой (1.5 – 2 см) силикагеля (5 – 40 μm) в вакууме водоструйного насоса. Растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса. Получали чистый продукт.

Примечание б: добавляли петролейного эфира (30 мл) в реакционную массу, промывали раствором 5% NaOH 2×10 мл, затем, водой 2×10 мл. Органическую фазу отделяли, сушили над MgSO_4 , растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса. Продукт **5a-c** выделяли перекристаллизацией из MeOH.

15,15,18,18-Тетраметил-6,7,13,14,19,20-гексаокса-15,18-дисиладиспиро[4.2.4.8]икозан, 5a

Белые кристаллы. Т.пл. = 85-88 °С (MeOH). Rf 0.7 (ТСХ, гексан-этилацетат, 10:1). ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3), δ : 0.14 (с., 12H), 0.85 (уш., с., 4H), 1.52-2.21 (м., 16H). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3), δ : -3.73, 5.68, 24.92, 33.97, 120.98. Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{Si}_2$: C, 51.03; H, 8.56; Si, 14.92. Найдено: C, 50.83; H, 8.31; Si, 15.00. HRMS (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$: Вычислено $[\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{Si}_2]^+$: 399.1630; Найдено: 399.1629.

17,17,20,20-Тетраметил-7,8,15,16,21,22-гексаокса-17,20-дисиладиспиро[5.2.5.8]докозан, 5b

Белые кристаллы. Т.пл. = 113-116 °C (MeOH) Rf 0.7 (TCX, гексан-этилацетат, 10:1). ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3), δ : 0.14 (с., 12H), 0.85 (уш., с., 4H), 1.14-2.23 (м., 20H). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3), δ : -3.62, 5.75, 22.70, 25.58, 30.60, 109.01. Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{Si}_2$: C, 53.43; H, 8.97; Si, 13.88. Найдено: C, 53.18; H, 8.86; Si, 14.02. HRMS (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$: Вычислено $[\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{Si}_2]^+$: 427.1943; Найдено: 427.1943.

19,19,22,22-Тетраметил-8,9,17,18,23,24-гексаокса-19,22-дисиладиспиро[6.2.6.8]тетракозан, 5c

Белые кристаллы. Т.пл. = 124-126 °C (MeOH). Rf 0.75 (TCX, гексан - этилацетат, 10:1). ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3), δ : 0.13 (с., 12H), 0.85 (уш., с., 4H), 1.46-2.10 (м., 24H). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3), δ : -3.67, 5.73, 23.39, 31.07, 34.46, 115.04. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3), δ : 27.6. Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{Si}_2$: C, 55.52; H, 9.32; Si, 12.98. Найдено: C, 55.45; H, 9.23; Si, 12.83. HRMS (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$: Вычислено $[\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{Si}_2]^+$: 455.2256; Найдено: 455.2269.

4.6. Синтез и анализ 18-, 24-, 27- и 36-членных Si-пероксидов

2D ^1H DOSY и 3D ^1H , ^{29}Si -DOSY-НМВС ЯМР эксперименты с калибрантами (см. приложение стр. 152 – 157)

1) В ЯМР ампуле в 0.6 мл CDCl_3 растворяли дибензо-18-краун-6 (0.025 г, 0.0694 ммоль), 1,2,7,8-тетраокса-3,6-дисилонан **3d** (0.0241 г, 0.0694 ммоль), 8,9,22,23,36,37-гексаоксатриспиро[6.2.11¹⁰.2.11²⁴.2⁷]гептатриконтан (0.0091 г, 0.0174 ммоль) и пиридин (0.0055 г, 0.0694 ммоль). Регистрировали 2D ^1H DOSY ЯМР спектр.

2) В ЯМР ампуле в 0.6 мл CDCl_3 растворяли дибензо-18-краун-6 (0.025 г, 0.0694 ммоль), 1,2,7,8-тетраокса-3,6-дисилонан **3d** (0.0241 г, 0.0694 ммоль), 8,9,22,23,36,37-гексаоксатриспиро[6.2.11¹⁰.2.11²⁴.2⁷]гептатриконтан (0.0091 г, 0.0174 ммоль) и пиридин (0.0055 г, 0.0694 ммоль). Добавляли 20-40 масс.% силикагеля (5 – 40 μm) в ампулу и встряхивали. Регистрировали 2D ^1H DOSY ЯМР спектр.

3) В ЯМР ампуле в 0.6 мл CDCl_3 растворяли дибензо-18-краун-6 (0.025 г, 0.0694 ммоль), 1,2,7,8-тетраокса-3,6-дисилонан **3d** (0.0241 г, 0.0694 ммоль), 8,9,22,23,36,37-

гексаоксатриспиро[6.2.11¹⁰.2.11²⁴.2⁷]гептатриконтан (0.0091 г, 0.0174 ммоль) и пиридин (0.0055 г, 0.0694 ммоль). Добавляли 1 масс.% наноразмерного силикагеля в ампулу и встряхивали. Регистрировали 2D ¹H DOSY и 3D ¹H, ²⁹Si-HMBC-DOSY ЯМР спектры.

4) В ЯМР ампуле в 0.6 мл CDCl₃ растворяли 1,2,7,8-тетраокса-3,6-дисилонан **3d** (0.0241 г, 0.0694 ммоль) и 1,2,7,8,10,11-гексаокса-3,6-дисилациклододекан **5c** (0.0297 г, 0.0694 ммоль). Добавляли 1 масс.% наноразмерного силикагеля в ампулу и встряхивали. Регистрировали 3D ¹H, ²⁹Si-HMBC-DOSY ЯМР спектр.

Гидролиз 1,2-бис(диметилхлорсилил)этана (1), 1,2-бис(диметилхлорсилил)этена (6) и 1,2-бис(диметилхлорсилил)этена (7) в присутствии калибранта дибензо-18-краун-6. Анализ продуктов с использованием данных ²⁹Si и 2D ¹H DOSY ЯМР спектров (таблица 5 и см. приложение стр. 158 – 160)

1) Воду (0.0031 г, 0.1724 ммоль) и пиридин (0.0286 г, 0.362 ммоль) в соотношении 1 : 2.1 растворяли в CDCl₃ (0.6 мл) в ЯМР ампуле, добавляли 1,2-бис(диметилхлорсилил)этан **1** (0.0371 г, 0.1724 ммоль), встряхивали. Через 1 час добавляли дибензо-18-краун-6 (0.0250 г, 0.0694 ммоль) в качестве калибранта. Добавляли 1 масс.% наноразмерного силикагеля в ампулу и встряхивали. Регистрировали ²⁹Si и 2D ¹H DOSY ЯМР спектр.

²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃), δ: 8.00.

2) Воду (0.0031 г, 0.1724 ммоль) и пиридин (0.0286 г, 0.362 ммоль) в соотношении 1 : 2.1 растворяли в CDCl₃ (0.6 мл) в ЯМР ампуле, 1,2-бис(диметилхлорсилил)этен **6** (0.0367 г, 0.1724 ммоль), встряхивали. Через 1 час добавляли дибензо-18-краун-6 (0.0250 г, 0.0694 ммоль) в качестве калибранта. Добавляли 1 масс.% наноразмерного силикагеля в ампулу и встряхивали. Регистрировали ²⁹Si и 2D ¹H DOSY ЯМР спектр.

²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃), δ: -4.30.

3) Воду (0.0031 г, 0.1724 ммоль) и пиридин (0.0286 г, 0.362 ммоль) в соотношении 1 : 2.1 растворяли в CDCl₃ (0.6 мл) в ЯМР ампуле, 1,2-бис(диметилхлорсилил)этен **7** (0.0364 г, 0.1724 ммоль), встряхивали. Через 1 час добавляли дибензо-18-краун-6 (0.0250 г, 0.0694 ммоль) в качестве калибранта. Добавляли 1 масс.% наноразмерного силикагеля в ампулу и встряхивали. Регистрировали ²⁹Si и 2D ¹H DOSY ЯМР спектр.

^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3), δ : -17.90.

Синтез и анализ 18-членного пероксида 3,18-ди-*трет*-бутил-9,9,12,12,23,23,26,26-октаметил-7,8,13,14,21,22,27,28-октаокса-9,12,23,26-тетрасиладиспиро[5.8.5.8]октакоза-10,24-диена (8) из 1,2-бис(диметилхлорсилил)этена (6) и *гем*-бисгидропероксида (2d)

К раствору 1,1-бис(гидроперокси)-4-*трет*-бутилциклогексана **2d** (0.109 г, 0.535 ммоль) и имидазола (0.076 г, 1.123 ммоль, 2.1 моль / 1 моль **2d**) в 5 мл Et_2O прибавляли при интенсивном перемешивании в течение 2-3 мин при 20-25 °С раствор дихлордисилана **6** (0.114 г, 0.535 ммоль) в 2 мл Et_2O . Перемешивали 1.5 часа. Прибавляли 30 мл петролейного эфира к реакционной массе и фильтровали через короткий слой (1.5-2 см) силикагеля (5-40 мкм) под вакуумом водоструйного насоса, растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса. Смесь пероксидов **8** и **8'** получена в количестве 0.175 г. Выход пероксидов **8** и **8'** по 2D ^1H DOSY данным ЯМР спектра приблизительно составляет 90 и 5%, соответственно.

3,18-ди-*трет*-бутил-9,9,12,12,23,23,26,26-октаметил-7,8,13,14,21,22,27,28-октаокса-9,12,23,26-тетрасиладиспиро[5.8.5.8]октакоза-10,24-диена (8, Major) и 3-*трет*-бутил-9,9,12,12-тетра-метил-7,8,13,14-тетраокса-9,12-дисиласпиро[5.8]тетрадек-10-ен (8', Minor)

$R_f = 0.88$ (ТСХ, гексан-этилацетат, 10:1). ^1H ЯМР (400.1 МГц, CDCl_3), δ : 0.2–0.45 (м, 24H, 12H), 0.8–2.4 (м, 36H, 18H), 6.65–6.95 (м, 4H, 2H). ^{13}C ЯМР (100.6 МГц, CDCl_3), δ : -2.6 (уш.), 22.7, 23.7, 27.7, 30.6, 32.3, 47.6, 109.3, 149.1. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3), δ : 12.7, 13.5. Вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{Si}_4$: C, 55.77; H, 9.36; Si, 16.30. Найдено: C, 54.32; H, 9.78; Si, 15.79.

Реакция 1,2-бис(диметилхлорсилил)этена 6 с *гем*-бисгидропероксидом 2d. Анализ продуктов с использованием данных ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , COSY, HSQC и HMBC ЯМР спектров

В ЯМР ампуле в 0.6 мл CDCl_3 растворяли 4-*трет*-бутил-циклогексил-1,1-бисгидропероксид **2d** (0.0352 г, 0.1724 ммоль) и пиридин (0.0286 г, 0.362 ммоль) в молярном соотношении 1 : 2.1, продували ампулу аргоном и прибавляли бис(хлордиметилсилил)этен **6** (0.0367 г, 0.1724 ммоль). Через 1 час регистрировали ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР спектры **8** и **8'** с использованием двумерных корреляционных методик COSY, HSQC и HMBC.

Реакция 1,2-бис(диметилхлорсилил)этена 6 с *гем*-бисгидропероксидом 2d в присутствии калибранта дибензо-18-краун-6. Анализ продуктов с использованием данных 2D ^1H DOSY ЯМР спектра (рис. 6)

Проведение реакции - смотреть предыдущий эксперимент. Через 1 час прибавляли калибрانت: дибензо-18-краун-6 (0.0250 г, 0.0694 ммоль). Добавляли 1 масс.% наноразмерного силикагеля в ампулу и встряхивали. Регистрировали 2D ^1H DOSY ЯМР спектр.

Реакция 1,2-бис(диметилхлорсилил)этена 6 с *гем*-бисгидропероксидом 2d в присутствии калибрантов дибензо-18-краун-6 и пероксида 3d. Анализ продуктов с использованием данных 2D ^1H DOSY ЯМР спектра (рис. 7)

Проведение реакции - смотреть предыдущий эксперимент. Через 1 час прибавляли калибранты: дибензо-18-краун-6 (0.0250 г, 0.0694 ммоль) и тетраоксадисилонан 3d (0.0241 г, 0.0694 ммоль). Добавляли 1 масс.% наноразмерного силикагеля в ампулу и встряхивали. Регистрировали 2D ^1H DOSY ЯМР спектр.

Реакция 1,2-бис(диметилхлорсилил)этена 6 с *гем*-бисгидропероксидом 2d. Анализ продуктов с использованием данных 3D ^1H , ^{29}Si -HMBC-DOSY ЯМР спектра (см. приложение стр. 161)

Проведение реакции - смотреть предыдущий эксперимент. Через 1 час добавляли 1 масс.% наноразмерного силикагеля в ампулу и встряхивали. Регистрировали 3D ^1H , ^{29}Si -HMBC-DOSY ЯМР спектр.

Синтез и анализ 24-членного пероксида 19,19,22,22,43,43,46,46-октаметил-8,9,17,18,23,24,32,33,41,42,47,48-додекаокса-19,22,43,46-тетрасилатетраспиро[6.2.6¹⁰.8.6²⁵.2.6³⁴.8⁷]октатетраконта-20,44-диена (9) из 1,2-бис(диметилхлорсилил)этена (6) и 1,1'-дигидропероксиди(циклогептил)пероксида (4с)

К раствору 1,1'-дигидропероксиди(циклогептил)пероксида 4с (0.155 г, 0.535 ммоль) и имидазола (0.076 г, 1.123 ммоль, 2.1 моль / 1 моль 4с) в 5 мл Et₂O прибавляли при интенсивном перемешивании в течение 2-3 мин при 20-25°C раствор бис(хлордиметилсилил)этилена 6 (0.114 г, 0.535 ммоль) в 2 мл Et₂O. Перемешивали 1.5 часа. Прибавляли к реакционной массе 30 мл петролейного эфира и фильтровали через

короткий слой (1.5-2 см) силикагеля (5-40 мкм) под вакуумом водоструйного насоса, растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса. Продукт **9** получен с выходом 80% (0.184 г, 0.214 ммоль).

19,19,22,22,43,43,46,46-октаметил-8,9,17,18,23,24,32,33,41,42,47,48-додекаокса-19,22,43,46-тетрасилатетраспиро[6.2.6¹⁰.8.6²⁵.2.6³⁴.8⁷]октатетраконта-20,44-диена (9)

R f = 0.7 (ТСХ, гексан-этилацетат, 10:1). ¹H ЯМР (400.1 МГц, CDCl₃), δ: 0.1–0.6 (м, 24H), 1.3–2.2 (м, 48H), 6.7–6.8 (м, 4H). ¹³C ЯМР (100.6 МГц, CDCl₃), δ: –3.5 (уш.), 23.1, 30.8, 34.4, 115.5, 148.6. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃), δ: 11.6, 12.65. Вычислено для C₄₀H₇₆O₁₂Si₄: C, 55.78; H, 8.89; Si, 13.04. Найдено: C, 54.23; H, 9.01; Si, 12.36.

Реакция 1,2-бис(диметилхлорсилил)этена 6 с 1,1'-дигидропероксициклогептилпероксидом 4с. Анализ продуктов с использованием данных ¹H, ¹³C, ²⁹Si, COSY, HSQC и HMBC ЯМР спектров

В ЯМР ампуле в 0.6 мл CDCl₃ растворяли 1,1'-дигидропероксициклогептилпероксид **4с** (0.05 г, 0.1724 ммоль) и пиридин (0.0286 г, 0.362 ммоль) в молярном соотношении 1 : 2.1, продували ампулу аргоном и прибавляли бис(хлордиметилсилил)этилен **6** (0.0367 г, 0.1724 ммоль). Через 1 час регистрировали ¹H, ¹³C и ²⁹Si ЯМР спектры с использованием двумерных корреляционных методик COSY, HSQC и HMBC.

Реакция 1,2-бис(диметилхлорсилил)этена 6 с 1,1'-дигидропероксициклогептилпероксидом 4с в присутствии калибранта дибензо-18-краун-6. Анализ продуктов с использованием данных 2D ¹H DOSY ЯМР спектра (см. приложение стр. 162)

Проведение реакции - смотреть предыдущий эксперимент. Через 1 час прибавляли калибрانت: дибензо-18-краун-6 (0.0250 г, 0.0694 ммоль). Добавляли 1 масс.% наноразмерного силикагеля в ампулу и встряхивали. Регистрировали 2D ¹H DOSY ЯМР спектр.

Синтез и анализ 24- (10) и 36-членного (11) пероксидов 19,19,22,22,43,43,46,46-октаметил-8,9,17,18,23,24,32,33,41,42,47,48-додекаокса-19,22,43,46-тетрасилатетраспиро[6.2.6¹⁰.8.6²⁵.2.6³⁴.8⁷]октатетраконта-20,44-диина и 19,19,22,22,43,43,46,46,67,67,70,70-додекаметил-8,9,17,18,23,24,32,33,41,42,47,48,56,57,65,66,71,72-октадекаокса-19,22,43,46,67,70-гексасилагексаспиро[6.2.6¹⁰.8.6²⁵.2.6³⁴.8.6⁴⁹.2.6⁵⁸.8⁷]догептаконта-20,44,68-триина из 1,2-бис(диметилхлорсилил)этина (7) и 1,1'-дигидропероксиди(циклогептил)пероксида 4с

К раствору 1,1'-дигидропероксиди(циклогептил)пероксида 4с (0.155 г, 0.535 ммоль) и имидазола (0.076 г, 1.123 ммоль, 2.1 моль / 1 моль 4с) в 5 мл Et₂O прибавляли при интенсивном перемешивании в течение 2-3 мин при 20-25°C раствор дихлордисилана 7 (0.113 г, 0.535 ммоль) в 2 мл Et₂O. Перемешивали 1.5 часа. Прибавляли 30 мл петролейного эфира к реакционной массе и фильтровали через короткий слой (1.5-2 см) силикагеля (5-40 мкм) под вакуумом водоструйного насоса, растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса. Смесь пероксидов 10, 10' и 11 получена в количестве 0.195 г. Выход пероксидов 10, 10' и 11 по данным 2D ¹H DOSY ЯМР спектра составляет приблизительно 30, 5 и 50 %, соответственно (см. приложение стр. 164).

19,19,22,22,43,43,46,46-октаметил-8,9,17,18,23,24,32,33,41,42,47,48-додекаокса-19,22,43,46-тетрасилатетраспиро[6.2.6¹⁰.8.6²⁵.2.6³⁴.8⁷]октатетраконта-20,44-диин (10, Major), 19,19,22,22,43,43,46,46,67,67,70,70-додекаметил-8,9,17,18,23,24,32,33,41,42,47,48,56,57,65,66,71,72-октадекаокса-19,22,43,46,67,70-гексасилагексаспиро[6.2.6¹⁰.8.6²⁵.2.6³⁴.8.6⁴⁹.2.6⁵⁸.8⁷]догептаконта-20,44,68-триин (11, Major) и 19,19,22,22-тетраметил-8,9,17,18,23,24-гексаокса-19,22-дисиладиспиро[6.2.6.8]тетракоз-20-ин (10', minor)

R f = 0.61 (ТСХ, гексан-этилацетат, 10:1). ¹H ЯМР (400.1 МГц, CDCl₃), δ: 0.2–0.45 (м, 24H, 36H, 12H), 1.35–2.2 (м, 48H, 72H, 24H). ¹³C ЯМР (100.6 МГц, CDCl₃), δ: –1.5 (уш), 22.65 (уш), 30.5(уш), 33.1(уш), 114.8, 138.6. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃), δ: –2.7 Вычислено для C₄₀H₇₂O₁₂Si₄, C₆₀H₁₀₈O₂₄Si₆: C, 56.04; H, 8.46; Si, 13.10 Найдено: C, 55.97; H, 8.83; Si, 13.16.

Реакция **1,2-бис(диметилхлорсилил)этина** **7** **с** **1,1'-**
дигидропероксида(циклогептил)пероксидом 4с. Анализ продуктов с использованием
данных ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , COSY, HSQC и HMBC ЯМР спектров

В ЯМР ампуле в 0.6 мл CDCl_3 растворяли 1,1'-дигидропероксида(циклогептил)пероксид **4с** (0.05 г, 0.1724 ммоль) и пиридин (0.0286 г, 0.362 ммоль) в молярном соотношении 1 : 2.1, продували ампулу аргоном и прибавляли бис(хлордиметилсилил)этин **7** (0.0364 г, 0.1724 ммоль). Через 1 час регистрировали ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР спектры с использованием двумерных корреляционных методик COSY, HSQC и HMBC.

Реакция **1,2-бис(диметилхлорсилил)этина** **7** **с** **1,1'-**
дигидропероксида(циклогептил)пероксидом 4с в присутствии калибранта дибензо-18-
краун-6. Анализ продуктов с использованием данных 2D ^1H DOSY ЯМР спектра (рис.
8)

Проведение реакции - смотреть предыдущий эксперимент. Через 1 час прибавляли калибрانت: дибензо-18-краун-6 (0.025 г, 0.0694 ммоль). Добавляли 1 масс.% наноразмерного силикагеля в ампулу и встряхивали. Регистрировали 2D ^1H DOSY ЯМР спектр.

Реакция **1,2-бис(диметилхлорсилил)этина** **7** **с** **1,1'-**
дигидропероксида(циклогептил)пероксидом 4с. Анализ продуктов с использованием
данных 3D ^1H , ^{29}Si -HMBC-DOSY ЯМР спектра (рис. 10)

Проведение реакции - смотреть предыдущий эксперимент. Через 1 час добавляли 1 масс.% наноразмерного силикагеля в ампулу и встряхивали. Регистрировали 3D ^1H , ^{29}Si -HMBC-DOSY ЯМР спектр.

Синтез и анализ 18- (12) и 27- (13) членных пероксидов 3,18-ди-*трет*-бутил-9,9,12,12,23,23,26,26-октаметил-7,8,13,14,21,22,27,28-октаокса-9,12,23,26-тетрасиладиспира[5.8.5.8]октакоза-10,24-диина и 3,18,32-три-*трет*-бутил-9,9,12,12,23,23,26,26,37,37,40,40-додекаметил-7,8,13,14,21,22,27,28,35,36,41,42-додекаокса-9,12,23,26,37,40-гексасилатриспиро[5.8.5¹⁵.8.5²⁹.8⁶]дотетраконта-10,24,38-триина из 1,2-бис(диметилхлорсилил)этина 7 и *гем*-бисгидропероксида 2d

К раствору 1,1-бис(гидроперокси)-4-*трет*-бутилциклогексана 2d (0.109 г, 0.535 ммоль) и имидазола (0.076 г, 1.123 ммоль, 2.1 моль / 1 моль 4с) в 5 мл Et₂O прибавляли при интенсивном перемешивании в течение 2-3 мин при 20-25°C раствор дихлордисилана 7 (0.113 г, 0.535 ммоль) в 2 мл Et₂O. Перемешивали 1.5 часа. Прибавляли 30 мл петролейного эфира к реакционной массе и фильтровали через короткий слой (1.5-2 см) силикагеля (5-40 мкм) под вакуумом водоструйного насоса, растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса. Смесь пероксидов 12, 12' и 13 получена в количестве 0.145 г. Выход пероксидов 12, 12' и 13 по данным 2D ¹H DOSY ЯМР спектра составляет приблизительно 32, 7 и 40%, соответственно (см. приложение стр. 167).

3,18-ди-*трет*-бутил-9,9,12,12,23,23,26,26-октаметил-7,8,13,14,21,22,27,28-октаокса-9,12,23,26-тетрасиладиспира[5.8.5.8]октакоза-10,24-диин (12, Major), 3,18,32-три-*трет*-бутил-9,9,12,12,23,23,26,26,37,37,40,40-додекаметил-7,8,13,14,21,22,27,28,35,36,41,42-додекаокса-9,12,23,26,37,40-гексасилатриспиро[5.8.5¹⁵.8.5²⁹.8⁶]дотетраконта-10,24,38-триин (13, Major) и 3-*трет*-бутил-9,9,12,12-тетраметил-7,8,13,14-тетраокса-9,12-дисиласпиро[5.8]тетрадец-10-ин (12', Minor)

R_f = 0.76 (ТСХ, гексан-этилацетат, 10:1). ¹H ЯМР (400.1 МГц, CDCl₃), δ: 0.25–0.45 (м, 24H, 36H, 12H), 0.8–2.45 (м, 36H, 54H, 18H). ¹³C ЯМР (100.6 МГц, CDCl₃), δ: –1.38 (уш), 23.6, 27.7, 30.6, 32.5, 47.7, 109.6, 139.4. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃): δ = –2.5, –2.0. Вычислено для C₃₂H₆₀O₈Si₄, C₄₈H₉₀O₁₂Si₆: C, 56.10; H, 8.83; Si, 16.40. Найдено: C, 55.95; H, 9.02; Si, 15.67.

Реакция 1,2-бис(диметилхлорсилил)этина 8 с *гем*-бисгидропероксидом 2d. Анализ продуктов с использованием данных ¹H, ¹³C, ²⁹Si, COSY, HSQC и HMBC ЯМР спектров

В ЯМР ампуле в 0.6 мл CDCl₃ растворяли 4-*трет*-бутил-циклогексил-1,1-бисгидропероксид 2d (0.0352 г, 0.1724 ммоль) и пиридин (0.0286 г, 0.362 ммоль) в молярном соотношении 1 : 2.1, продували ампулу аргоном и прибавляли

бис(хлордиметилсилил)этин **7** (0.0364 г, 0.1724 ммоль). Через 1 час регистрировали ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР спектры с использованием двумерных корреляционных методик COSY, HSQC и HMBC.

Реакция 1,2-бис(диметилхлорсилил)этина **8 с *гем*-бисгидропероксидом **2d** в присутствии калибранта дибензо-18-краун-6. Анализ продуктов с использованием данных 2D ^1H DOSY ЯМР спектра (см. приложение стр. 165 – 166)**

Проведение реакции - смотреть предыдущий эксперимент. Через 1 час прибавляли калибрانت: дибензо-18-краун-6 (0.0250 г, 0.0694 ммоль). Добавляли 1 масс.% наносиликагеля в ампулу и встряхивали. Регистрировали 2D ^1H DOSY ЯМР спектр.

Реакция 1,2-бис(диметилхлорсилил)этина **8 с *гем*-бисгидропероксидом **2d**. Анализ продуктов с использованием данных 3D ^1H , ^{29}Si -HMBC-DOSY ЯМР спектра.**

В ЯМР ампуле в 0.6 мл CDCl_3 растворяли 4-*трет*-бутил-циклогексил-1,1-бисгидропероксид **2d** (0.0352 г, 0.1724 ммоль) и пиридин (0.0286 г, 0.362 ммоль) в молярном соотношении 1 : 2.1, продували ампулу аргоном и прибавляли бис(хлордиметилсилил)этин **7** (0.0364 г, 0.1724 ммоль). Через 1 час добавляли 1 масс.% наноразмерного силикагеля в ампулу и встряхивали. Регистрировали 3D ^1H , ^{29}Si -HMBC-DOSY ЯМР спектр.

4.7. Эксперимент к таблице 6

Примечание а (общая методика синтеза): к раствору 1,1'-дигидропероксиди(циклоалкил)пероксида **4a-c** (0.329 – 0.408 г, 1.406 ммоль) и имидазола (0.199 г, 2.930 ммоль) в 9 мл Et_2O прибавляли при перемешивании в течение 3 – 4 мин при 20 – 25 °С раствор тетрахлордисилана **14 – 17** (0.148 – 0.158 г, 0.586 ммоль) в 1.5 мл Et_2O . Перемешивали 3 часа.

Примечание b: прибавляли 40 мл петролейного эфира, промывали раствором 5% NaOH 2×10 мл, затем, водой 2×10 мл. Органическую фазу отделяли, сушили над MgSO_4 , растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса. Продукты **17a-c**, **20** выделяли перекристаллизацией из MeOH.

Примечание с: прибавляли 40 мл петролейного эфира к реакционной массе и фильтровали через короткий слой (2 см) силикагеля (5÷40 мкм), растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса. Получали чистые продукты **17с**, **18** – **20**.

15,15'-этан-1,2-диилбис(15-метил-6,7,13,14,16,17-гексаокса-15-силадиспиро[4.2.4.5]гептадекан), 17а

Белые кристаллы. При нагревании свыше 152 °С взрываются. Rf 0.57 (ТСХ, гексан-этилацетат, 10:1). ¹H ЯМР (400.1 МГц, CDCl₃), δ: 0.29 (с., 6H.), 0.75-2.35 (м., 36H). ¹³C ЯМР (100.6 МГц, CDCl₃), δ: -7.30, 2.69, 2.79, 24.57, 24.64, 24.92, 33.20, 33.29, 33.41, 33.57, 120.23. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃), δ: 7.52. HRMS (ESI): m/z=601.2107, Найдено для [M+Na]⁺: 601.2107 (Δ=0 ppm)

17,17'-этан-1,2-диилбис(17-метил-7,8,15,16,18,19-гексаокса-17-силадиспиро[5.2.5.5]нонадекан), 17b

Белые кристаллы. T_{пл}= 132-135 °С с разложением. Rf 0.58 (ТСХ, гексан-этилацетат, 10:1). ¹H ЯМР (400.1 МГц, CDCl₃), δ: 0.29 (с., 6H.), 0.75-2.35 (м., 44H). ¹³C ЯМР (100.6 МГц, CDCl₃), δ: -7.22, 2.81, 22.56, 22.80, 25.64, 29.92, 30.26, 30.76, 108.74. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃), δ: 7.05. HRMS (ESI): m/z=657.2739, Найдено для [M+Na]⁺: 657.2733 (Δ=0.9 ppm)

19,19'-этан-1,2-диилбис(19-метил-8,9,17,18,20,21-гексаокса-19-силадиспиро[6.2.6.5]хеникозан), 17с

Белые кристаллы. При нагревании. T_{пл}= 134-137 °С с разложением. Rf 0.6 (ТСХ, гексан-этилацетат, 10:1). ¹H ЯМР (400.1 МГц, CDCl₃), δ: 0.27 (с., 6H.), 0.75-2.21 (м., 52H). ¹³C ЯМР (100.6 МГц, CDCl₃), δ: -7.21, 2.83, 23.01, 30.00, 30.07, 32.62, 32.86, 33.00, 113.73. ²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl₃), δ: 6.58. HRMS (ESI): m/z=713.3354, Найдено для [M+Na]⁺: 713.3359 (Δ=0.70 ppm)

Анализ **19,19'-этан-1,2-диилбис(19-метил-8,9,17,18,20,21-гексаокса-19-силадиспиро[6.2.6.5]хеникозан) 17с с использованием данных 2D ¹H DOSY ЯМР спектра (см. приложение стр. 168)**

В ЯМР ампуле в 0.6 мл CDCl₃ растворяли **17с** (0.0250 г., 0.0347 ммоль) и прибавляли калибранты: дибензо-18-краун-6 (0.0125 г, 0.0347 ммоль), пиридин (0.0027 г., 0.0347 ммоль) и пероксид **3d** (0.0120 г, 0.0347 ммоль). Добавляли 1 масс.% наноразмерного силикагеля в ампулу и встряхивали. Регистрировали 2D ¹H DOSY ЯМР спектр.

Анализ 19,19'-этан-1,2-диилбис(19-метил-8,9,17,18,20,21-гексаокса-19-силадиспиро[6.2.6.5]хеникозан) 17с с использованием данных 3D ^1H , ^{29}Si -HMBC-DOSY ЯМР спектр (см. приложение стр. 169)

В ЯМР ампуле в 0.6 мл CDCl_3 растворяли **17с** (0.0250 г., 0.0347 ммоль) и прибавляли пероксид **3d** (0.0120 г, 0.0347 ммоль) в качестве калибранта. Добавляли 1 масс.% наноразмерного силикагеля в ампулу и встряхивали. Регистрировали 3D ^1H , ^{29}Si -HMBC-DOSY ЯМР спектр.

19,19'-этен-1,2-диилбис(19-метил-8,9,17,18,20,21-гексаокса-19-силадиспиро[6.2.6.5]хеникозан), 18

Белые кристаллы. При нагревании свыше 110-120 °C взрываются. Rf 0.6 (ТСХ, гексан-этилацетат, 10:1). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3), δ : 0.37 (с., 6H.), 0.75-2.3 (м., 48H), 6.85 (с., 2H). ^{13}C ЯМР (75.5 МГц, CDCl_3), δ : -7.34, 22.90, 29.88, 29.97, 32.49, 32.64, 32.89, 32.99, 113.93, 146.44. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3), δ : -10.12. HRMS (ESI): m/z =711.3198, Найдено для $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 711.3203.

19,19'-этин-1,2-диилбис(19-метил-8,9,17,18,20,21-гексаокса-19-силадиспиро[6.2.6.5]хеникозан), 19

Белые кристаллы. При нагревании свыше 120 °C взрываются. Rf 0.6 (ТСХ, гексан-этилацетат, 10:1). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3), δ : 0.38 (с., 6H.), 0.75-2.25 (м., 48H). ^{13}C ЯМР (75.5 МГц, CDCl_3), δ : -4.88, 22.79, 22.88, 29.07, 32.64, 32.89, 104.98, 114.27. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3), δ : -28.31. HRMS (ESI): m/z =709.3068, Найдено для $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 709.3046 (Δ =0.70 ppm)

19-этил-19-[2-(19-метил-8,9,17,18,20,21-гексаокса-19-силадиспиро[6.2.6.5]хеникоз-19-ил)этил]-8,9,17,18,20,21-гексаокса-19-силадиспиро[6.2.6.5]хеникозан, 20

Белые кристаллы. При нагревании свыше 135 °C взрываются. Rf 0.6 (ТСХ, гексан-этилацетат, 10:1). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3), δ : 0.26 (с., 3H.), 0.70-2.23 (м., 57H). ^{13}C ЯМР (75.5 МГц, CDCl_3), δ : -7.34, 1.34, 2.25, 2.66, 6.49, 22.76, 22.91, 29.79, 29.93, 32.99 113.60. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3), δ : 4.91, 6.57. HRMS (ESI): m/z =727.3521, Найдено для $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 727.3516 (Δ =0.70 ppm)

4.8. Синтез бициклических 6-членных Si-пероксидов

21a: в ЯМР ампуле, заполненной аргоном, в 0.6 мл CDCl_3 растворяли 1,1-бис(гидроперокси)-4-*трет*-бутилциклогексан **2d** (0.040 г, 0.1961 ммоль) и пиридин (0.035 г, 0.446 ммоль) в молярном соотношении 2.2 : 5 и прибавляли бис(диметилхлорсилил)этан **14a** (0.023 г, 0.0891 ммоль). Через 1 час регистрировали ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР спектры с использованием двумерных корреляционных методик COSY, HSQC и HMBC.

3,3'-этан-1,2-диилбис(9-трет-бутил-3-метил-1,2,4,5-тетраокса-3-силаспиро[5.5]ундекан), 21a

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3), δ : 0.23 (с., 6H.), 0.53 (с., 18H), 0.76 (с., 4H), 0.84-2.27 (м., 18H). ^{13}C ЯМР (75.5 МГц, CDCl_3), δ : -6.48, 2.92, 22.83, 27.07, 29.57, 29.86, 31.77, 46.65, 111.45. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3), δ : 14.30.

21b: в ЯМР ампуле, заполненной аргоном, в 0.6 мл CDCl_3 растворяли 1,1-бис(гидроперокси)-4-*трет*-бутилциклогексан **2d** (0.040 г, 0.1961 ммоль) и пиридин (0.035 г, 0.446 ммоль) в молярном соотношении 2.2 : 5 и прибавляли 1-метилдихлорсилил-2-дихлорэтилсилилэтан **14b** (0.024 г, 0.0891 ммоль). Через 1 час регистрировали ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР спектры с использованием двумерных корреляционных методик COSY, HSQC и HMBC.

9-трет-бутил-3-[2-(9-трет-бутил-3-этил-1,2,4,5-тетраокса-3-силадиспиро[5.5]ундец-3-ил)этил]-3-метил-1,2,4,5-тетраокса-3-силаспиро[5.5]ундекан, 21b

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3), δ : 0.19 (с., 3H.), 0.52-2.28 (м., 45H). ^{13}C ЯМР (100.6 МГц, CDCl_3), δ : -6.48, 1.60, 2.74, 2.96, 5.37, 22.90, 27.09, 29.61, 29.89, 31.80, 46.70, 111.41, 111.47. ^{29}Si ЯМР (59.6 МГц, CDCl_3), δ : 12.73, 14.26.

2D ^1H DOSY ЯМР спектр для пероксида 21a (см. приложение стр. 170)

В ЯМР ампуле, заполненной аргоном, в 0.6 мл CDCl_3 растворяли 1,1-бис(гидроперокси)-4-*трет*-бутилциклогексан (0.040 г, 0.1961 ммоль) и пиридин (0.035 г, 0.446 ммоль) в молярном соотношении 2.2 : 5 и прибавляли бис(диметилхлорсилил)этан **14a** (0.023 г, 0.0891 ммоль). Через 1 час прибавляли стандарт дибензо-18-краун-6 (0.0250 г, 0.0694 ммоль). Добавляли 1 масс.% наноразмерного силикагеля в ампулу и встряхивали. Регистрировали 2D ^1H DOSY ЯМР спектр.

2D ^1H DOSY ЯМР спектр для пероксида **21b** (см. приложение стр. 171)

В ЯМР ампуле, заполненной аргоном, в 0.6 мл CDCl_3 растворяли 1,1-бис(гидроперокси)-4-*трет*-бутилциклогексан (0.040 г, 0.1961 ммоль) и пиридин (0.035 г, 0.446 ммоль) в молярном соотношении 2.2 : 5 и прибавляли 1-метилдихлорсилил-2-дихлорэтилсилилэтан **14b** (0.024 г, 0.0891 ммоль). Через 1 час прибавляли стандарт дибензо-18-краун-6 (0.0250 г, 0.0694 ммоль). Добавляли 1 масс.% наноразмерного силикагеля в ампулу и встряхивали. Регистровали 2D ^1H DOSY ЯМР спектр.

4.9. Эксперимент к таблице 7

Примечание а: к раствору тетраоксадисилонана **3d** (0.221 г., 0.638 ммоль) в 2 мл Et_2O прибавляли при перемешивании в течение 2-3 мин при 20-25 °С раствор восстановителя (0.101-0.351 г., 1.3398 ммоль) в 1-3.5 мл Et_2O . Перемешивали 8 часов. В случае использования Ph_3P , к реакционной массе прибавляли при перемешивании в течение 1 мин при 20-25 °С раствор H_2O_2 в Et_2O (≈ 1.4 ммоль), перемешивали 5-10 мин до полного окисления Ph_3P в Ph_3PO (ТСХ-контроль). Прибавили 20 мл петролейного эфира к реакционной массе и фильтровали смесь через короткий слой (1.5-2 см) силикагеля (5-40 мкм) в вакууме водоструйного насоса. Растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса

Примечание b: к раствору тетраоксадисилонана **3d** (0.176-0.239 г., 0.638 ммоль) в 2 мл ТГФ прибавляли при перемешивании в течение 2-3 мин при 20-25 °С раствор Ph_3P (0.351 г., 1.3398 ммоль) в 3.5 мл ТГФ. Перемешивали 8 часов. Выделение **22d** проводили согласно примечанию а.

Примечание с: к раствору тетраоксадисилонана **3d** (0.176-0.239 г., 0.638 ммоль) в 2 мл CH_2Cl_2 прибавляли при перемешивании в течение 2-3 мин при 20-25 °С раствор Ph_3P (0.351 г., 1.3398 ммоль) в 3.5 мл CH_2Cl_2 . Перемешивали 8 часов. Выделение **22d** проводили согласно примечанию а.

4.10. Эксперименты к таблице 8

Примечание а (общая методика синтеза **22a-g** из **3a-g**): к раствору тетраоксадисилонана **3a-g** (0.176-0.239 г., 0.638 ммоль) в 2 мл Et₂O прибавляли при перемешивании в течение 2-3 мин при 20-25 °С раствор Ph₃P (0.351 г., 1.3398 ммоль) в 3.5 мл Et₂O. Перемешивали 5-9 часов. К реакционной массе прибавляли при перемешивании в течение 1 мин при 20-25 °С раствор H₂O₂ в диэтиловом эфире (≈ 1.4 ммоль) для окисления Ph₃P, перемешивали 5-10 мин до полного окисления Ph₃P (ТСХ-контроль). Прибавляли 20 мл петролейного эфира к реакционной массе и фильтровали смесь через короткий слой (1.5-2 см) силикагеля (5-40 мкм) в вакууме водоструйного насоса. Растворитель выпаривали в вакууме водоструйного насоса.

Примечание b: к раствору **2d** (0.130 г, 0.638 ммоль) и имидазола (0.091 г, 1.34 ммоль, 2.1 / 1 моль пероксида **2d**) в 4 мл Et₂O прибавляли при перемешивании в течение 2-3 мин при 20-25 °С раствор дихлордисилана **1** (0.137 г, 0.638 ммоль) в 1.5 мл Et₂O. Перемешивали 1.5 часа. К реакционной массе прибавляли при перемешивании в течение 2-3 мин при 20-25 °С раствор Ph₃P (0.351 г., 1.34 ммоль) в 3.5 мл Et₂O. Перемешивали 8 часов. Выделение **22d** проводили согласно примечанию а.

7,7,10,10-Тетраметил-6,11-диокса-7,10-дисиласпиро[4.6]ундекан, **22a**

Масло. Rf 0.57 (ТСХ, гексан - этилацетат, 10:1). ¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃), δ: 0.12 (с., 12H), 0.73 (с., 4H), 1.58-1.80 (м., 8H). ¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃), δ: -0.19, 10.69, 22.73, 41.79, 108.57. ²⁹Si NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ 15.25. Вычислено для C₁₁H₂₄O₂Si₂: C, 54.04; H, 9.89; Si, 22.98. Найдено: C, 54.10; H, 9.91; Si, 22.94.

8,8,11,11-Тетраметил-7,12-диокса-8,11-дисиласпиро[5.6]додекан, **22b**

Масло. Rf 0.79 (ТСХ, гексан - этилацетат, 10:1). ¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃), δ: 0.13 (с., 12H), 0.74(с., 4H), 1.26-1.65 (м., 10H). ¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃), δ: 0.32, 10.69, 23.83, 25.46, 41.02, 99.37. ²⁹Si NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ 13.65. Вычислено для C₁₂H₂₆O₂Si₂: C, 55.75; H, 10.14; Si, 21.73. Найдено: C, 55.78; H, 10.13; Si, 21.76.

3,8,8,11,11-Пентаметил-7,12-диокса-8,11-дисиласпиро[5.5]додекан, 22c

Масло. Rf 0.68 (ТСХ, гексан - этилацетат, 10:1). ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3), δ : 0.07-16 (м., 12H), 0.70-0.75 (м., 4H), 0.85-1.83 (м., 12H). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3), δ : 0.23, 0.39, 10.63, 10.75, 21.78, 31.58, 32.24, 40.37, 99.33. ^{29}Si NMR (59.6 МГц, CDCl_3): δ 13.53, 13.91. Вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}_2$: C, 57.29; H, 10.36; Si, 20.61. Найдено: C, 57.34; H, 10.37; Si, 20.62.

3-трет-Бутил-8,8,11,11-тетраметил-7,12-диокса-8,11-дисиласпиро[5.6]додекан, 22d

Масло. Rf 0.81 (ТСХ, гексан - этилацетат, 10:1). ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3), δ : 0.10-0.15 (м., 12H), 0.72-0.75 (м., 4H), 0.83 (с., 9H), 0.88-1.87 (м., 9H). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3), δ : 0.2, 0.35, 10.61, 10.82, 24.48, 27.64, 30.23, 40.91, 47.11, 99.34. ^{29}Si NMR (59.6 МГц, CDCl_3): δ 13.58. Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Si}_2$: C, 61.08; H, 10.89; Si, 17.85. Найдено: C, 61.13; H, 10.91; Si, 17.89. HRMS (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$: Вычислено $[\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{Si}_2]^+$: 399.1630; Найдено: 399.1629.

Анализ **3-трет-Бутил-8,8,11,11-тетраметил-7,12-диокса-8,11-дисиласпиро[5.6]додекан, 22d с использованием данных 2D ^1H DOSY ЯМР спектра (см. приложение стр. 173)**

В ЯМР ампуле в 0.6 мл CDCl_3 растворяли **22d** (0.022 г., 0.0694 ммоль) и прибавляли калибранты: дибензо-18-краун-6 (0.0250 г, 0.0694 ммоль) и бензол (0.0054 г., 0.0694). Добавляли 1 масс.% наноразмерного силикагеля в ампулу и встряхивали. Регистрировали 2D ^1H DOSY ЯМР спектр.

2,2,4,8,8,11,11-Гептаметил-7,12-диокса-8,11-дисиласпиро[5.6]додекан, 22e

Масло. Rf 0.57 (ТСХ, гексан - этилацетат, 10:1). ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3), δ : 0.10-0.20 (м., 12H), 0.69-1.9 (м., 20H). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3), δ 0.21, 0.35, 0.39, 0.44, 10.64, 10.87, 22.12, 26.20, 26.46, 29.72, 32.03, 34.09, 48.23, 49.59, 52.05, 100.29. ^{29}Si NMR (59.6 МГц, CDCl_3): δ 13.03, 14.17. Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Si}_2$: C, 59.94; H, 10.73; Si, 18.69. Найдено: C, 59.86; H, 10.71; Si, 18.72.

2,2,5,5-Тетраметил-1,6-диокса-2,5-дисиласпиро[6.6]тридекан, 22f

Масло. Rf 0.77 (ТСХ, гексан - этилацетат, 10:1). ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3), δ : 0.14 (с., 12H), 0.76 (с., 4H), 1.40-1.87 (м., 12H). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3), δ : 0.35, 10.69, 22.07,

28.27, 44.51, 103.05. ^{29}Si NMR (59.6 MHz, CDCl_3): δ 13.17. Вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}_2$: C, 57.29; H, 10.36; Si, 20.61. Найдено: C, 57.21; H, 10.38; Si, 20.63.

2,2,5,5-Тетраметил-1,6-диокса-2,5-дисиласпиро[6.11]октадекан, 22g

Белые кристаллы. Т.пл. = 86-89 °C (CH_2Cl_2). Rf 0.9 (ТСХ, гексан - этилацетат, 10:1). ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3), δ : 0.14 (с., 12H), 0.73 (с., 4H), 1.24-1.76 (м., 22H). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3), δ : 0.04, 10.82, 20.73, 22.29, 22.55, 26.06, 26.23, 29.70, 37.34 102.92. ^{29}Si NMR (59.6 MHz, CDCl_3): δ 13.59. Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Si}_2$: C, 63.09; H, 11.18; Si, 16.39. Найдено: C, 63.15; H, 11.21; Si, 16.45.

4.11. Восстановление 6-членного циклического Si-пероксида до 4- и 8-членных циклических Si-эфиров гем-диолов

К раствору **2d** (0.109 г, 0.535 ммоль) и имидазола (0.076 г, 1.123 ммоль, 2.1 моль / 1 моль **2d**) в 4 мл Et_2O прибавляли при интенсивном перемешивании в течение 2-3 мин при 20-25 °C раствор диэтилдихлорсилана **23** (0.084 г, 0.535 ммоль) в 2 мл Et_2O . Перемешивали 1 час. К реакционной массе прибавляли при перемешивании в течение 2-3 мин при 25 °C раствор Ph_3P (0.295 г, 1.123 ммоль) в 3 мл Et_2O . Перемешивали 1 час. К реакционной массе прибавляли при перемешивании в течение 1 мин при 20-25 °C раствор H_2O_2 в диэтиловом эфире ($\approx$ 1.4 ммоль) для окисления Ph_3P , перемешивали 5-10 мин до полного окисления Ph_3P (ТСХ-контроль). Прибавили 20 мл петролейного эфира к реакционной массе и фильтровали смесь через короткий слой (1.5-2 см) силикагеля (5-40 мкм) в вакууме водоструйного насоса. Растворитель выпаривали в вакууме водоструйного насоса. Получали смесь продуктов **25** и **26**.

7-трет-бутил-2,2-диэтил-1,3-диокса-2-силадиспиро[3.5]нонан 25; 3,13-ди-трет-бутил-8,8,17,17-тетраэтил-7,9,16,18-тетраокса-8,17-дисиладиспиро[5.3.5.3]октадекан 26

Определение соотношения **25** / **26** проводили на основании соотношения интегралов в ^1H ЯМР спектре (**25** : **26** $\sim$ 1:1)

Масло. Rf 0.77 (ТСХ, гексан - этилацетат, 10:1). ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3), δ : 0.6-0.7 (м., 4H, 8H), 0.8-0.9 (м., 9H, 18H), 0.95-1.05 (м., 6H, 12H), 1.2-2.05 (м., 9H, 18H). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3), δ : 6.27, 6.65, 6.92, 7.62, 7.75, 24.28, 24.27, 27.77, 32.36, 32.39, 41.00, 41.69, 47.19, 47.32. ^{29}Si NMR (59.6 MHz, CDCl_3), δ : -7.16, -13.55. Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}$, $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_4\text{Si}_2$: C, 65.57; H, 11.00; Si, 10.95. Найдено: C, 65.61; H, 11.03; Si, 10.92

Анализ продуктов 25 и 26 с использованием данных 2D ^1H DOSY ЯМР спектра (см. приложение стр. 175)

В 0.6 мл CDCl_3 растворяли смесь 25 / 26 (1 / 1) (0.0534г.) и прибавляли калибранты: дибензо-18-краун-6 (0.0250 г, 0.0694 ммоль) и бензол (0.0054г., 0.0694). Добавляли 1 масс.% наноразмерного силикагеля в ампулу и встряхивали. Регистрировали 2D ^1H DOSY ЯМР спектр.

Анализ продуктов 25 и 26 с использованием данных 3D ^1H , ^{29}Si -HMBC-DOSY ЯМР спектра (рисунок 11)

В 0.6 мл CDCl_3 растворяли смесь 25 / 26 (1 / 1) (0.036 г). Добавляли 1 масс.% наноразмерного силикагеля в ампулу и встряхивали. Регистрировали 3D ^1H , ^{29}Si -DOSY-HMBC ЯМР спектр.

Анализ продукта 24 с использованием данных 2D ^1H DOSY ЯМР спектра (см. приложение стр. 174).

В ЯМР ампуле в 0.6 мл CDCl_3 растворяли 4-*трет*-бутил-циклогексил-1,1-бисгидропероксид **2d** (0.0352 г, 0.1724 ммоль) и пиридин (0.0286 г, 0.362 ммоль) в молярном соотношении 1:2.1, продували ампулу аргоном и прибавляли диэтилдихлорсилан **23** (0.0271 г, 0.1724 ммоль). Через 1 час прибавляли калибратор: дибензо-18-краун-6 (0.0250 г, 0.0694 ммоль). Добавляли 1 масс.% наноразмерного силикагеля в ампулу и встряхивали. Регистрировали 2D ^1H DOSY ЯМР спектр.

4.12. Эксперимент к таблице 9

Примечание а (общая методика): к раствору **3d** (0.100 г., 0.289 ммоль) в 2 мл CH_2Cl_2 прибавляли при перемешивании при $-78\text{ }^\circ\text{C}$ раствор/суспензию кислоты (0.079 - 0.151 г, 0.578 ммоль) в 2 мл CH_2Cl_2 . Убирали охлаждение и давали реакционной массе нагреться до $20\text{-}25\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 - 30 мин. Прибавляли 15 мл CH_2Cl_2 к реакционной массе, экстрагировали раствором 5% HCl 2×5 мл, затем, неорганическую фазу экстрагировали CH_2Cl_2 2×5 мл. Органические фазы объединили, сушили над MgSO_4 . Растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса.

Примечание b: к раствору **3d** (0.100 г., 0.289 ммоль) в 2 мл CH_2Cl_2 прибавляли при перемешивании при $-78\text{ }^\circ\text{C}$ раствор SnCl_4 (0.075 г, 0.289 ммоль) в 1 мл CH_2Cl_2 . Убирали охлаждение и давали реакционной массе нагреться до $20\text{-}25\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 - 30 мин. Выделение **27d** проводили согласно *примечанию а*. Определение соотношения **27d** : **28d** проводили на основании соотношения интегралов в ^1H ЯМР спектре (**27d** : **28d** $\sim 1 : 2.5$).

Примечание с: к раствору **3d** (0.100 г., 0.289 ммоль) в 2 мл растворителя (ТГФ, Et_2O , MeCN) прибавляли при перемешивании при $-78\text{ }^\circ\text{C}$ раствор SnCl_4 (0.151 г, 0.578 ммоль) в 2 мл растворителя (ТГФ, Et_2O , MeCN). Убирали охлаждение и давали реакционной массе нагреться до $20\text{-}25\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 - 30 мин. Выделение **27d** проводили согласно *примечанию а*.

4.13. Эксперимент к таблице 10

Общая методика синтеза 27a-g: к раствору **3a-g** (0.080 - 0.108 г., 0.289 ммоль) в 2 мл CH_2Cl_2 прибавляли при перемешивании при $-78\text{ }^\circ\text{C}$ раствор SnCl_4 (0.151 г, 0.578 ммоль) в 2 мл CH_2Cl_2 . Убирали охлаждение и давали реакционной массе нагреться до $20\text{-}25\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 - 30 мин. Прибавляли 15 мл CH_2Cl_2 к реакционной массе, экстрагировали раствором 5% HCl 2×5 мл, затем, неорганическую фазу экстрагировали CH_2Cl_2 2×5 мл. Органические фазы объединили, сушили над MgSO_4 . Растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса. Получали чистый продукт **27a-g**.

Тетрагидро-2H-пиран-2-он, 27a [246]

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3), δ : 1.75 – 1.93 (m, 4H), 2.50 (t, $J=6.8$ Hz, 2H), 4.29 (t, $J=5.5$ Hz, 2H). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3), δ : 19.08, 22.30, 29.82, 69.41, 171.34.

Оксепан-2-он, 27b [246]

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3), δ : 1.78 – 1.68 (m, 4H), 1.80 – 1.89 (m, 2H), 2.53 – 2.67 (m, 2H), 4.09 – 4.22 (m, 2H). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3), δ : 22.94, 28.98, 29.30, 34.57, 69.31, 176.19.

5-метилоксепан-2-он, 27c [247]

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3), δ : 1.00 (d, $J=6.9$ Hz, 3H), 1.29-1.44 (m, 1H), 1.44-1.55 (m, 1H), 1.84-1.98 (m, 3H), 2.56-2.72 (m, 2H), 4.18 (dd, $J=12.8, 10.6$ Hz, 1H), 4.29 (dd, $J=1.8, 6.0$ Hz, 1H); ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3), δ : 22.03, 30.62, 33.14, 35.13, 37.10, 68.02, 176.00.

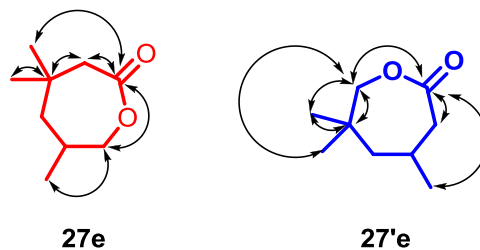
5-трет-бутилоксепан-2-он, 27d [247]

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3), δ : 0.89(s, 9H), 1.25-1.40 (m 2H), 1.48-1.55 (m, 1H), 2.0-2.1 (m, 2H), 2.53-2.59 (m, 1H), 2.69-2.74 (m, 1H), 4.11-4.18 (m, 1H), 4.34 (m, 1H). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3), δ : 23.67, 27.30, 27.36, 27.48, 30.25, 32.94, 33.39, 50.67, 68.58, 176.29.

4,4,6-триметилксепан-2-он, 27e / 4,6,6-триметилксепан-2-он, 27'e

Определение соотношения **27e** : **27'e** проводили на основании соотношения интегралов в ^1H ЯМР спектре (**27e** : **27'e** ~ 1.5 : 1).

Основные корреляции в ^1H , ^{13}C -НМВС ЯМР спектре смеси продуктов 27e и 27'e:



^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3), δ : 0.79-1.01 (m, $-(\text{CH}_3)_2\text{C}-$, $-(\text{CH}_3)\text{CH}-$, 9H), 1.05-1.65 (m, $-\text{CH}_2-$, 2H), 1.82-2.08 (m, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, 1H), 2.26-2.70 (m, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$, 2H), 3.64-4.03 (m, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, 2H). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3), δ : 18.66 (**CH_3CH**), 22.06 (**CH_3C**), 23.79 (**CH_3CH**), 24.66 (**CH_3C**), 26.12 (**CH**), 28.06 (**CH_3C**), 30.41 (**CH**), 31.23 (**C**), 33.07 (**CH_3C**), 33.90 (**C**), 41.71 (**$\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})$**), 46.51 (**$\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})$**), 51.31 (**$\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$**), 51.59 (**$\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$**), 74.16 (**$\text{CH}_2\text{O}$**), 76.36 (**$\text{CH}_2\text{O}$**), 173.80 (**$\text{C}(\text{O})\text{O}$**), 174.48 (**$\text{C}(\text{O})\text{O}$**).

Оксокан-2-он, 27f [248]

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3), δ : 1.43-1.88, (m, 8H), 2.54 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H) 4.35 (t, $J = 5.7$ Hz, 2H). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3), δ : 23.74, 25.51, 28.13, 30.55, 31.11, 67.58, 176.47.

Оксациклотридекан, 27g [249]

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3), δ : 1.25 - 1.49 (m, 14H), 1.63 - 1.75 (m, 4H), 2.31 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 4.13 (t, $J = 5.2$ Hz, 2H). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3), δ : 24.17, 24.46, 24.91, 25.33, 25.38, 26.39, 26.57, 27.37, 34.62, 64.53, 174.11

4.14. Эксперимент к схеме 15**Трансформация Si-гем-пероксида 21a в лактон 27d в присутствии SnCl_4**

К раствору **2d** (0.059 г, 0.289 ммоль) и имидазола (0.041 г, 0.607 ммоль, 2.1 : 1 моль пероксида **2d**) в 2.5 мл CH_2Cl_2 прибавляли при перемешивании в течение 2-3 мин при 20-25 °С раствор тетрахлордисилана **14a** (0.037 г, 0.145 ммоль) в 1 мл CH_2Cl_2 . Перемешивали 1 час. К реакционной массе прибавляли при перемешивании при -78 °С раствор SnCl_4 (0.151 г, 0.578 ммоль) в 2 мл CH_2Cl_2 . Убирали охлаждение и давали реакционной массе нагреться до 20-25 °С в течение 20 - 30 мин. Прибавляли 15 мл CH_2Cl_2 к реакционной массе, экстрагировали раствором 5% HCl 2×5 мл, затем, неорганическую фазу экстрагировали CH_2Cl_2 2×5 мл. Органические фазы объединили, сушили над MgSO_4 . Растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса. Продукт **27d** получен с выходом 85%.

Трансформация Si-гем-пероксида 24 в лактон 27d в присутствии SnCl_4

К раствору **2d** (0.059 г, 0.289 ммоль) и имидазола (0.041 г, 0.607 ммоль, 2.1 : 1 моль пероксида **2d**) в 2.5 мл CH_2Cl_2 прибавляли при перемешивании в течение 2-3 мин при 20-25 °С раствор дихлордиэтилсилана **23** (0.045 г, 0.289 ммоль) в 1 мл CH_2Cl_2 . Перемешивали 1 час. К реакционной массе прибавляли при перемешивании при -78 °С раствор SnCl_4 (0.151 г, 0.578 ммоль) в 2 мл CH_2Cl_2 . Убирали охлаждение и давали реакционной массе нагреться до 20-25 °С в течение 20 - 30 мин. Прибавляли 15 мл CH_2Cl_2 к реакционной массе, экстрагировали раствором 5% HCl 2×5 мл, затем, неорганическую фазу экстрагировали CH_2Cl_2 2×5 мл. Органические фазы объединили, сушили над MgSO_4 . Растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса. Продукт **27d** получен с выходом 87%.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен общий метод синтеза и механизм образования соединений с Si-O-O фрагментом в составе цикла при взаимодействии симметричных дихлор- и тетрахлордисиланов с бисгидропероксидами. Получены первые представители макроциклических и бициклических Si-пероксидов.

2. Впервые получены 9-, 12-, 18-, 24-, 27- и 36-членные циклические кремнийсодержащие пероксиды с 2, 4 или 6 атомами кремния в цикле путем конденсации 1,2-бис(диметилхлорсилил)-производных этана, этилена и ацетиленов с соответствующими *гем*-бисгидропероксидами и 1,1'-дигидропероксипероксидами. Разработанный метод позволяет подавить образование линейных олигомеров и обеспечивает 77 – 95% выход целевых продуктов. Получены пероксиды, содержащие девять пероксидных групп в цикле - рекордное количество.

3. При переходе от 1,2-бис(диметилхлорсилил)этана к 1,2-бис(диметилхлорсилил)этену и далее к 1,2-бис(диметилхлорсилил)этину в реакции с *гем*-бисгидропероксидами и 1,1'-дигидропероксипероксидами наблюдается тенденция образования циклов больших размеров.

4. Впервые получены циклические Si-пероксиды с двумя девятичленными пероксидными циклами, соединёнными $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ и $-\text{C}\equiv\text{C}-$ мостиками с выходами 52 – 95%. Каждый цикл формируется путём замещения двух атомов хлора в геминальном положении при атоме кремния гидропероксидными группами одной молекулы 1,1'-дигидропероксициклоалкилпероксида; возможные 12-членные бициклические пероксиды при этом не образуются. 9-Членные бициклические Si-пероксиды - это первый пример продуктов с шестью пероксидными группами в одной молекуле, выделенных в индивидуальном виде.

5. При восстановлении 1,2,7,8-тетраокса-3,6-дисилопанов трифенилфосфином происходит селективное превращение двух SiOOC фрагментов в SiOC-фрагменты с уменьшением размера цикла с 9- до 7-членного с образованием ранее неизвестных 1,6-диокса-2,5-дисилепанов с выходами 55 – 73%. При восстановлении 6-членного циклического пероксида с OOSiOO-фрагментом образуются 4- и 8-членные циклы в

соотношении 1:1. Таким образом, реализован первый пример синтеза циклических Si-эфиров *гем*-диолов из Si-пероксидов.

6. Осуществлена селективная трансформация 1,2,7,8-тетраокса-3,6-дисилонанов в присутствии SnCl_4 в лактоны с расширением спиросочлененного алифатического цикла с выходами 62 – 90%. Это первый пример применения Si-пероксидов для синтеза лактонов.

7. Разработана методика анализа пероксидов, существенно улучшающая качество регистрируемых спектров DOSY ЯМР в недостаточно вязком для этих целей CDCl_3 . Добавление в исследуемый раствор вещества в CDCl_3 наноразмерного силикагеля в количестве 1 % от массы раствора значительно увеличивает вязкость раствора, превращая его в устойчивый гель; как следствие, происходит заметное разделение компонентов по коэффициентам диффузии, в том числе, для веществ с близкой молекулярной массой. Метод представляет практическую ценность для анализа соединений, разлагающихся в DMSO-d_6 и D_2O , обычно используемых для DOSY ЯМР. Применимость метода протестирована на широком ряде примеров.

6. СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ТГФ — тетрагидрофуран

TsOH — *n*-толуолсульфокислота

DABCO — 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октан

ДМСО — диметилсульфоксид

ТСХ — тонкослойная хроматография

РСА — рентгеноструктурный анализ

ЯМР — спектроскопия ядерного магнитного резонанса

COSY — 2D ^1H , ^1H гомоядерная корреляция

HSQC — 2D ^1H , ^{13}C гетероядерная корреляция на ближних константах

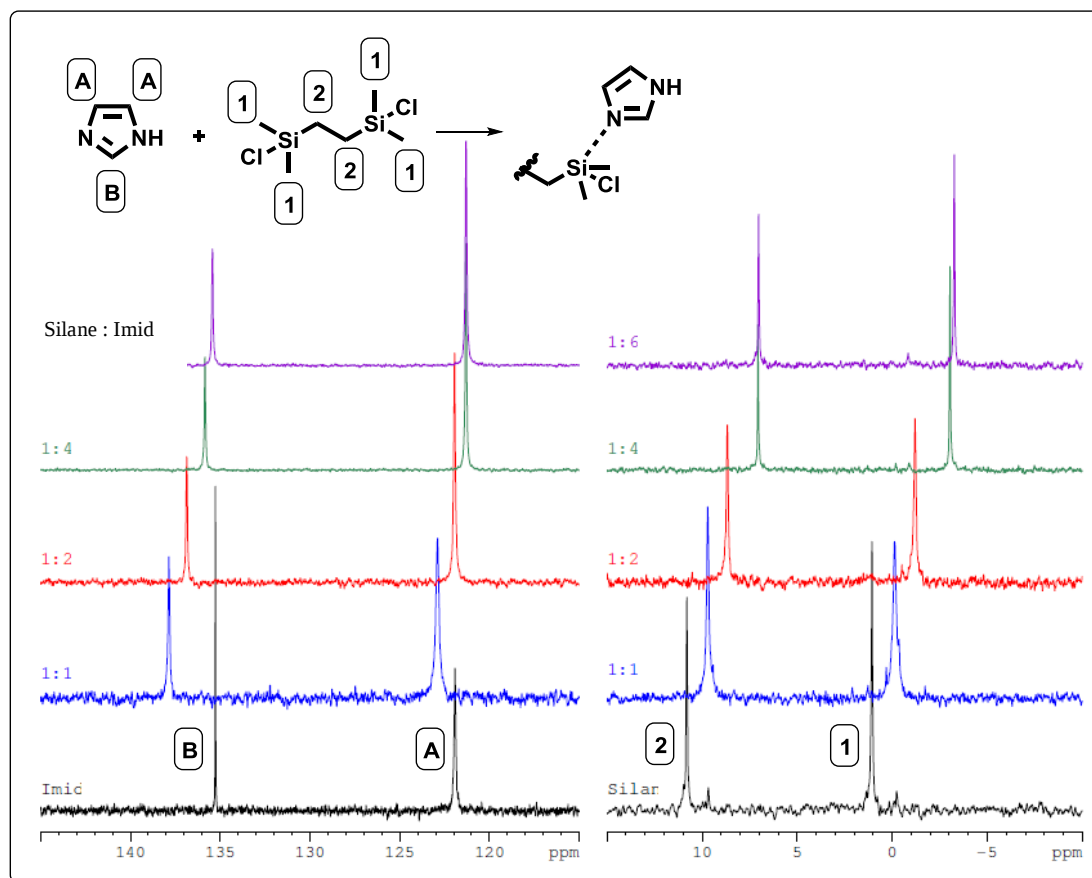
HMBC — 2D ^1H , ^{13}C гетероядерная корреляция на дальних константах

DOSY — диффузионная ЯМР спектроскопия

7. ПРИЛОЖЕНИЕ

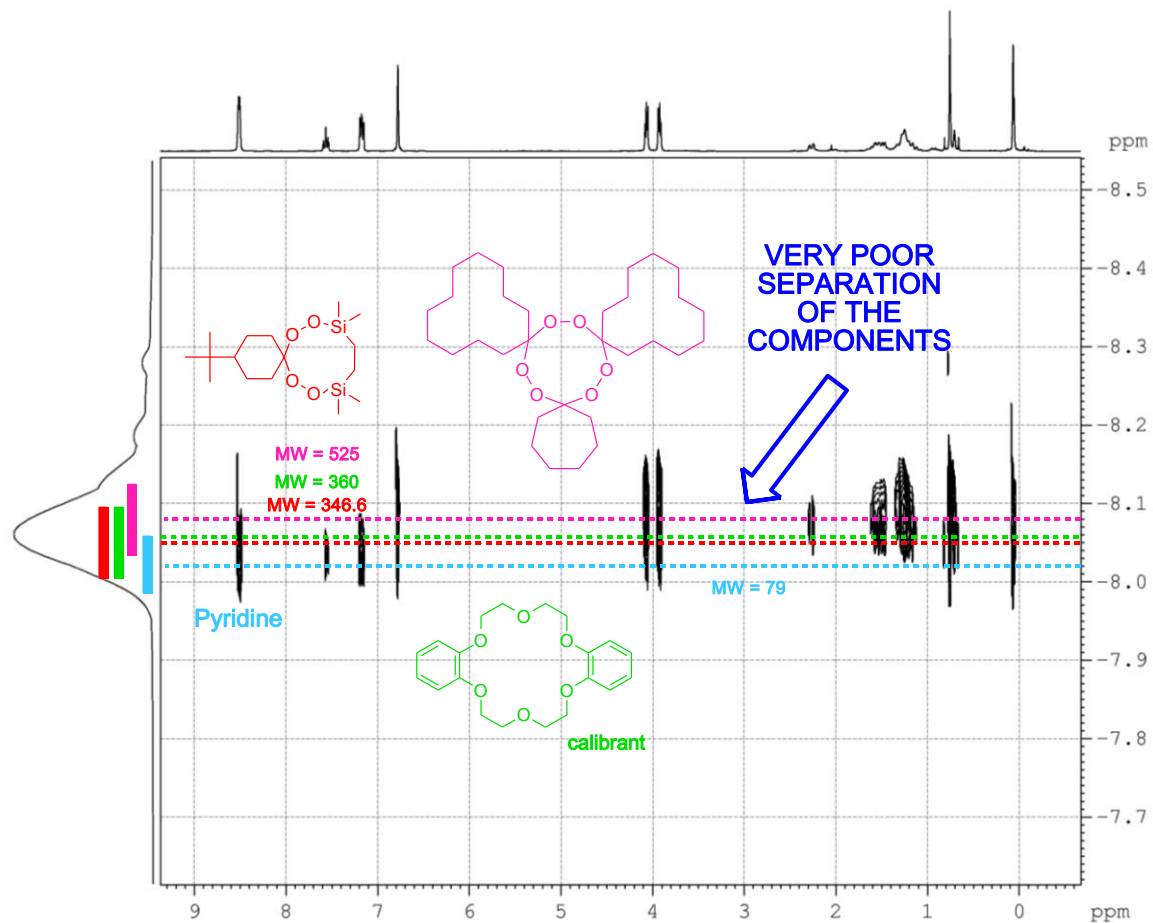
ЯМР мониторинг реакции 1,2-бис(диметилхлорсилил)этана **1** с имидазолом в различных соотношениях

^{13}C NMR
(75.5 MHz, CDCl_3)

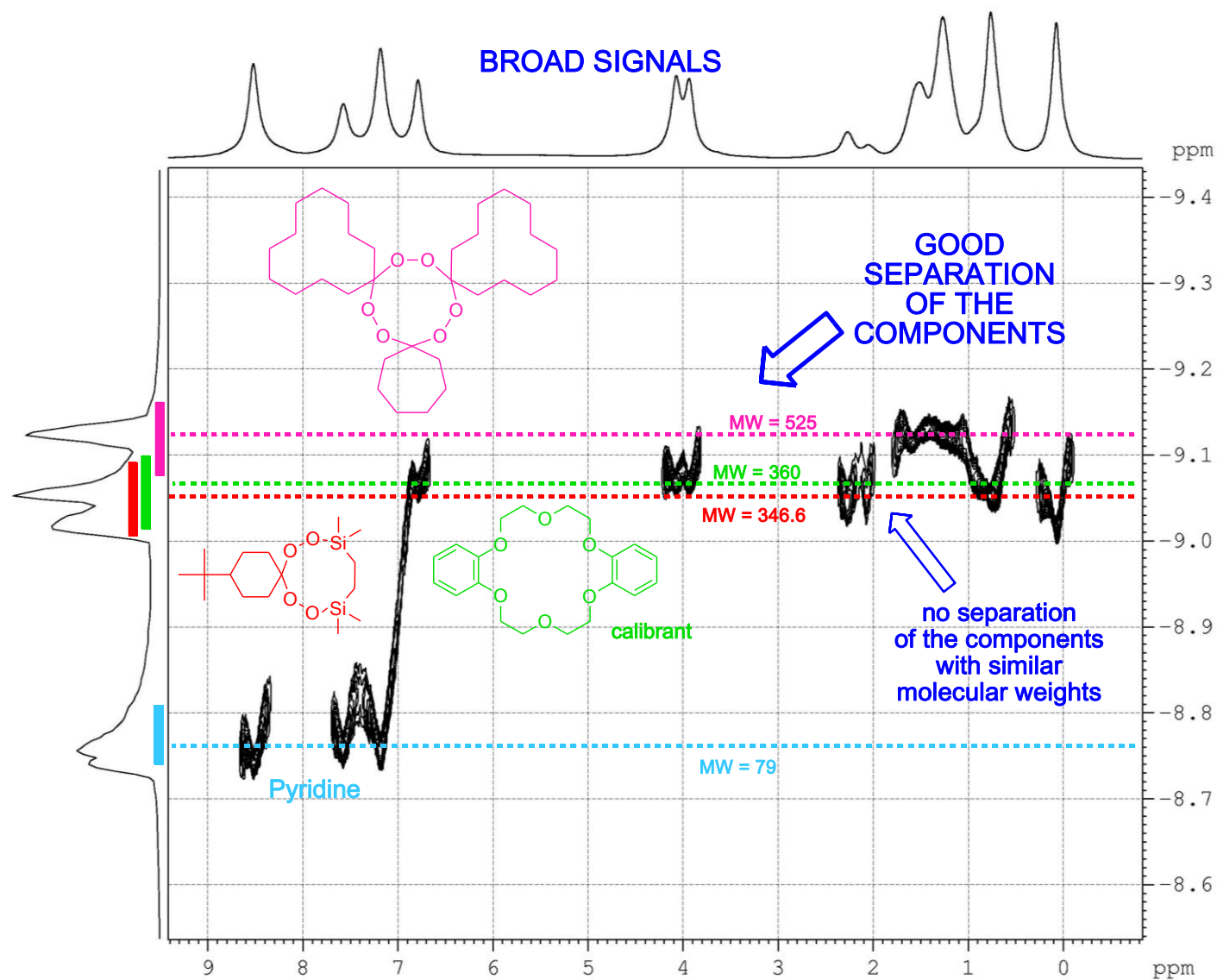


Тестовые DOSY ЯМР эксперименты калибрантов: пиридин, дибензо-18-краун-6, гексаоксонан, пероксиды 3d и 5c

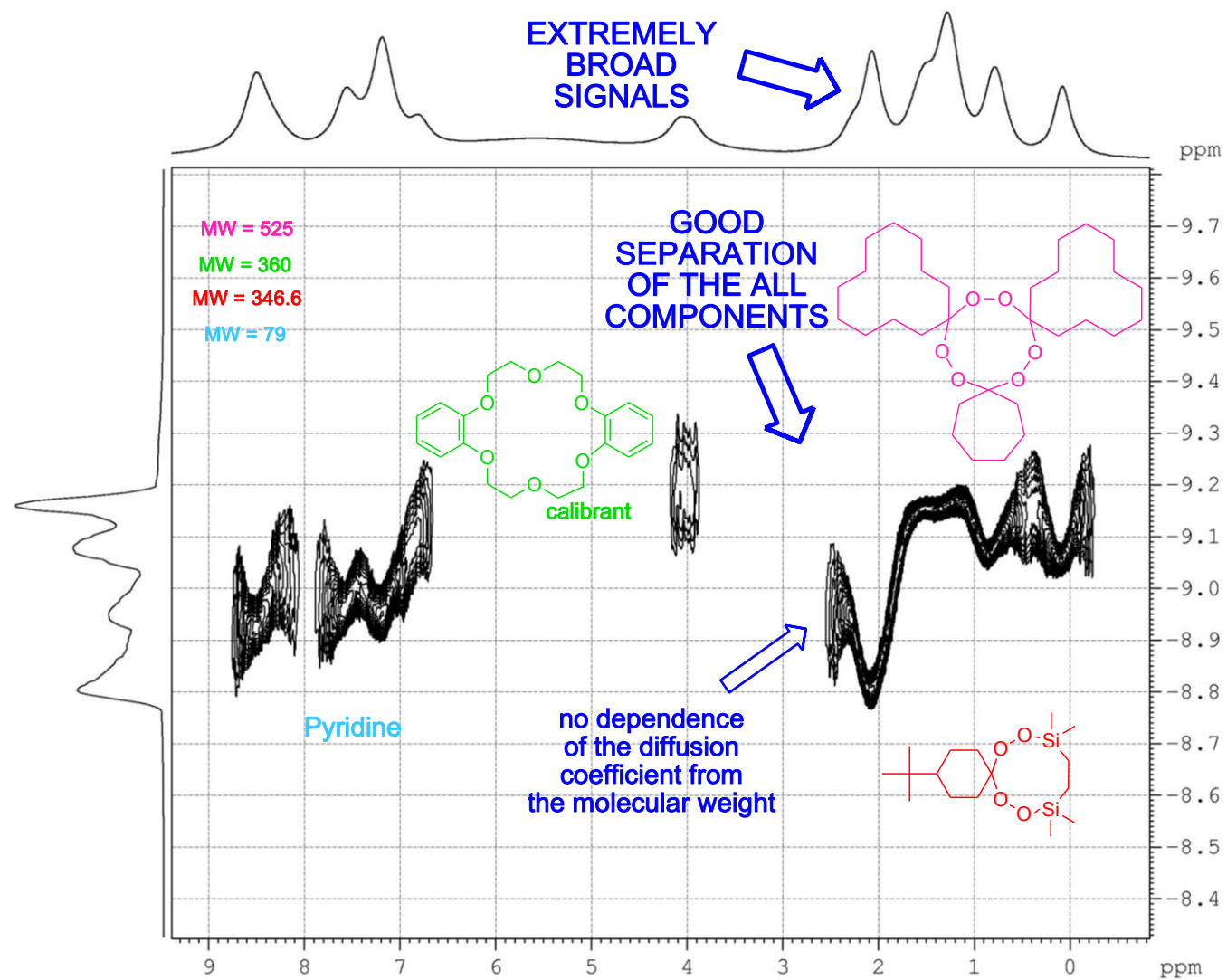
2D ^1H -DOSY
(300.1 MHz, CDCl_3)



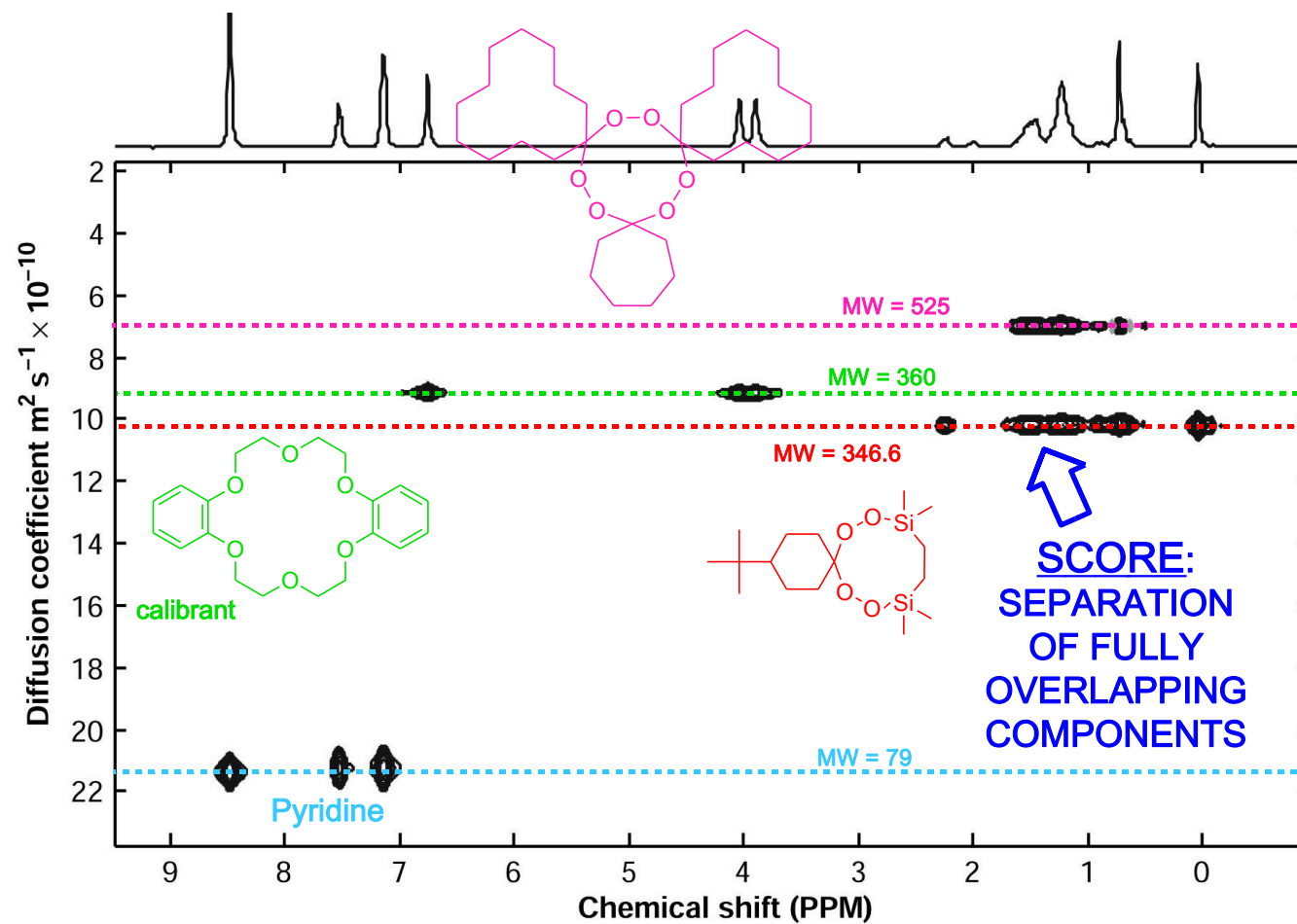
2D ^1H -DOSY
с добавлением «обычного»
 SiO_2
(15 μm , 20 w.%)
(300.1 MHz, CDCl_3)



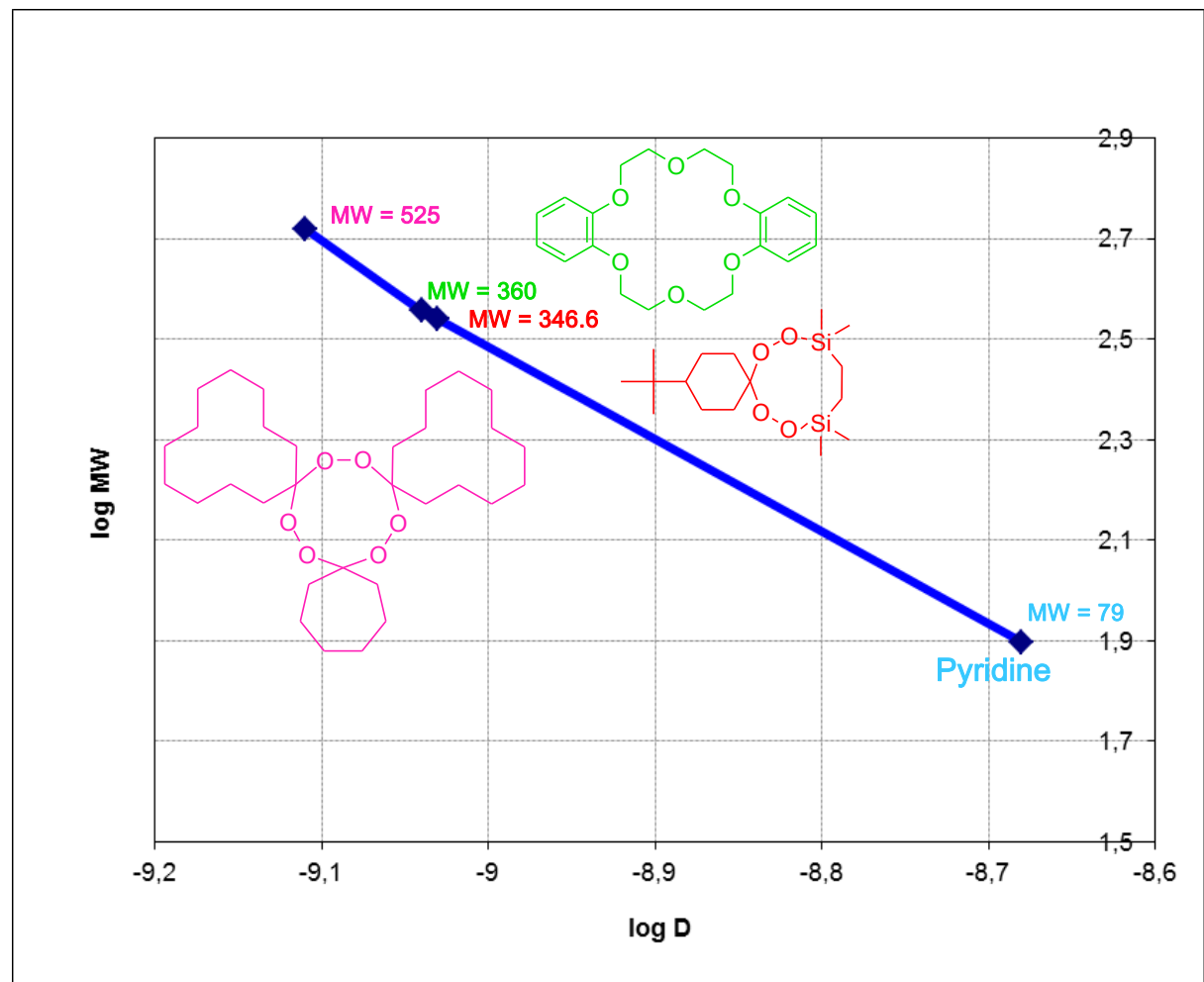
2D ^1H -DOSY
с добавлением «обычного»
 SiO_2
(15 μm , 40 w.%)
(300.1 MHz, CDCl_3)



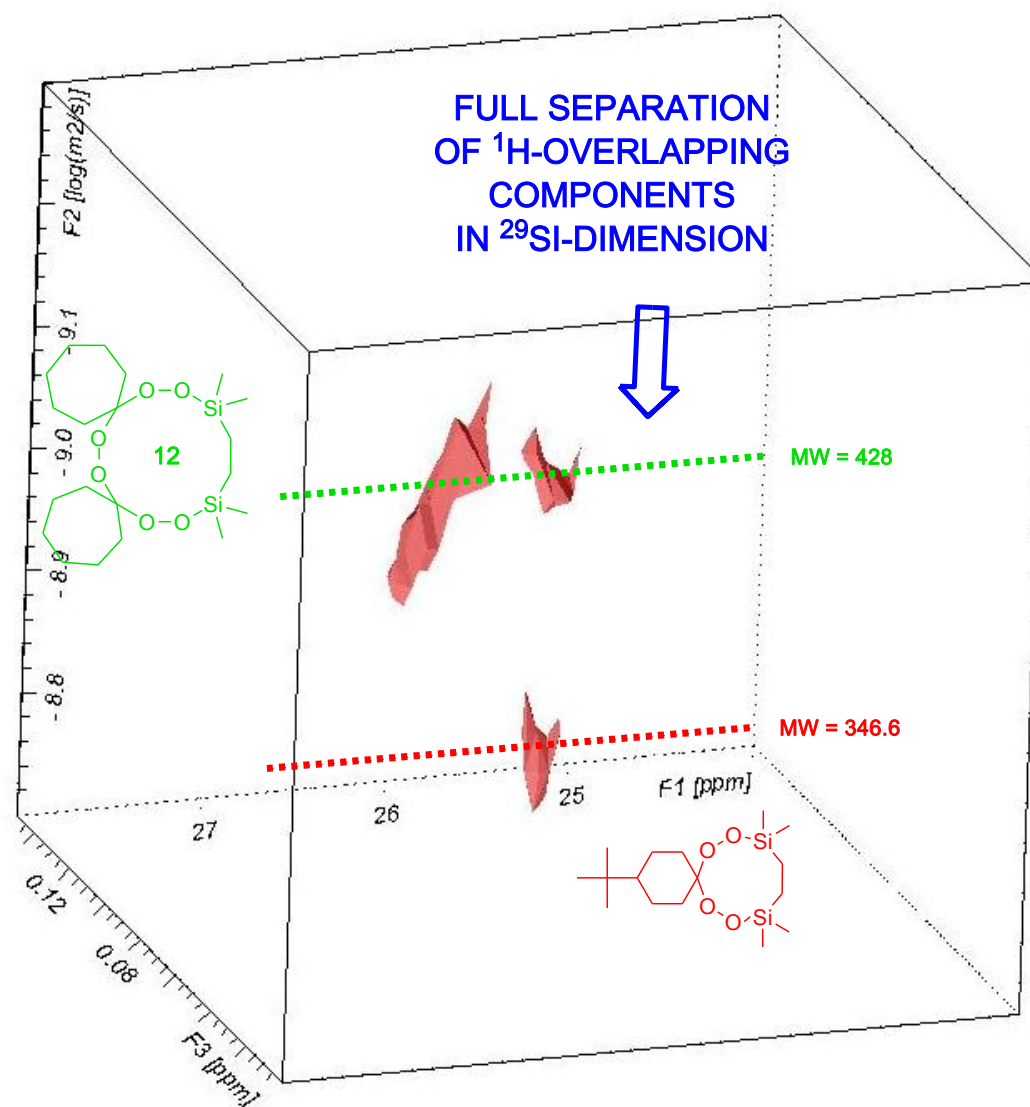
2D ^1H -DOSY
 обработанный с помощью
 «SCORE» алгоритма с
 добавлением
 наноразмерного SiO_2 (Silica
 fumed, powder 14 nm, 1 w.%)
 (300.1 MHz, CDCl_3)



Линейная логорифмическая
зависимость молекулярной массы
калибрантов от их коэффициента
диффузии

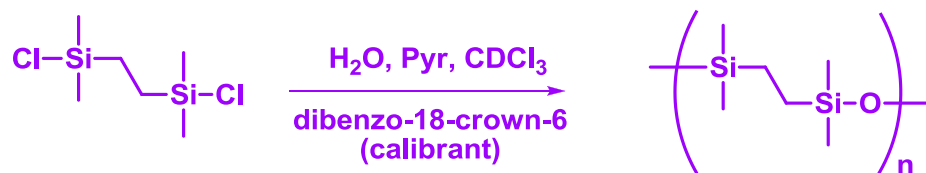


3D ^1H , ^{29}Si -DOSY-HMBC
 с добавлением
 наноразмерного SiO_2 (Silica fumed,
 powder 14 nm, 1 w.%)
 (300.1 MHz, CDCl_3)

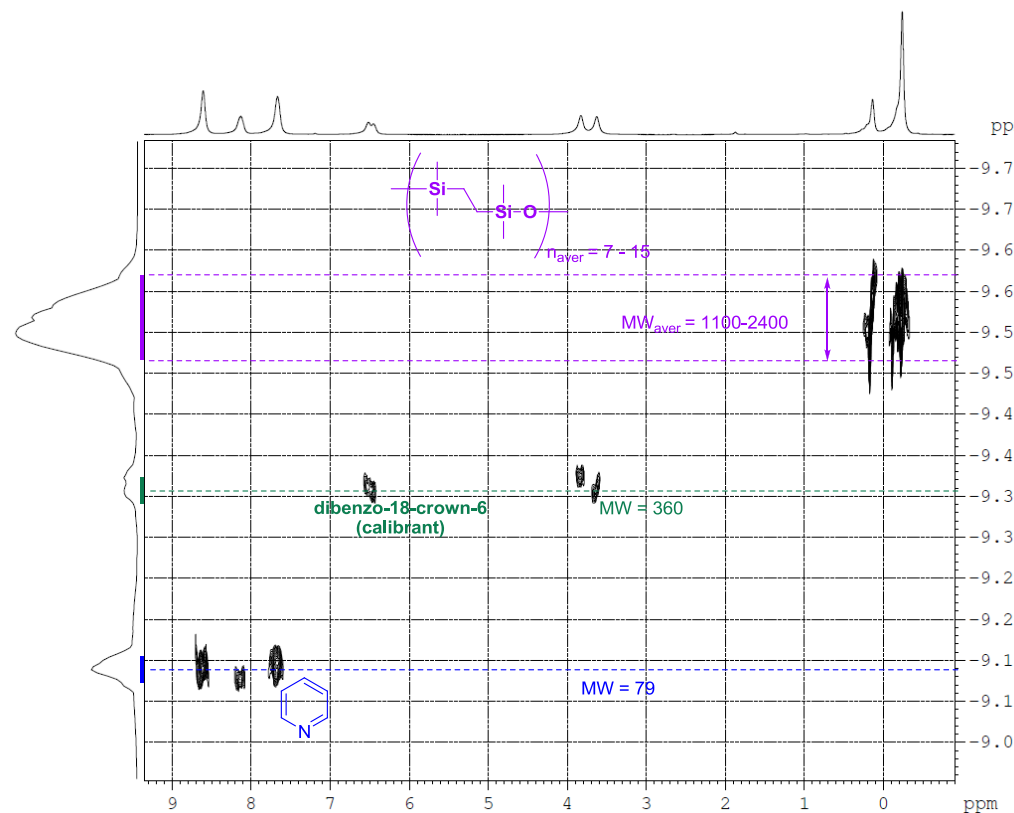


Гидролиз хлорсиланов 1, 6 и 7 в присутствии калибранта (дибензо-18-краун-6). Анализ продуктов с помощью 2D DOSY ^1H ЯМР спектров

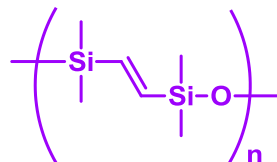
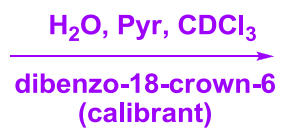
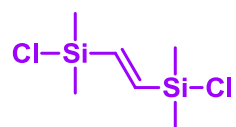
2D ^1H -DOSY
с добавлением
наноразмерного SiO_2 (Silica
fumed, powder 14 nm, 1 w.%)
(300.1 MHz, CDCl_3)



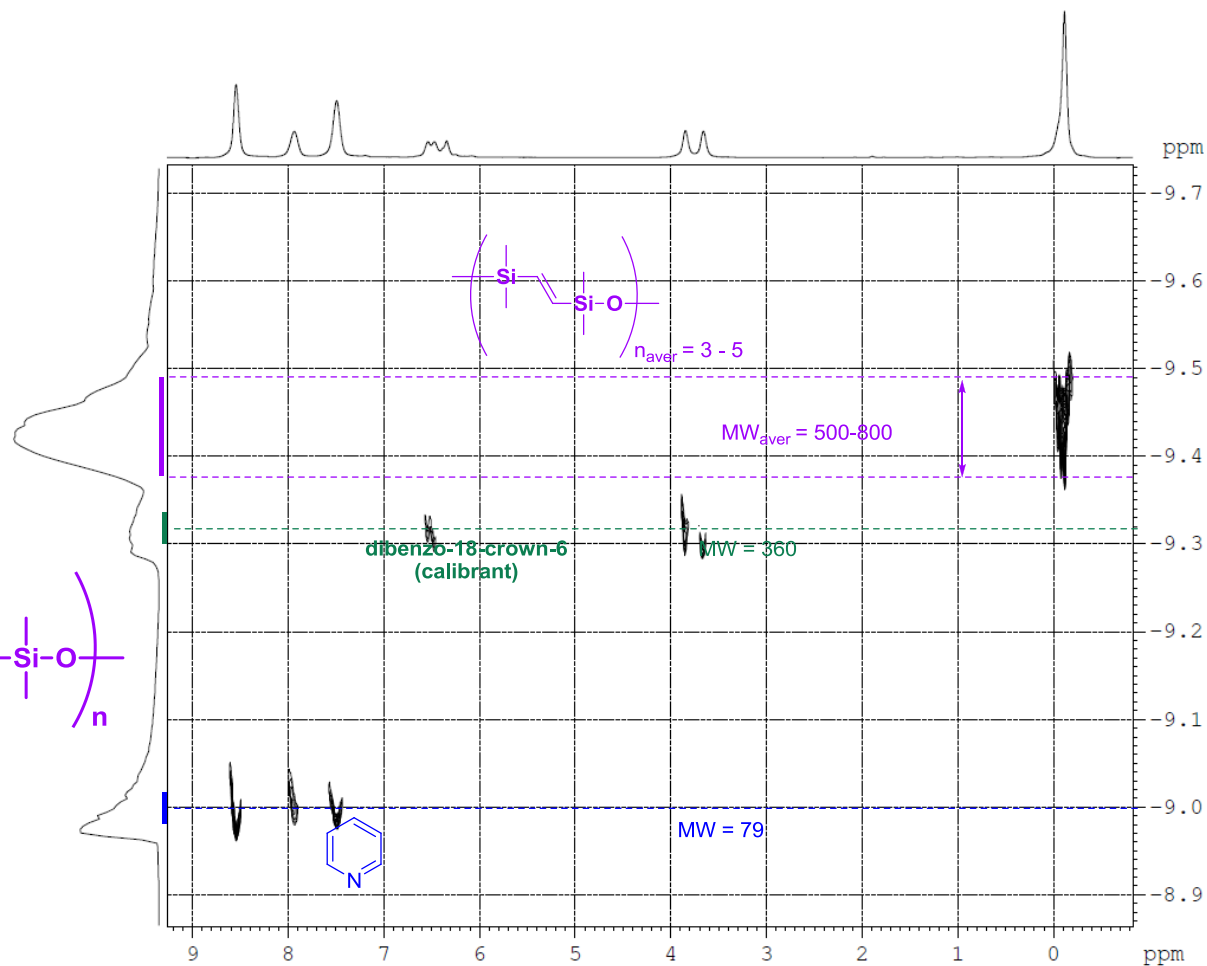
$n \sim 7 - 15$
 $\text{MW} \sim 1100 - 2400$



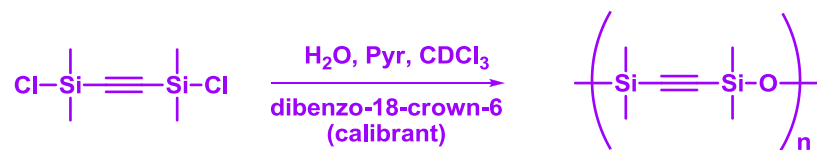
2D ^1H -DOSY
с добавлением
наноразмерного SiO_2 (Silica
fumed, powder 14 nm, 1 w.%)
(300.1 MHz, CDCl_3)



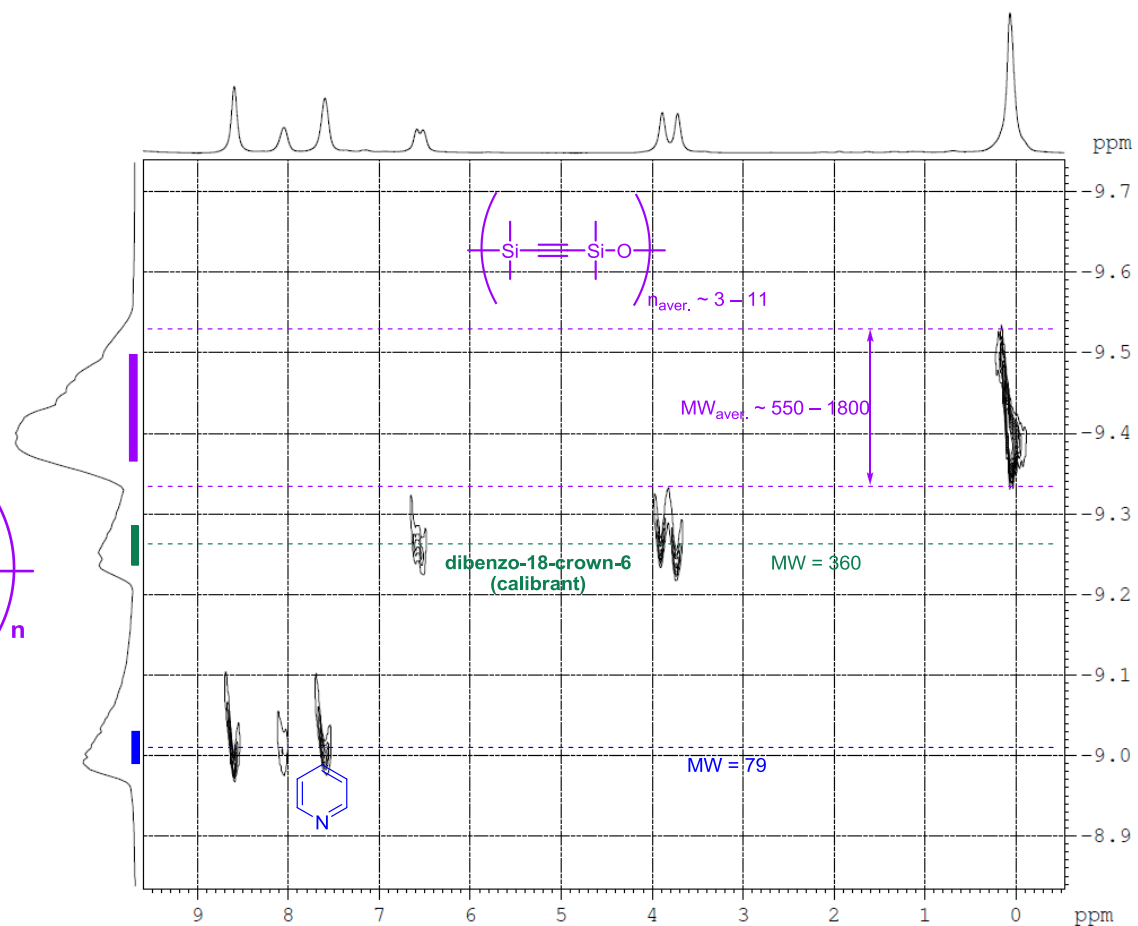
$n_{\text{aver.}} \sim 3 - 5$
 $\text{MW}_{\text{aver.}} \sim 500 - 800$



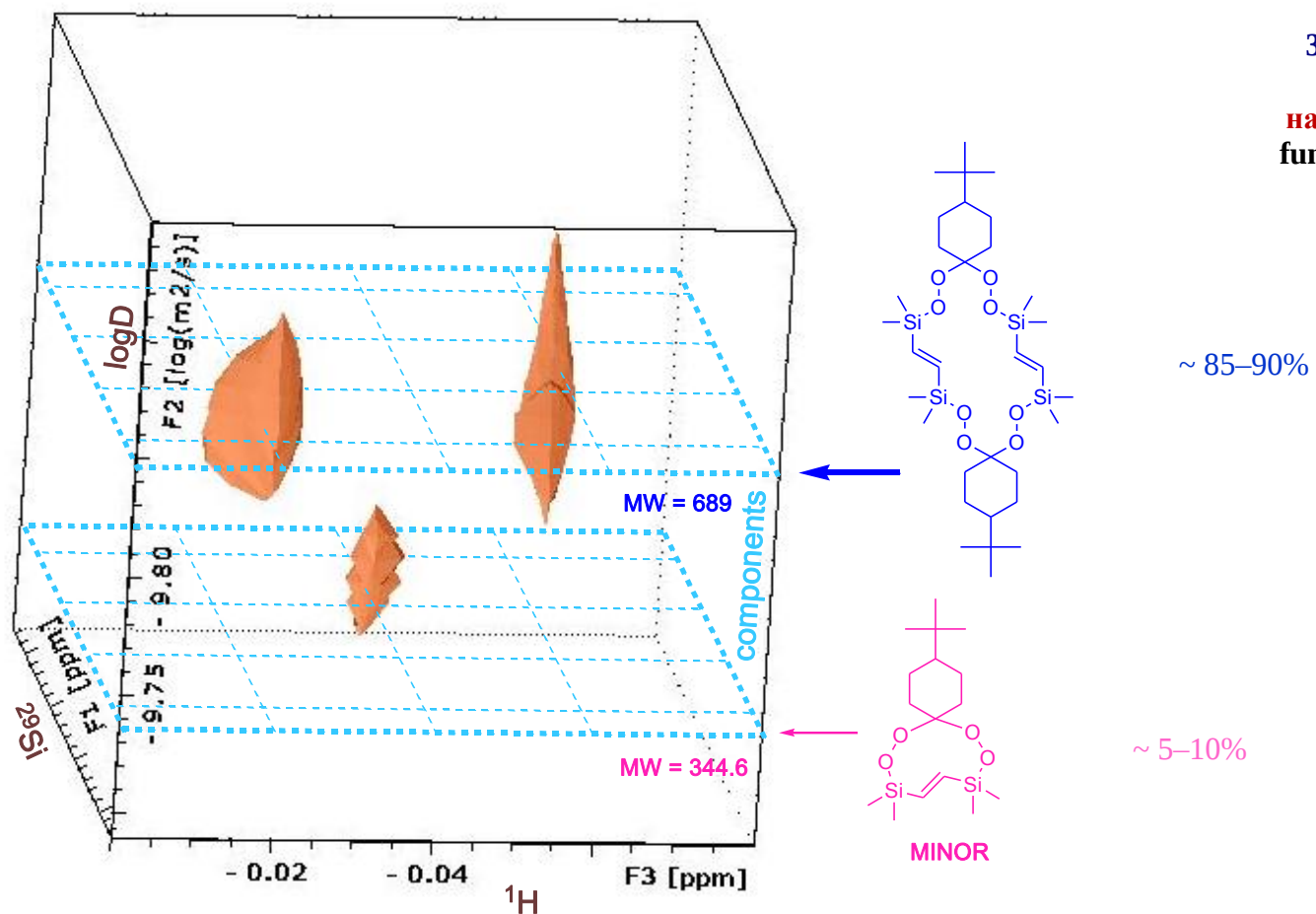
2D ^1H -DOSY
с добавлением
наноразмерного SiO_2 (Silica
fumed, powder 14 nm, 1 w.%)
(300.1 MHz, CDCl_3)



$n_{\text{aver.}} \sim 3 - 11$
 $\text{MW}_{\text{aver.}} \sim 550 - 1800$

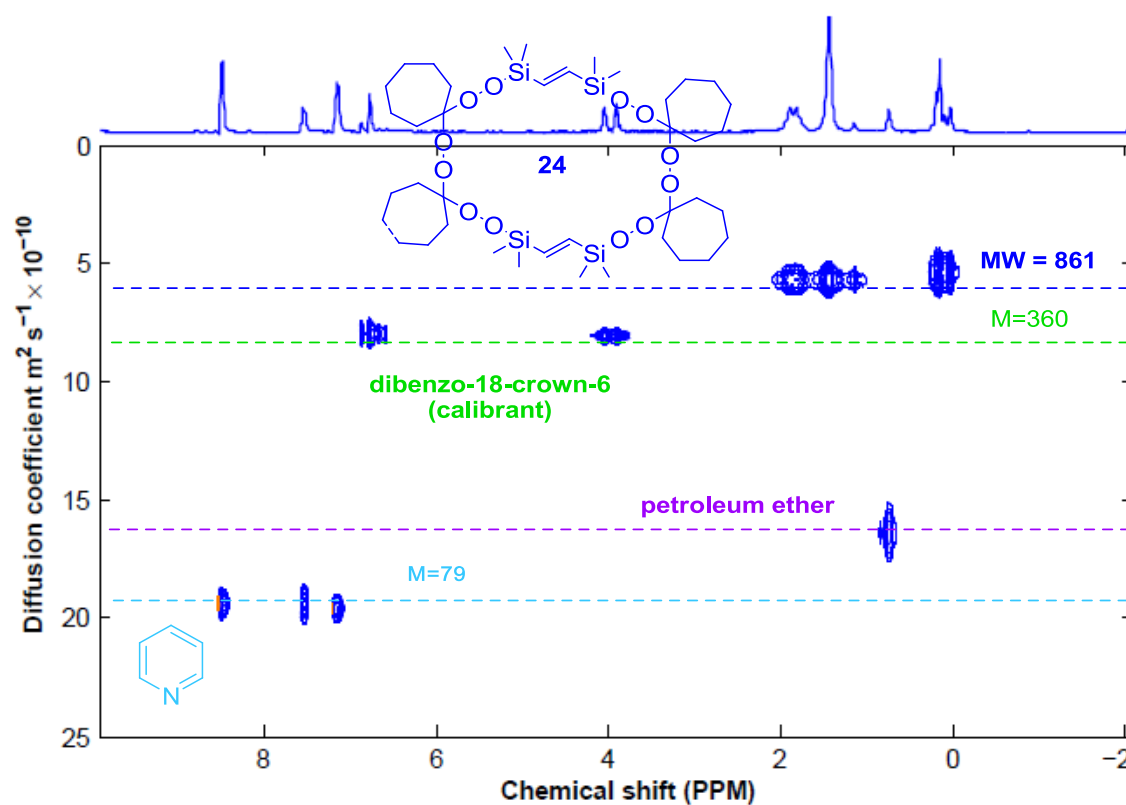


Синтез 18-членного пероксида (8) из 1,2-бис(диметилхлорсилил)этена 6
и *гем*-бисгидропероксида (2d)



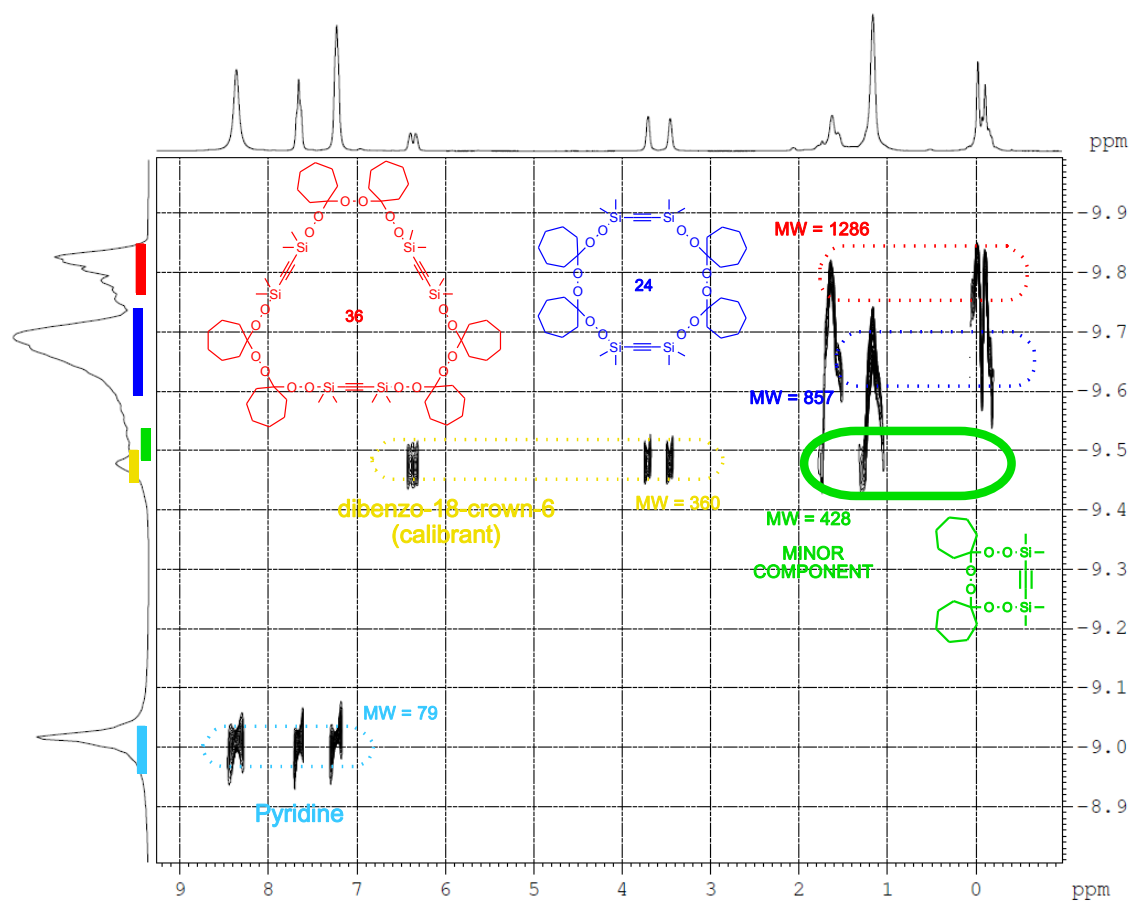
Синтез 24-членного пероксида (9) из 1,2-бис(диметилхлорсилил)этена 6
и 1,1'-дигидропероксициклопентила 4с

2D ^1H -DOSY
обработанный с помощью
«SCORE» алгоритма с
добавлением
наноразмерного SiO_2 (Silica
fumed, powder 14 nm, 1 w.%)
(300.1 MHz, CDCl_3)



Синтез 24- (10) и 36-членных (11) пероксидов из 1,2-бис(диметилхлорсилил)этина (7) и
1,1'-дигидропероксиди(циклогептил)пероксида (4с)

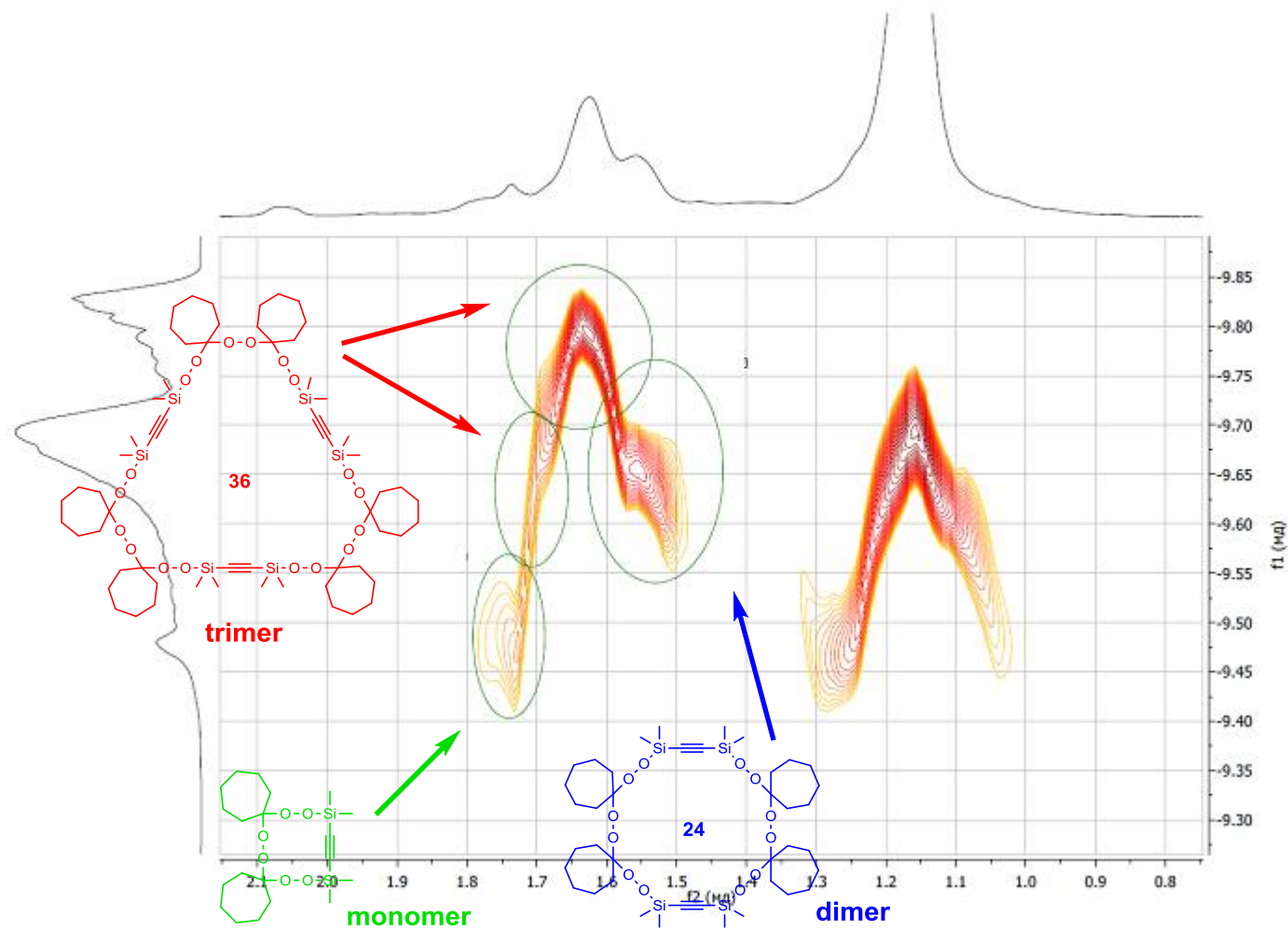
2D ^1H -DOSY
с добавлением
наноразмерного SiO_2 (Silica
fumed, powder 14 nm, 1 w.%)
(300.1 MHz, CDCl_3)



ОПРЕДЕЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ

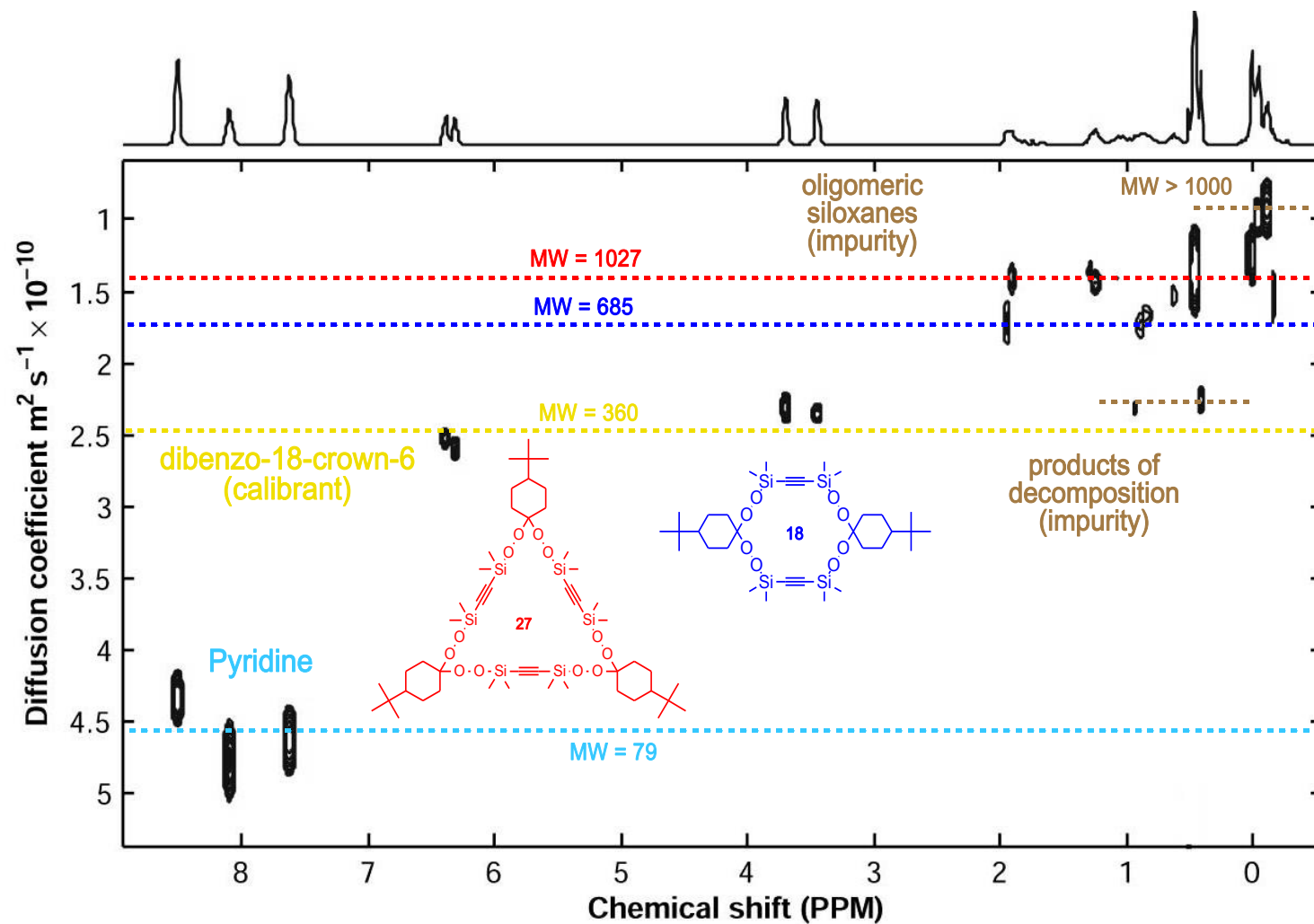
2D ^1H -DOSY
с добавлением
наноразмерного SiO_2 (Silica
fumed, powder 14 nm, 1 w.%)
(300.1 MHz, CDCl_3)

Тример×3 — ~ 50%
Димер ×2 — ~ 30%
Мономер ×1 — ~ 5%

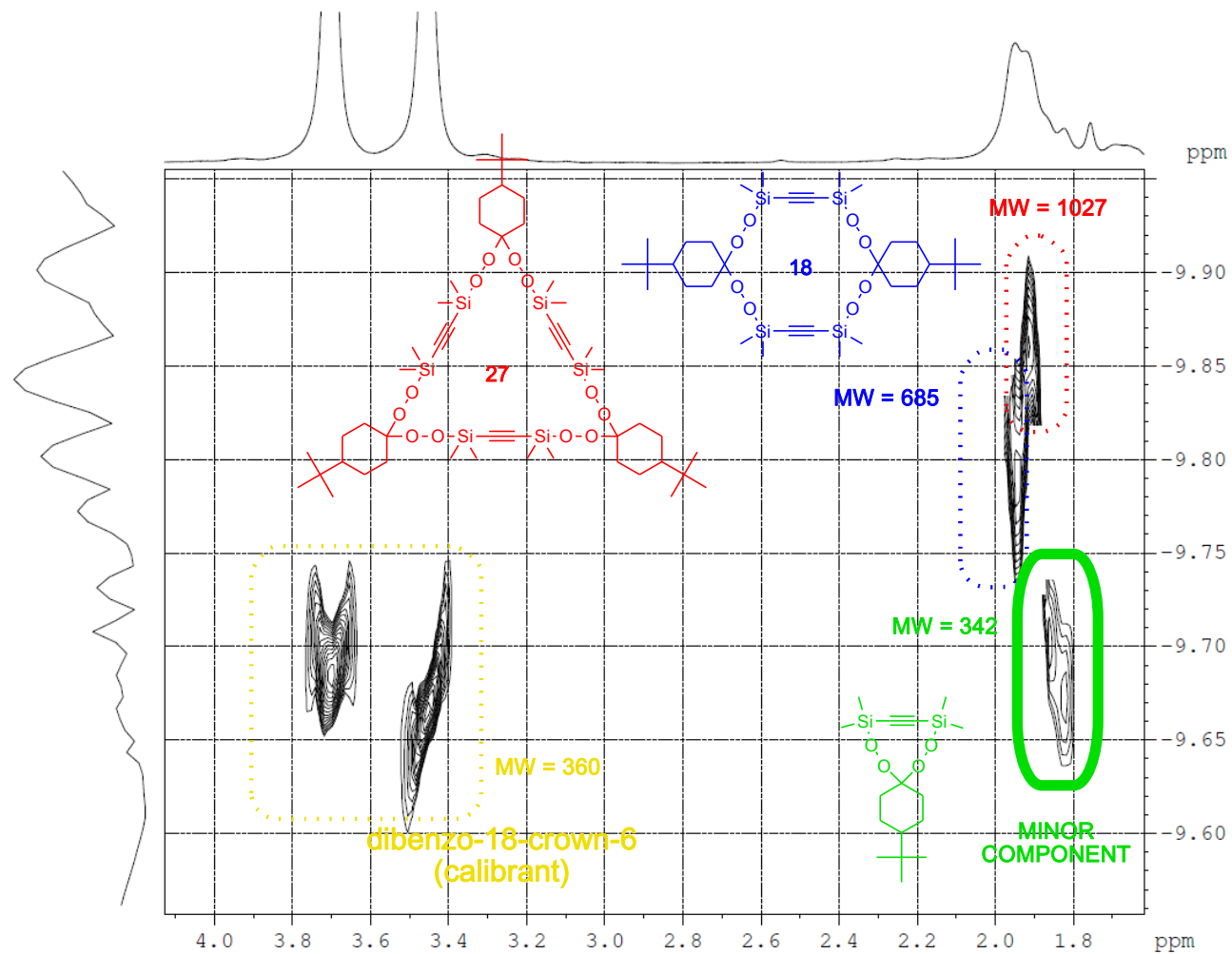


Синтез 18- (12) и 27-членных (13) пероксидов из 1,2-бис(диметилхлорсилил)этина (7) и *гем*-бисгидропероксида (2d)

2D ^1H -DOSY
fitting by SCORE
с добавлением
наноразмерного SiO_2 (Silica
fumed, powder 14 nm, 1 w.%)
(300.1 MHz, CDCl_3)



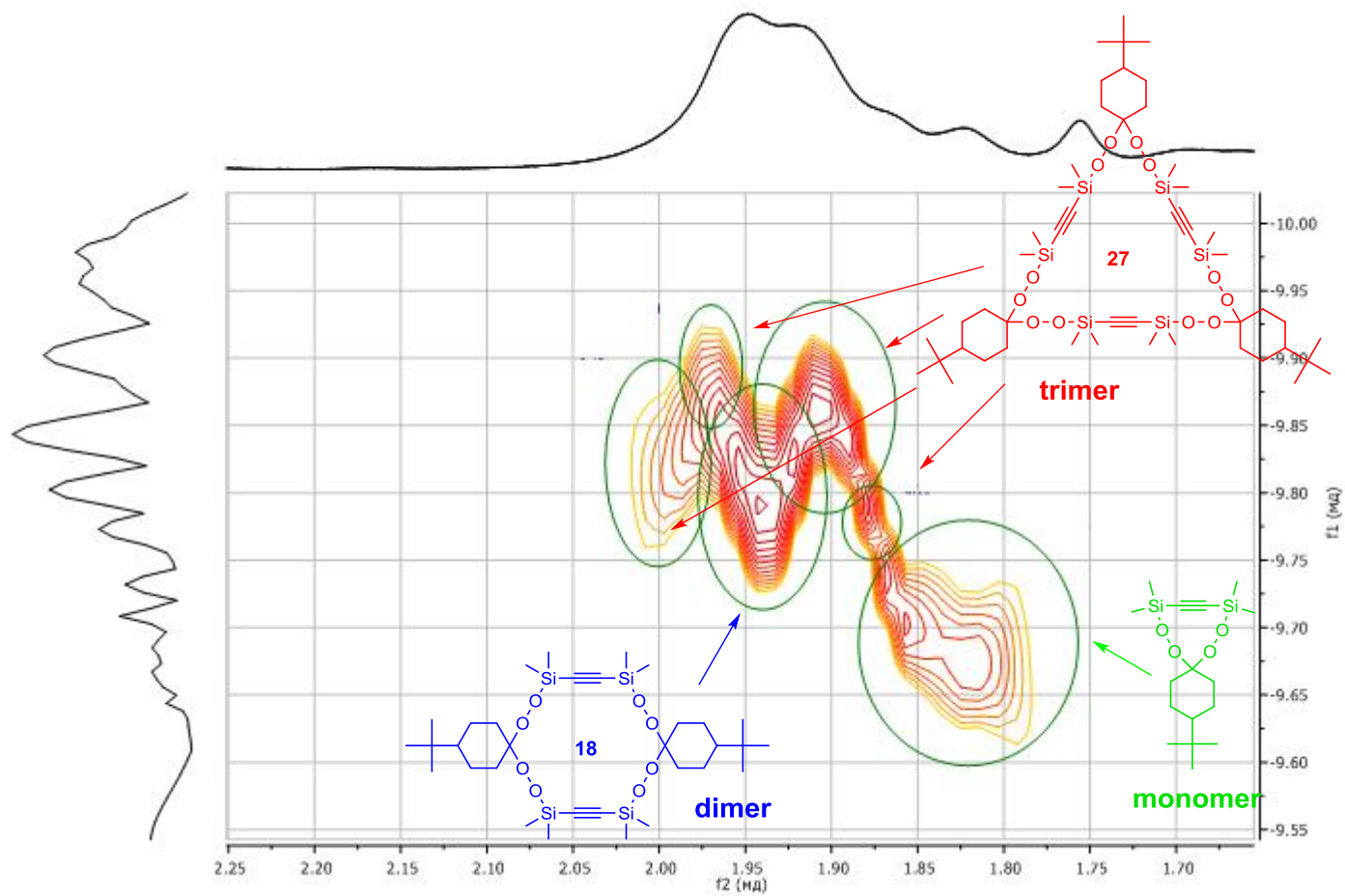
2D ^1H -DOSY
с добавлением
наноразмерного SiO_2 (Silica
fumed, powder 14 nm, 1 w.%)
(300.1 MHz, CDCl_3)



ОПРЕДЕЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ

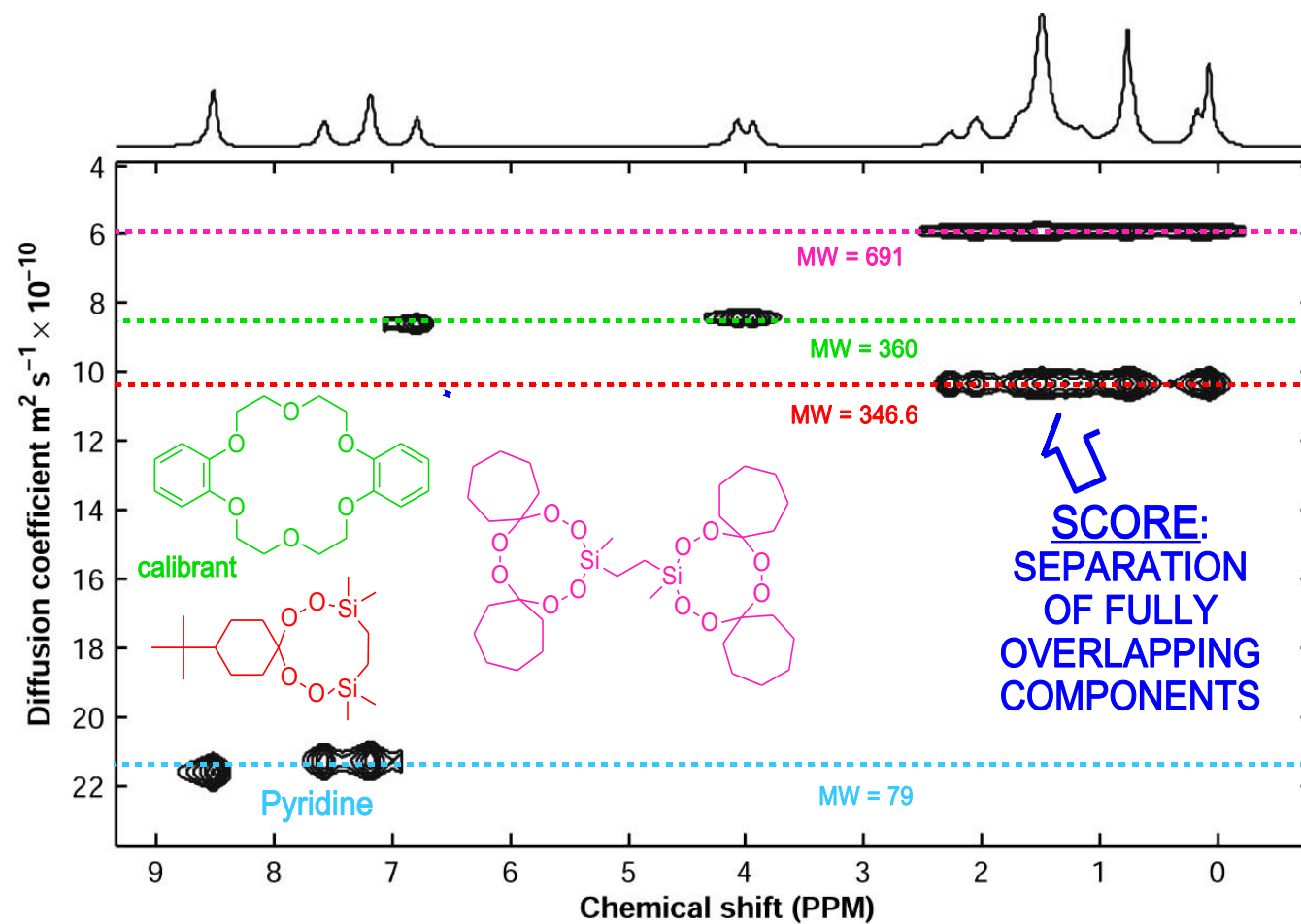
2D ^1H -DOSY
с добавлением
наноразмерного SiO_2 (Silica
fumed, powder 14 nm, 1 w.%)
Fitting by Peaks Integral
(300.1 MHz, CDCl_3)

Тример×3 — ~ 40%
Димер ×2 — ~ 32%
Мономер ×1 — ~ 7%

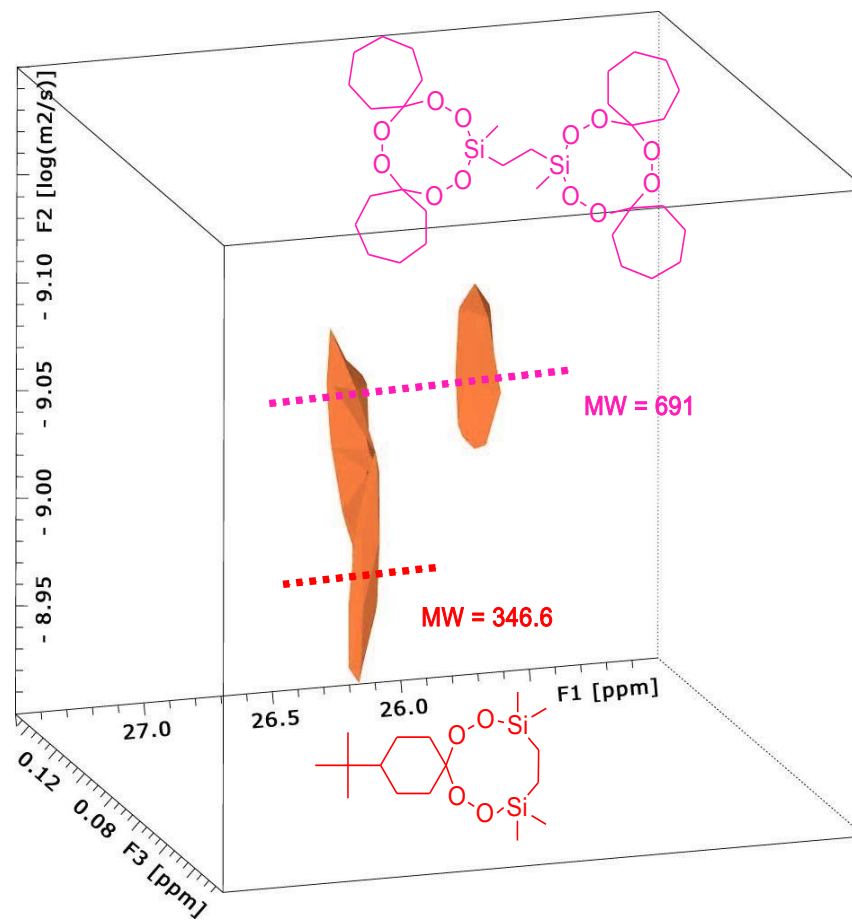
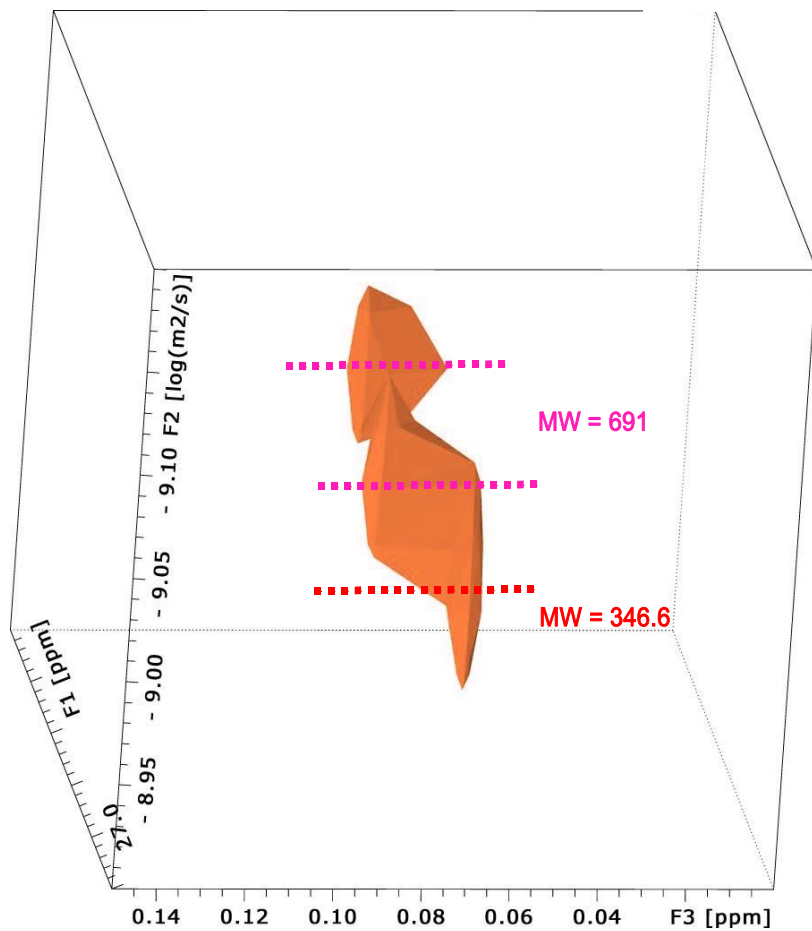


Синтез бициклического 9-членного Si-пероксида 17с из 1,2-бис(дихлор(метил)силил)этана 14а
и 1,1'-дигидропероксиди(циклогептил)пероксида 4с

2D ^1H -DOSY
обработанный с помощью
«SCORE» алгоритма с
добавлением
наноразмерного SiO_2 (Silica
fumed, powder 14 nm, 1 w.%)
(300.1 MHz, CDCl_3)

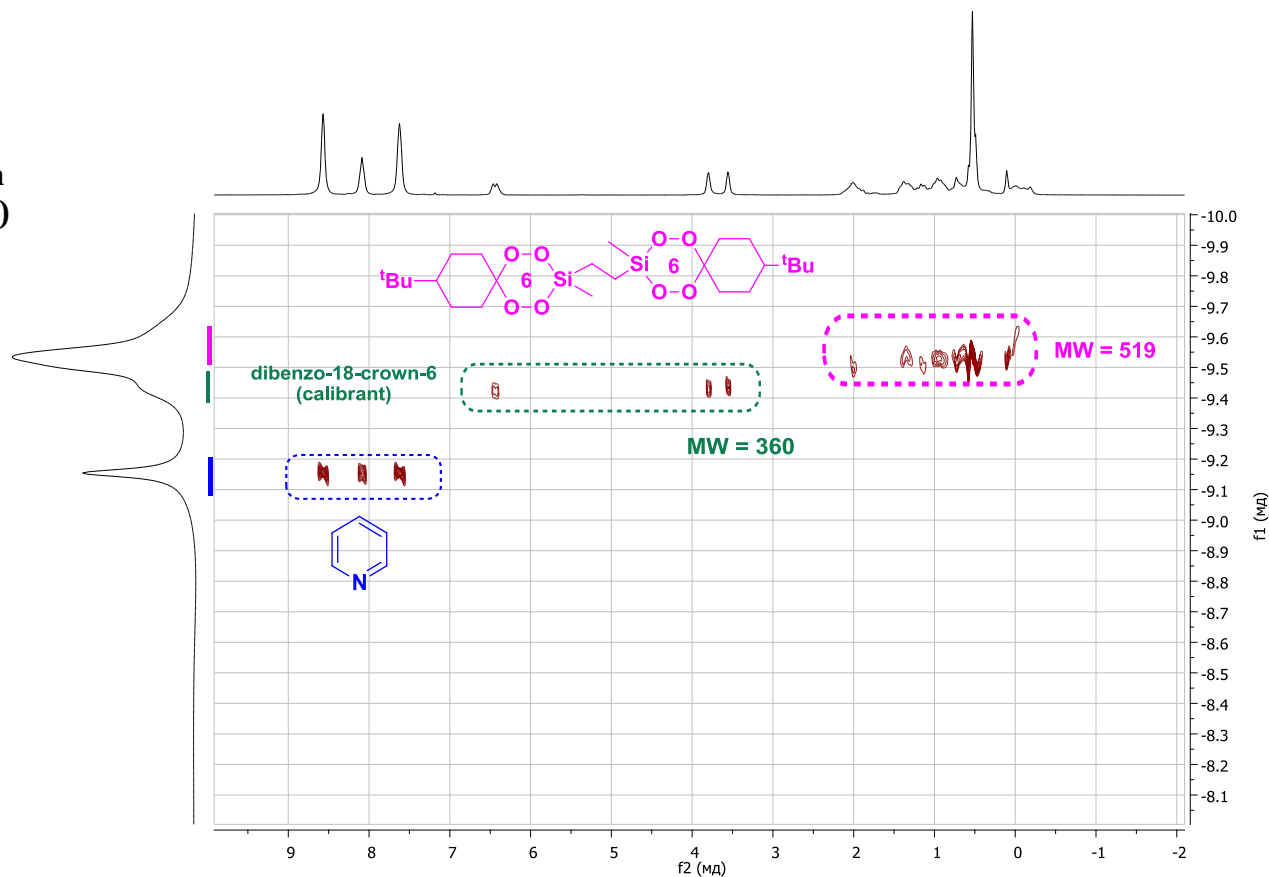


3D ^1H , ^{29}Si -DOSY-HMBC
с добавлением
**наноразмерного SiO_2 (Silica
fumed, powder 14 nm, 1 w.%)**
(300.1 MHz, CDCl_3)

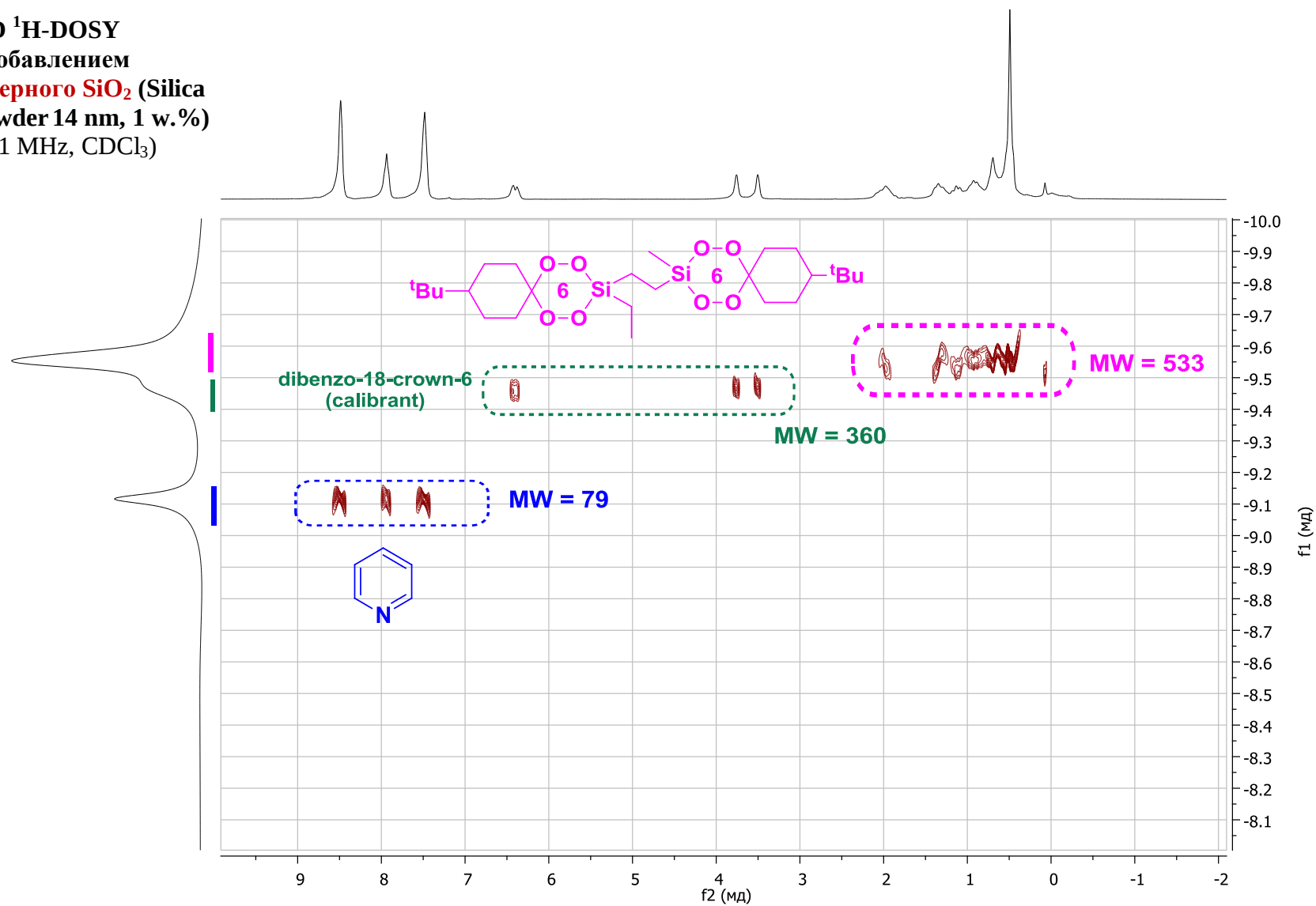


Синтез бициклических 6-членных Si-пероксидов (21a, b) из 1,2-бис(дихлор(алкил)силил)этанов (14a, b) и 1,1-бис(гидроперокси)-4-*трет*-бутилциклогексана (2d)

2D ^1H -DOSY
с добавлением
наноразмерного SiO_2 (Silica
fumed, powder 14 nm, 1 w.%)
(300.1 MHz, CDCl_3)

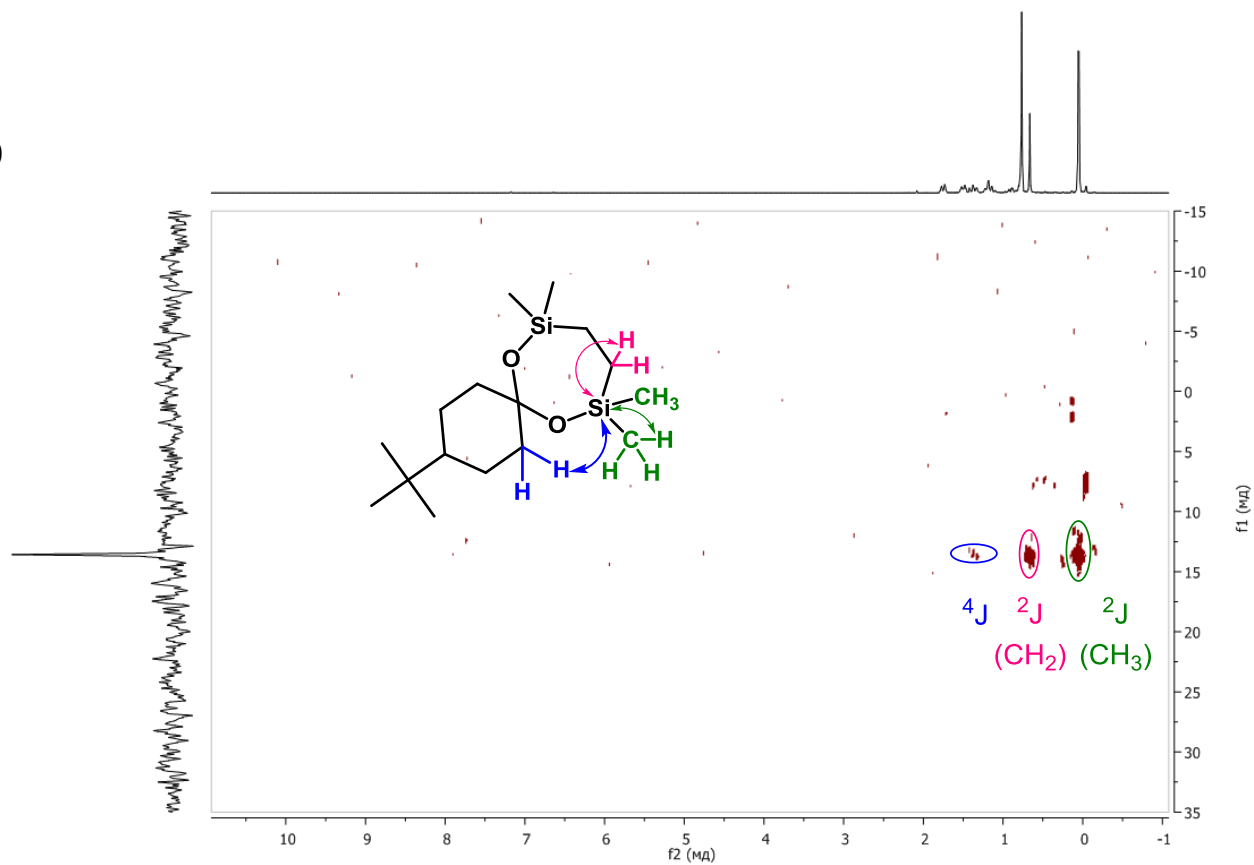


2D ^1H -DOSY
с добавлением
наноразмерного SiO_2 (Silica
fumed, powder 14 nm, 1 w. %)
(300.1 MHz, CDCl_3)

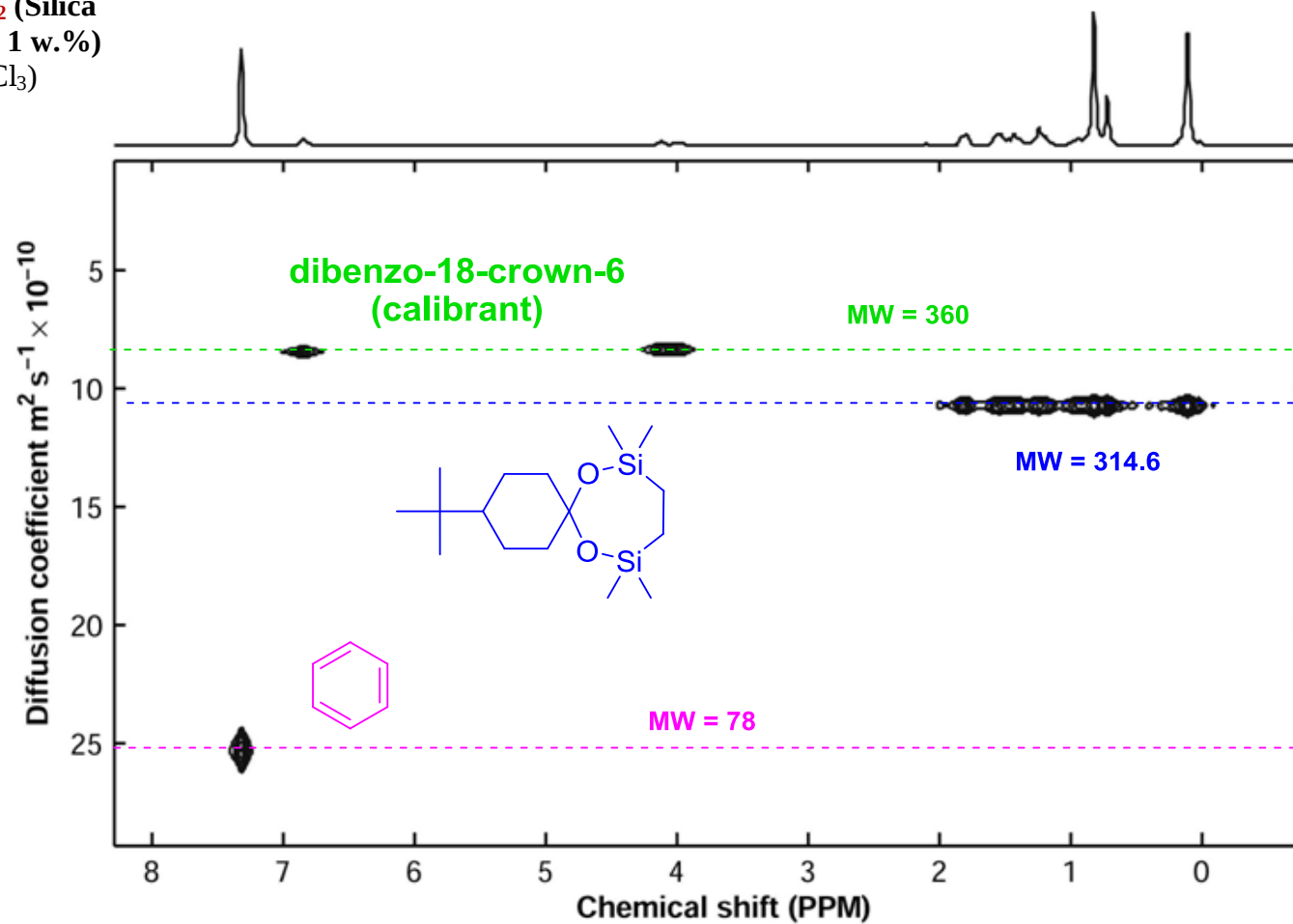


Восстановление 1,2,7,8-тетраокса-3,6-дисилонана 3d до 1,6-диокса-2,5-дисилепана 22d

^1H , ^{29}Si -HMBC
(^1H : 300.1 MHz,
 ^{29}Si : 59.6 MHz, CDCl_3)

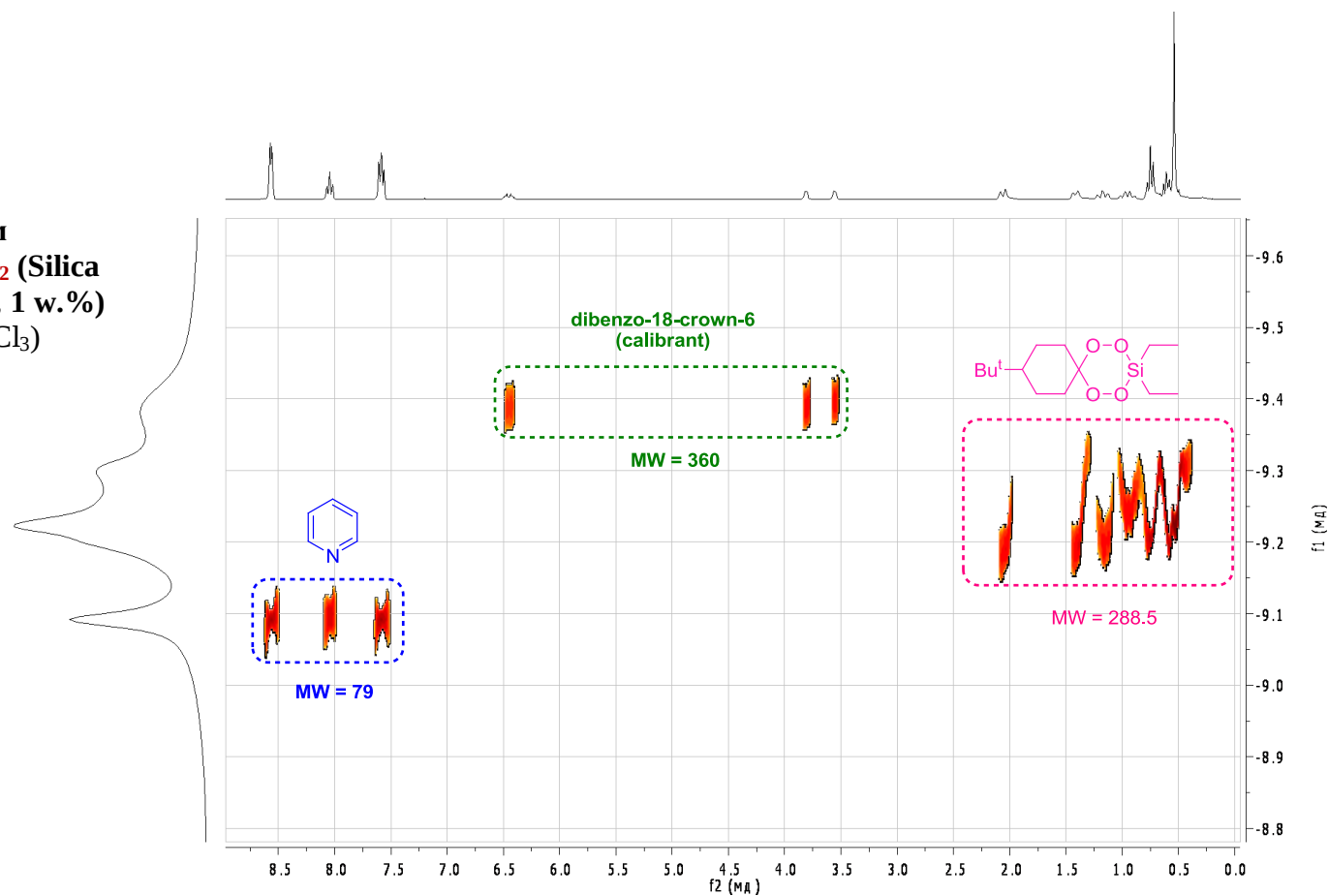


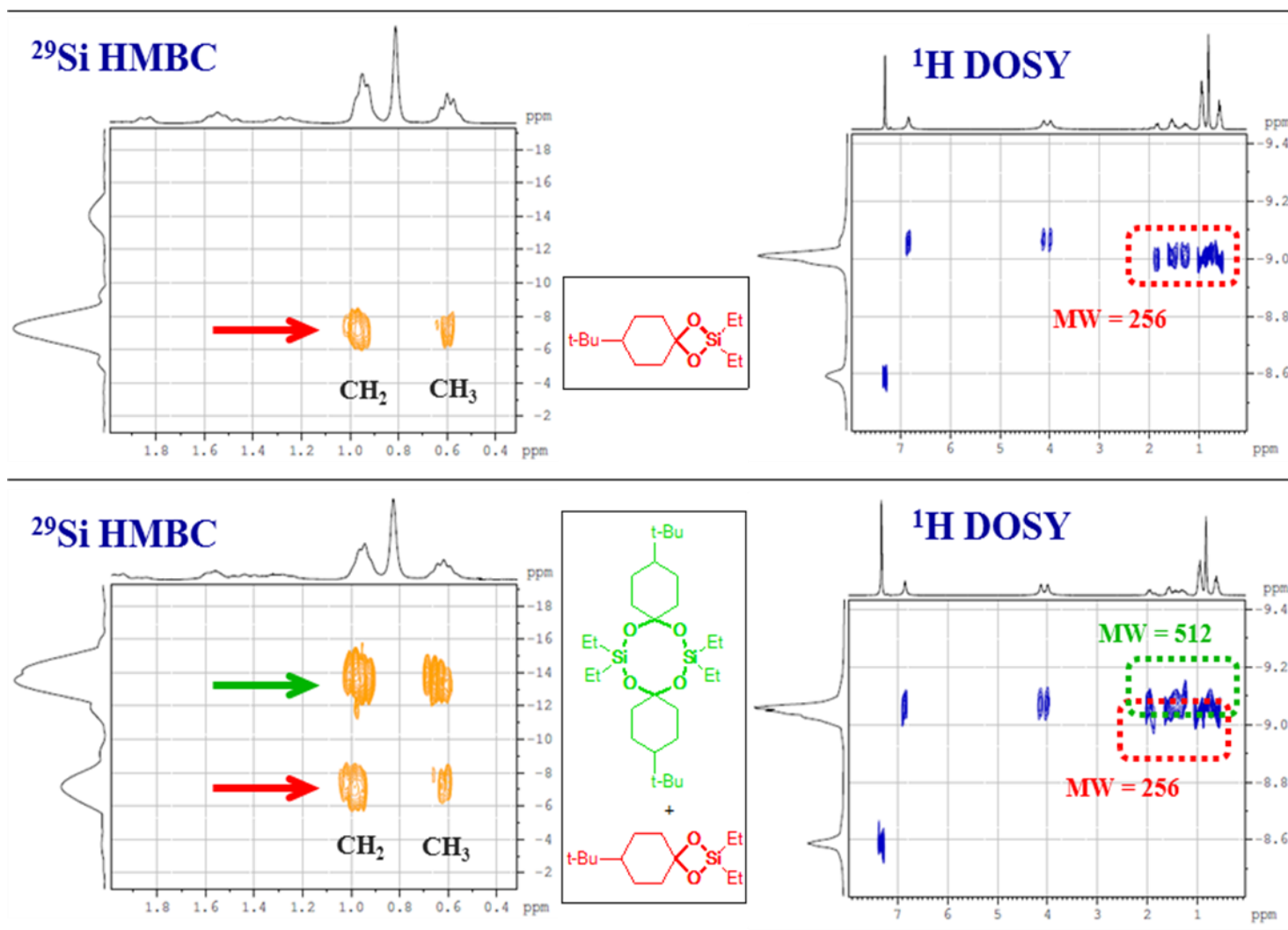
2D ^1H -DOSY
обработанный с помощью
«SCORE» алгоритма с
добавлением
наноразмерного SiO_2 (Silica
fumed, powder 14 nm, 1 w.%)
(300.1 MHz, CDCl_3)



Восстановление 6-членного циклического пероксида 9-*трет*-бутил-3,3-диэтил-1,2,4,5-тетраокса-3-силадиспиро[5.5]ундекана (24). Образование 4- (25) и 8-членного (26) циклических Si-эфиров *гем*-диолов

2D ^1H -DOSY
с добавлением
наноразмерного SiO_2 (Silica
fumed, powder 14 nm, 1 w. %)
(300.1 MHz, CDCl_3)





8. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

-
1. Wasserman H. H., Ives J. L. Singlet oxygen in organic synthesis // *Tetrahedron*. **1981**, 37, 1825–1852.
 2. Wasserman H. H., Murray R. W. *Singlet Oxygen*. Academic Press: New York, **1979**.
 3. Frimmer A. A., Stephenson L. M. *Singlet Oxygen. Reactions, Modes and Products*. Frimer A. A. Ed., CRC Press: Boca Raton, FL, **1985**.
 4. Foote C. S., Clennan E. L. *Active Oxygen in Chemistry*. Foote C. S., Valentine J. S., Greenberg A., Liebman J. F., Eds.; Chapman & Hall: London, **1995**, 105–140.
 5. Ranby B., Rabek J. F. *Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers*. Wiley: London, **1975**.
 6. Abdou M. S. A., Holdcroft S. Mechanisms of photodegradation of poly(3-alkylthiophenes) in solution // *Macromolecules*. **1993**, 26, 2954–2962. DOI: 10.1021/ma00063a047
 7. Smith K. C. *The Science of Photobiology*. Plenum Rosetta: New York, **1977**.
 8. Foote C. S. *In Free Radicals in Biology*. Pryor W. A., Ed.; Academic Press: New York, **1976**; 2, 85–133.
 9. Gollnick K., Hartmann H. *Oxygen and Oxy Radicals in Biology*. Powers, E. L.; Rodgers, M. A. Eds.; Academic Press: New York, **1981**; 379–395.
 10. Stephenson L. M., Grdina M. B., Orfanopoulos M. Mechanism of the ene reaction between singlet oxygen and olefins // *Acc. Chem. Res.* **1980**, 13, 419–425. DOI: 10.1021/ar50155a006
 11. Prein M., Adam W. The Schenck Ene Reaction: Diastereoselective Oxyfunctionalization with Singlet Oxygen in Synthetic Applications // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 477–494. DOI: 10.1002/anie.199604771
 12. Schenck G. O., Eggert H., Denk W. Über die Bildung von Hydroperoxyden bei photosensibilisierten Reaktionen von O₂ mit geeigneten Akzeptoren, insbesondere mit α- und β-Pinen. // *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 584, 177–198. DOI: 10.1002/jlac.19535840112
 13. Stratakis M., Orfanopoulos M. Regioselectivity in the Ene Reaction of Singlet Oxygen with Alkenes // *Tetrahedron*. **2000**, 56, 1595–1615.

-
14. Tao Z.-F., Qian X., Wei D. 1,8-Naphthalimide Hydroperoxides as Novel Intercalating DNA Cleavers // *Dyes and Pigments*. **1996**, 31, 245-251. DOI: 10.1016/0143-7208(95)00105-0
15. Yao W., Qian X., Hu Q. Novel and highly efficient DNA photocleavers: hydroperoxides of heterocyclic-fused naphthalimides // *Tetrahedron Letters*. **2000**, 41, 7711–7715. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)01304-6
16. Qian X., Mao P., Yao W., Guo X. Synthesis and properties of benzothioxanthene dicarboximide hydroperoxide: an efficient ‘time-resolved’ DNA photocleaver with long-wavelength // *Tetrahedron Letters*. **2002**, 43, 2995–2998. DOI:10.1016/S0040-4039(02)00442-2
17. Singh C., Gupta N., Puri S. K. Synthesis of new 6-alkylvinyl/arylalkylvinyl substituted 1,2,4-trioxanes active against multidrug-resistant malaria in mice // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. **2004**, 12, 5553–5562. DOI:10.1016/j.bmc.2004.08.005
18. Adam W, Nestler B. Photooxygenation of chiral allylic alcohols: hydroxy-directed regio- and diastereoselective enereaction of singlet oxygen // *J Am Chem Soc*. **1992**, 114, 6549–6550. DOI: 10.1021/ja00042a039
19. Malik S., Khan S. A., Ahuja P., Arya S. K., Sahu S., Sahu K. Singlet oxygen-mediated synthesis of malarial chemotherapeutic agents // *Med. Chem. Res*. **2013**, 22, 5633–5653. DOI 10.1007/s00044-013-0578-4
20. Chavan S. A., Maes W, Gevers L. E. M., Wahlen J., Vankelecom I. F. J., Jacobs P. A., Dehaen W., Vos D. E. D. Porphyrin-Functionalized Dendrimers: Synthesis and Application as Recyclable Photocatalysts in a Nanofiltration Membrane Reactor // *Chem. Eur. J*. **2005**, 11, 6754–6762. DOI: 10.1002/chem.200500251
21. Denny R.W., Nickon A. Sensitized Photooxygenation of Olefins // *Org React*. **1973**, 20, 133–134. DOI: 10.1002/0471264180.or020.02
22. Nardello V., Bogaert S., Alsters P. L., Aubry J.M. Singlet oxygen generation from H₂O₂/MoO₄²⁻: peroxidation of hydrophobic substrates in pure organic solvents // *Tetrahedron Lett*. **2002**, 43, 8731–8734. DOI: 10.1016/S0040-4039(02)02108-1
23. Griesbeck A. G., Kiff A. A New Directing Mode for Singlet Oxygen Ene Reactions: The Vinylogous Gem Effect Enables a ¹O₂ DominoEne/[4 + 2] Process // *Org. Lett*. **2013**, 15 (9), 2073–2075. DOI: 10.1021/ol4009602

-
24. Singh C., Hassam M., Naikade N. K., Verma V. P., Singh A. S., Puri S. K.. Synthesis and Antimalarial Assessment of a New Series of Orally Active Amino-Functionalized Spiro 1,2,4-Trioxanes // *J. Med. Chem.* **2010**, 53, 7587–7598. DOI: 10.1021/jm100678p
25. Dussault P. H., Woller K. R. Singlet Oxygenation/Radical Rearrangement as an Approach to 1,4-Dioxygenated Peroxides: Asymmetric Total Syntheses of Plakorin and enantio-Chondrillin // *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3824–3825.
26. Gelalcha F. G. Heterocyclic Hydroperoxides in Selective Oxidations // *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3338 – 3361. DOI: 10.1021/cr0505223
27. Kim H.-S., Begum K., Ogura N., Wataya Y., Nonami Y., Ito T., Masuyama A., Masatomo Nojima, McCullough K. J. Antimalarial Activity of Novel 1,2,5,6-Tetraoxacycloalkanes and 1,2,5-Trioxacycloalkanes // *J. Med. Chem.* **2003**, 46, 1957-1961. DOI: 10.1021/jm020387b
28. Jefford C. W. The Photo-oxygenation of Olefins and the Role of Zwitterionic Peroxides // *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 59-66. DOI: 10.1039/CS9932200059
29. Zmitek K., Zupan M., Iskra J. α -Substituted organic peroxides: synthetic strategies for a biologically important class of gem-dihydroperoxide and perketal derivatives // *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 3895–3908. DOI: 10.1039/b711647k
30. Bailey P. S. The Reactions Of Ozone With Organic Compounds // *Chem. Rev.*, **1958**, 58 (5), 925–1010. DOI: 10.1021/cr50023a005
31. Criegee R., Lohaus, G. Die Ozonisierung vierfach symmetrisch substituierter Äthylene // *Ann. Chem.* **1953**, 6, 583.
32. Tsuchiya K., Hamada Y., Masuyama A., Nojima M. Synthesis, crystal structure and anti-malarial activity of novel spiro-1,2,4,5-tetraoxacycloalkanes // *Tetrahedron Letters*. **1999**, 40, 4077-4080. DOI: 10.1016/S0040-4039(99)00653-X
33. Tokuyasu T., Masuyama A., Nojima M., McCullough K. J. Halonium Ion-Mediated Reaction of Unsaturated Hydroperoxy Acetals. Competition between the Formation of Cyclic Peroxides and the Migration of the Methoxy (or Hydroxy) Group // *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1069-1075. DOI: 10.1021/jo991499m

-
34. Hamada Y., Tokuhara H., Masuyama A., Nojima M., Kim H.-S., Ono K., Ogura N., Wataya Y. Synthesis and Notable Antimalarial Activity of Acyclic Peroxides, 1-(Alkyldioxy)-1-(methyldioxy)cyclododecanes // *J. Med. Chem.* **2002**, 45, 1374-1378. DOI: 10.1021/jm010473w
35. Xu C., Raible J. M., Dussault P. H. Total Synthesis of Peroxyacarnates A and D: Metal-Mediated Couplings as a Convergent Approach to Polyunsaturated Peroxides // *Org. Lett.* **2005**, 7 (12), 2509–2511. DOI: 10.1021/ol050291m
36. Ghorai P., Dussault P. H., Hu C. Synthesis of Spiro-bisperoxyketals // *Org. Lett.* **2008**, 10 (12), 2401–2404. DOI: 10.1021/ol800657m
- 37 Tokuyasu T., Masuyama A., Nojima M., McCullough K. J., Kim H.-S., Wataya Y. Yingzhaosu A analogues: synthesis by the ozonolysis of unsaturated hydroperoxides, structural analysis and determination of anti-malarial activity // *Tetrahedron*, **2001**, 57 (28), 5979–5989. DOI:10.1016/S0040-4020(01)00557-9
38. Sun Z. C., Eli W., Xu T. Y., Zhang Y. G. Oxidation of Glyoxal with Hydroperoxide Compounds Prepared from Maleic Acid by Ozonation To Produce Glyoxylic Acid // *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 1849–1852.
39. Bodin A., Linnerborg M., Nilsson J. L. G., Karlberg A.-T. Structure Elucidation, Synthesis, and Contact Allergenic Activity of a Major Hydroperoxide Formed at Autoxidation of the Ethoxylated Surfactant C₁₂E₅ // *Chem. Res. Toxicol.* **2003**, 16, 575–582. DOI: 10.1021/tx025609n
40. O'Neill P. M., Searle N. L., Raynes K. J., Maggs J. L., Ward S. A., Storr R. C., Park B. K., Posner G. H. A carbonyl oxide route to antimalarial yingzhaosu A analogues: Synthesis and antimalarial activity // *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 6065-6068. DOI: 10.1016/S0040-4039(98)01248-9
41. Ornum S. G. V., Champeau R. M., Pariza R. Ozonolysis Applications in Drug Synthesis. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2990–3001. DOI: 10.1021/cr040682z
42. Avery M. A., Alvim-Gaston M., Vroman J. A., Wu B., Ager A., Peters W., Robinson B. L., Charman W. Structure–Activity Relationships of the Antimalarial Agent Artemisinin. 7. Direct Modification of (+)-Artemisinin and In Vivo Antimalarial Screening of New, Potential Preclinical Antimalarial Candidates // *J. Med. Chem.* **2002**, 45, 4321–4335. DOI: 10.1021/jm020142z

-
43. Isayama S., Mukaiyama T. Novel Method for the Preparation of Triethylsilyl Peroxides from Olefins by the Reaction with Molecular Oxygen and Triethylsilane Catalyzed by Bis(1,3-diketonato)cobalt(II) // *Chem. Lett.* **1989**, 18 (4), 573–576. DOI: 10.1246/cl.1989.573
44. Isayama S., Mukaiyama T. A New Method for Preparation of Alcohols from Olefins with Molecular Oxygen and Phenylsilane by Use of Bis(acetylacetonato)cobalt(II) // *Chem. Lett.*, **1989**, 18 (6), 1071–1074. DOI: 10.1246/cl.1989.1071
45. Dai P., Dussault P. H. Intramolecular Reactions of Hydroperoxides and Oxetanes: Stereoselective Synthesis of 1,2-Dioxolanes and 1,2-Dioxanes // *Org. Lett.* **2005**, 7 (20), 4333–4335. DOI: 10.1021/ol051407h
46. Dai P., Trullinger T. K., Liu X., Dussault P. H. Asymmetric Synthesis of 1,2-Dioxolane-3-acetic Acids: Synthesis and Configurational Assignment of Plakinic Acid A // *J. Org. Chem.* **2006**, 71 (6), 2283–2292. DOI: 10.1021/jo0522254
47. Gemma S., Martí F., Gabellieri E., Campiani G., Novellino E., Butini S. Synthetic studies toward 1,2-dioxanes as precursors of potential endoperoxide-containing antimalarials // *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 5719–5722. DOI: 10.1016/j.tetlet.2009.07.137
48. Tokuyasu T., Kunikawa S., Masuyama A., Nojima M. Co(III)-Alkyl Complex- and Co(III)-Alkylperoxo Complex-Catalyzed Triethylsilylperoxidation of Alkenes with Molecular Oxygen and Triethylsilane // *Org. Lett.* **2002**, 4 (21) 3595–3598. DOI: 10.1021/ol0201299
49. O'Neill P. M., Hindley S., Pugh M.D., Davies J., Bray P. G., Park B. K., Kapu D. S., Ward S. A., Stocks P. A. Co(thd)₂: a Superior Catalyst for Aerobic Epoxidation and Hydroperoxysilylation of Unactivated Alkenes: Application to the Synthesis of Spiro-1,2,4-trioxanes // *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44 (44), 8135–8138. DOI: 10.1016/j.tetlet.2003.09.033
50. Oh C. H., Kang J. H. A Convenient Synthesis of Substituted 1,2,4-Trioxanes via Co(II) Catalyzed Oxygenation of Cinnamyl Alcohol // *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39 (18), 2771–2774. DOI: 10.1016/S0040-4039(98)00335-9
51. O'Neill P. M., Pugh M., Davies J., Ward S. A., Park B. K. Regioselective Mukaiyama Hydroperoxysilylation of 2-Alkyl- or 2-Aryl-prop-2-en-1-ols: Application to a New Synthesis of 1,2,4-Trioxanes // *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42 (27), 4569–4572. DOI:10.1016/S0040-4039(01)00791-2

-
52. McCullough K. J., Ito T., Tokuyasu T., Masuyama A., Nojima M. The Synthesis and Crystal Structure Analysis of Novel Macrocyclic Peroxides // *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42 (32), 5529-5532. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)01015-2
53. Ahmed A., Dussault P. H. 1,2,4-Trioxepanes: Redox-Cleavable Protection for Carbonyl Groups // *Org. Lett.*, **2004**, 6 (20), 3609-3612. DOI: 10.1021/ol048484h
54. Tokuyasu T., Kunikawa S., McCullough K. J., Masuyama A., Nojima M. Synthesis of Cyclic Peroxides by Chemo- and Regioselective Peroxidation of Dienes with Co(II)/O₂/Et₃SiH // *J. Org. Chem.*, **2005**, 70 (1), 251-260. DOI: 10.1021/jo048359j
55. Xu X.-X., Dong H.-Q.. Enantioselective Total Synthesis of All Four Stereoisomers of Yingzhaosu C // *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35 (50), 9429-9432. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)78561-3
56. Xu X.-X., Dong H.-Q. Enantioselective Total Syntheses and Stereochemical Studies of All Four Stereoisomers of Yingzhaosu C // *J. Org. Chem.*, **1995**, 60 (10), 3039-3044. DOI: 10.1021/jo00115a019
57. Oh C. H., Kim H. J., Wu S. H., Won H. S. A New Type of 1,2,4-Trioxanes Structurally Related Antimalarial Artemisinin // *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40 (48), 8391-8394. doi:10.1016/S0040-4039(99)01791-8
58. Ito T., Tokuyasu T., Masuyama A., Nojima M., McCullough K. J. Synthesis of Novel Macrocyclic Peroxides by Bis(sym-collidine)iodine (I) hexafluorophosphate-mediated cyclization of unsaturated hydroperoxides and unsaturated alcohols // *Tetrahedron*. **2003**, 59 (4), 525-536. DOI:10.1016/S0040-4020(02)01556-9
59. Tokuyasu T., Kunikawa S., Abe M., Masuyama A., Nojima M., Kim H.-S., Begum K., Wataya Y. Synthesis of Antimalarial Yingzhaosu A Analogues by the Peroxidation of Dienes with Co(II)/O₂/Et₂SiH // *J. Org. Chem.* **2003**, 68 (19), 7361-7367. DOI: 10.1021/jo030107f
60. Laurent S., Boissier J., Cosledan F., Gornitzka H., Robert A., Meunier B. Synthesis of «Trioxaquantel» Derivatives as Potential New Antischistosomal Drugs // *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 895-913. DOI: 10.1002/ejoc.200700975
61. Wu J.-M., Kunikawa S., Tokuyasu T., Masuyama A., Nojima M., Kim H.-S., Wataya Y. Co-catalyzed Autoxidation of Alkene in the Presence of Silane. The Effect of the Structure of Silanes

on the Efficiency of the Reaction and on the Product Distribution // *Tetrahedron*. **2005**, 61 (42), 9961-9968. DOI: 10.1016/j.tet.2005.08.025

62. Kopecky K. R., van de Sande J. H., Mumford C. Preparation and base-catalyzed reactions of some β -halohydroperoxides // *Canadian Journal of Chemistry*. **1968**, 46 (1), 25–34. DOI: 10.1139/v68-005

63. Richardson W. H., Peters J. W., Konopka W. P. The reaction of chloro-tert-butyl hydroperoxide with base // *Tetrahedron Letters*. **1966**, 7 (45), 5531–5535. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)70135-3

64. Bloodworth A. J., Chan K. H., Cooksey C. J. Oxymetalation. 20. Conversion of cyclopropanes into 1,2-dioxolanes via tert-butyl peroxymercuration, bromodemercuration, and silver salt induced cyclization // *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2110-2115. DOI: 10.1021/jo00361a034

65. Schulz M., Rieche A., Kirschke K. Halogenalkylhydroperoxide, II. Anlagerung von Halogen und Wasserstoffperoxid an Olefine // *Chem. Ber.* **1967**, 100 (1), 370–374. DOI: 10.1002/cber.19671000141

66. Terent'ev A. O., Borisov A. M., Platonov M. M., Starikova Z. A., Chernyshev V. V., Nikishin G. I. Reaction of Enol Ethers with the I_2 H_2O_2 System: Synthesis of 2-Iodo-1-methoxy Hydroperoxides and Their Deperoxidation and Demethoxylation to 2-Iodo Ketones // *Synthesis*. **2009**, 24, 4159-4166.

67. Milas N. A., Surgenor D. M. Studies in Organic Peroxides. X. t-Amyl Hydroperoxide and Di-t-amyl Peroxide // *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68 (4), 643-644. DOI: 10.1021/ja01208a034

68. Milas N. A., Surgenor D. M. Studies in Organic Peroxides. VIII. t-Butyl Hydroperoxide and Di-t-butyl Peroxide // *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, 68 (2), 205–208. DOI: 10.1021/ja01206a017

69. Hedaya E., Winstein S. The Ionic Decomposition of 2-Substituted 2-Propyl p-Nitroperbenzoates. Migration to Electron-Deficient Oxygen and Anchimeric Acceleration of Peroxide-Bond Heterolysis // *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89 (7), 1661–1672. DOI: 10.1021/ja00983a023

70. Kochi J. K.. Chemistry of Alkoxy Radicals: Cleavage Reactions // *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84 (7), 1193–1197. DOI: 10.1021/ja00866a026

-
71. Kundu R., Ball Z. T. Copper-Catalyzed Remote sp³ C–H Chlorination of Alkyl Hydroperoxides // *Org. Lett.* **2010**, 12 (11), 2460–2463. DOI: 10.1021/ol100472t
72. Harris J. R., Waetzig S. R., Woerpel K. A. Palladium(II)-Catalyzed Cyclization of Unsaturated Hydroperoxides for the Synthesis of 1,2-Dioxanes // *Org. Lett.* **2009**, 11 (15), 3290–3291. DOI: 10.1021/ol901046z
73. Dykstra S., Mosher H. S. Organic Peroxides. VI. Allyl Hydroperoxide // *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79 (13), 3474–3475. DOI: 10.1021/ja01570a044
74. Williams H. R., Mosher H. S. Peroxides. I. n-Alkyl Hydroperoxides // *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76 (11), 2984–2987. DOI: 10.1021/ja01640a036
75. Wawzonek S., Klimstra P. D., Kallio R. E. Preparation of Long Chain Alkyl Hydroperoxides // *J. Org. Chem.* **1960**, 25 (4), 621–623. DOI: 10.1021/jo01074a037
76. Homer R. Williams, Harry S. Mosher. Organic Peroxides. II. Secondary Alkyl Hydroperoxides // *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76 (11), 2987–2990. DOI: 10.1021/ja01640a037
77. Porter N. A., Zuraw P. J. Stereochemistry of hydroperoxide cyclization reactions // *J. Org. Chem.* **1984**, 49 (8), 1345–1348. DOI: 10.1021/jo00182a006
78. Nixon J. R., Cudd M. A., Porter N. A. Cyclic peroxides by intramolecular peroxymercuration of unsaturated hydroperoxides // *J. Org. Chem.* **1978**, 43 (21), 4048–4052. DOI: 10.1021/jo00415a014
79. Johnson R. A., Nidy E. G., Merritt M. V. Superoxide chemistry. Reactions of superoxide with alkyl halides and alkyl sulfonate esters // *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100 (25), 7960–7966. DOI: 10.1021/ja00493a028
80. Casteel D. A., Jung K.-E. Improved Synthesis of Secondary Hydroperoxides from Alcohols // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1991**. 2597–2598.
81. Caglioti L., Gasparrini F., Misiti D., Palmieri G. Oxidation of n-alkyl-n'-tosylhydrazines to hydroperoxides // *Tetrahedron*. **1978**, 34 (1), 135–139. DOI: 10.1016/0040-4020(78)88048-X
82. Collazo L., Guziec Jr. F. S., Hu W.-X., Mufioz A., Wei D., Alvarado M. Conversion of N-substituted N-sulfonylhydrazines into hydroperoxides - a new synthetic route to hydroperoxides

-
- via hydroperoxydeamination // *J. Org. Chem.* **1993**, 58 (23), 6169–6170.
DOI: 10.1021/jo00075a003
83. Adam W., Rios A. Perhydrolysis of Epoxides // *J. Chem. Soc. D.* **1971**, 822–823.
DOI: 10.1039/C2971000822B
84. Subramanyam V., Brizuela C. L., Soloway A. H. Synthesis and reactions of β -hydroxyhydroperoxides // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications.* **1976**, 508–509. DOI: 10.1039/C39760000508
85. Antonelli E., D'Aloisio R., Gambaro M., Fiorani T., Venturello C. Efficient Oxidative Cleavage of Olefins to Carboxylic Acids with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Methyltrioctylammonium Tetrakis(oxodiperoxotungsto)phosphate(3-) under Two-Phase Conditions. Synthetic Aspects and Investigation of the Reaction Course // *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7190–7206.
86. Tang Y., Dong Y., Wang X., Sriraghavan K., Wood J. K., Vennerstrom J. L. Dispiro-1,2,4-trioxane Analogues of a Prototype Dispiro-1,2,4-trioxolane: Mechanistic Comparators for Artemisinin in the Context of Reaction Pathways with Iron(II) // *J. Org. Chem.* **2005**, 70 (13), 5103–5110. DOI: 10.1021/jo050385+
87. Singh C., Malik H. Protection of the Carbonyl Group as 1,2,4-Trioxane and Its Regeneration under Basic Conditions // *Org. Lett.* **2005**, 7 (25), 5673–5676. DOI: 10.1021/ol052378d
88. Singh C., Gupta N., Puri S. K. Photooxygenation of 3-aryl-2-cyclohexenols: synthesis of a new series of antimalarial 1,2,4-trioxanes // *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 205–207. DOI: 10.1016/j.tetlet.2004.11.078
89. Haraldson C. A., Karle J. M., Freeman S. G., Duvadie R. K., Avery M. A. THE SYNTHESIS OF 8,8-DISUBSTITUTED TRICYCLIC ANALOGS OF ARTEMISININ // *Biorg. Med. Chem. Lett.* **1997**, 7 (18), 2357–2362.
90. Griesbeck A. G., El-Idreesy T. T., Fiege M., Brun R. Synthesis of Antimalarial 1,2,4-Trioxanes via Photooxygenation of a Chiral Allylic Alcohol // *Org. Lett.* **2002**, 4 (24), 4193–4195. DOI: 10.1021/ol026916n
91. Griesbeck A. G., El-Idreesy T. T., Fiege M., Brun R. Synthesis of Antimalarial 1,2,4-Trioxanes via Photooxygenation of a Chiral Allylic Alcohol // *Org. Lett.* **2002**, 4 (24), 4193–4195. DOI: 10.1021/ol026916n

-
92. Jefford C. W., Rossier J.-C., Milhous W. K. The Structure and Antimalarial Activity of Some 1,2,4-Trioxanes, 1,2,4,5-Tetroxanes, and Bicyclic Endoperoxides. Implications for the Mode of Action // *Heterocycles*. **2000**, 52 (3), 1345–1352.
93. Posner G. H., Oh C. H. Synthesis and antimalarial activities of structurally simplified 1,2,4-trioxanes related to artemisinin // *Heteroatom Chem.* **1995**, 6 (2), 105–116. DOI: 10.1002/hc.520060205
94. Jefford C. W., Kohmoto S., Jaggi D., Timari G., Rossier J.-C., Rudaz M., Barbuzzi O., Gerard D., Burger U., Kamalaprija P., Mareda J., Bernardinelli G. Synthesis, Structure, and Antimalarial Activity of Some Enantiomerically Pure, *cis*-fused cyclopenteno-1,2,4-trioxanes // *Helvetica Chimica Acta*. **1995**, 78 (3), 647–662. DOI: 10.1002/hlca.19950780312
95. Jefford C. W., Verarde J. A., Bernardinelli G., Bray D. H., Warhurst D. C. Synthesis, Structure, and Antimalarial Activity of Tricyclic 1,2,4-Trioxanes Related to Artemisinin // *Helvetica Chimica Acta*. **1993**, 76 (8), 2775–2788. DOI: 10.1002/hlca.19930760804
96. Liu Y.-H., Zhang Z.-H., Li T.-S. Efficient Conversion of Epoxides into β -Hydroperoxy Alcohols Catalyzed by Antimony Trichloride/SiO₂ // *Synthesis*. **2008**, 20, 3314–3318.
97. Li Y., Hao H.-D., Wu Y. Facile Ring-Opening of Oxiranes by H₂O₂ Catalyzed by Phosphomolybdic Acid Org // *Lett.* **2009**, 11 (12), 2691–2694. DOI: 10.1021/ol900811m
98. Hao H.-D., Li Y., Han W.-B., Wu Y. A Hydrogen Peroxide Based Access to Qinghaosu (Artemisinin) // *Org. Lett.* **2011**, 13 (16), 4212–4215. DOI: 10.1021/ol2015434
99. Kandur W. V., Richert K. J., Rieder C. J., Thomas A. M., Hu C., Ziller J. W., Woerpel K. A. Synthesis and Reactivity of 1,2-Dioxolanes from β,γ -Epoxy Ketones // *Org. Lett.* **2014**, 16 (10), 2650–2653. DOI: 10.1021/ol500835f
100. Li P.-H., Li B.-L., An Z.-M., Mo L.-P., Cui Z.-S., Zhang Z.-H. Magnetic Nanoparticles (CoFe₂O₄)-Supported Phosphomolybdate as an Efficient, Green, Recyclable Catalyst for Synthesis of β -Hydroxy Hydroperoxides // *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355 (14–15), 2952–2959. DOI: 10.1002/adsc.201300551
101. Yan X., Qiao C., Guob Z. Tin (IV) Chloride Promoted Reaction of Oxiranes with Hydrogen Peroxide // *Synlett*. **2013**, 24 (4), 502–506

-
102. Feldman K. S. THE OXYGENATION OF VINYL CYCLOPROPANES AS AN ENTRY INTO STEREOSELECTIVE 1,3-DIOL SYNTHESIS // *Synlett*. **1995**, 4, 217-225.
103. Dussault P. H., Lee I. Q., Lee H.-J., Lee R. J., Niu Q. J., Schultz J. A., Zope U. R. Peroxycarbenium-Mediated C–C Bond Formation: Applications to the Synthesis of Hydroperoxides and Peroxides // *J. Org. Chem.* **2000**, 65 (25), 8407–8414. DOI: 10.1021/jo991714z
104. Dussault P. H., Trullinger T. K., Noor-e-Ain F. Opening of Substituted Oxetanes with H₂O₂ and Alkyl Hydroperoxides: Stereoselective Approach to 3-Peroxyalcohols and 1,2,4-Trioxepanes // *Org. Lett.* **2002**, 4 (26), 4591-4593.
105. Singh C., Pandey S., Saxena G., Srivastava N., Sharma M. Synthesis of 1,2,4-Trioxepanes and 1,2,4-Trioxocanes via Photooxygenation of Homoallylic Alcohols // *J. Org. Chem.* **2006**, 71 (24), 9057–9061. DOI: 10.1021/jo061414z
106. Amewu R., Stachulski A. V., Berry N. G., Ward S. A., Davies J., Labat G., Rossignol J.-F., O'Neill P. M. Synthesis of 1,2,4-trioxepanes via application of thiol-olefin Co-oxygenation methodology // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. **2006**, 16 (23), 6124–6130. DOI: 10.1016/j.bmcl.2006.08.098
107. Han W.-B., Wu Y. Facile Perhydrolysis of Oxetanes Catalyzed by Molybdenum Species // *Org. Lett.* **2014**, 16 (21), 5706–5709. DOI: 10.1021/ol502785u
108. Cookson P. G., Davies A. G., Roberts B. P. A convenient and general preparation of alkyl hydroperoxides and dialkyl peroxides // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 1022-1023. DOI: 10.1039/C39760001022
109. Harris J. R., Waetzig S. R., Woerpel K. A. Palladium(II)-Catalyzed Cyclization of Unsaturated Hydroperoxides for the Synthesis of 1,2-Dioxanes // *Org. Lett.* **2009**, 11 (15), 3290–3293. DOI: 10.1021/ol901046z
110. Alcaide B., Almendros P., Quirós M. T., López R., Menéndez M. I., Sochacka-Cwikła A. Unveiling the Reactivity of Propargylic Hydroperoxides under Gold Catalysis // *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (2), 898–905. DOI: 10.1021/ja3108966
111. Foglia T. A., Silbert L. S. Peroxide synthesis from alkyl halides, alcohols and alkenes // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **1992**, 69 (2), 151-154.

-
112. Dussault P. H., Zope U. R., Westermeyer T. A. 2-(2-Methoxyethoxy)prop-2-yl Hydroperoxide: An Easily Handled Reagent for the Synthesis of Alkyl Hydroperoxides // *J. Org. Chem.* **1994**, 59 (26), 8267-8268. DOI: 10.1021/jo00105a053
113. Guerra F. M., Zubia E., Ortega M. J., Moreno-Dorado F. J., Massanet G. M. Synthesis of disubstituted 1,2-dioxolanes, 1,2-dioxanes, and 1,2-dioxepanes // *Tetrahedron*. **2010**, 66 (1), 157–163. DOI: 10.1016/j.tet.2009.11.026
114. Murakami N., Kawanishi M., Itagaki S., Horii T., Kobayashi M. Facile construction of 6-carbomethoxymethyl-3-methoxy-1,2-dioxane, a core structure of spongean anti-malarial peroxides // *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 7281–7285. DOI:10.1016/S0040-4039(01)01493-9
115. Kawanishi M., Kotoku N., Itagaki S., Horiib T., Kobayashi M. Structure–activity relationship of anti-malarial spongean peroxides having a 3-methoxy-1,2-dioxane structure // *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, 12, 5297–5307. DOI:10.1016/j.bmc.2004.04.051
116. Zhang Q., Wu Y. Simplified analogues of qinghaosu (artemisinin) // *Tetrahedron*. **2007**, 63, 10407-10414. DOI: 10.1016/j.tet.2007.08.018
117. Kyasa S., Puffer B. W., Dussault P. H. Synthesis of Alkyl Hydroperoxides via Alkylation of gem-Dihydroperoxides // *J. Org. Chem.* **2013**, 78 (7), 3452–3456. DOI: 10.1021/jo4001564
118. Schmidlin J. Das Triphenylmethyl und der dreiwertige Kohlenstoff. Zur Constitution des Benzpinakolins // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. **1906**, 39 (4), 4183–4198. DOI: 10.1002/cber.190603904118
119. Walling C., Buckler S. A. A SYNTHESIS OF HYDROPEROXIDES FROM GRIGNARD REAGENTS // *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75 (17), 4372–4373. DOI: 10.1021/ja01113a541
120. Walling C., Buckler S. A. The Reaction of Oxygen with Organometallic Compounds. A New Synthesis of Hydroperoxides // *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77 (22), 6032–6038. DOI: 10.1021/ja01627a069
121. Konen D. A., Silbert L. S., Pfeffer P. E. .alpha.-Anions. VII. Direct oxidation of enolate anions to 2-hydroperoxy- and 2-hydroxycarboxylic acids and esters // *J. Org. Chem.* **1975**, 40 (22), 3253-3258. DOI: 10.1021/jo00910a020

-
122. Brown H. C., Midland M. M. Organoboranes for synthesis. 6. : A convenient, general synthesis of alkylhydroperoxides *via* autoxidation of organoboranes // *Tetrahedron*. **1987**, 43 (18), 4059-4070. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)83444-X
123. Davies A. G., Hare D. G., White R. F. M. 60. Peroxides of elements other than carbon. Part VII. The relative reactivity of the t-butyl and the isobutyl group in the autoxidation of di-isobutyl-t-butylboron // *J. Chem. Soc.* 1961, 341–347. DOI: 10.1039/JR9610000341
124. Jinsheng L., Pritzkow W., Voerckel V. Intramolecular H-transfer reactions during the Decomposition of Alkylhydroperoxides in hydrocarbons as the solvents // *Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung*. **1994**, 336 (1), 43–52. DOI: 10.1002/prac.19943360109
125. Abraham M. H. Organometallic Compounds. Part I. The Autoxidation of Dialkylzincs // *J. Chem. Soc.* **1960**, 4130-4135.
126. Klement I., Knochel P. SELECTIVE OXIDATION OF ZINC ORGANOMETALLICS TO HYDROPEROXIDES USING OXYGENIN PERFLUOROHEXANES // *Synlett*. **1995**, 11, 1113-1114.
127. Harada T., Kutsuwa E. Preparation of Propargyl Hydroperoxides by Regioselective Oxidation of Allenic Zinc Reagents with Molecular Oxygen // *J. Org. Chem.* **2003**, 68 (17), 6716-6719. DOI: 10.1021/jo034743p
128. Davies A. G., Packer J. E. Peroxides of Elements other than Carbon. Part V.I The Form ation of Cadmium Peroxides by Autoxidation and by Nucleophilic Substitution // *J. Chem. Soc.* **1959**, 3164-3168.
129. Suresh A. K., Sharma M. M., Sridhar T. Engineering Aspects of Industrial Liquid-Phase Air Oxidation of Hydrocarbons // *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39 (11), 3958-3997. DOI: 10.1021/ie0002733
130. Gray J. A. The Mercury Photo-sensitized Oxidation of Ethane and Methane // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. **1952**, 3150-3154.
131. Forde M. M., Armstrong R. D., Hammond C., He Q., Jenkins R. L., Kondrat S. A., Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., Taylor S. H., Willock D., Kiely C. J., Hutchings G. J. Partial Oxidation of Ethane to Oxygenates Using Fe- and Cu-Containing ZSM-5 // *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (30), 11087–11099. DOI: 10.1021/ja403060n

-
132. Devel S., Winkler D. L. E., Hearne G. W. Non-catalytic liquid phase isobutane oxidation. Patent: US2845461, April 12, 1956.
133. Shul'pin G. B., Nizova G. V., Kozlov Y. N., Cuervo L. G., Suss-Fink G. Hydrogen Peroxide Oxygenation of Alkanes Including Methane and Ethane Catalyzed by Iron Complexes in Acetonitrile // *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346 (1–3), 317–332. DOI: 10.1002/adsc.200303147
134. Rodionova L. I., Borisova N. E., Smirnov A. V., Ordonsky V. V., Moiseeva A. A., Pankratov D. A. Binuclear iron complexes with acyclic Schiff bases based on 4-*tert*-butyl-2,6-diformylphenol: synthesis, properties, and use in catalytic partial oxidation of isobutane // *Russ. Chem. Bull.* **2013**, 62 (5), 1201 – 1209. DOI: 10.1007/s11172-013-0164-4
135. Pryor W. A., Ohto N., Church D. F. Reaction of cumene with ozone. Formation of a charge-transfer complex, its thermal and photochemical conversion to cumyl hydrotrioxide, and the mechanism of decomposition of the hydrotrioxide // *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104 (21), pp 5813–5814. DOI: 10.1021/ja00385a056
136. Hock H., Lang S. Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, VII. Mitteil.: über Peroxyde einfacher Benzolkohlenwasserstoffe // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.* **1943**, 76 (1–2), 169–171. DOI: 10.1002/cber.19430760125
137. Santamaria J., Jroundi R., Rigaudy J. Electron transfer activation. Hydroperoxide intermediates in a novel and selective procedure for benzylic oxidations // *Tetrahedron Letters.* **1989**, 30 (35), 4677–4680.
138. Ebitani K., Ide M., Mitsudome T., Mizugaki T., Kaneda K. Creation of a chain-like cationic iron species in montmorillonite as a highly active heterogeneous catalyst for alkane-oxygenations using hydrogen peroxide // *Chem. Commun.* **2002**, 690–691. DOI: 10.1039/B200255H
139. Battin-Leclerc F., Herbinet O., Glaude P.-A., Fournet R., Zhou Z., Deng L., Guo H., Xie M., Qi F. Experimental Confirmation of the Low-Temperature Oxidation Scheme of Alkanes // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3169–3172. DOI: 10.1002/anie.200906850
140. Sutradhar M., Shvydkiy N. V., da Silva M. F. C. G., Kirillova M. V., Kozlov Y. N., Pombeiro A. J. L., Shul'pin G. B. A new binuclear oxovanadium(V) complex as a catalyst in combination with pyrazinecarboxylic acid (PCA) for efficient alkane oxygenation by H₂O₂ // *Dalton Trans.* **2013**, 42, 11791–11803. DOI: 10.1039/c3dt50584g

-
141. Sakamoto Y., Inomata S., Hirokawa J. Oligomerization Reaction of the Criegee Intermediate Leads to Secondary Organic Aerosol Formation in Ethylene Ozonolysis // *J. Phys. Chem. A*. **2013**, *117* (48), 12912–12921. DOI: 10.1021/jp408672m
142. Fukuzumi S., Fujita S., Suenobu T., Imahori H., Araki Y., Ito O. Dehydrogenation vs Oxygenation in Photosensitized Oxidation of 9-Substituted 10-Methyl-9,10-dihydroacridine in the Presence of Scandium Ion // *J. Phys. Chem. A*. **2002**, *106* (7), 1465-1472. DOI: 10.1021/jp0128729
143. Aprile C., Corma A., Domine M. E., Garcia H., Mitchell C. A cascade aerobic epoxidation of alkenes over Au/CeO₂ and Ti-mesoporous material by “in situ” formed peroxides // *Journal of Catalysis*. **2009**, *264* (1), 44–53. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.03.010
144. Krabbe S. W., Do D. T., Johnson J. S. Cu(II)-Catalyzed Aerobic Hydroperoxidation of Meldrum's Acid Derivatives and Application in Intramolecular Oxidation: A Conceptual Blueprint for O₂/H₂ Dihydroxylation // *Org. Lett.* **2012**, *14* (23), 5932–5935. DOI: 10.1021/ol302848m.
145. Adam W., Birke A., Cadiz C., Diaz S., Rodriguez A. Cyclic peroxides. 60. Prostanoid endoperoxide model compounds: preparation of 1,2-dioxolanes from cyclopropanes // *J. Org. Chem.* **1978**, *43* (6), 1154 – 1158. DOI: 10.1021/jo00400a028
146. Caldwell S. E., Porter N. A. Preparation and Reactions of Unsymmetrically Labeled Hydroperoxides: Solvent Viscosity Dependent Oxygen Scrambling of Cumylperoxyl Free Radicals // *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (33), 8676-8677. DOI: 10.1021/ja00138a028
147. Hamann H. J., Hoft E., Mostowicz D., Mishnev A., Urbanczyk-Lipkowska Z., Chmielewski M. New optically pure sugar hydroperoxides. Synthesis and use for enantioselective oxygen transfer // *Tetrahedron*. **1997**, *53* (1), 185–192. DOI: 10.1016/S0040-4020(96)00962-3
148. Mostowicz D., Jurczak M., Hamann H. J., Hoft E., Chmielewski M. Oxidation of Glycals with Hydrogen Peroxide // *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *11*, 2617–2621.
149. Bundu A., Berry N. G., Gill C. D., Dwyer C. L., Stachulski A. V., Taylor R. J. K. Whittall J. The design and synthesis of novel anomeric hydroperoxides: influence of the carbohydrate residue in the enantioselective epoxidation of quinones // *Tetrahedron: Asymmetry*. **2005**, *16* (1), 283–293. DOI: 10.1016/j.tetasy.2004.11.015

-
150. Saito I., Nagata R., Yuba K., Matsuura T. Synthesis of α -silyloxyhydroperoxides from the reaction of silyl enol ethers and hydrogen peroxide // *Tetrahedron Letters*. **1983**, 24 (16), 1737-1740. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)81758-X
151. Lillie T. S., Ronald R. C. Solvolytic hydroperoxide rearrangements. Oxa bicyclic hemiketal peroxides from homoallylic and cyclopropylcarbinyl precursors // *J. Org. Chem.* **1985**, 50 (25), 5084-5088. DOI: 10.1021/jo00225a018
152. Scarpati R., Iesce M. R., Cermola F., Guitto A. 1-Alkoxy-2,3,7-trioxabicyclo[2.2.1]hept-5-enes: bicyclic monoperoxy ortho esters as useful synthons for multifunctional compounds. // *Synlett*. **1998**, 1, 17-25.
153. Iesce M. R., Cermola F., Lorenzo F. D., Orabona I., Graziano M. L. Photosensitized Oxidation of Furans. A Novel Thermal Rearrangement of Suitably Substituted Alkoxyfuran Endoperoxides via Neighboring-Group Mechanism: Synthesis and Reactivity of the First Functionalized 2-Oxetanyl Hydroperoxides. // *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 4732-4735. DOI: 10.1021/jo0102112
154. Kim H-S., Nagai Y., Ono K., Begum K., Wataya Y., Hamada Y., Tsuchiya K., Masuyama A., Nojima M., McCullough K. J. Synthesis and Antimalarial Activity of Novel Medium-Sized 1,2,4,5-tetraoxacycloalkanes // *J. Med. Chem.* **2001**, 44, 2357-2361. DOI: 10.1021/jm010026g
155. Milas N. A., Belic I. Studies in Organic Peroxides. XXIII. The Use of Paper Chromatography for the Detection and Separation of Organic Peroxides // *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 3358-3361. DOI: 10.1021/ja01522a050
156. Milas N. A., Golubovic A. Studies in Organic Peroxides. XXVI. Organic Peroxides Derived from Acetone and Hydrogen Peroxide // *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81 (24), 6461-6462. DOI: 10.1021/ja01533a033
157. Milas N. A., Golubovic A. Studies in Organic Peroxides. XXV. Preparation, Separation and Identification of Peroxides Derived from Methyl Ethyl Ketone and Hydrogen Peroxide // *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81 (21), 5824-5826. DOI: 10.1021/ja01530a068
158. Criegee R., Schnorrenberg W., Becke J. Zur Konstitution von Ketonperoxyden // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. **1949**, 565 (1), 7-21. DOI: 10.1002/jlac.19495650103

-
159. Wittig G., Pieper G. Über das monomere Fluorenon-peroxyd // *Chem. Ber.* **1940**, 73 (4), 295-297. DOI: 10.1002/cber.19400730402
160. Criegee R., Dietrich H. Darstellung und Veresterung tertiärer Hydroperoxyde // *Lieb. Ann.* **1948**, 560 (1), 135-141. DOI: 10.1002/jlac.19485600107
161. Dashes T., Ledaal T. New cyclotridecane peroxide // *Acta Chem. Scand.* **1971**, 25, 1906-1908
162. Cagliotti L., Gasparrini F., Misiti D., Palmieri G. Oxidation of N-alkyl-N'-alkylhydrazines to hydroperoxides // *Tetrahedron.* **1978**, 34 (1), 135-139. DOI: 10.1016/0040-4020(78)88048-X
163. Solaja B. A., Terzic N., Pocsfalvi G., Gerena L., Tinant B., Opsenica D., Milhous W. K. Mixed Steroidal 1,2,4,5-Tetraoxanes: Antimalarial and Antimycobacterial Activity // *J. Med. Chem.* **2002**, 45 (16), 3331-3336. DOI: 10.1021/jm020891g
164. Todorovic N. M., Stefanovic M., Tinant B., Declercq J.-P., Makler M. T., Solaja B. A. Steroidal geminal dihydroperoxides and 1,2,4,5-tetraoxanes: Structure determination and their antimalarial activity // *Steroids.* **1996**, 61 (12), 688-696. DOI: 10.1016/S0039-128X(96)00203-6
165. Карташова Н. А., Мацина Е. В., Кириллов А. И., Лазарис А. Я., Шмуйлович С. М. Синтез перекисей ацетоуксусного эфира. Новая бис-1-(1-метил-2,3-диоксолан-4-он)перекись. // *ЖОрХ.* **1973**, 9, 1627-1630.
166. Cubbon R.C.P., Hewlett C. Organic peroxides containing functional groups. Part II. The reaction of hydrogen peroxide with β - and γ -Oxo-acids and esters // *J. Chem. Soc. C.* **1968**, 2983-2986. DOI: 10.1039/J39680002983
167. Cubbon R.C.P., Hewlett C. Organic peroxides containing functional groups. Part III. The reaction of hydrogen peroxide and t-Butyl hydroperoxide with 4-oxovaleric acid // *J. Chem. Soc. C.* **1968**, 2986-2988. DOI: 10.1039/J39680002986
168. Terent'ev A. O., Platonov M. M., Ogibin Y. N., Nikishin G. I. Convenient Synthesis of Geminal Bishydroperoxides by the Reaction of Ketones with Hydrogen Peroxide // *Synthetic Communications.* **2007**, 37 (8), 1281-1287. DOI: 10.1080/00397910701226384
169. Bunge A., Hamann H.-J., Liebscher J. A simple, efficient and versatile synthesis of primary gem-dihydroperoxides from aldehydes and hydrogen peroxide // *Tetrahedron Letters.* **2009**, 50 (4), 524-526. DOI: 10.1016/j.tetlet.2008.11.055

-
170. Azarifar D., Najminejad Z., Khosravi K. Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry // *Synthetic Communications*. **2013**, 43 (6), 826–836. DOI: 10.1080/00397911.2011.610549
171. Liu Y.-H., Deng J., Gao J.-W., Zhang Z.-H. Triflic Acid-Functionalized Silica-Coated Magnetic Nanoparticles as a Magnetically Separable Catalyst for Synthesis of gem-Dihydroperoxides // *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354 (2-3), 441–447. DOI: 10.1002/adsc.201100561
172. Pettinari C., Marchetti F., Cingolani A., Drozdov A., Troyanov S. Unexpected synthesis of (bis(diphenylphosphinoyl)ethane)•2(2,2-dihydroperoxipropene) 1:2 adduct: a new route to stable organic dihydroperoxides // *Chem. Commun.* **2000**, 1901-1902. DOI: 10.1039/B005221N
173. Hamman H.-J., Liebscher J. A Novel Outcome of the Hydroperoxide Rearrangement // *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1873-1876. DOI: 10.1021/jo991457y
174. Sashidhara K. V., Avula S. R., Singh L. R., Palnati G. R. A facile and efficient Bi(III) catalyzed synthesis of 1,1-dihydroperoxides and 1,2,4,5-tetraoxanes // *Tetrahedron Letters*. **2012**, 53 (36), 4880–4884. DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.07.001
175. Azarifar D., Khosravi K. $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a Catalyst for Simple and Efficient Synthesis of gem-Dihydroperoxides from Ketones and Aldehydes using Aqueous H_2O_2 // *J. Iran. Chem. Soc.* **2011**, 8 (4), 1006-1013. DOI: 10.1007/BF03246556
176. Azarifar D., Khosravi K., Soleimane F. Mild and Efficient Strontium Chloride Hexahydrate-Catalyzed Conversion of Ketones and Aldehydes into Corresponding gem-Dihydroperoxides by Aqueous H_2O_2 // *Molecules*. **2010**, 15 (3), 1433-1441. DOI: 10.3390/molecules15031433
177. Prasanta Ghorai and Patrick H. Dussault. Mild and Efficient Re(VII)-Catalyzed Synthesis of 1,1-Dihydroperoxides // *Org. Lett.* **2008**, 10 (20), 4577-4579. DOI: 10.1021/ol801859c CCC: \$40.75
178. Tada N., Cui L., Okubo H., Miura T., Itoh A. An Efficient Synthesis of gem-Dihydroperoxides with Molecular Oxygen and Anthracene under Light Irradiation // *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352 (14-15), 2383–2386. DOI: 10.1002/adsc.201000357
179. Cui L., Tada N., Okubo H., Miura T., Itoh A. Efficient synthesis of gem-dihydroperoxides with molecular oxygen and anthraquinone under visible light irradiation with fluorescent lamp // *Green Chem.* **2011**, 13, 2347–2350. DOI: 10.1039/c1gc15437k

-
180. Norihiro Tada, Lei Cui, Hiroaki Okubo, Tsuyoshi Miura, Akichika Itoh. A facile catalyst-free synthesis of gem-dihydroperoxides with aqueous hydrogen peroxide // *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1772–1774. DOI: 10.1039/b917056a
181. Jefford C. W. A New Method for the Synthesis of gem-Dihydroperoxides // *Synth. Comm.* **1990**, 20, 2589-2596.
182. Peter F., Delphine N. // US Patent № 6054625. Chem. Abstr., 2000, 132:264885f.
183. Terent'ev A. O., Kutkin A. V., Platonov M. M., Ogibin Y. N., Nikishin G. I.. A new method for the synthesis of bishydroperoxides based on a reaction of ketals with hydrogen peroxide catalyzed by boron trifluoride complexes // *Tetrahedron Letters*. **2003**, 44, 7359–7363. DOI: 10.1016/S0040-4039(03)01844-6
184. Peroxides at the beginning of the third millennium: synthesis, properties, and application; Ed. V.L. Antonovsky, O.T. Kasaikina and G.E. Zaikov; Nova Science Publishers, New York, 2004, 253-261. ISBN: 1590339657.
185. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. // “Озон и его реакции с органическими соединениями”, М., 1974
186. Bailey Ph.S. // “Ozonation in organic chemistry”, v. 1-2, N-Y., 1978, 1982.
187. Kim H. -S., Tsuchiya K., Shibata Y., Wataya Y., Ushigoe Y., Masuyama A., Nojima M., McCullough K.J. Synthetic methods for unsymmetrically-substituted 1,2,4,5-tetroxanes and of 1,2,4,5,7-pentoxocanes // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* **1999**, 1867-1870. DOI: 10.1039/A900826H
188. Robertson J.C., Verzino W.J. Diphenylmethyl bishydroperoxide. Anomalous product from ozonolysis of tetraphenylethylene. // *J. Org. Chem.* **1970**, 35 (2), 545-547. DOI: 10.1021/jo00827a068
189. Paul K., Story P. R., Busch P., Sanderson J. R. A new method for the synthesis of biscyclododecylidene cycloalkylidene triperoxides // *J. Org. Chem.* **1976**, 41 (7), 1283-1285. DOI: 10.1021/jo00869a054

-
190. McCapra F., Leeson P. D., Donovan V., Perry G. The reactions of flavin analogues and other heterocycles as models for bacterial bioluminescence // *Tetrahedron*. **1986**, 42 (12), 3223–3244. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)87387-7
191. Criegee R., Metz K. Über ein drittes, kristallisiertes Acetonperoxyd // *Chem. Ber.* **1956**, 89 (7), 1714-1718. DOI: 10.1002/cber.19560890720
192. McCullough K. J., Morgan A. R., Nonhebel D. C., Pauson P. L., White G. J. Ketone derived peroxides. Part 1. Synthetic methods // *J. Chem. Res. S.* **1980**, 34, 601–628.
193. Milas N., Golubovic A. Studies in Organic Peroxides. XXIV. Preparation, Separation and Identification of Peroxides Derived from Diethyl Ketone and Hydrogen Peroxide // *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81 (13), 3361–3364. DOI: 10.1021/ja01522a051
194. Belič I., Kastelic-Suhadolc T., Kavčič, R., Marsel J., Kramer V., Kralj B. Peroxides of higher aliphatic ethers // *Tetrahedron*. **1976**, 32 (24), 3045–3049. DOI: 10.1016/0040-4020(76)80164-0
195. Hawkins E. G. E. Reactions of organic peroxides. Part XI. Amino-peroxides from cyclic ketones // *J. Chem. Soc. C.* **1969**, 2671-2677. DOI: 10.1039/J39690002671
196. Kropf H., Bernert C.-R., Dahlenburg L. Zur Alkylierung von Hyrdoperoxiden mit Diazoalkanen // *Tetrahedron*. **1970**, 26 (13), 3279 – 3287. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)92907-2
197. Sanderson J. R., Zeiler A. G. An Improved Synthesis of "Mixed" Alkanone Triperoxides // *Synthesis*. **1975**, 388-390.
198. Ledaal T., Solbjor T. 1,1-Dihydroperoxycyclododecane // *Acta Chem. Scand.* **1967**, 21, 1658-1659.
199. Story R., Busch P. in *Advances in Organic Chemistry*; Ed. E.C. Taylor, Wiley, New York, vol. 8, 1972, 67.
200. Антоновский В. Л., Нестеров А. Ф., Ляшенко О. К. О синтезе перекисей циклогексанола // *Журн. Прикл. Химии*. **1967**, 40, 2555
201. Антоновский В. Л., Нестеров А. Ф., Цубина Х. Б., Альшиц И. М. Успехи химии перекисных соединений и аутоокисления, Химия, М., 1969, 100.
202. Busch P., Story P. R. Macrocyclic Synthesis. III. Synthesis and reactions of mixed tricycloalkylidene peroxides // *Synthesis*. **1970**, 181-183.

-
203. Hamann H.-J., Liebscher J. A novel outcome of the hydroperoxide rearrangement // *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1873-1876. DOI: 10.1021/jo991457y
204. Hamann H.-J., Bunge A., Liebscher J. Reaction of epoxyketones with hydrogen peroxide - ethane-1,1-dihydroperoxide as a surprisingly stable product // *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 6849-6851. DOI: 10.1002/chem.200800932
205. Hamann H.-J., Wlosnewski A., Greco T., Liebscher J. Novel Hydroperoxydioxolanes and -dioxanes by Hydroperoxide Rearrangement and Ozonolysis // *Europ. J. Org. Chem.* **2006**, 9, 2174 – 2180.
206. McCapra F., Leeson P. Model reactions for bacterial bioluminescence // *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1976**, 1037–1038. DOI: 10.1039/C39760001037
207. Simas R. C., Barrera-Arellano D., Eberlin M. N., Catharino, R. R., Souza V., Alberici R. M. Triacylglycerols Oxidation in Oils and Fats Monitored by Easy Ambient Sonic-Spray Ionization Mass Spectrometry // *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2012**, 89 (7), 1193–1200. DOI: 10.1007/s11746-012-2010-5
208. Steenhorst-Slikkerveer L., Louter A., Janssen H.-G., Bauer-Plank C. Analysis of Nonvolatile Lipid Oxidation Products in Vegetable Oils by Normal-Phase High-Performance Liquid Chromatography with Mass Spectrometric Detection // *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, 77 (8), 837 – 845. DOI: 10.1007/s11746-000-0134-1
209. Miyashita K., Frankel E. N., Neff W. E., Awl R. A. Autoxidation of Polyunsaturated Triacylglycerols. III. Synthetic Triacylglycerols Containing Linoleate and Linolenate // *Lipids.* **1990**, 25 (1), 48–53. DOI: 10.1007/BF02562427
210. Frankel E. N., Neff W. E., Miyashita K. Autoxidation of Polyunsaturated Triacylglycerols. II. Trilinolenoylglycerol // *Lipids.* **1990**, 25 (1), 40–47. DOI: 10.1007/BF02562426
211. Neff W. E., Frankel E. N., Miyashita K. Autoxidation of Polyunsaturated Triacylglycerols. I. Trilinoleoylglycerol // *Lipids.* **1990**, 25 (1), 33–39. DOI: 10.1007/BF02562425
212. Miyazawa T., Kunika H., Fujimoto K., Endo Y., Kaneda T. Chemiluminescence Detection of Mono-, Bis-, and TrisHydroperoxy Triacylglycerols Present in Vegetable Oils // *Lipids.* **1995**, 30 (11), 1001–1006. DOI: 10.1007/BF02536284

-
213. Nakano M., Kambayashi Y., Tatsuzawa H., Komiyama T., Fujimori K. Useful 1O₂ (1Δg) generator, 3-(4'-methyl-1'-naphthyl)-propionic acid, 1',4'-endoperoxide (NEPO), for dioxygenation of squalene (a skin surface lipid) in an organic solvent and bacterial killing in aqueous medium // *FEBS Letters*. **1998**, 432 (1-2), 9-12. DOI: 10.1016/S0014-5793(98)00822-9
214. Zeb A. Triacylglycerols composition, oxidation and oxidation compounds in camellia oil using liquid chromatography–mass spectrometry // *Chemistry and Physics of Lipids*. **2012**, 165 (5), 608–614. DOI: 10.1016/j.chemphyslip.2012.03.004
215. Vinogradova S. V. What's new in the field of polycondensation? Review // *Polymer Science U.S.S.R.* **1985**, 27 (11), 2515-2537. DOI: 10.1016/0032-3950(85)90444-7
216. Arshady R., George M. H. Suspension, dispersion, and interfacial polycondensation: A methodological survey // *Polymer Engineering & Science*. **1993**, 33 (14), 865-876. DOI: 10.1002/pen.760331402
217. Terent'ev A. O., Platonov M. M., Tursina A. I., Chernyshev V. V., Nikishin G. I. Synthesis of Cyclic Peroxides Containing the Si-*gem*-bisperoxide Fragment. 1,2,4,5,7,8-Hexaoxa-3-silolanones as a New Class of Peroxides // *J. Org. Chem.* **2008**, 73 (8), 3169–3174. DOI: 10.1021/jo7027213
218. Terent'ev A. O., Platonov M. M., Tursina A. I., Chernyshev V. V., Nikishin G. I. Ring Contraction of 1,2,4,5,7,8-Hexaoxa-3-silolanones by Selective Reduction of COOSi Fragments. Synthesis of New Silicon-Containing Rings, 1,3,5,6-Tetraoxa-2-silapanes // *J. Org. Chem.* **2009**, 74 (5), 1917–1922. DOI: 10.1021/jo8023957
219. Sergeev, V.A.; Nedel'kin, V.I.; Astankov, AV. MACROCYCLIZATION IN THE SYNTHESIS OF POLYPHENYLENESULFIDE FROM DIHALOGENOBENZENES AND SODIUM SULFIDE // *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. **1989**, 304, 912.
220. Pietraszkiewicz M., Gasiorowski R. Novel Access to Polyazamacrocycles: Non-Template Cyclization of Terephthalaldehyde and Aliphatic Polyamines // *Chem. Ber.* **1990**, 123 (2), 406–406. DOI: 10.1002/cber.19901230228
221. Jones R. G., Ando W., Chojnowski, J. Silicon-Containing Polymers; CRC Press: Springer, 2001. DOI: 10.1007/978-94-011-3939-7
222. Fessenden R., Fessenden J. S. The Chemistry of Silicon-Nitrogen Compounds // *Chem. Rev.* **1961**, 61 (4), 361–388. DOI: 10.1021/cr60212a002

-
223. Organic Silicon Compounds, Volume 2; Rappoport, Z., Apeloig, Y., Ed.; John Wiley & Sons, 1998.
224. Wagler J., Bohme U., Roewer G. Silicon–Enamine Complexes: Pentacoordinate Silicon Compounds // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (10), 1732–1734. DOI: 10.1002/1521-3773(20020517)41:10<1732::AID-ANIE1732>3.0.CO;2-Y
225. Kost D., Kingston V., Gostevskii B., Ellern A., Stalke D., Walfort B., Kalikhman I. Donor-Stabilized Silyl Cations. 3. Ionic Dissociation of Hexacoordinate Silicon Complexes to Pentacoordinate Siliconium Salts Driven by Ion Solvation // *Organometallics*. **2002**, *21* (11), 2293–2305. DOI: 10.1021/om020068i
226. Wagler J., Bohme U., Brendler E., Roewer G. Equilibrium between Tetra-, Penta-, and Hexacoordinate Imine and Enamine Chelates of Silicon: Crystal Structure and Variable-Temperature NMR // *Organometallics*. **2005**, *24* (6), 1348–1350. DOI: 10.1021/om049115s
227. Шелудяков В. Д., Жунь В. И., Лахтин В. Г., Щербинин В. В., Чернышев Е. А. Термическая конденсация гидросиланов с хлорэтиленами // *ЖОХ*. **1981**, *51* (8), 1829–1833.
228. Шелудяков В. Д., Жунь В. И., Лахтин В. Г., Щербинин В. В., Чернышев Е. А. Взаимодействие три- и тетрахлорэтилена с трихлорсиланом // *ЖОХ*. **1983**, *53* (5), 1192–1193.
229. Johnson C. S. Jr. Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, *34*, 203.
230. Weingartner H., Holz M. NMR studies of self-diffusion in liquids // *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*. **2002**, *98*, 121–156. DOI: 10.1039/B111203C
231. Pregosin P. S., Kumar P. G. A., Fernandez I. Pulsed Gradient Spin–Echo (PGSE) Diffusion and ^1H , ^{19}F Heteronuclear Overhauser Spectroscopy (HOESY) NMR Methods in Inorganic and Organometallic Chemistry: Something Old and Something New // *Chem. Rev.* **2005**, *105* (8), 2977–2998. DOI: 10.1021/cr0406716
232. Pregosin P. S. Ion pairing using PGSE diffusion methods // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2006**, *49*, 261.

-
233. Macchioni A., Ciancaleoni G., Zuccaccia C., Zuccaccia D. Determining accurate molecular sizes in solution through NMR diffusion spectroscopy // *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 479 – 489. DOI: 10.1039/B615067P
234. Cohen Y., Avram L., Frish L. Diffusion NMR Spectroscopy in Supramolecular and Combinatorial Chemistry: An Old Parameter—New Insights // *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 520. DOI: 10.1002/anie.200300637
235. Nilsson M. The DOSY Toolbox: A new tool for processing PFG NMR diffusion data // *J. Magn. Reson.* **2009**, 200 (2), 296–302. DOI: 10.1016/j.jmr.2009.07.022
236. Wu D., Chen A., Johnson Jr. C. S. An Improved Diffusion-Ordered Spectroscopy Experiment Incorporating Bipolar-Gradient Pulses // *J. Magn. Reson. A.* **1995**, 115 (2), 260.
237. Terent'ev A.O., Platonov M.M., Sonneveld E.J., Peschar R., Chernyshev V.V., Starikova Z.A., Nikishin, G.I. New Preparation of 1,2,4,5,7,8-Hexaoxonanes // *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 7237–7243. DOI: 10.1021/jo071072c
238. Arzumanyan A. V., Novikov R. A., Terent'ev A. O., Platonov M. M., Lakhtin V. G., Arkhipov D. E., Korlyukov A. A., Chernyshev V. V., Fitch A. N., Zdvizhkov A. T., Krylov I. B., Tomilov Y. V., Nikishin G. I. Nature Chooses Rings: Synthesis of Silicon-Containing Macrocyclic Peroxides // *Organometallics*. **2014**, 33 (9), 2230–2246. DOI: 10.1021/om500095x
239. Arzumanyan A. V., Terent'ev A. O., Novikov R. A., Lakhtin V. G., Chernyshev V. V., Fitch A. N., Nikishin G. I. Six Peroxide Groups in One Molecule – Synthesis of Nine-Membered Bicyclic Silyl Peroxides // *Eur. J. O. C.* **2014**, 2014 (31), 6877–6883. DOI: 10.1002/ejoc.201402895
240. Ramirez A., Woerpel K. A. Synthesis of 1,2-Dioxolanes by Annulation Reactions of Peroxycarbenium Ions with Alkenes // *Org. Lett.* **2005**, 7 (21), 4617–4620. DOI: 10.1021/ol051703u
241. Davies A. G. Organosilicon peroxides: radicals and rearrangements // *Tetrahedron*. **2007**, 63, 10385–10405. DOI: 10.1016/j.tet.2007.08.002
242. Baeyer A., Villiger V. Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, 32 (3), 3625–3633. DOI: 10.1002/cber.189903203151

-
243. Brink G.-J., Arends I. W. C. E., Sheldon R. A. The Baeyer–Villiger Reaction: New Developments toward Greener Procedures // *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4105–4124. DOI: 10.1021/cr030011l
244. Lakhtin V. G., Knyazev S. P., Gusel'nikov L. E., Buravtseva E. N., Kuyantseva N. A., Zalomnova I. A., Parshkova L. A., Bykovchenko V. G., Kisin A.V., Chernyshev E. A. Synthesis of unsymmetrical 1,2-bis(diorganochlorosilyl)ethanes // *Russian Journal of General Chemistry.* **2008**, *78* (9), 1668–1674. DOI: 10.1134/S1070363208090053
245. Suryanarayanan B., Peace, B. W., Mayhan K. G. The exchange of chloro and ethoxy groups upon the addition of dimethylchlorosilane to vinyl dimethylethoxysilane // *Journal of Organometallic Chemistry.* **1973**, *55* (1), 65–71. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)84037-1
246. Nicklaus C. M., Phua P. H., Buntara T., Noel S., Heeres H. J., Vries J. G. Ruthenium/1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene-Catalysed Oppenauer Oxidation of Alcohols and Lactonisation of α,ω -Diols using Methyl Isobutyl Ketone as Oxidant // *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355* (14–15), 2839–2844. DOI: 10.1002/adsc.201300438
247. Yang Z, Niu L., Ma Z., Ma H., Lei Z. Fabrication of highly active Sn/W mixed transition-metal oxides as solid acid catalysts // *Transition Met. Chem.* **2011**, *36* (3), 269–274. DOI: 10.1007/s11243-011-9465-3
248. Rajabi M., Lanfranchi M., Campo F., Panza L. SYNTHESIS OF A SERIES OF HYDROXYCARBOXYLIC ACIDS AS STANDARDS FOR OXIDATION OF NONANOIC ACID // *Synthetic Communications.* **2014**, *44* (8), 1149–1154. DOI: 10.1080/00397911.2013.853800
249. Tian J., Gao W.-C., Zhou D.-M., Zhang C. Recyclable Hypervalent Iodine(III) Reagent Iodosodilactone as an Efficient Coupling Reagent for Direct Esterification, Amidation, and Peptide Coupling // *Org. Lett.* **2012**, *14* (12), 3020–3023. DOI: 10.1021/ol301085v