



Евгений Анатольевич Дикусар  
Анатолий Петрович Ювченко

# **Пероксиацетилениды металлов в синтезе диалкилпероксидов**

Методы получения, свойства, применение

 **LAMBERT**  
Academic Publishing

**Евгений Анатольевич Дикусар  
Анатолий Петрович Ювченко**

**Пероксиацетилениды металлов  
в синтезе диалкилпероксидов**

**Методы получения, свойства, применение**

**LAP LAMBERT Academic Publishing**

## **Impressum/Imprint (nur für Deutschland/only for Germany)**

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Alle in diesem Buch genannten Marken und Produktnamen unterliegen warenzeichen-, marken- oder patentrechtlichem Schutz bzw. sind Warenzeichen oder eingetragene Warenzeichen der jeweiligen Inhaber. Die Wiedergabe von Marken, Produktnamen, Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u.s.w. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Coverbild: [www.ingimage.com](http://www.ingimage.com)

Verlag: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG  
Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Deutschland  
Telefon +49 681 3720-310, Telefax +49 681 3720-3109  
Email: [info@lap-publishing.com](mailto:info@lap-publishing.com)

Herstellung in Deutschland:  
Schaltungsdienst Lange o.H.G., Berlin  
Books on Demand GmbH, Norderstedt  
Reha GmbH, Saarbrücken  
Amazon Distribution GmbH, Leipzig  
**ISBN: 978-3-659-13485-2**

## **Только для России и стран СНГ**

Библиографическая информация, изданная Немецкой Национальной Библиотекой. Немецкая Национальная Библиотека включает данную публикацию в Немецкий Книжный Каталог; с подробными библиографическими данными можно ознакомиться в Интернете по адресу <http://dnb.d-nb.de>.

Любые названия марок и брендов, упомянутые в этой книге, принадлежат торговой марке, бренду или запатентованы и являются брендами соответствующих правообладателей. Использование названий брендов, названий товаров, торговых марок, описаний товаров, общих имён, и т.д. даже без точного упоминания в этой работе не является основанием того, что данные названия можно считать незарегистрированными под каким-либо брендом и не защищены законом о брендах и их можно использовать всем без ограничений.

Изображение на обложке предоставлено: [www.ingimage.com](http://www.ingimage.com)

Издатель: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG  
Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Germany  
Телефон +49 681 3720-310, Факс +49 681 3720-3109  
Email: [info@lap-publishing.com](mailto:info@lap-publishing.com)

Напечатано в России  
**ISBN: 978-3-659-13485-2**

АВТОРСКОЕ ПРАВО ©2012 принадлежат автору и LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG и лицензиарам  
Все права защищены. Saarbrücken 2012

Евгений Анатольевич Дикусар, Анатолий Петрович Ювченко

**ISBN:** 978-3-659-13485-2

**Год издания:** 2012

**Формат книги:** 60×90/16 (145×215 мм)

**Количество страниц:** 136

**Издательство:** LAP LAMBERT Academic Publishing

В монографии описаны нетрадиционные способы функционализации диалкилпероксидов, содержащих терминальную ацетиленовую группу, пригодные для получения ряда функционально замещенных пероксидов. Разработаны методы синтеза пероксиацетиленидов ртути, серебра и лития металлизированием пероксиалк-1-инов. Изучены их реакции с галогенами, дитиоцианом, хлорангидридами алкилкарбоновых кислот, альдегидами, кетонами, диоксидом углерода, диметилформамидом и хлорсиланами. Объектами исследования являлись ди-трет-алкил-, циклоалкил-, аралкилпероксиды с терминальной ацетиленовой группой. Методы исследования – химический синтез, ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопия, дериватография. Произведена оценка термической устойчивости синтезированных соединений и изучена пригодность их отдельных представителей для использования в качестве структурирующих агентов полиолефинов и промоторов адгезии полимеров к металлам.

## Содержание

Введение .....	3
Глава 1. Синтез диалкилпероксидов и их функциональных производных (Обзор литературы).....	5
1.1. Синтез диалкилпероксидов .....	5
1.2. Синтез диалкил(аралкил)пероксидов с использованием солей металлов.....	18
1.3. Применение диалкилпероксидов .....	23
Глава 2. Пероксиацетилениды металлов (Hg, Ag, Li) в синтезе функционально замещенных диалкилпероксидов (осуждение результатов).....	32
2.1. Синтез ди-трет-алкил-, циклоалкил-, аралкилпероксиацетиленидов ртути меркурированием пероксиалк-1-инов .....	32
2.2. Реакции пероксиацетиленидов ртути с галогенами.....	36
2.3. Синтез трет-алкил-, циклоалкил-, аралкилпероксиацетиленидов серебра.....	38
2.4. Реакции пероксиацетиленидов серебра .....	40
2.4.1. Реакции с галогенами.....	41
2.4.2. Реакции с дитиоцианом .....	42
2.4.3. Реакции с хлорангидридами алкилкарбоновых кислот.....	43
2.5. Пероксиацетилениды лития .....	46
2.6. Реакции пероксиацетиленидов лития.....	48
2.6.1. Реакции пероксиацетиленидов лития с альдегидами .....	48
2.6.2. Реакции пероксиацетиленидов лития с кетонами.....	54
2.6.3. Реакции пероксиацетиленидов лития с изокамфаноном и камфарой.....	60
2.6.4. Реакции пероксиацетиленидов лития с диоксидом углерода.....	73
2.6.5. Реакции пероксиацетиленидов лития с хлорангидридами карбоновых кислот.....	78
2.6.6. Реакции пероксиацетиленидов лития со сложными эфирами карбоновых кислот .....	85
2.6.7. Реакции пероксиацетиленидов лития с диметилформамидом .....	88
2.6.8. Реакции пероксиацетиленидов лития с хлорсиланами.....	91
Глава 3. Экспериментальная часть .....	95

Заключение.....	111
Благодарности.....	112
Библиография.....	113

## Введение

Исследования по химии органических пероксидных соединений развились в самостоятельный раздел органической химии. Это определяется той большой ролью, которую играют пероксидные соединения в процессах окислительного превращения углеводов, при радикальной полимеризации ненасыщенных мономеров, в процессах вулканизации и отверждения, отбеливания и др.

Основным потребителем органических пероксидов является промышленность полимерных материалов, которая нуждается в широком ассортименте пероксидов, что вызвано требованиями, предъявляемыми к свойствам конечного продукта и к технологическим особенностям его получения. В зависимости от заданных свойств целевого продукта, реакционной способности исходных соединений и условий переработки полимерных материалов требуются пероксиды с различной термической устойчивостью, обеспечивающие определенные скорости генерирования радикалов. Кроме требований к температурному диапазону разложения пероксидов следует учитывать продукты их распада, которые должны быть нетоксичными, нелетучими, с пониженным газообразованием. Существенную роль для равномерности распределения инициатора в смеси играют растворимость, совместимость пероксида с мономером, его товарная форма. Упомянутые разнообразные требования вызывают потребность в непрерывном расширении и обновлении ассортимента пероксидов. Эта потребность и определяет необходимость разработки новых путей синтеза пероксидов, изучения их свойств с целью создания новых пероксидных инициаторов.

Значительные усилия исследователей направлены на изучение пероксидов в качестве иницирующих и структурирующих агентов для получения и модификации полимерных материалов. Для этой цели используют, главным образом, диалкилпероксиды и их производные. Диалкилпероксиды, в основном, синтезируют реакцией алкилирования гидропероксидов спиртами или непредельными соединениями. Достаточно полно отработаны

синтетические методы получения производных этих пероксидов путем функционализации диалкипероксидов за счет реакций, протекающих с сохранением пероксидной связи. Эти реакции сводятся к введению в молекулу диалкилпероксида галогена, гидрокси-, карбокси-, кето и азотсодержащих групп. Менее изучены реакции, протекающие по кратным углерод-углеродным связям непредельных пероксидных соединений. Так для ацетиленовой связи описаны реакции бромирования [1] и окисления [2]. Имеются также единичные примеры функционализации диалкилпероксидов с терминальной ацетиленовой связью, в частности, примеры присоединения воды в условиях реакции М.Г. Кучерова и ацетона в условиях реакции А.Е. Фаворского к ацетиленовой связи 3-*трет*-бутилперокси-3-метилбут-1-ина [3]. Позже химиками из Львова подобные реакции осуществлены на пероксидах енинового ряда [4,5].

Однако, возможности функционализации терминальных ацетиленсодержащих диалкилпероксидов не могут быть ограничены только этими реакциями. Содержащийся в них терминальный атом водорода проявляет относительно высокую кислотность и способен к замещению различными металлами [6,7]. Такие металлизированные производные 1-алкинов могли бы быть использованы в реакциях замещения атома металла и введения этим способом различных функциональных групп в молекулу пероксида. До наших исследований подобные работы не проводились. Нахождение новых путей функционализации диалкилпероксидов с терминальной ацетиленовой связью является актуальной задачей, тем более, что такой подход открывает нетрадиционный синтетический способ получения труднодоступных функционально замещенных пероксидов.



## **Глава 1. Синтез диалкилпероксидов и их функциональных производных (Обзор литературы)**

Результаты исследований по химии диалкилпероксидов и их производных, были обобщены в ряде обзоров, опубликованных в период с 1988 по 2010 год. Среди них следует указать на обзоры и монографии по диалкилпероксидам [8-10], циклическим и трансаннулярным пероксидам [11,12], кремнийсодержащим и кремнийорганическим пероксидам [13,14], органометаллическим пероксидам элементов ШВ группы [15], бис(перфторалкил)пероксидам [16].

Ряд обзоров по химии органических и элементоорганических пероксидов опубликован в сборнике обзорных статей, посвященном 100-летию со дня рождения академика Г.А. Разуваева [17]. Рассмотрению механизма реакций элементоорганических соединений с пероксидами посвящены обзоры в упомянутом сборнике [17] и [18]. Более новые обзоры, посвященные химии ацетиленсодержащих пероксидов, опубликованы автором диссертации в работах [19-21].

### **1.1. Синтез диалкилпероксидов**

Учитывая направленность вышеприведенных обзоров и обзорных статей, а также широту и охват по временному диапазону обсуждаемых в них литературных источников, можно сделать вывод, что на сегодняшний день вопрос о новых синтетических путях получения диалкильных пероксидов и их производных, новых способах функционализации таких пероксидов освещен недостаточно. В приведенном обзоре обсуждаются результаты исследований по синтезу диалкилпероксидов и их функциональных производных, а также их применению за период с 1987 по 2009 годы.

Как следует из монографий [8,10,13,22-25], наиболее распространенный способ синтеза пероксидов алкилов заключается во взаимодействии гидропероксидов со спиртами или алкилировании гидропероксидов

непредельными соединениями. Несмотря на обилие литературы по синтетическим вариантам использования этих методов, исследователи и технологи продолжают совершенствовать их, иллюстрируя новые возможности варьирования упомянутых и наиболее часто употребляемых путей синтеза. Например, ди-*трет*-бутилпероксид получают реакцией *трет*-бутилгидропероксида с *трет*-бутанолом при  $\sim 80^\circ\text{C}$  в присутствии кислотного цеолита типа В в качестве кислотного катализатора [26]. Этот же пероксид получают взаимодействием *трет*-бутилгидропероксида (в том числе и находящегося в оксидате после окисления изобутана воздухом) с *трет*-бутиловым спиртом при  $\sim 80^\circ\text{C}$  в присутствии катализаторов, которыми могут быть кислотная монтмориллонитовая глина, кислотный цеолит типа «У» или пенасиловый цеолит (например, типа 2SM-5 и 2SM-11), кислотная органическая смола или гетерополикислоты, нанесенные на оксиды элементов 3 и 4 групп [27].

Диалкилпероксиды по патенту фирмы Arco Chemical Technology получают взаимодействием спиртов ROH или олефинов  $(\text{R}^1)_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^2)_2$  с органическими гидропероксидами  $\text{R}^3\text{OOH}$  (где R и  $\text{R}^3$  = алкил  $\text{C}_{1-10}$ ,  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$  = H или R) в присутствии катализатора - анионообменной смолы с содержанием поперечных связей не менее 10%, например кислой дивинилбензольной смолы [28]. Этим способом при использовании t-BuOOH достигается конверсия 89.2%, селективность образования продукта 94.5%. Применение указанного катализатора позволяет снизить коррозию оборудования и повысить безопасность при проведении процесса. В другом патенте фирмы Arco Chemical Technology описано получение диалкилпероксидов из вышеупомянутых реагирующих компонентов в жидкой фазе в присутствии кислотного цеолита в качестве катализатора при  $20-150^\circ\text{C}$  [29]. Этой же фирмой запатентован способ получения диалкилпероксидов из тех же реагирующих компонентов [28] при  $20-150^\circ\text{C}$  и давлении, достаточном, чтобы реагенты были в жидкой фазе, в присутствии в качестве катализаторов неорганических гетерополи- или изополикислот (12-вольфрамофосфорная кислота) [30]. В работе [31] описано

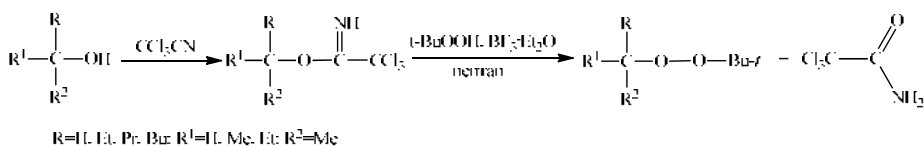
превращение винилалкиловых и винилариловых эфиров в соответствующие  $\alpha$ -алкоксидиалкилпероксиды, протекающее в мягких условиях по реакции с гидропероксидами в присутствии силикагеля. С использованием этой же каталитической системы, фирмой Arco Chemical Technology запатентован способ получения диалкилпероксидов селективной реакцией спирта или олефина с  $\sim 30\%$ -ной водной  $\text{H}_2\text{O}_2$  при  $70\text{--}110^\circ\text{C}$  [32].

В патентной литературе приводятся также способы очистки и выделения пероксида *трет*-бутила. По одному из них последний очищали от примеси *трет*-бутилового спирта путем превращения его в воду и изобутилен с последующим фазовым разделением и дистилляцией. Дегидратацию проводили при  $80\text{--}150^\circ\text{C}$  ( $100\text{--}130^\circ\text{C}$ ) на слое кислотных цеолитов (например, цеолит типа NU). В условиях дегидратации разлагается также примесь гидропероксида *трет*-бутила [33]. Из смесей *трет*-бутилового спирта и небольшого количества пероксида *трет*-бутила последний выделяют из азеотропа, состоящего из смеси этих двух компонентов с содержанием в качестве основного вещества пероксида *трет*-бутила, экстракцией этиленгликолем [34].

Возможности синтеза диалкильных пероксидов были значительно расширены благодаря использованию новых методов и подходов, ставших обычными приемами современной синтетической органической химии [35,36]. В частности, известно об использовании краун-эфиров в качестве катализаторов при получении вторичных симметричных пероксидов [37]. Французскими химиками [38] был предложен способ получения несимметричных пероксидов реакцией алкилгидропероксидов с первичными и вторичными алкилбромидами и метансульфонатами в тетрагидрофуране в присутствии КОН и полиэтиленгликоля (ПЭГ-400). На основании проведенного изучения реакции они установили, что ПЭГ-400/КОН является наилучшей комбинацией, избыток гидропероксида *трет*-бутила и КОН (1.5 моль) являются необходимыми для достижения полной конверсии *n*-пентилбромида. Авторами упомянутой работы предложен также способ получения

несимметричных диалкилпероксидов реакцией первичных, вторичных и третичных спиртов с гидропероксидом *трет*-бутила в присутствии трихлорацетонитрила в условиях кислотного катализа (использовался эфират треххлористого бора) (Схема 1.1) [39]. Выходы пероксидов колебались в пределах 30-70%.

### Схема 1.1



Ди-*n*-алкилпероксиды получали в условиях фазового переноса реакцией пероксида калия с первичными алкилбромидом. Катализатором служил Et<sub>4</sub>NBr, растворителем - диметилформамид, температура 20°C, атмосфера азота. Выходы составляли 45-92% [40].

Удобный способ получения смешанных диалкилпероксидов предложен на основе реакции каталитического алкилирования гидропероксидов в условиях фазового переноса [41-44]. Метод заключается во взаимодействии ROOH (R = *трет*-Bu, Me<sub>2</sub>CPh, *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>) с галоидалкилами R<sup>1</sup>X с получением с выходами 38-63% пероксидов ROOR<sup>1</sup>. Катализатором служил Et<sub>3</sub>BuNCl, галоидалкилами - в основном бромалканы.

Ассиметричные аллильные пероксиды CH<sub>2</sub>=CHCH(R)OOBu-*t* (R = Me, Et, Pr) получали реакцией мезитатов CH<sub>2</sub>=CHCH(R)OSO<sub>2</sub>Me с *t*-BuOOH. Реакцию проводили в диметилсульфоксиде или диметилформамиде. Выходы целевых продуктов составляли 18% вследствие протекания конкурирующей реакции элиминирования с образованием бута-1,3-диена [45].

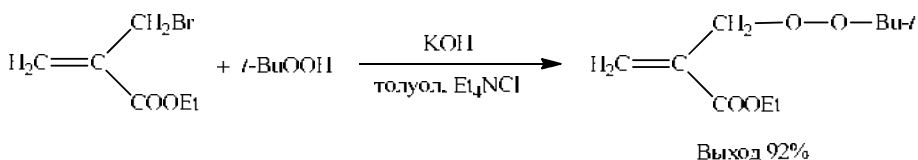
Несимметричные пероксиды CH<sub>2</sub>=CHCH(Me)CH<sub>2</sub>OOR (R = *t*-Bu, *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>CH(Me)OOR и CH<sub>2</sub>=CHCH(Me)OOR получали действием ROOH в щелочной среде на мезитаты соответствующих спиртов. Выходы составили 10-21% [46]. Смешанные пероксиды EtO(O)CC(=CH<sub>2</sub>)CH(Me)OOCMe<sub>2</sub>R

(R = Me, Ph), EtO(O)CC(=CH<sub>2</sub>)CH(Me)OO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>R (R=Et, CH<sub>2</sub>Ph, CH=CH<sub>2</sub>) и EtO(O)CC(=CH<sub>2</sub>)CH(Me)OOCH(Me)(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Me получали реакцией этил-2-бромметилбут-2-еноата с гидропероксидами [47].

Несимметричные алкилалкенилпероксиды реагируют по двойной связи с образованием новых функциональных производных диалкилпероксидов или непероксидных продуктов, полученных нетрадиционным путем. Например, селективным каталитическим гидрированием ненасыщенных пероксидов получают смесь продуктов, состоящую из насыщенного пероксида (основной продукт), спирта и кетона [48]. В работе [49] описаны радикальные реакции присоединения дихлорметана к R<sub>2</sub>C=CR<sup>1</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CR<sup>3</sup><sub>2</sub>OOBu-*t* с образованием замещенных тетрагидрофуранов и приводится механизм этой реакции.

Алкиловые эфиры 2-(1-*трет*-бутилпероксиалкил)пропеновой кислоты получали взаимодействием соответствующего Br-замещенного алкенилового эфира с гидропероксидом *трет*-бутила (Схема 1.2) [50].

**Схема 1.2**

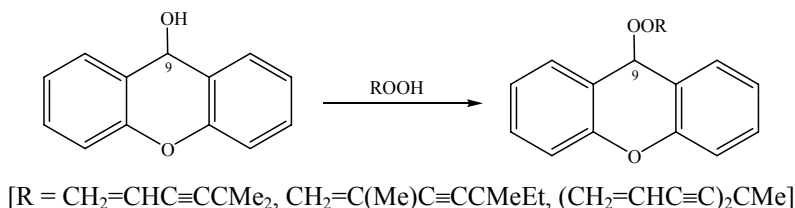


Приведенная реакция не подходит для проведения синтеза пероксида из MeCH=C(CH<sub>2</sub>Br)COOEt и *t*-BuOOH. Вместо ожидаемого MeCH=C(CH<sub>2</sub>OOBu-*t*)COOEt получали Me(*t*-BuOO)CHC(COOEt)=CH<sub>2</sub> с выходом 30%.

Ряд работ химиков из Львова посвящен изучению синтеза диалкилпероксидов с сопряженными ениновыми связями. В частности, алкилированием *трет*-алкилгидропероксидов диолом HOСMe<sub>2</sub>CH=CHC≡CCMe<sub>2</sub>OH в среде фосфорной кислоты получены дипероксиды общей формулы ROOCMe<sub>2</sub>CH=CHC≡CCMe<sub>2</sub>OOR (R = *t*-Bu, CMe<sub>2</sub>Et) с выходами 52 и 57%, которые выдерживают кратковременный нагрев до 140 и 160°C без разложения [51]. Пероксиды енинового ряда

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHCMe}_2\text{OOR}$  ( $\text{R} = t\text{-Bu}, \text{CMe}_2\text{Et}$ ) получали алкилированием *трет*-алкилгидропероксидов спиртом  $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCMe}_2\text{OH}$  в кислой среде [4]. Было установлено, что наличие в полученных пероксидах терминальной ацетиленовой связи позволяет проводить превращения по ней с сохранением пероксидной группы. В условиях реакции А.Е.Фаворского и М.Г.Кучерова к этим пероксиенинам было осуществлено присоединение ацетона и воды с образованием гидроксипероксида  $\text{HOMe}_2\text{CC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCMe}_2\text{OOR}$  и кетопероксида  $\text{MeC(O)CH}=\text{CHCMe}_2\text{OOR}$  ( $\text{R} = t\text{-Bu}, \text{CMe}_2\text{Et}$ ) [4]. При алкилировании третичных ениновых гидропероксидов ксантгидролом в растворе уксусной кислоты получены 9-*R*-пероксиксантены с выходами 63-72% (Схема 1.3) [5].

### Схема 1.3



9-*R*-Пероксиксантены представляют собой стабильные вещества, выдерживающие кратковременный нагрев до 130°C [5].

Синтез 1-адамантилалкил(арил)пероксидов осуществляли взаимодействием 1,3-дегидроадамантана с гидропероксидом  $\text{HOOR}$  в среде сильных минеральных кислот ( $\text{R} = \text{CMe}_2\text{Et}, \text{CMe}_2\text{Ph}, 1\text{-адамантил}$ ) [52] (выход 71-78%). При использовании нестабильных в среде сильных минеральных кислот (таких, как  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) гидропероксидов применяли слабокислые катализаторы. Реакцию проводили в безводном тетрагидрофуране в присутствии эфира трехфтористого бора. В другой работе 1,1'-диадамтанпероксид получали кипячением в гексане 1-адамантилгидропероксида с 1,3-дегидроадамантаном [53], выход 60%. Синтез

эфиров 1-AdOROOBu-*t* с выходом 70-85% осуществляли взаимодействием 1,3-дегидроадамантана с HOROOBu-*t* [ $R = CH_2, CH_2CH_2, HC(Me)CH_2$ ] при 20°C в атмосфере инертного газа в абсолютном тетрагидрофуране в присутствии каталитических количеств  $H_2SO_4$  [54].

В ряде работ обсуждались возможности синтеза гидроксизамещенных диалкилпероксидов. В патентном источнике [55] соединения общей формулы  $ROOCHCH_2CH_2CH_2CHOH$  ( $R = H, C_1-C_9$ , возможны гидрокси-, оксо-, хлор или пероксизамещенные) получали двумя путями: либо взаимодействием окиси цикlopентена с гидропероксидами ROOH в присутствии катализатора, например, Emberlist-15, органических или неорганических кислот. Реакцией 2-*R*-циклопентан-1-ола ( $R = OSO_3R^1, OSO_2H, OSO_2R^1, OCOR^1, Cl, Br, I, ClO_4, OH, OR^1, R^1 = \text{алкил, циклоалкил, аралкил}$ ) с гидропероксидами ROOH в присутствии этого катализатора были синтезированы 2-алкилпероксициклопентан-1-олы с выходом 60-70% [55].  $\beta$ -Гидроксидиалкилпероксиды общей формулы  $RCH(OH)CH_2OOCMe_3$  ( $R = H, Me$ ) получали взаимодействием *трет*-бутилгидропероксида с соответствующими  $\alpha$ -алкилоксидами в воде при 30-40°C и молярном соотношении исходных реагентов 1:1.1:1.5 [56].

Сотрудниками японской фирмы Nippon Usi k.k. предложен способ получения  $\beta$ -гидроксизамещенных диалкилпероксидов  $HOCH_2CRR^1OOCR^2R^3R^4$  ( $R$  и  $R^1 = \text{алкил } C_1-C_6, R^2 \text{ и } R^3 = \text{алкил } C_1-C_3, R^4 = \text{алкил } C_1-C_9 \text{ или аралкил}$ ) [57]. Например,  $HOCH_2CMe_2OOBu-t$ ,  $HOCH_2CMe_2OOCMe_2Et$  получены реакцией эпoxидов  $RR^1CCH_2O$  с *трет*-гидропероксидами в присутствии катализаторов - галоидпроизводных уксусной кислоты. Теми же авторами получен патент [58] на синтез  $\beta$ -гидроксидиалкилпероксидов аналогичной структуры в условиях, описанных в предыдущем источнике [57].

Функционально замещенные пероксиды неперделъного ряда  $ROOCHHR^1CR^2=CR^3R^4$  ( $R = t\text{-алкил, замещенный Ph, циклогексил, } Me_3Si, R^1-R^4 = H, C_1-C_{20}, \text{ может включать группы } C=C, C\equiv C, NO_2 \text{ или } NR_2$ ) получали реакцией ROOH с соединениями формулы  $XCHR^1CR^2=CR^3R^4$  ( $X = Cl, Br,$

алканоилокси, алкил, арилсульфонилокси или  $\text{ONO}_2$ ) или  $\text{R}^1\text{CH}=\text{CR}^2\text{CXR}^3\text{R}^4$  в присутствии  $\text{KOH}$  при  $\sim 20^\circ\text{C}$  [59]. В японской заявке сообщается о получении пероксида реакцией пинангидропероксида с 3-Cl-3-фенилфталидом [60]. Синтезированный пероксид может применяться в качестве сшивающего и отверждающего агента. 2,5-Диметил-2,5-дигидропероксигексан и его производные, пригодные в качестве инициаторов полимеризации виниловых мономеров и сшивки полиолефинов, получали взаимодействием диола  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2]_2$  со смесью конц.  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при этом образуется дигидропероксид  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{OOH})\text{CH}_2]_2$  (выход 80.5%). При алкилировании образующегося при этом дигидропероксида  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{OOH})\text{CH}_2]_2$  с использованием  $\text{ROSO}_3\text{H}$  получают диалкилпероксиды  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{OOR})\text{CH}_2]_2$  (выход до 70.8% для  $\text{R} = t\text{-Bu}$ ) [61].

Синтезу аралкильных пероксидов посвящено относительно небольшое количество работ. В частности, Звадиак [62] изучал синтез пероксида дикумила из кумилгидропероксида и 2-фенил-2-пропанола в присутствии серной кислоты. Им установлено, что избыток количества катализатора и высокая температура могут привести к неконтролируемому разложению как кумилгидропероксида, так и продукта реакции. Выходы пероксида дикумила достигали 78-94% в зависимости от условий проведения реакции.

Исследователи из Львовского политехнического института взаимодействием 4- $\text{MeC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{Me}$  с  $\text{MeMgBr}$  получали 4- $\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{OH}$ , из которого действием  $\text{ROOH}$  ( $\text{R} = t\text{-Bu}$ ,  $\text{Me}_2\text{PhC}$ ) синтезировали 4- $\text{ROOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{OH}$ . Диол 4- $\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{OH}$  реагирует также с 4- $\text{ROOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{OOH}$ , что приводит к дипероксиду с первичной гидроксильной группой 4- $\text{ROOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{OOCMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ -4 (выходы 64 и 69%) [63]. Окисляя 1,3,3-триметилиндан молекулярным кислородом в присутствии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или 40%-ного  $\text{NaOH}$  получали 1-гидроперокси- и 1-гидрокси-1,3,3-триметилиндан [64]. При алкилировании 1-гидроперокси-1,3,3-триметилиндана *трет*-бутиловым и другими спиртами или гидроксипероксидами-1,4-диизопропилбензола в уксусной кислоте в



присутствии каталитических количеств  $\text{HClO}_4$  образуются соответствующие 1-R-перокси-1,3,3-триметилинданы ( $\text{R} = t\text{-Bu}, \text{Me}_2\text{PhC}, 4\text{-}t\text{-R}^1\text{OOCMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CMe}_2$ ) или дипероксид 1,3,3-триметилиндана (выходы 72-90%) [64].

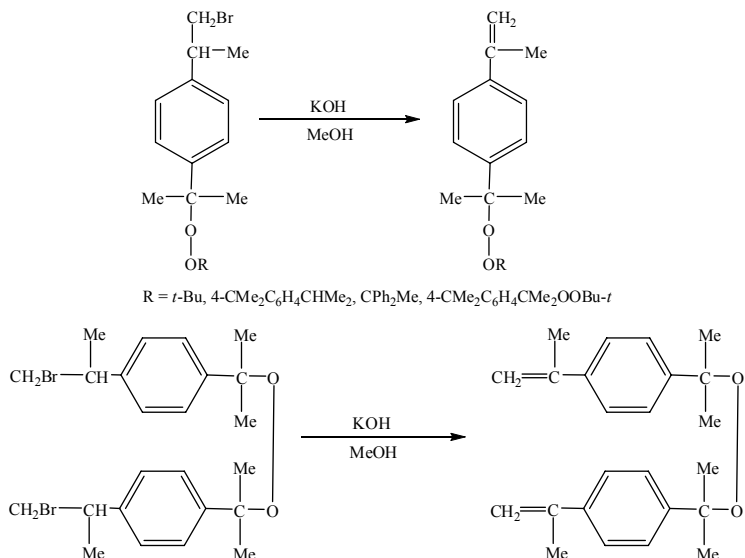
Хегель [65] из Германии предложил способ получения пероксидов формулы  $\text{ArCMe}_2\text{OOCR}^1\text{R}^2$  ( $\text{R}, \text{R}^1, \text{R}^2 =$  алкил  $\text{C}_1\text{-C}_5$  или ароматический остаток) реакцией  $\text{ArCMe}=\text{CH}_2$  с *трет*-алкилгидропероксидами  $\text{RR}^1\text{R}^2\text{COOH}$  в присутствии 20-40%-ной  $\text{HCl}$ , ее берут в количестве 0.5-2 моля на 1 моль олефина. Например, из  $\alpha$ -метилстирола с  $t\text{-BuOOH}$  получали  $\text{PhMe}_2\text{COOBu-}t$  с выходом 96%.

В японском патенте [66] соединения формулы  $(2\text{-BzC}_6\text{H}_4\text{COOCMe}_2)_2\text{R}$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2$  или  $\text{C}\equiv\text{C}$ ) получали добавлением при охлаждении до  $1\text{-}10^\circ\text{C}$  к смеси 40%-ного  $\text{NaOH}$ , бензола и диоксана  $\text{HOMe}_2\text{CC}\equiv\text{CCMe}_2\text{OOH}$  и 3-хлор-3-фенилфталида. Целевой продукт (где  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{C}$ ) получали с чистотой 96.5% и выходом 91%.

Новый подход к процессу алкилирования гидропероксида кумола галоидалканами предложен К.О. Червинским с сотрудниками [67]. Алкилирование проводили по следующей схеме: к смеси щелочи в гексаметилфосфортриамиде прибавляли гидропероксид кумола, и через 5 минут - свежеперегранный галоидалкан. Наибольший выход алкиларилпероксидов (50-70%) достигнут при использовании иодоктана, с бромоктаном выходы составляли 35-48%, с хлоргексаном - около 20%. Для полной конверсии реагентов необходим избыток щелочи.

Метод синтеза аралкильных пероксидных мономеров предложен В.А.Пучиным с сотрудниками [68]. Он заключается в дегидрогалогенировании 1-метил-2-бромэтилзамещенных аралкильных моно- и дипероксидов под действием гидроксида калия в метаноле (Схема 1.4), в результате дегидрогалогенирования которого образуются соответствующие непредельные пероксиды с выходами 76-84%.

Схема 1.4



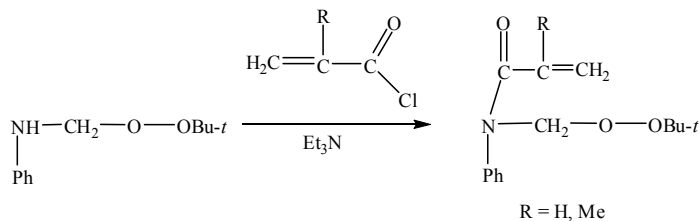
Строение непредельных пероксидов подтверждали превращением их в оксидбромиды при взаимодействии с N-бромсукцинимидом. Полученные пероксидные мономеры обладают способностью к сополимеризации с алкеновыми мономерами с образованием пероксисодержащих полимеров. Непредельные пероксидные мономеры позволяют получать реакционноспособные полимеры с пероксидными группами в боковых цепях макромолекул, они могут самоструктурироваться и инициировать привитую сополимеризацию [68].

Ряд функционально замещенных алкильных пероксидов получали реакцией галоидзамещенных алкильных пероксидов с сульфидами или гидросульфидами щелочных металлов, протекающей с сохранением пероксидных связей. Например, взаимодействием  $4\text{-ROOCMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHR}^1\text{X}$  (где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) с  $\text{NaHS}$ ,  $\text{KHS}$  или  $\text{Na}_2\text{S}$  в гетерофазной системе в присутствии катализаторов межфазного переноса (солей тетраалкиламмония) при  $25\text{-}45^\circ\text{C}$ , получали  $4\text{-ROOCMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHR}^1\text{SH}$  или  $(4\text{-ROOCMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHR}^1)_2\text{S}$ , выходы  $85\text{-}90\%$  [69]. При окислении сульфидов  $\text{H}_2\text{O}_2$  образуются  $(4\text{-ROOCMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHR}^1)_2\text{SO}_2$ . Стратегии синтеза, активности и

реакционной способности функционально замещенных аралкильных пероксидов посвящена работа [70].

Несколько работ посвящены синтезу аралкильных аминопероксидов. Например, реакцией анилина с *трет*-бутилпероксиметанолом синтезирован аминопероксид PhNHCH<sub>2</sub>OObu-*t*, выход 80% [71]. Полученный аминопероксид неустойчив и медленно разлагается даже при пониженных температурах. Аминопероксид с хлорангидами акриловой и метакриловой кислот в присутствии триэтиламина образует амиды, содержащие винильные группы, с выходами 62-63% (Схема 1.5).

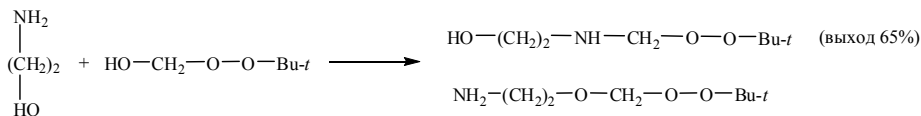
### Схема 1.5



Синтезированные амидопероксиды устойчивы при длительном хранении в холодильнике [71] при 0 ÷ -5°C.

Другой тип аминопероксидов получали методом конденсации моно- и диэтанолamina с *трет*-бутилпероксиметанолом. При изучении продуктов реакции с моноэтанолamiном было обнаружено, что в связи с более высокой нуклеофильностью атома азота, доминирующим является направление конденсации по аминогруппе (Схема 1.6) [72]. Подавлению конкурирующего направления конденсации по гидроксильной группе способствует понижение температуры до -10÷-5°C и pH среды 7-9. Выход N-*трет*-бутилпероксиметилен-1-амино-2-гидроксиэтана при эквимолекулярном соотношении моноэтанолamina и *трет*-бутилпероксиметанола составляет 65%.

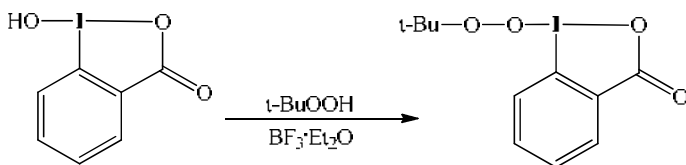
### Схема 1.6



При увеличении количества последнего до 2 молей образуется дипероксид  $(t\text{-BuOOCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  с выходом 65%. Конденсация диэтаноламина с  $\text{HOCH}_2\text{OOBu}-t$  проходила с образованием соединения  $[\text{HO}(\text{CH}_2)_2]_2\text{NCH}_2\text{OOBu}-t$  с выходом 63%. Третичная группа триэтаноламина не способна вступать в реакцию конденсации. Однако, триэтаноламин может присоединять *трет*-бутилгидропероксид по одной из OH групп с образованием соединения  $[\text{HO}(\text{CH}_2)_2]_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OOBu}-t$  с выходом 61%. Процесс этот обратимый, поэтому выход целевого продукта возрастает при удалении воды из зоны реакции. Синтезированные гидроксипероксиды ацилировали хлорангидами карбоновых кислот с образованием соответствующих сложных эфиров [72].

Можно указать на ряд синтезов пероксидов, направленных на получение их функциональных производных. Например, описывается синтез устойчивого кристаллического алкилпероксиодана взаимодействием  $t\text{-BuOOH}$  с 1-гидрокси-1,2-бензидоксол-3(1H)-оном в присутствии эфира трехфтористого бора (Схема 1.7), выход 85% [73].

### Схема 1.7



При нагревании до  $140^\circ\text{C}$  алкилпероксиодан разлагается со взрывом с

образованием смеси, состоящей из 46% 1,2-диодбензола, 6% иодбензола, 14% 2-иодбензойной кислоты и 43% ацетона. При термоллизе *трет*-бутилпероксииданов подобной структуры при комнатной температуре генерируются свободные радикалы с локализацией неспаренного электрона на атоме иода [74]. Доказательству существования промежуточных двухвалентных иодрадикалов, образующихся при термоллизе *трет*-бутилпероксииданов, посвящена работа [75].

В некоторых работах приводятся сведения о синтезе галоидзамещенных диалкилпероксидов нетрадиционным путем. В частности, реакцией 2,3-диметилбут-2-ена с 70%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  в эфире при  $-40^\circ\text{C}$  с последующей обработкой *N*-бромсукцинимидом при  $20^\circ\text{C}$  получали  $\text{HOOCMe}_2\text{CMe}_2\text{Br}$ . Алкилированием последнего гидропероксида *трет*-бутиловым спиртом получали  $t\text{-BuOOCMe}_2\text{CMe}_2\text{Br}$  [76].

Новая методика получения *бис*(оксоциклогексадиенил)пероксидов путем реакции 4-галогенциклогекса-2,5-диенонов с 4-гидропероксициклогекса-2,5-диенонами в присутствии соответствующего соединения, содержащего положительно заряженный галоген (например, *N*-иодсукцинимид) приведена в работе [77].

Полученные пероксимеркурированием 1,1-диметилциклопропана 3-галоидмеркурио-1,1-диметилпропил-*трет*-бутилпероксиды обрабатывали газообразными галогенами. Последующим гидролизом выделяли 3-галоид-1,1-диметилпропил-*трет*-бутилпероксиды [78]. Пероксиды подобной структуры получены с Cl, Br и F в качестве заместителей.

В литературных источниках, рассмотренных в разделе 1.1, приведены сведения, относящиеся к функционализации диалкил(аралкил) пероксидов, протекающих с сохранением пероксидной связи. Они ограничиваются описанием способов получения замещенных аралкильных пероксидов [68, 69]. Еще более ограничены данные по возможности функционализации диалкилпероксидов, содержащих в своем составе ацетиленовую связь с терминальным водородом [1]. Только в нескольких источниках показана

возможность реализации реакций М.Г. Кучерова и А.Е. Фаворского для диалкилпероксидов ацетиленового и енинового ряда [3-5].

## 1.2. Синтез диалкил(аралкил)пероксидов с использованием солей металлов

Одним из путей синтеза диалкильных пероксидов является взаимодействие гидропероксидов с подобными по структуре гидропероксиду углеводородами в присутствии солей металлов. Например, авторы польского патента [79] получали третичные пероксиды алкилароматических соединений реакцией кумола с гидропероксидом кумола в присутствии  $\text{CuCl}_2$  с добавлением в реакцию смесь карбонатов щелочных металлов в количестве 0.1-10% по отношению к реакционной массе. В следующей работе авторы указывают, что для гарантированной быстрой седиментации суспензии катализатора, кроме карбонатов щелочных металлов нужно добавлять 0.1-3% гидроксида щелочного металла, взятого от количества реакционной смеси [80]. Авторы японского патента [81] предложили способ получения пероксида кумола нагреванием гидропероксида кумола с кумолом при 40-120°C в присутствии 0.5-20% нафтенатов Со или Zr от количества гидропероксида. Селективное  $\alpha$ -пероксидирование тетралина *трет*-бутилгидропероксидом с образованием *трет*-бутилперокситетралина катализируется солями меди в присутствии четвертичных аммониевых соединений в водно-органической двухфазной системе [82]. В работе [83] рассматривается роль алкоксильных радикалов при синтезе диалкил- и алкиларалкильных пероксидов из углеводородов и гидропероксидов. Окислительной циклизацией в присутствии солей Cu или Sm соединения, образующегося при взаимодействии *n*-толиллития с 6-метилгепт-5-ен-2-оном, были получены два изомерных циклических пероксида, имеющих строение, идентичное природным антималярийным препаратам, выделенным из корней *Artabotrys uncinatus* [84].

Алкиларалкильный пероксид 4-*t*-BuOOCMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(O)CMe<sub>2</sub>OH получали взаимодействием 4-Me<sub>2</sub>HCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(O)CMe<sub>2</sub>Br с гидропероксидом *трет*-бутила в присутствии CuCl с последующей обработкой образовавшегося продукта 20%-ным раствором NaOH [85]. Такой пероксид использовали для фотополимеризации метилметакрилата. В патенте США [86] приводится способ получения пероксидов формулы ROOCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>XC(O)Z, где R = алкил или α-кумил, R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> = низшие алкилы, X = *m*- или *n*-фенилен, Z = Ph. Такие пероксиды получали одним из трех способов:

1. Реакцией изоалкилкетонов формулы HCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>XC(O)Z с гидропероксидом в присутствии катализаторов (солей Cu, Co, Mn, Fe, Cr или Zn - 0.0001-0.1 моля на 1 моль гидропероксида).

2. Реакцией третичных спиртов формулы HOOCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>XC(O)Z с гидропероксидом в присутствии кислотного катализатора (минеральной кислоты в количестве 0.001-1 моль на 1 моль гидропероксида).

3. Реакцией изоалкенилкетонов формулы R<sup>3</sup>CH=CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>XC(O)Z, где R<sup>3</sup> = H, низший алкил с гидропероксидом в присутствии минеральной кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>) или ZnCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> в количестве 0.001-1 моль на 1 моль гидропероксида ROOH.

Полученные вышеприведенными способами [86] пероксиды использовали в качестве инициаторов фото- и термополимеризации.

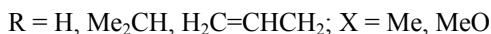
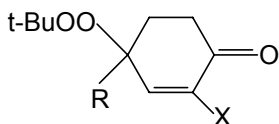
Новый способ синтеза смешанных пероксидов в условиях жидкофазного окисления по Бартону алкилбензолов, сопряженных алкенил- и алкинилбензолов предложен итальянскими исследователями [87]. Он заключается в нагревании при 60°C и перемешивании в атмосфере азота смеси, состоящей из 5 ммоль ароматического соединения, 3 мл пиридина, 0.3 мл уксусной кислоты, 0.5 ммоль Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O, 1 ммоль *t*-BuOOH. Из толуола, этилбензола, кумола и *n*-цимола таким способом были получены соответственно пероксиды PhCH<sub>2</sub>OOBu-*t*, PhCH(Me)OOBu-*t*, PhMe<sub>2</sub>COOBu-*t* и *n*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>2</sub>OOBu-*t* с выходом 60-88%.

Установлена возможность образования смешанных пероксидов при

окислении при помощи *t*-BuOOH в присутствии солей или комплексов металлов (Cu, Fe, Mn) органических соединений различных классов, а именно: *n*-крезола, циклогексена, акрилонитрила, стирола,  $\alpha$ -метилстирола [88]. Приведено объяснение протекания таких реакций в рамках гипотезы Ингольда-Фишера об одновременной генерации «устойчивого» и «неустойчивого» органических радикалов. При окислении *n*-крезола 2 эквивалентами гидропероксида *трет*-бутила в присутствии 0.02 молей металлопорфириновых комплексов Fe или Mn, в качестве главного продукта был получен 1-метил-1-*трет*-бутилпероксициклогекса-2,5-диен-4-он с выходом 87-89%. Выход его резко снижается при использовании недостатка гидропероксида *трет*-бутила. В этой реакции при использовании 5-10 мольных %-ов  $\text{Cu}[\text{O}(\text{O})\text{CMe}]_2$  в отсутствие пиридина при 50°C был получен исключительно целевой продукт (1-метил-1-*трет*-бутилпероксициклогекса-2,5-диен-4-он).

Окисление циклогексена гидропероксидом *трет*-бутила приводит к 3-*трет*-бутилпероксициклогексену-1. При окислении акрилонитрила *t*-BuOOH и  $[\text{PhC}(\text{O})\text{O}]_2$  получена смесь  $\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{OOBu-}t)\text{CN}$ ,  $t\text{-BuOOCH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{OOBu-}t$ ,  $\text{Ph}_2$  и  $\text{PhC}(\text{O})\text{OPh}$  с общим выходом 58%. Окисление стирола и  $\alpha$ -метилстирола приводит к смесям пероксидных и непероксидных продуктов. Из 2-метилциклогексанона с выходом 77% получен пероксид 2-метил-2-*трет*-бутилпероксициклогексанон [88]. В работах [89,90] сообщается о катализируемом солями металлов (Cr или Co) окислении эвгенола, 2-метил-4-пропилфенола и крезоло гидропероксидом *трет*-бутила в присутствии каталитических количеств  $\text{CrO}_3$ , пиридинийдихромата,  $(\text{Bu}_3\text{SnO})_2\text{CrO}_2$  или солей Co с образованием соответствующих пероксидов приведенной ниже формулы с выходом 60-82% (Схема 1.8).

### Схема 1.8

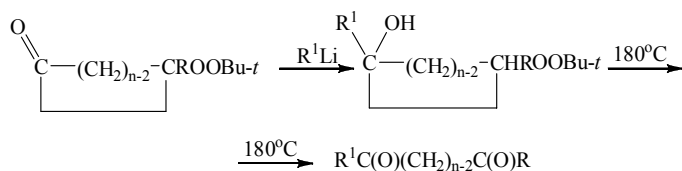




Катализируемое комплексными соединениями различных металлов окисление фенолов алкилгидропероксидами изучено также в работе [91]. Были исследованы комплексы различных металлов, среди которых наиболее эффективным катализатором этого процесса оказалось производное рутения -  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  [91].

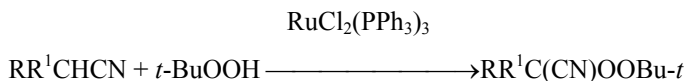
2-*трет*-Бутилпероксициклоалканоны реагируют с литийорганическими соединениями с образованием соответствующих 1,2-диалкил-2-*трет*-бутилперокси-1-циклоалканолов с выходами 94-100% [92]. Последние термическим разложением были превращены в 1,н-дикетоны (Схема 1.9) с выходами 85-100% [89].

**Схема 1.9**



Японскими исследователями [93] изучено катализируемое  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  окисление нитрилов *трет*-бутилгидропероксидом (Схема 1.10), приводящее к нитрил-замещенным пероксидам с выходом 42-97%.

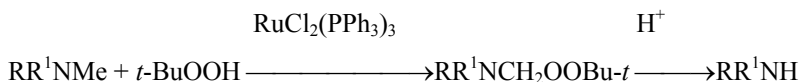
**Схема 1.10**



В другой работе этих же авторов [94] описано катализируемое  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  окисление *трет*-аминов  $\text{RR}^1\text{NMe}$ , которое протекает селективно по метилу и приводит при использовании *трет*-бутилгидропероксида к  $t\text{-BuOOCH}_2\text{NRR}^1$  с выходом 65-96%. Последние при действии кислот

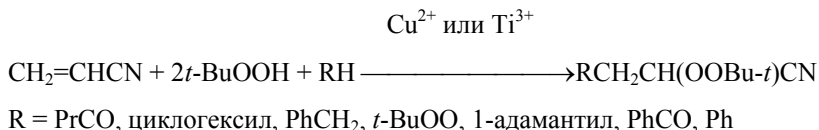
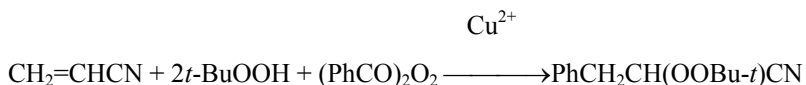
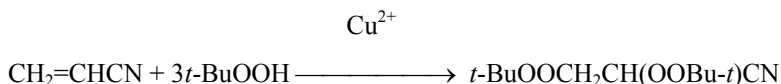
претерпевают N-деметилование с выходом 61-88% (Схема 1.11).

### Схема 1.11



Используя соли  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Ti}^{3+}$ , S. Araneo с сотрудниками [95] показали, что нитрилы также легко окисляются в  $\alpha$ -положении к нитрильной группе, и ими был разработан общий способ синтеза дипероксидов, основанный на свободнорадикальном окислительном алкилировании, ацилировании и арилировании акрилонитрила в присутствии *трет*-бутилгидропероксида (Схема 1.12). S. Araneo с сотрудниками установили, что в присутствии доноров водорода окислительное алкилирование происходит с образованием монопероксидов.

### Схема 1.12



### 1.3. Применение диалкилпероксидов

Описанные ранее в обзоре области использования диалкил(арил)пероксидов продолжают пополняться новой информацией о конкретных композициях, сополимерах и о применении иницирующих систем.

Так, известные 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексин-3, 1,3-бис(*трет*-бутилпероксиизопропил)бензол, 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексан применяют для получения композиций на основе полиэтилена с целью формирования методом раздува изделий, обладающих улучшенными перерабатываемостью и механическими свойствами [96]. Вышеупомянутые пероксиды и пероксид дикумила использовали для получения полимерной композиции на основе полиэтилена или его сополимеров с индексом расплава 0.31 г/10 мин [97]. Модифицированные сополимеры полиолефинов, обладающие хорошей адгезией к Al и Cu, получали экструдированием смеси сополимеров этилена с бутилакрилатом и добавлением фумаровой кислоты в присутствии ранее упомянутых пероксидов [98].

Композицию для изготовления изоляции для проводов готовят из смеси полиэтилена, этилен-пропиленового каучука и политетрафторэтилена формованием листов, которые размалывают, вводят в миксер, добавляют 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексин-3 и гомогенизируют при 121-132°C [99]. Этот же пероксид использовали для получения низкоплавящихся полиолефинов [100], сшивки модифицированного полипропилена [101], получения пористых пленок или пластин на основе полиэтилена низкой плотности, сополимера этилена с 1-бутеном и пластификатора [102], получения композиции на основе полиэтилена с улучшенной ударопрочностью и стойкостью к термодеструкции, используемой для ротационного формования [103].

Формовочную композицию на основе 1,4-полифениленового эфира

получали в экструдере при 320°C смешением малеинового ангидрида с 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексином-3. Полученная композиция имела хорошую ударопрочность и теплостойкость и представляла собой модифицированный 1,4-полифениленовый простой эфир и блоксополимер стирол-бутадиен-стирол [104]. В другом японском патенте [105] композицию, состоящую из 1,4-полифениленового эфира и смеси 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексина-3 с  $\alpha, \alpha^1$ -бис(*трет*-бутилперокси)-*м*-изопропилбензолом, ламинировали металлической фольгой и использовали для получения изоляционных материалов. 2,5-Диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексин-3 использовали для получения из этилен-пропиленового сополимера и стекловолокна литьевого материала легкого веса, повторно перерабатываемого, обладающего отличной стабильностью и обрабатываемостью [106]. С использованием этого же инициатора на основе сополимера олефина и ненасыщенных карбоновых кислот или их ангидридов получают термостойкие композиции с улучшенными эластичностью и адгезией, применяемые для изготовления клеев-расплавов, а также слоистого материала с высокой термостойкостью [107]. 2,5-Диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексин-3 использовали для изготовления устойчивого к нефтепродуктам и атмосферному воздействию сополимера, полученного из 1-бутена, циклического олефинового полимера и циклического алкена [108].

В работе [109] методом ЭПР изучена химическая модификация полипропилена под влиянием свободных радикалов, генерируемых тремя типами пероксидов: *трет*-бутилпербензоатом, 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексином-3 и пероксидом бензоила. Было подтверждено, что тип пероксида, концентрация, температура и время реакции являются факторами, влияющими на уровень концентрации радикалов.

Полипропиленовые смолы с контролируемым массовым распределением были получены введением органических пероксидов – Lupersol-101 [2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексан] и Lupersol-130 [2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексин-3] фирмы ELF Atochem (Франция) в

процессе экструзии [110]. При увеличении концентрации пероксидов от 0 до 0.5% молекулярно-массовое распределение заметно уменьшается, но при дальнейшем увеличении концентрации инициатора слабо уменьшается диапазон массового распределения.

Композиция для изготовления искусственных медицинских материалов была получена литьем под давлением высокомолекулярного полиэтилена в присутствии 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексина-3 [111]. Пероксидная сшивка ведет к уменьшению степени кристалличности, максимума температуры плавления. Стерилизуют изделия  $\gamma$ -облучением при комнатной температуре на воздухе. Смесь полиэтилена высокой плотности и Lupersol-101 использовали для улучшения свойств композиции для изготовления бутылок [112].

Полициклоолефины с высокой степенью сшивки получали путем полимеризации олефинов через метатезисный механизм в присутствии сшивающего агента [Lupersol-101 и Lupersol-130] и рутениевого комплексного катализатора [113].

С применением 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексина-3 была исследована прививка N-метилмалеинимидного фрагмента к н-эйкозану, сквалану и полиэтилену в толуоле [114] в интервале температур 130-170°C. В результате реакции образуются нерастворимые продукты. В соответствии с данными ЯМР на молекулу эйкозана и сквалена приходится 6-14 молекул N-метилмалеинимидного фрагмента. Содержание последнего в полиэтилене достигает 2.7%.

Результаты исследования прививки малеинового ангидрида на углеводородные носители (эйкозан, сквалан, полиэтилен и др.) под действием 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексина-3 в полярных и неполярных растворителях при 140-175°C, приводятся в работе [115].

Изоляционное покрытие для кабеля получали из этиленового полимера, сшитого при помощи 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексина-3 [116].

Полиолефиновую композицию для пленок получали из этиленового

полимера, модифицированного этилен-пропиленового блоксополимера в присутствии 0.001-0.1% органического пероксида, например, 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексина-3 [117].

В работе [118] описан синтез и реакции пероксидных мономеров, которые находят практическое применение для получения пероксидных функциональных сополимеров, латексов и поверхностно-активных веществ. В качестве таких мономеров использованы  $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CCMe}_2\text{OOR}$  и  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHCMe}_2\text{OOR}$ .

Особенности полимеризации в присутствии пероксидных мономеров приводятся в работе [119]. Показано, что наличие заместителей у  $\alpha$ -углеродного атома приводит к снижению термической устойчивости пероксидов. Образующиеся при распаде пероксидов вторичные радикалы малоактивны и преимущественно участвуют в реакциях обрыва цепи, т.е. такие пероксиды проявляют слабый ингибирующий эффект. С использованием пероксидов такой структуры были получены гетерофункциональные полимероксиды, содержащие гидроксил-, карбоксил-, нитрил-, хлор-, амид- и ангидридные функциональные группы. Гетерофункциональные полимероксиды были синтезированы в виде олигомеров, водо- и маслорастворимых поверхностно-активных веществ, сополимеров, каучуков и латексов [120]. Промышленные испытания были проведены для пероксидных латексов, проявивших высокую адгезию при креплении эластомеров к синтетическим волокнам в шинах, конвейерных лентах, различных резинотехнических изделиях [117].

Полипропилен был экструдирован с использованием пероксида Lupersol-101 для получения модифицированных полимерных композиций с повышенной тепло- и химостойкостью, перерабатываемых литьем под давлением или экструзией в материалы, используемые в электронных или электротехнических изделиях или при отделке автомобилей: в расплаве при 150-350°C смешивают 100 ч полимерного компонента и 0.05-5 ч органических пероксидов с временем полураспада при 150°C > 5 (> 30) мин [121, 122]. Композицию с улучшенными

механическими свойствами получали [123] смешением 100 ч ароматического сложного полиэфира, 1-90 ч модифицированного сополимера ненасыщенной карбоновой кислоты и сополимера этилена и  $\alpha$ -олефина в присутствии 0.001-1% органического пероксида - 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексина-3.

С целью оценки доли фотохимического и термического сшивания полиэтилена и оптимизации методов его получения было изучено влияние нафталина и антрацена на разложение низкомолекулярных пероксидов и накопление гель-фракции при облучении светом с  $\lambda = 254, 313$  и  $365$  нм [124].

Влияние пероксидов на скорость фотопревращения антрацена усиливается в ряду: ди-*трет*-бутилпероксид < *трет*-бутилкумилпероксид и бис-ди-*трет*-бутилпероксиизопропилбензол < дикумилпероксид < *трет*-бутилгидропероксид. При этом предварительный нагрев при  $150-190^{\circ}\text{C}$  в течение 10 мин образцов, содержащих бензофенон и *трет*-бутилкумилпероксид, приводит к увеличению начальной скорости фотохимического сшивания, а при высоких температурах - к термическому сшиванию. Влияние природы пероксидных инициаторов на некоторые свойства ударопрочного полистирола изучали с использованием *трет*-бутилперпропионата, *трет*-бутилперакрилата (для сравнения), диметилвинилэтилметил-*трет*-бутилпероксида, олигомерных и полимерных пероксидов по природе подобных последнему типу пероксидов [125]. На термомеханических кривых олиго- и полипероксидов независимо от режима полимеризации характерно появление области высокоэластичного состояния, что связано с увеличением гибкости макромолекул полистирола с ростом их размеров. На основании этих и других данных авторы сделали вывод о том, что улучшенными свойствами обладает полистирол, полученный в присутствии макроинициаторов.

Диалкильные пероксиды применяют в качестве иницирующих добавок также и при приготовлении полиамидных и фторуглеродных композиций. Например, полиамидная композиция (поликапроамид,

полигексаметиленадип(себац)амид, сополимер этилена с  $\alpha$ -олефинами,  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными карбоновыми кислотами) и 0.001-2 ч органических пероксидов [пероксиды ди-*трет*-бутила или дикумила, *трет*-бутилкумилпероксид, 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексан и 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексин-3] использовали для получения однородных композиций с улучшенными механическими свойствами и устойчивостью к действию неорганических солей [126]. Последний из вышеупомянутых пероксидов использовался в качестве инициатора при полимеризации N-замещенных оксибицикло[2.2.1]гепта-5-ен-2,3-дикарбоксиимидов в присутствии стирола для получения термостойких сополимеров [127].

Для получения композиций, отверждаемых в две стадии, смешивали сополимер на основе 3-бромперфторпропил- или 2-бромперфторпропилвиниловых эфиров и сополимеризуемые с ними фторированные мономеры с органическими пероксидами [2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексан или -гексин-3, пероксиды ди-*трет*-бутила и -кумила, *трет*-бутилкумилпероксид,  $\alpha,\alpha^1$ -бис-(*трет*-бутилперокси)-*n*-диизопропилбензол] [128]. Материалы на основе этих композиций отличаются повышенной эластичностью, механической прочностью и низкой остаточной деформацией сжатия. Для упрощения технологии и повышения эластичности лаковых покрытий получали композиции на основе эпоксидного олигомера [129] и пероксидного соединения при нагревании в среде органического растворителя. В качестве эпоксидных олигомеров использовали диглицидиловые эфиры дифенилолпропана, резорцина и этиленгликоля, в качестве пероксидного соединения - 1,2-эпокси-*трет*-бутилпероксипропан.

Иод- и бромзамещенные фторполимеры вулканизировали при 185°C Perhexyne-25B [2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексин-3] (0.8% от массы) [130].

С использованием диалкилпероксидов был приготовлен ряд композиций



на основе полиолефиновых каучуков, эластомеров, акрилатов и полидиметилсилоксанов [131]. Например, устойчивая к подвулканизации каучуковая композиция для электрических кабелей была приготовлена на основе этилен-пропилен-диенового сополимера, пероксида дикумила и 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексина-3, N,N<sup>1</sup>-фениленбис(малеимида), графита, сажи и оксида цинка [132]. Сополимер бутадиена с метакриламидом и диметилвинилэтинилметил(*трет*-бутилпероксидом), проявляющий адгезионные свойства к корду и резине, получали эмульсионной полимеризацией [133]. Для получения прозрачных эластомерных композиций с повышенной теплостойкостью смешивали 100 ч, содержащих 0.5-20% силоксановых звеньев сополимера этилена,  $\alpha$ -олефинов, и, возможно, диенов; в качестве пероксидов использовали пероксиды дикумила, *трет*-бутила, 1,1-бис(*трет*-бутилперокси)-3,3,5-триметилциклогексан, 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексан или -гексин-3 [134]. Маслорастворимые присадки к смазочным маслам, улучшающие индекс вязкости последних, получают высокотемпературной привитой сополимеризацией 2(4)-винилпиридина на сополимер этилена с другими  $\alpha$ -олефинами в присутствии пероксида *трет*-бутила или 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексина-3 [135]. Нетоксичные композиции получали на основе нитрильного и вулканизующегося силиконового каучука, органических вспенивающих агентов с использованием органических пероксидов, например, Perhexyne-25B [136].

Путем смешения полиэтилена низкой плотности с полиамидом получали полимерную композицию с использованием пероксида Luperox-XL-130 и триаллилциануратного сшивающего агента [137]. Резина, полученная из сополимера нитрила и диена с сопряженными связями, метакрилата Zn, SiO<sub>2</sub> и 0.2-10% органического пероксида [пероксид дикумила, *трет*-бутила, 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексина-3 или -гексана], обладала хорошей стойкостью к нагреванию, улучшенной остаточной деформацией при сжатии [138]. Последний пероксид использовался также в качестве

отверждающего агента для композиции, состоящей из эластомерного соединения, соли металла ненасыщенной карбоновой кислоты (например, диакрилата цинка) и фенотиазина в качестве ингибитора [139]. Резиновые композиции на основе эластомера, пластификатора и наполнителя получали с использованием пероксидов [2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексина-3 или -гексана, пероксидов дикумила и ди(*трет*-бутила)] [140], а на основе пропиленового полимера и винилового ароматического мономера - с использованием Perhexyne-25B [141].

На основе метакрильных полимеров отверждением пероксидом ди(*трет*-бутила), 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексином-3 или -гексаном [142], получали сшитые продукты; прививкой глицидилметакрилата к полипропилену в присутствии 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексина-3 - полипропилен с высокой степенью прививки [143]. Последний пероксид использовали для приготовления изоляционных резин, применяемых условиях неблагоприятного атмосферного воздействия [144], а также для модификации полиацеталей полимеризующимися соединениями [145]. Серосодержащие пероксидные инициаторы  $[(4\text{-ROOCMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHR}^1)_2\text{S}]$ ,  $\text{R} = \text{трет-бутил}$  и *трет*-пентил] были использованы для синтеза термо-, свето- и озоностойких полимеров [146], а инициатор Lupersol-101 [2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексан] - для направленного регулирования молекулярно-массового распределения полимера [147].

В качестве примеров применения диалкилпероксидов для решения научно-практических задач, можно привести исследования методом электронного парамагнитного резонанса процесса образования свободных радикалов при их термоллизе в различных растворителях [148]. Ряд представителей диалкилпероксидов проявил высокую биологическую и антимикробную активность, например, по отношению к штаммам *Trichomonas vaginalis* [149,150]. Учитывая большие объемы производства и потребления органических пероксидов в промышленности были проведены специальные исследования по

оценке и безопасности транспортировки диалкилпероксидов [151].

Из рассмотренной в обзоре литературы по синтезу, функционализации и применению диалкилпероксидов следует, что пероксиды, содержащие в своей структуре ацетиленовую связь, являются как объектами для изучения свойств пероксидов, так и источниками свободных радикалов в процессах полимеризации, сополимеризации и структурирования полиолефинов. Использование в этих процессах таких пероксидов предполагает наличие строго определенных температурных диапазонов генерирования свободных радикалов и вполне конкретных физико-химических свойств. Добиться требуемых характеристик помогает функционализация упомянутых типов пероксидов, в первую очередь, ацетиленсодержащих пероксидов с терминальной ацетиленовой связью. Учитывая изложенное выше, нам казалась обоснованной постановка работы по замещению атома водорода терминальной ацетиленовой связи пероксиалк-1-инов на атом металла и использованию пероксисодержащих ацетиленидов металлов для введения различных функциональных групп в ацетиленовые пероксиды.

## Глава 2. Пероксиацетилены металлов (Hg, Ag, Li) в синтезе функционально замещенных диалкилпероксидов (осуждение результатов)

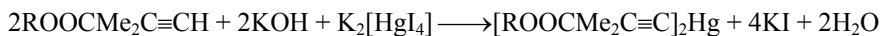
Синтез пероксиацетиленов Hg, Ag и Li проводился реакцией металлирования пероксиалк-1-инов путем замещения атома водорода терминальной ацетиленовой группы на атомы соответствующих металлов. В качестве пероксиалк-1-инов были выбраны соединения общей формулы  $\text{ROOCMe}_2\text{C}\equiv\text{CH}$  ( $\text{R} = t\text{-алкил, циклоалкил, аралкил}$ ), металлирующими агентами служили соединения соответствующих металлов.

### 2.1. Синтез ди-*трет*-алкил-, циклоалкил-, аралкилпероксиацетиленов ртути меркурированием пероксиалк-1-инов

Известно меркурирование ацетиленовых соединений щелочным раствором иодной ртути в спирте [152]. Сведения по меркурированию 1-алкинов, содержащих реакционноспособные пероксидные группы, в литературе отсутствуют.

Нами разработан способ меркурирования пероксиалк-1-инов (1-6) тетраиодмеркуратом калия (раствор Туле,  $d\ 3.196\ \text{г/см}^3$ ) в щелочной водно-диоксановой среде, протекающий с сохранением пероксидной группы и образованием неизвестных ранее ацетиленовых ртутьсодержащих алкил(циклоалкил, аралкил)пероксидов (7-12) (Схема 2.1) [153-155]. Методика меркурирования непероксидных ацетиленов в среде этанола, приведенная в работе [152], оказалась непригодной для синтеза ртутьсодержащих пероксидов (7-12) из-за разложения пероксидной группы.

## Схема 2.1



1-6

7-12

R = CMe<sub>3</sub> (**1,7**), CMe<sub>2</sub>Et (**2,8**), CMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me (**3,9**), CMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-цикло (**4,10**),

CMe<sub>2</sub>Ph (**5,11**), CPh<sub>3</sub> (**6,12**)

Синтезированные соединения представляют собой кристаллические вещества (**7,12**) или бесцветные жидкости (**8-11**). Пероксиды (**7-11**) хорошо растворимы в обычных органических растворителях и нерастворимы в воде. Соединение (**12**) растворимо в хлороформе, диоксане, плохо растворимо в углеводородах и спиртах. Пероксиды (**7-12**) стабильны при хранении. Соединения (**8-11**) очищали хроматографированием на колонке, пероксиды (**7,12**) - кристаллизацией.

Физико-химические константы, выходы, данные спектров ЯМР <sup>1</sup>H представлены ниже (Таблица 2.1 и Таблица 2.2). В ИК спектрах пероксидов (**7-12**) отсутствуют полосы поглощения терминальной ацетиленовой связи C≡CH (2220 и 3300 см<sup>-1</sup>) и наблюдаются полосы поглощения в области 2170 см<sup>-1</sup>, характерные для ацетиленовых связей (C≡C)<sub>2</sub>Hg [156].

Таблица 2.1 - Свойства пероксиацетиленов ртути (**7-12**)

№	Выход, %	$d_{20}^{20}$	$n_D^{20}$	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		М	
				Hg	O <sub>акт</sub>		Hg	O <sub>акт</sub>	Найдено	Вычислено
7 <sup>а)</sup>	91	-	-	39.13	6.05	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> Hg	39.25	6.26	466.9	511.0
8	95	1.4616	1.4965	37.59	5.69	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> Hg	37.21	5.94	499.1	539.1
9	92	1.3752	1.4915	35.14	5.80	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> Hg	35.36	5.64	527.9	567.1
10	69	1.3634	1.5115	30.55	4.80	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub> Hg	30.99	4.94	629.6	647.3
11	99	1.4302	1.5590	31.44	4.79	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> Hg	31.58	5.04	608.0	635.2
12 <sup>б)</sup>	84	-	-	22.61	3.54	C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub> Hg	22.71	3.62	869.9	883.4

Примечание - а) Т. пл. 72-73°C, б) Т. пл. 182-183°C.

Таблица 2.2 - Данные ЯМР  $^1\text{H}$  спектров пероксиацетиленидов ртути (7-12)

№	$\delta$ , м.д.
7	1.30 с (9H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.50 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ )
8	0.91 т (3H, Me), 1.20 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.50 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.60 к (2H, $\text{CH}_2$ )
9	0.90 т (3H, Me), 1.20 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.47 с и 1.46-1.73 м (10H, $\text{Me}_2\text{C}$ и $(\text{CH}_2)_2$ )
10	1.17 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.47 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.65-1.92 м (11H, $\text{C}_6\text{H}_{11}$ - цикло)
11	1.47 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.63 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 7.45-7.70 м (5H, Ph)
12	1.27 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 7.25-7.52 м (15H, $\text{CPh}_3$ )

Пероксиацетилениды ртути - относительно термически устойчивые соединения. В отличие от пероксидов, имеющих атом ртути, связанный непосредственно с О-О группой, и разлагающихся с заметной скоростью выше 90-100°C [157, 158], синтезированные пероксиды активно разлагаются лишь при 140-150° С. Для пероксидов (11,12) потеря активного кислорода в кипящем *n*-ксилоле (в атмосфере азота) в течение 2 ч составляет в среднем 40-55 %. В отличие от ртутьорганических пероксидов (соединений, содержащих группировки атомов Hg-O-O-Hg или Hg-O-O-C) [157, 158], термическое разложение пероксидов (7-12) протекает без выделения ртути.

Пероксиацетилениды ртути представляют самостоятельный интерес в качестве промоторов адгезии полиолефинов к металлам [154]. Использование пероксида (7) позволяет в 2-4 раза повысить адгезионную прочность соединения полиэтилена с фольгой из алюминия или никеля за счет обработки соединяемых поверхностей 0.5-2 %-ным гексановым раствором соединения (7) или введения его в полиэтилен в количестве 0.25-2 мас. %. Полученный материал может быть использован при изготовлении фольгированных диэлектриков и полимерных покрытий различного назначения [154].

В работе [159] изучена возможность использования пероксиацетиленидов ртути, в частности (7), как агента структурирования полиэтилена и его наполненных композиций с одновременным приданием ему повышенной биостойкости. Физико-механические свойства полиэтилена, структурированного этим пероксидом при 160°C, не отличаются от свойств

аналогичных композиций с пероксидом дикумила и ди(*трет*-бутилперокси)-изопропилбензолом. Использование пероксида (7) при 180°C приводит к повышению (в 2 раза по сравнению с применением промышленных инициаторов) стойкости композиций к преждевременной сшивке (подвулканизации), что дает возможность проводить переработку полиэтилена, структурированного пероксидом (7), различными методами, особенно методом литья под давлением.

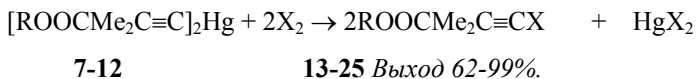
Наличие атома ртути в молекуле пероксиацетиленов (7-12) может придать им, как и ртутьорганическим пероксидам [160], фунгицидные свойства, приводящие к повышению устойчивости полимеров к микробиологическому воздействию.

Микробиологические испытания показали, что пероксид (7), в отличие от пероксида дикумила, проявляет высокую противогрибковую активность в жидкой питательной среде Чапека-Докса, минимальная ингибирующая активность - 0.01 %. На поверхности образцов полиэтилена, структурированного пероксидом (7), в течение 28-84 суток грибы не растут. На поверхности питательной среды вокруг образцов имеется очень широкая зона задержки роста грибов, свидетельствующая об их чрезвычайно высокой фунгицидной активности. Хотя полиэтилен и считается относительно биостойким, однако в процессе эксплуатации под воздействием факторов окружающей среды грибостойкость его снижается и физико-механические характеристики ухудшаются, что особенно недопустимо для электроизоляционных материалов, диэлектриков и т.п. [161, 162]. Повысить фунгицидность полиэтилена, структурированного пероксидом дикумила, можно добавлением в композиции даже незначительных количеств (0.01-0.1 %) пероксида (7) [159].

## 2.2. Реакции пероксиацетиленидов ртути с галогенами

Нами показано, что пероксиацетилениды ртути (**7-12**) являются удобными реагентами для синтеза галогенсодержащих пероксидов (**13-25**) [154,155,163]. Реакции пероксиацетиленидов ртути с бромом и иодом гладко протекают с замещением атома ртути на атом галогена (Схема 2.2). В результате этих реакций с высокими выходами нами синтезированы 1-бром- (**13-18**) и 1-иод- (**19-24**) содержащие пероксиацетилены.

### Схема 2.2



R = CMe<sub>3</sub> (**7,13,19**), CMe<sub>2</sub>Et (**8,14,20**), CMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me (**9,15,21**),  
CMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-цикло (**10,16,22**), CMe<sub>2</sub>Ph (**11,17,23**), CPh<sub>3</sub> (**12,18,24,25**)  
X = Br (**13-18**), I (**19-24**), Cl (**25**)

Наиболее подходящими растворителями для проведения реакции пероксиацетиленидов ртути с галогенами являются хлороформ и четыреххлористый углерод. Пероксиацетилениды ртути и галогены использовались в мольном соотношении 1:2. Энергично реагируют пероксиацетилениды ртути с бромом (температура  $-35 \div -40^{\circ}\text{C}$ , время реакции 2 ч), для протекания реакции с менее реакционноспособным иодом необходимо длительное выдерживание реакционной смеси (18-24 ч) при  $20-23^{\circ}\text{C}$ .

Реакция пероксиацетиленидов ртути с хлором приводит к сложной смеси ацетиленовых хлорсодержащих соединений и соответствующих пероксиацетиленов с  $C\equiv CH$  группами. По-видимому, наряду с замещением атома ртути на атом хлора протекает хлорирование углеводородной цепи с выделением  $HCl$ , что приводит к расщеплению  $C-Hg$  связи [152]. Из сложной смеси продуктов реакции лишь в случае **(12)** кристаллизацией выделен чистый хлорсодержащий пероксиалкин **(25)**.



Галогенсодержащие пероксиды представляют собой жидкости (**13-17,19-22**) или кристаллические вещества (**18,23-25**). Пероксиды хорошо растворимы в органических растворителях. Бромпероксиды (**13-18**) и хлорпероксид (**25**) устойчивы при хранении при 0-5°C, иодпероксиды (**19-24**) стабильны при хранении в течение нескольких месяцев при -15 ÷ -20°C, при 20-23°C они частично разлагаются с выделением иода.

Физические константы, выходы, данные элементного анализа, параметры спектров ЯМР  $^1\text{H}$  представлены ниже (Таблица 2.3 и Таблица 2.4). В ИК спектрах пероксидов (**13-25**) отсутствуют полосы поглощения в области 2170  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) $_2\text{Hg}$  группы и имеются полосы поглощения валентных колебаний ацетиленовой связи в группе  $\text{C}\equiv\text{CHal}$  при 2225  $\text{см}^{-1}$  - бромпероксиды (**13-18**), 2190  $\text{см}^{-1}$  - иодпероксиды (**19-24**), 2220 и 2255  $\text{см}^{-1}$  - хлорпероксид (**25**) [156].

Таблица 2.3 - Свойства галогенсодержащих пероксидов (**13-25**)

№	Выход, %	Т. кип., °C (мм. рт. ст.), Т. пл., °C	$d_{20}^{20}$	$n_D^{20}$	Найдено, %			Формула	Вычислено, %			М	
					С	Н	Х		С	Н	Х	Найд.	Выч.
<b>13</b>	70	43-44 (4)	1.1936	1.4538	45.53	6.48	33.64	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{BrO}_2$	45.91	6.43	39.99	229.1	235.1
<b>14</b>	70	42-43 (1)	1.1915	1.4580	48.50	7.08	31.93	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BrO}_2$	48.21	6.88	32.07	237.8	249.2
<b>15</b>	62	66-67 (1)	1.1516	1.4560	49.92	7.43	30.96	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$	50.20	7.28	30.36	248.2	263.2
<b>16</b>	69	66-67 (0.04)	1.1698	1.4865	56.11	8.05	26.48	$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{BrO}_2$	55.45	7.64	26.35	291.2	303.2
<b>17</b>	86	73-74 (0.03)	1.2424	1.5195	56.73	6.58	26.50	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{BrO}_2$	56.58	5.77	26.89	291.6	297.2
<b>18</b>	83.5	69-70	-	-	68.20	5.12	18.40	$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{BrO}_2$	68.42	5.02	18.96	413.6	421.4
<b>19</b>	96	-	1.3931	1.4880	38.13	5.52	45.52	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{IO}_2$	38.32	5.36	44.98	265.4	282.4
<b>20</b>	99	-	1.3682	1.4875	40.44	6.14	42.83	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{IO}_2$	40.56	5.79	42.85	277.5	296.2
<b>21</b>	90	-	1.2717	1.4820	43.23	6.16	40.94	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{IO}_2$	42.60	6.17	40.91	307.6	310.2
<b>22</b>	85	-	1.2935	1.5070	48.32	6.50	36.60	$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{IO}_2$	48.01	6.62	36.23	341.3	350.2
<b>23</b>	88	64-65	-	-	48.55	5.29	36.99	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{IO}_2$	48.86	4.98	36.87	322.6	344.2
<b>24</b>	85	85-86	-	-	61.75	4.90	26.72	$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{IO}_2$	61.55	4.52	27.10	444.3	468.3
<b>25</b>	70	68-69	-	-	76.75	5.79	9.14	$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{ClO}_2$	76.49	5.62	9.41	366.6	376.9

Таблица 2.4- Данные ЯМР  $^1\text{H}$  спектров галогенсодержащих пероксидов (13-25)

№	$\delta$ , м.д.
13	1.20 с (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.35 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ )
14	0.84 т (3H, Me), 1.17 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.43 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.50 к (2H, $\text{CH}_2$ )
15	0.87 т (3H, Me), 1.17 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.37 с и 1.29 м (10H, $\text{Me}_2\text{C}$ и $(\text{CH}_2)_2$ )
16	1.10 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.42 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.62-1.94 м (11H, $\text{C}_6\text{H}_{11}$ -цикло)
17	1.50 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.62 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 7.26-7.53 м (5H, Ph)
18	1.25 с ( $\text{Me}_2\text{C}$ ), 7.25-7.70 м (15H, $\text{CPh}_3$ )
19	1.22 с (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.44 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ )
20	0.87 т (3H, Me), 1.18 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.47 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.51 к (2H, $\text{CH}_2$ )
21	0.87 т (3H, Me), 1.14 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.41 с и 1.32-1.50 м (10H, $\text{Me}_2\text{C}$ и $(\text{CH}_2)_2$ )
22	1.10 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.42 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.62-1.90 м (11H, $\text{C}_6\text{H}_{11}$ -цикло)
23	1.53 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.65 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 7.71-7.95 м (5H, Ph)
24	1.32 с ( $\text{Me}_2\text{C}$ ), 7.65-7.95 м (15H, $\text{CPh}_3$ )
25	1.22 с ( $\text{Me}_2\text{C}$ ), 7.10-7.36 м (15H, $\text{CPh}_3$ )

Бром- (13-18) и иодпероксиды (19-25) - можно использовать для синтеза диацетиленовых пероксидов по реакции Ходкевича-Кадио [164].

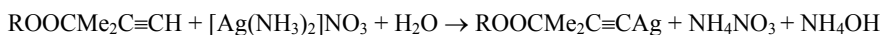
### 2.3. Синтез *трет*-алкил-, циклоалкил-, аралкилпероксиацетиленидов серебра

В связи с тем, что синтезированные пероксиацетилениды ртути (7-12) оказались недостаточно реакционноспособными соединениями, нами проведена работа по отработке методов синтеза пероксиацетиленидов других металлов.

Насколько нам известно, ацетилениды серебра, содержащие реакционноспособные пероксидные группы, ранее в литературе не были описаны. Нами разработан синтез *трет*-алкил-, циклоалкил-, аралкилпероксиацетиленидов серебра (27-33) реакцией пероксиалк-1-инов (1-6,26) с нитратом серебра (Схема 2.3) [165 - 167]. В отличие от получения непероксидных ацетиленидов серебра в водно-спиртовом растворе [168], синтез

пероксиацетиленидов серебра (27-33) проводили в охлажденном водно-диоксаново-аммиачном растворе, что позволило предотвратить разложение лабильной О-О группы и получить Ag-содержащие пероксиды с высокими выходами (27-33).

### Схема 2.3



1-6,26

27-33 Выход 52-96%.

R = CMe<sub>3</sub> (1,27), CMe<sub>2</sub>Et (2,28), CMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me (3,29), CMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-цикло (4,30), CMe<sub>2</sub>Ph (5,31), CPh<sub>3</sub> (6,32), CMe<sub>2</sub>C≡CH (26), CMe<sub>2</sub>C≡CAg (33)

Синтезированные соединения представляют собой твердые вещества (27,32,33) или бесцветные жидкости (28-31). Пероксиды (28-32) растворимы в органических растворителях и не растворимы в воде. Соединения (28-33) стабильны при хранении при температуре 0-5°C, при 20-23°C на свету темнеют и медленно разлагаются, что согласуется с данными работы [169]. Физико-химические константы, выходы, данные спектров ЯМР <sup>1</sup>H пероксиацетиленидов (27-33) представлены ниже (Таблица 2.5 и Таблица 2.6). В ИК спектрах соединений (27-33) отсутствуют полосы поглощения терминальной ацетиленовой связи C≡CH [156].

Таблица 2.5 - Свойства пероксиацетиленидов серебра (27-33)

№	Выход, %	Т. пл., °С	$d_{20}^{20}$	$n_D^{20}$	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
					С	Н	Ag		С	Н	Ag
27	93	94-95	-	-	41.58	5.96	41.71	$C_9H_{15}AgO_2$	41.09	5.75	41.00
28	78	-	1.4336	1.5385	43.68	6.52	39.03	$C_{10}H_{15}AgO_2$	43.34	6.18	38.93
29	65	-	1.4306	1.5345	45.26	6.77	36.32	$C_{11}H_{19}AgO_2$	45.38	6.58	37.05
30	52	-	1.3292	1.5320	50.80	7.08	32.63	$C_{14}H_{23}AgO_2$	50.77	7.00	32.57
31	96	-	1.4575	1.5855	51.43	5.82	33.83	$C_{14}H_{17}AgO_2$	51.72	5.27	33.17
32	78	121-122	-	-	63.82	5.27	24.38	$C_{24}H_{21}AgO_2$	64.16	4.71	24.01
33	84	185(разл)	-	-	31.59	3.39	57.03	$C_{10}H_{21}Ag_2O_2$	31.61	3.18	56.78

Таблица 2.6 - Данные ЯМР  $^1H$  спектров пероксиацетиленидов серебра (27-33)

№	$\delta$ , м.д.
27	1.28 с (9H, $Me_3COO$ ), 1.55 с (6H, $Me_2C$ )
28	0.86 т (3H, Me), 1.20 с (6H, $Me_2COO$ ), 1.62 с (6H, $Me_2C$ ), 1.42-1.68 к (2H, $CH_2$ )
29	0.90 т (3H, Me), 1.20 с (6H, $Me_2COO$ ), 1.60 с (6H, $Me_2C$ ), 1.42-1.68 к (4H, $(CH_2)_2$ )
30	1.14 с (6H, $Me_2COO$ ), 1.58 с (6H, $Me_2C$ ), 0.78-1.88 м (11H, $C_6H_{11}$ -цикло)
31	1.53 с (12H, $Me_2COO$ и $Me_2C$ ), 7.2007.64 м (5H, Ph)
32	1.28 с (6H, $Me_2C$ ), 7.12-7.42 м (15H, C Ph <sub>3</sub> )
33	не растворимо в используемых для ЯМР растворителях в необходимых количествах

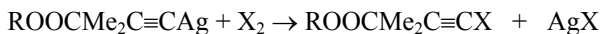
## 2.4. Реакции пероксиацетиленидов серебра

Пероксиацетилениды серебра (27-33) являются более реакционноспособными соединениями по сравнению с пероксиацетиленидами ртути (7-12). Это обстоятельство позволило нам осуществить более широкий круг реакций и разработать новые пути функционализации диалкилпероксидов.

### 2.4.1. Реакции с галогенами

Взаимодействием соединения (27) с бромом и иодом в  $\text{CHCl}_3$  получены бром (13) и иодпероксиды (19), что является дополнительным подтверждением строения пероксида (27) (Схема 2.4) [165].

#### Схема 2.4



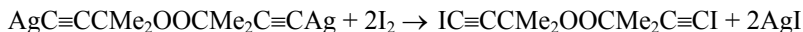
27                                      13,19 Выход 92-94%.

$\text{R} = \text{CMe}_3$ ,  $\text{X} = \text{Br}$  (13),  $\text{I}$  (19)

Физико-химические характеристики пероксидов (13,19) идентичны характеристикам этих соединений, полученных взаимодействием пероксиацетиленида ртути (7) с бромом и иодом (Таблица 2.3, Таблица 2.4).

Реакцией пероксиацетиленида серебра (33) с иодом получен диiodсодержащий пероксид (34) (Схема 2.5), (Таблица 2.7, Таблица 2.8) [166].

#### Схема 2.5



33    34 Выход 91%.

Пероксид (34) представляет собой кристаллическое вещество, растворимое в органических растворителях и нерастворимое в воде.

В ИК спектрах иодпероксидов (19,34) имеются полосы поглощения валентных колебаний ацетиленовой связи  $\text{C}\equiv\text{CI}$  при  $2190 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 2.7 - Свойства диодсодержащего пероксида (34) и пероксиалкинилтиоцианатов (35-38)

№	Выход, %	Т. пл., °C	$d_{20}^{20}$	$n_D^{20}$	Найдено, %				Формула	Вычислено, %				М	
					С	Н	Н	С		С	Н	Н	С	Найд.	Выч.
34 <sup>0)</sup>	91	78-79	-	-	29.10	3.11	-	-	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> I <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	28.73	2.89	-	-	401.1	418.0
35	66	-	0.9378	1.4685	56.13	7.43	7.23	14.32	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S	56.31	7.09	6.57	15.03	204.3	213.3
36	79	-	1.0255	1.4955	64.05	8.30	5.18	11.85	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> S	64.02	8.24	4.98	11.39	259.7	281.4
37	95	-	1.0841	1.5295	65.50	6.34	5.61	10.46	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S	65.43	6.22	5.09	11.64	273.1	275.4
38	86	123-124	-	-	75.87	5.89	3.20	8.89	C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> S	75.16	5.30	3.51	8.03	396.9	399.5

Примечание - а) Найдено, %: I 60.27, вычислено, %: I 60.72

Таблица 2.8 - Данные ЯМР <sup>1</sup>H спектров диодсодержащего пероксида (34) и пероксиалкинилтиоцианатов (35-38)

№	δ, м.д.
34	1.42 с (Me <sub>2</sub> C)
35	1.20 с (9H, Me <sub>3</sub> COO), 1.41 с (6H, Me <sub>2</sub> C)
36	1.10 с (6H, Me <sub>2</sub> COO), 1.44 с (6H, Me <sub>2</sub> C), 1.56-1.86 м (11H, C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -цикло)
37	1.50 с (6H, Me <sub>2</sub> COO), 1.62 с (6H, Me <sub>2</sub> C), 7.19-7.48 м (5H, Ph)
38	1.35 с (Me <sub>2</sub> C), 7.16-7.38 м (15H, C Ph <sub>3</sub> )

## 2.4.2. Реакции с дитиоцианом

Взаимодействие пероксиацетилов серебра (27,30-32) с дитиоцианом в CCl<sub>4</sub> (мольное соотношение реагентов 1:1) гладко протекает (за ~0.5-1 ч) с сохранением О-О групп и образованием с высокими выходами (66-95%) неописанных в литературе пероксисодержащих алкинилтиоцианатов (35-38) (Схема 2.6) [164].

### Схема 2.6



**27,30-32** **35-38** Выход 66-95%.

R = CMe<sub>3</sub> (27,35), CMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-цикло (30,36), CMe<sub>2</sub>Ph (31,37), CPh<sub>3</sub> (32,38)

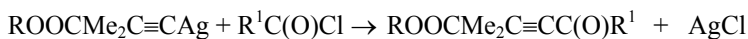
Пероксисодержащие алкинилтиоцианаты представляют собой жидкости **(35-37)** или кристаллическое вещество **(38)**, хорошо растворимые в органических растворителях и нерастворимые в воде.

Физико-химические характеристики и данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  пероксидов **(35-37)** представлены выше (Таблица 2.7, Таблица 2.8). В ИК спектрах алкинилтиоцианатов присутствует полоса поглощения валентных колебаний  $\text{C}\equiv\text{N}$  при  $2170\text{ см}^{-1}$ . Методом дериватографии [169,168] произведена оценка термической устойчивости алкинилтиоцианата **(35)**. Процесс распада с заметной скоростью протекает при  $75\text{-}170^\circ\text{C}$  с максимумом  $140^\circ\text{C}$ .

### **2.4.3. Реакции с хлорангидридами алкилкарбоновых кислот**

Пероксиацетилениды серебра **(27-32)**, в отличие от синтезированных ранее преоксиацетиленидов ртути **(7-12)**, являются более реакционноспособными соединениями, пригодными для использования их в синтезе ацетиленовых кетопероксидов **(39-48)** [10-A]. Взаимодействие пероксиацетиленидов серебра с хлорангидридами уксусной, пропионовой, масляной и 2-этилгексановой кислот в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $20\text{-}23^\circ\text{C}$  приводит к образованию пероксисодержащих  $\alpha$ -ацетиленовых кетонов **(39-48)** (Схема 2.7).

### Схема 2.7



**27,28,30-32**

**39-48 Выход 35,70-95%.**

R = CMe<sub>3</sub> (**27,39**), CMe<sub>2</sub>Et (**28,40**), CMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-*цикло* (**30,41**), CMe<sub>2</sub>Ph (**31,42**), CPh<sub>3</sub> (**32,43**); R<sup>1</sup> = Me (**39-43**); R = CMe<sub>3</sub> (**27,44**), CMe<sub>2</sub>Ph (**31,45**), CPh<sub>3</sub> (**32, 46**); R<sup>1</sup> = Et (**44-46**); R = CMe<sub>3</sub> (**27,47**), R<sup>1</sup> = Me(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**47**); R = CMe<sub>3</sub> (**27,48**), R<sup>1</sup> = Me(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Et (**48**) (*Выход (48) 35%.*)

Наиболее гладко пероксиацетилениды серебра реагируют с хлорангидридом уксусной кислоты [реакция завершается за ~18-28 ч, выходы  $\alpha$ -ацетиленовых кетонов **(39-43)** составляют 70-95 %]. В случае хлорангидридов пропионовой и масляной кислот ацилирование пероксиацетиленидов серебра протекает значительно медленнее, препаративные выходы целевых соединений **(44-47)** достигаются лишь через 4-7 суток. Реакция хлорангидрида 2-этилгексановой кислоты с **(27)** в вышеприведенных условиях не идет и протекает лишь в присутствии безводного  $\text{AlCl}_3$  с образованием кетопероксида **(48)** с выходом 35 %. Следует отметить, что реакция хлорангидрида бензойной кислоты с соединением **(27)** не протекает даже при длительном кипячении реакционной смеси в течение 7-10 сут. в присутствии  $\text{AlCl}_3$ .

Получение пероксисодержащих  $\alpha$ -ацетиленовых кетонов **(39-48)** через пероксиацетилиды серебра обеспечивает высокую степень конверсии и чистоту целевых соединений по сравнению с синтезом единственного ранее описанного представителя этого типа пероксидов  $[\text{MeC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CCMe}_2\text{O}]_2$ , полученного аутоокислением кетона  $\text{MeC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CCHMe}_2$  (при этом указанный кетопероксид выделен из смеси продуктов реакции с выходом лишь ~6.5 % в расчете на взятый в реакцию кетон [170]). Попытки получения кетопероксида **(39)** реакцией хлорангидрида уксусной кислоты с пероксиацетиленидом ртути **(7)** приводили при невысокой степени конверсии (20-30 %) к целевому продукту и



ряду пероксидных соединений в смеси с непрореагировавшими исходными реагентами [данные ТСХ (Silufol UV-254), элементного анализа, ИК спектров].

Пероксисодержащие  $\alpha$ -ацетиленовые кетоны представляют собой жидкости (**39-42,44-45,47,48**) или кристаллические вещества (**43,46**), хорошо растворимые в органических растворителях и нерастворимые в воде. Физико-химические характеристики и данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  пероксидов (**39-48**) представлены ниже (Таблица 2.9, Таблица 2.10). В ИК спектрах соединений (**39-48**) имеются полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы при  $1680\text{ см}^{-1}$  [пероксиды (**39,40,43-48**)] и  $1705\text{ см}^{-1}$  [пероксиды (**41,42**)] и ацетиленовой связи при  $2230\text{ см}^{-1}$  [156]. Наличие сопряженной группировки  $\text{C}\equiv\text{CC}=\text{O}$  в соединениях (**39-48**) подтверждали УФ спектрами, содержащими полосы поглощения при 216 и 224 нм [171].

Таблица 2.9 - Свойства пероксисодержащих  $\alpha$ -ацетиленовых кетонов (**39-48**)

№	Выход, %	Т. кип. $^{\circ}\text{C}$ (р. мм. рт. ст.) Т. пл., $^{\circ}\text{C}$	$d_{20}^{20}$	$n_D^{20}$	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		М	
					С	Н		С	Н	Найдено	Вычислено
<b>39</b>	93	42-43 (1)	0.9387	1.4430	66.97	8.93	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$	66.64	9.15	187.1	198.3
<b>40</b>	77	64-65 (1)	0.9251	1.4445	67.78	9.79	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$	67.89	9.50	209.5	212.3
<b>41</b>	70	-	0.9770	1.4735	72.06	9.74	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3$	72.14	9.84	252.0	266.4
<b>42</b>	96	-	1.0250	1.5180	73.95	7.65	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_3$	73.82	7.74	253.5	260.3
<b>43</b>	85	80-81	-	-	81.51	6.15	$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_3$	81.22	6.29	373.9	384.5
<b>44</b>	87	-	0.9327	1.4425	68.13	9.55	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$	67.89	9.50	205.8	212.3
<b>45</b>	96	-	1.0158	1.5025	74.66	8.17	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_3$	74.42	8.08	252.0	274.4
<b>46</b>	94	96-97	-	-	81.72	6.71	$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_3$	81.38	6.58	383.1	398.5
<b>47</b>	76	-	0.9172	1.4445	68.90	10.17	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$	68.99	9.80	220.4	226.3
<b>48</b>	35	-	0.9134	1.4500	72.24	10.57	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_3$	72.30	10.71	267.1	282.4

Таблица 2.10 - Данные ЯМР  $^1\text{H}$  спектров пероксисодержащих  $\alpha$ -ацетиленовых кетонов (**39-48**)

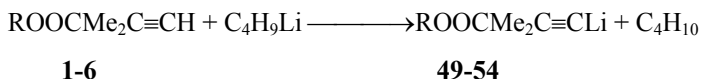
№	$\delta$ , м.д.
<b>39</b>	1.20 c (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.46 c (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 2.24 c (3H, Me)
<b>40</b>	0.84 т (3H, $\text{MeCH}_2$ ), 1.15 c (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.46 c (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.38-1.58 к (2H, $\text{CH}_2$ ), 2.22 c (3H, Me)
<b>41</b>	1.10 c (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.44 c (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.54-1.88 м (11H, $\text{C}_6\text{H}_{11}$ -цикло), 2.22 c (3H, Me)
<b>42</b>	1.46 c (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.54 c (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 2.20 c (3H, Me), 7.12-7.46 м (5H, Ph)
<b>43</b>	1.28 c (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 2.10 c (3H, Me), 7.10-7.34 м (15H, $\text{CPh}_3$ )
<b>44</b>	1.06 т (3H, Me), 1.20 c (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.44 c (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 2.46 к (2H, $\text{CH}_2$ )
<b>45</b>	1.13 т (3H, Me), 1.58 c (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.63 c (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 2.55 к (2H, $\text{CH}_2$ )
<b>46</b>	1.07 т (3H, Me), 1.35 c (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 2.40 к (2H, $\text{CH}_2$ ) 7.12-7.47 м (15H $\text{CPh}_3$ )
<b>47</b>	0.90 т (3H, Me), 1.22 c (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.46 c (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.56-1.86 м (2H, $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 2.42 т [2H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ ]
<b>48</b>	0.83 т (6H, 2Me), 1.20 c (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.40 c (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.34-1.72 м [8H, $(\text{CH}_2)_3$ и $\text{CH}_2$ ], 2.14-2.36 м (1H, CH)

Методом дериватографии [168] произведена оценка термоустойчивости ряда синтезированных кетопероксидов (**39-42**). Наличие в указанных соединениях карбонильной группы в сопряжении с тройной связью не оказывает заметного влияния на устойчивость связи О-О. По термической устойчивости указанные соединения находятся на уровне известных диалкильных пероксидов [172] и распадаются с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом в интервале температур от 95-110 до 165-185°C с максимумом интенсивного разложения 140-155°C.

## 2.5. Пероксиацетилениды лития

Пероксиацетилениды лития (**49-54**) (без выделения в чистом виде) получали металлизацией пероксиалк-1-инов (**1-6**) гексановым раствором бутиллития (Схема 2.8) [167 - 182].

### Схема 2.8



R = CMe<sub>3</sub> (**1,49**), CMe<sub>2</sub>Et (**2,50**), CMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me (**3,51**),

CMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-цикло (**4,52**), CMe<sub>2</sub>Ph (**5,53**), CPh<sub>3</sub> (**6,54**)

Необходимым условием сохранения О-О связей пероксиалкинов (**1-6**) при действии на них бутиллития является молярное соотношение реагентов 1:1 и температура -40 ÷ -20°C. При этом протекает только реакция замещения протона этинильной группы соединений (**1-6**) на литий с образованием пероксиацетиленидов лития (**49-54**). Степень замещения протона этинильной группы пероксиалк-1-инов (**1,4,5**) на литий определена разложением реакционных смесей, содержащих пероксиацетилениды лития (**49,52,53**) D<sub>2</sub>O, при этом выделены с выходами 56-79% соответствующие дейтерированные пероксиацетилены ROOCMe<sub>2</sub>C≡CD, степень замещения лития на дейтерий, по данным спектров ЯМР <sup>1</sup>H составила 95-97% [178]. При температуре выше 0°C происходит реакция бутиллития также по связи О-О пероксиалк-1-инов с ее разрывом [17-A] аналогично действию бутиллития на ди-*трет*-бутил- и дикумилпероксид [183]. Избыток бутиллития при металлизировании пероксиалк-1-инов (**1-6**) приводит к увеличению выхода непероксидных ацетиленидов лития и при оптимальных температурах (-40 ÷ -20°C).

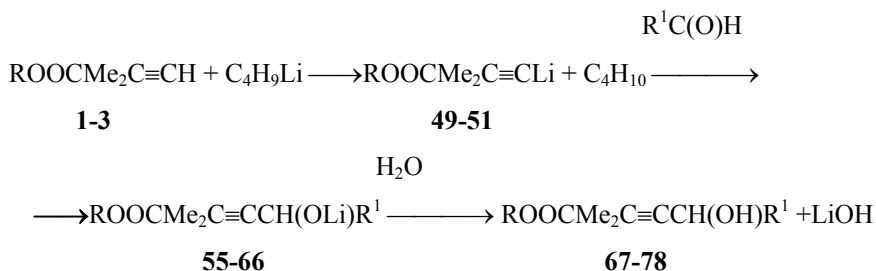
Пероксиацетилениды лития (**49-54**) в виде их эфирно-гексановых растворов являются новыми удобными реагентами для получения функциональных органических и элементсодержащих ацетиленовых пероксидов [163,184].

## 2.6. Реакции пероксиацетиленидов лития

### 2.6.1. Реакции пероксиацетиленидов лития с альдегидами

Реакциями пероксиацетиленидов лития (**49-51**) при 0°C с алифатическими и ароматическими альдегидами (формальдегидом, масляным, каприловым альдегидами и бензальдегидом) были получены ранее неизвестные ацетиленовые первичные (**67,71,75**) и вторичные (**68-70,72-74,76-78**) пероксиспирты с выходами 50-65% (Схема 2.9) [167, 184 - 186].

**Схема 2.9**



R = CM<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = H (**55,67**), (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me (**56,68**), (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Me (**57,69**), Ph (**58,70**);

R = CM<sub>2</sub>Et, R<sup>1</sup> = H (**59,71**), (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me (**60,72**), (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Me (**61,73**), Ph (**62,74**);

R = CM<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me, R<sup>1</sup> = H (**63,75**), (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me (**64,76**), (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Me (**65,77**), Ph (**66,78**)

Реакцию пероксиацетиленидов лития (**49-51**) с формальдегидом (в виде триоксиметилена) проводили при избытке альдегида в видоизмененных условиях реакции непероксидных ацетиленидов лития с формальдегидом [187]. Реакцию проводили в атмосфере аргона, при охлаждении и интенсивном перемешивании. При взаимодействии пероксиацетиленидов лития (**49-51**) с масляным, каприловым альдегидами и бензальдегидом использовали 25-50%-ный избыток пероксиацетиленидов лития, способствующий более полному протеканию реакции и лучшей очистке целевых продуктов.

Пероксиалкоголяты лития (**55-66**), образующиеся в качестве

промежуточных продуктов при синтезе пероксиспиртов, являются реакционноспособными соединениями.

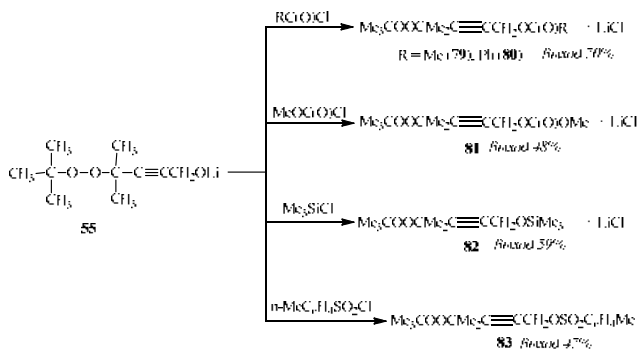
С использованием пероксиалкоголята лития (55), образующегося при синтезе пероксиспирта (67), синтезирован ряд производных: сложных эфиров (79,80), метилкарбоната (81), силилового эфира (82), тозилата (83).

Взаимодействие пероксиалкоголята лития (55) с хлорангидридами уксусной и бензойной кислот протекает при температуре  $5 \div 10^\circ\text{C}$  и молярном соотношении исходных реагентов - алкоголят лития: хлорангидрид кислоты 1:1.25-1.5 за ~2-4 ч с образованием соответствующих сложных эфиров (79,80) (Схема 2.10) с выходами до ~70%.

Аналогично хлорангидридам кислот с пероксиалкоголятом лития (55) реагируют метилхлоркарбонат (молярное соотношение 1:2) и *n*-толуолсульфохлорид (1:1.25). При этом получены пероксисодержащие метилкарбонат (81) (выход 48%) и тозилат (83) (Схема 2.10) (выход 47%).

Триметилхлорсилан гладко реагирует с пероксиалкоголятом лития (55) (молярное соотношение 1.25:1, температура  $5-10^\circ\text{C}$ , 3-5 ч) с образованием силилового эфира (82) (Схема 2.10) с выходом ~59%.

**Схема 2.10**



Синтезированные соединения (67-83) - бесцветные жидкости, хорошо растворимые в обычных органических растворителях. Соединения (67-82) стабильны при длительном хранении при  $0-5^\circ\text{C}$ . Физико-химические

константы, выходы пероксидов и данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  представлены ниже (Таблица 2.11, Таблица 2.12.)

В ИК спектрах пероксиспиртов (**67-78**) имеются полосы поглощения валентных колебаний ассоциированных ОН-групп при  $3370\text{ см}^{-1}$  (**67-69,71-73,75-77**) и  $3400\text{ см}^{-1}$  (**70,74,78**) [156]. Для сложных эфиров (**79,80**) и метилкарбоната (**81**) характерна полоса поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{C=O})$  при  $1765\text{ см}^{-1}$  (**79,81**),  $1723\text{ см}^{-1}$  (**80**). Фенильные группы в соединениях (**70,74,78,80,83**) характеризуются группой полос валентных колебаний С-Н бензольного кольца в интервале  $3090\text{-}3030\text{ см}^{-1}$  и полосой колебаний скелета бензольного кольца при  $1600\text{ см}^{-1}$ . Для силилового эфира (**82**) характерна полоса поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{Si-O-C})$  при  $1042\text{ см}^{-1}$ , полосы группы  $\text{SiMe}_3$  при  $1260$ ,  $840$  и  $760\text{ см}^{-1}$ . Полосы колебаний  $\text{SO}_2$  группы при  $1375\text{-}1350\text{ см}^{-1}$  и  $1192\text{-}1170\text{ см}^{-1}$  [147] в ИК спектре тозилата (**83**) накладываются на полосы колебаний групп  $\text{CMe}_2$  и  $\text{CMe}_3$ , что приводит к увеличению интенсивности полос в указанных областях по сравнению с исходным пероксиспиртом (**67**). Валентные колебания тройной связи в ИК спектрах синтезированных соединений слабо выражены.

Таблица 2.11 - Свойства ацетиленовых первичных (**61,71,75**) и вторичных (**68-70, 72-74, 76-78**) спиртов, пероксисодержащих сложных эфиров (**79-80**), метилкарбонатов (**81**), силилового эфира (**82**) и тозилата (**83**)

№	Выход, %	Т. кип., °C (р. мм. рт. ст.)	$d_{20}^{20}$	$n_D^{20}$	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		М	
					С	Н		С	Н	Найд.	Выч.
<b>67</b>	64.1	50-51 (0.03)	0.9471	1.4505	64.41	9.88	$C_{10}H_{18}O_3$	64.49	9.74	184.0	186.3
<b>68</b>	54.8	58-59 (0.03)	0.9331	1.4460	68.68	10.67	$C_{13}H_{24}O_3$	68.39	10.59	228.0	228.2
<b>69</b>	58.7	84-85 (0.03)	0.9003	1.4495	71.68	11.40	$C_{17}H_{32}O_3$	71.79	11.34	284.0	284.4
<b>70</b>	62.8	93-94 (0.03)	1.0084	1.5020	72.92	8.70	$C_{16}H_{22}O_3$	73.25	8.45	260.2	262.4
<b>71</b>	63.5	54-55 (0.03)	0.9644	1.4520	65.83	9.87	$C_{11}H_{20}O_3$	65.97	10.06	190.0	200.3
<b>72</b>	51.5	61-62 (0.03)	0.9203	1.4485	69.63	10.96	$C_{14}H_{26}O_3$	69.38	10.81	240.0	242.3
<b>73</b>	64.5	87-88 (0.03)	0.9094	1.4535	72.40	11.05	$C_{18}H_{34}O_3$	72.44	11.48	275.3	298.4
<b>74</b>	47.9	108-109 (0.03)	1.0045	1.5000	74.60	9.09	$C_{17}H_{24}O_3$	73.88	8.45	274.3	276.4
<b>75</b>	63.6	65-66 (0.06)	0.9379	1.4528	68.07	10.43	$C_{12}H_{22}O_3$	67.25	10.35	213.1	214.3
<b>76</b>	51.2	73-74 (0.03)	0.9111	1.4495	71.06	11.07	$C_{15}H_{28}O_3$	70.27	11.01	255.7	256.4
<b>77</b>	54.5	95-96 (0.03)	0.8985	1.4525	72.97	11.58	$C_{19}H_{36}O_3$	73.03	11.61	302.9	312.5
<b>78</b>	55.1	112-113 (0.03)	1.0093	1.5010	74.68	9.50	$C_{18}H_{26}O_3$	74.45	9.02	287.9	290.4
<b>79</b>	47.6	61 (1)	0.9809	1.4400	63.12	8.70	$C_{12}H_{20}O_4$	63.14	8.83	221.5	228.3
<b>80</b>	79.7	-	1.0636	1.4975	70.27	7.96	$C_{17}H_{22}O_4$	70.32	7.64	282.6	290.4
<b>81</b>	48.5	59-60 (0.03)	1.0130	1.4393	59.01	8.58	$C_{12}H_{20}O_5$	59.00	8.25	243.5	244.3
<b>82</b>	58.6 <sup>а)</sup>	51-52 (0.03)	0.9159	1.4350	59.39	10.32	$C_{13}H_{26}O_5S$	60.42	10.14	255.5	258.4
<b>83</b>	47.0 <sup>б)</sup>	-	1.1019	1.4975	60.14	7.50	$C_{17}H_{24}O_5S$	59.98	7.10	323.0	340.4

Примечание - а) Найдено, %: Si 9.52. Вычислено, %: Si 9.87. б) Найдено, %: S 9.07.

Вычислено, %: S 9.42

УФ спектры соединений (**70,74,78**), содержащих фенильную группу, имеют полосу при 209 нм ( $\epsilon = 7000$ ). УФ спектр сложного эфира на основе бензойной кислоты характеризуется наличием полосы при 229 нм ( $\epsilon = 12000$ ) (**80**). В УФ спектре тозилата (**83**) присутствует полоса поглощения при 224 нм ( $\epsilon = 10000$ ).

Таблица 2.12 - Данные ЯМР  $^1\text{H}$  спектров пероксиспиртов (**67-75**)

№	$\delta$ , м.д.
<b>67</b>	1.23 с (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.47 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 2.70 с (1H, OH), 4.29 (2H, $\text{CH}_2$ )
<b>68</b>	0.1 т (3H, Me), 1.25 с (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.35-1.79 м [4H ( $\text{CH}_2$ ) <sub>2</sub> ] 1.46 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 2.34 с (1H, OH), 4.40 т (1H, CH)
<b>69</b>	0.89 т (3H, Me), 1.25 с (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.47 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.20-1.76 м [12H, ( $\text{CH}_2$ ) <sub>6</sub> ], 2.20 с (1H, OH), 4.39 т (1H, CH)
<b>70</b>	1.24 с (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.50 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 2.58 с (1H, OH), 5.43 с (1H, CH), 7.18-7.58 м (5H, Ph)
<b>71</b>	0.90 т (3H, Me), 1.21 с ( $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.48 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.58 с (2H, $\text{CH}_2$ ), 2.58 с (1H, OH), 4.28 с ( $\text{CH}_2\text{OH}$ )
<b>72</b>	0.90 т и 0.96 т [6H, $\text{MeCH}_2$ и $\text{Me}(\text{CH}_2)_2$ ], 1.20 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.46 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.34-1.86 м [6H, $\text{CH}_2\text{Me}$ и ( $\text{CH}_2$ ) <sub>2</sub> Me], 2.26 с (1H, OH), 4.40 т (1H, CH)
<b>73</b>	0.90 т [6H, $\text{MeCH}_2$ и $\text{Me}(\text{CH}_2)_2$ ], 1.20 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.17-1.85 м [14 H, ( $\text{CH}_2$ ) <sub>2</sub> Me и ( $\text{CH}_2$ ) <sub>6</sub> Me], 1.47с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 2.13 с (1H, OH), 4.39 т (1H, CH)
<b>74</b>	0.86 т (3H, Me), 1.20 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.50 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.54 к (2H, $\text{CH}_2$ ), 2.62с (1H, OH), 5.44 с (1H, CH), 7.23-7.65 м (5H, Ph)
<b>75</b>	0.91 т (3H, Me), 1.22 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.34-1.59 м [4H, ( $\text{CH}_2$ ) <sub>2</sub> ], 1.47 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 2.60 с (1H, OH), 4.27 с (2H, $\text{CH}_2\text{OH}$ )

Методом дериватографии [168] произведена оценка термической устойчивости синтезированных пероксиспиртов (**67-78**) и ряда производных пероксиспирта (**67**) - соединений (**79-83**). Разложение первичных (**67,71,75**) и вторичных пероксиспиртов (**68,72,76**) представляет собой одностадийный процесс, вторичные пероксиспирты (**69,70,73,74,77,78**) распадаются в три стадии, сложный эфир (**79**), метилкарбонат (**81**), силиловый эфир (**82**), тозилат (**83**) - распадаются в две стадии; сложный эфир (**80**) распадается в три стадии. Данные дериватографической оценки термической устойчивости синтезированных соединений (на первой стадии разложения) представлены ниже (Таблица 2.13). Как видно (Таблица 2.13), соединения (**67-83**) относительно термически стабильны. В ряду первичных и вторичных пероксиспиртов наибольшей термической устойчивостью обладают вторичные пероксиспирты на основе каприлового альдегида и бензальдегида (**69,70,73,74,77,78**). Они начинают разлагаться с заметной скоростью и ярко



выраженным экзотермическим эффектом лишь при температурах 120-130°C с температурой максимальной скорости разложения 155-167°C. Первичные пероксиспирты (**67,71,75**) и вторичные пероксиспирты на основе масляного альдегида (**68,72,76**) менее устойчивы и разлагаются в интервале температур от 110-115°C до 180-215°C с максимумом 150-157°C.

Таблица 2.13- Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксидов (**67-83**)

№	1-я стадия разложения, °C			
	начало	окончание	максимум	потеря массы, %
<b>67</b>	115	190	157	82
<b>68</b>	115	198	156	88
<b>69</b>	130	195	165	40
<b>70</b>	130	190	167	45
<b>71</b>	110	200	150	83
<b>72</b>	110	215	152	87
<b>73</b>	120	185	154	42
<b>74</b>	122	185	155	41
<b>75</b>	116	185	154	74
<b>76</b>	112	190	155	84
<b>77</b>	128	180	160	42
<b>78</b>	126	185	165	42
<b>79</b>	122	192	165	70
<b>80</b>	136	195	170	36
<b>81</b>	130	200	175	72
<b>82</b>	120	178	160	73
<b>83</b>	125	170	150	40

Различие в термической устойчивости вторичных спиртов на основе

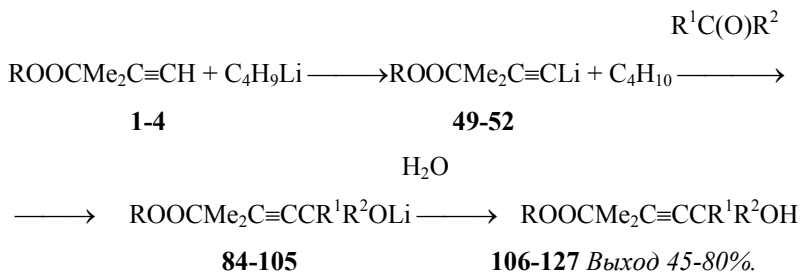
алифатических альдегидов - масляного (68,72,76) и каприлового (69,73,77), по-видимому, может быть связано с различием в пространственном расположении радикалов  $(\text{CH}_2)_2\text{Me}$  и  $(\text{CH}_2)_6\text{Me}$  относительно пероксидной связи. Это согласуется с нашими данными, приведенными в работе [180], где также наблюдается повышение термической устойчивости третичных пероксиспиртов с увеличением длины углеводородного радикала у атома углерода, связанного с гидроксигруппой. Следует отметить, что синтезированные пероксиспирты (71-74) с *трет*-пентилпероксигруппами термически менее устойчивы по сравнению с аналогичными соединениями с *трет*-бутилпероксигруппами (67-70), что согласуется с нашими данными, приведенными в работе [178] для пероксисодержащих карбоновых кислот.

Как видно (Таблица 2.13), производные пероксиспирта (67) - несколько более термически устойчивы по сравнению с исходным пероксиспиртом. Наибольшей термической устойчивостью обладает сложный эфир на основе бензойной (80) кислоты. Он начинает разлагаться с заметной скоростью лишь при температуре 136°C с максимумом 170°C, что на ~20°C выше, чем исходный пероксиспирт (67).

### 2.6.2. Реакции пероксиацетиленидов лития с кетонами

Кетоны подобно альдегидам, легко вступают в реакцию с пероксиацетилендами лития. Реакцией пероксиацетиленидов лития (49-52) с алифатическими [163, 173, 175], циклоалифатическими [173, 174, 184] и алкилароматическими [14-A] кетонами были получены ацетиленовые третичные пероксиспирты (106-127) (Схема 2.11) с выходами 45-80%.

## Схема 2.11



Гидроксипероксиды (**108-127**) являются новыми соединениями (Таблица 2.14). Синтез соединений (**106,107**) традиционным путем - алкилированием 2,5-диметил-2-гидрокси-5-гидропероксигексина-3 *трет*-бутиловым и *трет*-амиловым спиртами - был описан в работе [188].

Ацетиленовые гидроксипероксиды (**106-120,122-124,126,127**) представляют собой бесцветные жидкости, пероксиды (**121,125**) -бесцветные, кристаллические вещества. Гидроксипероксиды (**106-127**) хорошо растворимы в обычных органических растворителях и не растворимы в воде. Соединения (**106-113,117-127**) стабильны при длительном хранении при 0 ÷ 5°C, пероксиспирты с С=С связями (**114-116**) при длительном хранении, для предотвращения их полимеризации, необходимо стабилизировать гидрохиноном. Физико-химические константы, выходы пероксидов (**106-127**) и данные спектров ЯМР <sup>1</sup>Н представлены ниже (Таблица 2.15, Таблица 2.16).

Таблица 2.14 – Сводная таблица заместителей в гидроксипероксидах (**106-127**)

№	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>84,106</b>	CMe <sub>3</sub>	Me	Me
<b>85,107</b>	CMe <sub>2</sub> Et	Me	Me
<b>86,108</b>	CMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me	Me	Me
<b>87,109</b>	CMe <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -цикло	Me	Me
<b>88,110</b>	CMe <sub>3</sub>	Me	Et
<b>89,111</b>	CMe <sub>2</sub> Et	Me	Et
<b>90,112</b>	CMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me	Me	Et
<b>91,113</b>	CMe <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -цикло	Me	Et
<b>92,114</b>	CMe <sub>3</sub>	Me	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
<b>93,115</b>	CMe <sub>2</sub> Et	Me	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
<b>94,116</b>	CMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me	Me	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
<b>95,117</b>	CMe <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -цикло	
<b>96,118</b>	CMe <sub>2</sub> Et	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -цикло	
<b>97,119</b>	CMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -цикло	
<b>98,120</b>	CMe <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -цикло	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -цикло	
<b>99,121</b>	CMe <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> -цикло	
<b>100,122</b>	CMe <sub>2</sub> Et	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> -цикло	
<b>101,123</b>	CMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> -цикло	
<b>102,124</b>	CMe <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -цикло	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> -цикло	
<b>103,125</b>	CMe <sub>3</sub>	Me	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -α
<b>104,126</b>	CMe <sub>2</sub> Et	Me	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -α
<b>105,127</b>	CMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me	Me	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -α

В ИК спектрах гидроксипероксидов имеются полосы поглощения валентных колебаний ассоциированных групп ОН при 3370 см<sup>-1</sup> [соединения (**106-113,119,120,123,124**)], 3400 см<sup>-1</sup> (**117,118,121,122**), 3410 см<sup>-1</sup> (**114,126,127**), 3330 см<sup>-1</sup> (**125**). Винильная группа в пероксиспиртах (**114-116**) характеризуется полосами поглощения валентных колебаний ν C=C и СН при 1645 см<sup>-1</sup> и 3088 см<sup>-1</sup> и внеплоскостных деформационных колебаний - СН=C< и =CH<sub>2</sub> при 998 см<sup>-1</sup> и 915 см<sup>-1</sup>. На присутствие в соединениях (**125-127**) ароматических нафтильных групп указывает наличие групп полос валентных колебаний =C-H в области 3100-3030 см<sup>-1</sup> и плоскостных колебаний скелета C=C при 1605 см<sup>-1</sup>, 1579 см<sup>-1</sup>, 1510 см<sup>-1</sup> [156].

В УФ спектрах пероксиспиртов (**125-127**) имеется полоса поглощения при 225 нм (ε 84000), подтверждающая наличие нафталинового ядра.

Таблица 2.15 - Свойства ацетиленовых гидропероксидов (106-127)

№	Выход, %	Т. кип., °C (р. мм. рт. ст.) Т. пл. °C	$d_{20}^{20}$	$n_D^{20}$	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		М	
					С	Н		С	Н	Найд.	Вычисл.
106	75.1	52-53 (1)	0.9168	1.4395	67.38	10.49	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	67.28	10.28	200.4	214.3
107	70.0	60-61 (1)	0.9052	1.4435	68.25	10.71	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	68.38	10.59	223.8	228.3
108	43.7	68-69 (1)	0.9249	1.4440	69.81	11.02	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	69.38	10.81	231.1	242.4
109	57.5	80-81 (0.1)	0.9677	1.4700	72.07	10.65	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	72.30	10.71	270.3	282.4
110	83.2	45-46 (0,02)	0.9063	1.4425	68.30	10.84	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	68.38	10.59	211.4	228.3
111	69.1	54-55 (0,02)	0.9137	1.4455	69.63	10.74	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	69.38	10.81	240.1	242.4
112	62.4	58-59 (0,02)	0.9044	1.4460	70.25	10.85	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	70.27	11.01	249.7	256.4
113	70.1	78-79 (0,02)	0.9477	1.4700	73.13	11.08	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>	72.93	10.88	276.6	296.4
114	60.9	60-61 (0,02)	0.8916	1.4530	70.93	10.17	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	70.83	10.30	236.3	254.4
115	60.2	70-71 (0,02)	0.9294	1.4545	71.70	10.46	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	71.60	10.51	245.8	268.4
116	68.1	78-79 (0,02)	0.9172	1.4550	72.35	10.77	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	72.30	10.71	272.9	282.4
117	44.4	61-62 (0,02)	0.9764	1.4675	70.00	10.19	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	69.96	10.06	231.7	240.3
118	48.0	67-68 (0,02)	0.9940	1.4725	71.10	10.02	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	70.83	10.30	241.1	254.4
119	51.2	82-83 (0,02)	0.9551	1.4655	71.41	10.70	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	71.60	10.51	254.5	268.4
120	47.5	103-104 (0,02)	0.9954	1.4870	73.65	10.51	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>	73.98	10.46	290.4	308.5
121	71.3	40-41	-	-	70.73	10.39	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	70.83	10.31	245.7	254.4
122	68.3	70-71 (0,02)	0.9826	1.4695	71.48	10.63	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	71.60	10.51	264.5	268.4
123	68.1	92-93 (0,02)	0.9535	1.4670	72.33	11.10	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	72.30	10.71	266.7	282.4
124	43.5	111-112 (0,02)	0.9855	1.4870	75.17	10.87	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>	74.49	10.63	305.5	322.5
125	73.5	73-74	-	-	78.04	7.99	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	77.27	8.03	319.4	326.4
126	63.9	-	1.0516	1.5505	78.15	8.19	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	77.61	8.29	323.0	340.0
127	59.2	-	1.0533	1.5465	78.20	8.63	C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	77.93	8.53	336.0	354.5

Таблица 2.16 - Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  гидропероксидов (106-127)

№	$\delta$ , м.д.
106	1.27 с (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.46 с (12H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 2.36 с (1H, OH)
107	0.90 т (3H, Me), 1.21 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.45 с (12H, $2\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.57 к (2H, $\text{CH}_2$ ), 2.23 с (1H, OH)
108	0.92 т (3H, Me), 1.20 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.41 с и 1.43 с (12H, $2\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.28-1.50 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$ ], 2.10 с (1H, OH)
109	1.14 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.42 с и 1.44 с (12H, $2\text{Me}_2\text{C}$ ), 0.97-1.90 м (11H, $\text{C}_6\text{H}_{11}$ -цикло), 2.08 с (1H, OH)
110	1.03 т (3H, $\text{MeCH}_2$ ), 1.25 с (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.45 с (3H, Me), 1.47 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.58 к (2H, $\text{CH}_2$ ), 2.18 с (1H, OH)
111	0.89 т (3H, $\text{MeCH}_2$ $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.04 т (3H, $\text{MeCH}_2$ $\text{Me}_2\text{COH}$ ), 1.19 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.45 с (9H, $\text{Me}_2\text{C}$ и Me), 2.17 с (1H, OH) 1.57 к (2H, $\text{MeCH}_2$ $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.68 к (2H, $\text{MeCH}_2$ $\text{Me}_2\text{COH}$ )
112	0.91 т [3H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_2$ ], 1.03 т (3H, $\text{MeCH}_2$ ), 1.22 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.45 с (9H, $\text{Me}_2\text{C}$ и Me), 1.57 к [4H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_2$ ], 1.68 к [2H, $\text{MeCH}_2$ Me(OH)]
113	1.03 т (3H, $\text{MeCH}_2$ ), 1.15 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 0.85-1.94 м (11H, $\text{C}_6\text{H}_{11}$ -цикло), 1.58 к (2H, $\text{CH}_2$ ), 1.43 с (9H, $\text{Me}_2\text{C}$ и Me), 2.07 с (1H, OH)
114	с (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.47 с [9H, $\text{Me}_2\text{C}$ и $\text{MeC}(\text{OH})$ ], 2.26 с 1.43-2.45 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$ и 1H, OH], 4.98 м и 5.15 м (2H, $=\text{CH}_2$ ), 5.86 м (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$ )
115	0.89 т [3H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_2\text{C}$ ], 1.20 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.45 с, 1.47 с [9H, $\text{Me}_2\text{C}$ и $\text{MeC}(\text{OH})$ ], 1.60 к, 2.18 с, 1.42-2.45 м [2H, $\text{CH}_2\text{Me}$ и $\text{MeC}(\text{OH})$ ]; 1H, OH, 4H, $(\text{CH}_2)_2$ ], 4.97 м и 5.15 м (2H, $=\text{CH}_2$ )
116	0.93 т [3H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_2\text{C}$ ], 1.23 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.46 с [9H, $\text{Me}_2\text{C}$ и $\text{MeC}(\text{OH})$ ], 2.16 с, 1.35-2.43 м [1H, OH; 8H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_2$ и $(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ], 4.98 м и 5.15 м (2H, $=\text{CH}_2$ )
117	1.22 с (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.42 с (6H, $2\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.56-2.06 м (8H, $\text{C}_5\text{H}_8$ -цикло), 2.24 с (1H, OH)
118	0.89 т (3H, Me), 1.22 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.47 с и 1.44-2.08 м (16H, $\text{Me}_2\text{C}$ , $\text{CH}_2\text{Me}$ и $\text{C}_5\text{H}_8$ -цикло)
119	0.91 т (3H, Me), 1.22 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.45 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.27-2.02 м [12H, $(\text{CH}_2)_4$ и $(\text{CH}_2)_2$ ], 2.16 с (1H, OH)
120	0.80-1.99 м [19H, $\text{C}_6\text{H}_{11}$ -цикло и $(\text{CH}_2)_4$ ], 1.17 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.45 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 2.03 с (1H, OH)
121	1.24 с (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.44 с (12H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.10-1.92 м (10H, $\text{C}_6\text{H}_{10}$ -цикло), 2.32 с (1H, OH)
122	0.88 т (3H, Me), 1.18 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.44 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.05-2.00 м [12H, $\text{CH}_2\text{Me}$ и $\text{C}_6\text{H}_{10}$ -цикло), 2.40 с (1H, OH)
123	0.89 т (3H, Me), 1.25-1.84 м [14H, $(\text{CH}_2)_5$ и $(\text{CH}_2)_2$ ], 1.19 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.45 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.91 с (1H, OH)
124	0.75-1.93 м [21H, $\text{C}_6\text{H}_{11}$ -цикло и $(\text{CH}_2)_3$ ], 1.17 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.46 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 2.02 с (1H, OH)
125	1.21 с (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.45 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 2.10 с (3H, Me), 2.82 с (1H, OH), 7.20-8.08 м и 8.72-8.88 м (7H, $\text{C}_{10}\text{H}_7$ )
126	0.86 т (3H, $\text{MeCH}_2$ ), 1.16 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.46 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.50 к (2H, $\text{CH}_2$ ), 2.16 с (3H, $\text{MeCOH}$ ), 2.77 с (1H, OH), 7.20-8.16 м и 8.72-8.86 м (7H, $\text{C}_{10}\text{H}_7$ )
127	0.85 т [3H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_2$ ], 1.15 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.48 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.0701.60 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$ ], 2.16 с (3H, $\text{MeCOH}$ ), 7.21-8.17 м и 8.71 8.88 м (7H, $\text{C}_{10}\text{H}_7$ )

Методом дериватографии [168] произведена оценка термической устойчивости относительно нелетучих пероксиспиртов (**109,113-127**). Анализ данных дериватографии (ДТГ и ТГ) показывает, что в зависимости от летучести и устойчивости продуктов распада наблюдается от двух (**109,113,119,123**) до трех (**114,116-118,120-122,124-127**) и четырех (**115**) стадий потери массы. Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксиспиртов представлены ниже (Таблица 2.17).

Таблица 2.17 - Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксидов (**109, 113-127**)

№	1-я стадия разложения, °C			
	начало	окончание	максимум	потеря массы, %
<b>109</b>	122	200	162	69
<b>113</b>	124	205	173	68
<b>114</b>	126	186	167	57
<b>115</b>	120	182	162	50
<b>116</b>	125	188	165	50
<b>117</b>	132	210	174	71
<b>118</b>	125	180	158	45
<b>119</b>	133	209	172	61
<b>120</b>	132	190	175	55
<b>121</b>	130	187	168	53
<b>122</b>	126	188	160	54
<b>123</b>	130	185	165	50
<b>124</b>	125	188	166	45
<b>125</b>	140	198	180	31
<b>126</b>	135	195	175	25
<b>127</b>	138	195	176	23

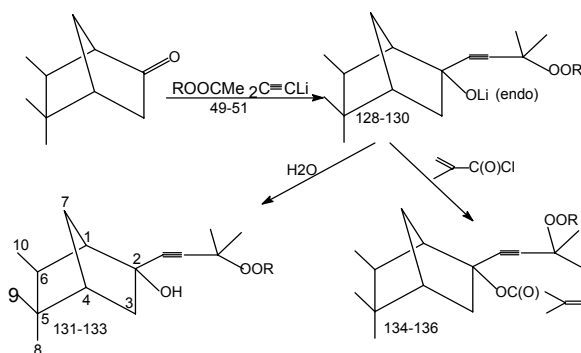
Как видно (Таблица 2.17), пероксиспирты (**109,113-127**) являются относительно термически стабильными соединениями и начинают разлагаться лишь при температурах 122-140°C. В ряду пероксиспиртов наибольшей термической устойчивостью обладают пероксиспирты на основе метил-α-нафтилкетона (**125-127**), последние начинают разлагаться с заметной скоростью

и явно выраженным экзотермическим эффектом при 135-140°C, что на 7-13°C выше начала разложения пероксиспиртов на основе алифатических кетонов - ацетона (**109**), метилэтилкетона (**113**), 5-гексен-2-она (**114-116**) и циклоалифатических кетонов - циклопентанона (**117-120**) и циклогексанона (**121-124**). Следует отметить, что образующиеся на промежуточной стадии синтеза третичные алкоголяты лития (**84-105**), аналогично первичному алкоголяту лития (**55**), являются реакционноспособными соединениями, позволяющими получать на их основе пероксисодержащие простые и сложные эфиры, силильные эфиры и тозилаты [174, 175, 185, 186].

### 2.6.3. Реакции пероксияцетиленидов лития с изокамфаном и камфарой

Взаимодействие пероксияцетиленидов лития с кетонами распространено также и на кетоны терпенового ряда. В частности, реакцией пероксияцетиленидов лития (**49-51**) с 5,5,6-экзо-триметилбидикло[2.2.1]гептан-2-оном [176] были получены третичные бициклические пероксисодержащие спирты (**131-133**) (Схема 2.12).

**Схема 2.12**



R = CMe<sub>3</sub> (**1,49,128,131,134**), CMe<sub>2</sub>Et (**2,50,129,132,135**), CMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me (**3,51,130,133,136**)



Образующиеся на промежуточной стадии алкоголяты лития **(128-130)** реагируют с хлорангидридом метакриловой кислоты с образованием пероксисодержащих сложных эфиров **(134-136)**.

Синтезированные соединения **(131-136)** представляют собой бесцветные вязкие жидкости, растворимые в обычных органических растворителях и не растворимые в воде. Пероксиспирты **(131-133)** стабильны при длительном хранении при 0-5°C. Сложные эфиры **(134-136)** при хранении необходимо стабилизировать гидрохиноном. Пероксиды очищали молекулярной дистилляцией **(131-133)** или колоночной хроматографией на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с последующим выдерживанием в вакууме **(134-136)**.

Состав и строение синтезированных соединений подтверждали элементным анализом, определением молекулярной массы (Таблица 2.18), ИК, УФ, ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектрами (Таблица 2.19).

Таблица 2.18 - Свойства пероксисодержащих спиртов **(131-133)** и сложных эфиров **(134-136)** на основе изокамфанона

№	Выход, %	$d_{20}^{20}$	$n_D^{20}$	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		М	
				С	Н		С	Н	Найдено	Вычислено
<b>131</b>	77.8	0.9658	1.4775	73.60	10.51	$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_3$	73.98	10.46	299.3	308.5
<b>132</b>	67.4	0.9855	1.4785	74.32	10.30	$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_3$	74.49	10.63	305.7	322.4
<b>133</b>	69.1	0.9423	1.4765	75.65	10.43	$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_3$	74.95	10.78	310.3	336.5
<b>134</b>	70.5	0.9783	1.4715	73.92	9.94	$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_4$	73.37	9.64	351.2	376.5
<b>135</b>	63.4	0.9895	1.4730	73.30	9.72	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$	73.81	9.81	370.2	390.6
<b>136</b>	66.1	0.9684	1.4725	75.00	10.07	$\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_4$	74.22	9.96	386.4	404.6

В ИК спектрах пероксисодержащих спиртов **(131-133)** и сложных эфиров **(134-136)** отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы исходного кетона при  $1750\text{ см}^{-1}$  и присутствуют полосы поглощения валентных колебаний ассоциированных групп ОН при  $3400\text{ см}^{-1}$  для **(131-133)**; полосы поглощения ( $\text{C}=\text{O}$ ) при  $1720\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  и  $(=\text{C}-\text{H})$  при  $1635\text{ см}^{-1}$  и  $3100\text{ см}^{-1}$ , соответственно для **(134-136)** [156]. Полосы поглощения валентных колебаний  $\text{C}\equiv\text{C}$  обнаружены для пероксиспиртов **(131-133)** при  $2235\text{ см}^{-1}$ , в ИК спектрах сложных эфиров **(134-136)** указанная полоса слабо выражена.

В УФ спектрах сложных эфиров (**134-136**) имеется полоса поглощения при 204 нм ( $\epsilon$  15000). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений (**131-136**) сложны и малоинформативны. На фоне мультиплетной системы сигналов протонов бициклической системы (0.8-0.43 м.д.) удалось идентифицировать ряд синглетных линий, относящихся к пероксидному фрагменту: (**131**), 1.24 с ( $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.44 с ( $\text{Me}_2\text{C}$ ); (**132**), 1.20 с ( $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.43 с ( $\text{Me}_2\text{C}$ ); (**133**), 1.20 с ( $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.43 с ( $\text{Me}_2\text{C}$ ); (**134**), 1.24 с ( $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.44 с ( $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.96 с (Me), 5.57 м и 6.13 м ( $=\text{CH}_2$ ); (**135**), 1.19 с ( $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.43 с ( $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.96 с (Me), 5.52 м и 6.08 м ( $=\text{CH}_2$ ); (**136**), 1.19 с ( $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.41 с ( $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.95 с (Me), 5.54 м и 6.09 м ( $=\text{CH}_2$ ).

Таблица 2.19 - Химические сдвиги ( $\delta_{\text{с}}$ , м.д.) ЯМР  $^{13}\text{C}$  синтезированных пероксиспиртов (**131-133**), сложных эфиров (**134-136**), исходных кетона, пероксиалкинов (**1-3**) и бициклического спирта 5,5,6-экзо-триметилбицикло[2.3.1] гептан-2-экзо-ола

№	C <sup>1</sup> , д	C <sup>2</sup> , с	C <sup>3</sup> , т	C <sup>4</sup> , д	C <sup>5</sup> , с	C <sup>6</sup> , д	C <sup>7</sup> , т	C <sup>8</sup> , кв	C <sup>9</sup> , кв	C <sup>10</sup> , кв	C <sup>11</sup> , с	C <sup>12</sup> , с	C <sup>13</sup> , с	C <sup>14</sup> , кв	C <sup>15</sup> , кв
<b>131</b>	60.0	79.5	42.5	50.5	39.5	37.5	36.3	25.5	26.5	16.1	73.5	74.5	90.0	28.0	28.0
	86.0 с (OOC), 27.0 кв (3Me)														
<b>132</b>	59.7	81.8	42.8	50.6	39.7	37.5	36.3	25.6	26.9	16.1	73.5	74.8	89.8	27.8	27.8
	86.2 с (OOC), 24.7 кв (2Me), 32.5 т ( $\text{CH}_2$ ), 8.8 кв ( $\text{CH}_2\text{Me}$ )														
<b>133</b>	59.8	81.7	42.6	50.6	39.7	37.5	36.2	25.5	26.9	16.1	73.5	74.8	89.8	27.9	27.9
	86.3 с (OOC), 25.2 кв (2Me), 42.7 т ( $\text{CH}_2\text{Et}$ ), 17.8 т ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$ ), 15.1 кв ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$ )														
<b>134</b>	57.0	81.7	42.6	50.6	39.7	37.5	36.2	25.5	26.9	16.1	73.5	74.8	89.8	27.9	27.9
	85.0 с (OOC), 27.0 кв (3Me), 165.0 с ( $\text{C}=\text{O}$ ), 137.5 с ( $\text{CMe}=\text{CH}_2$ ), 18.0 кв ( $\text{CMe}=\text{CH}_2$ ), 125.0 т ( $\text{CMe}=\text{CH}_2$ )														
<b>135</b>	58.2	81.5	41.5	49.5	39.5	38.9	35.3	25.3	26.9	16.0	74.9	79.8	87.5	27.6	27.6
	85.6 с (OOC), 24.5 кв (2Me), 32.6 т ( $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 8.6 т ( $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 165.8 кв ( $\text{C}=\text{O}$ ), 137.7 с ( $\text{CMe}=\text{CH}_2$ ), 18.6 кв ( $\text{CMe}=\text{CH}_2$ ), 124.8 т ( $\text{CMe}=\text{CH}_2$ )														
<b>136</b>	58.3	81.6	42.6	49.5	39.5	38.9	35.3	25.3	26.9	16.0	74.9	79.8	87.9	27.6	27.6
	85.8 с (OOC), 25.1 кв (2Me), 41.6 т ( $\text{CH}_2\text{Et}$ ), 17.8 т ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$ ), 15.2 кв ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$ ), 165.9 с ( $\text{C}=\text{O}$ ), 137.8 с ( $\text{CMe}=\text{CH}_2$ ), 18.6 кв ( $\text{CMe}=\text{CH}_2$ ), 124.9 т ( $\text{CMe}=\text{CH}_2$ )														
<b>кетон</b>	59.5	217.2	41.2	47.9	39.4	43.1	34.5	25.0	27.4	15.6					
<b>спирт</b>	54.4	74.2	36.7	48.5	38.5	43.5	31.8	24.5	27.2	15.8					
<b>1</b>	79.5 с (OOC), 27.0 кв (3Me)										71.0	74.5	87.0	27.5	27.5
<b>2</b>	82.0 с (OOC), 25.0 кв (2Me), 42.5 т ( $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 8.5 кв ( $\text{CH}_2\text{Me}$ )														
<b>3</b>	82.0 с (OOC), 25.0 кв (2Me), 41.0 т ( $\text{CH}_2\text{Et}$ ), 16.5 т ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$ ), 11.5 кв ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$ )														

Строение синтезированных соединений (**131-133**) однозначно доказано на основании величин химических сдвигов  $\delta_C$  и мультиплетности линий в их нерезонансных спектрах (Таблица 2.19).

Критерием определения пространственного строения пероксиспиртов (**131-133**) и сложных эфиров (**134-136**) методом ЯМР  $^{13}C$  служило сравнение экспериментальных и расчетных химических сдвигов ядер  $^{13}C$ , полученных с использованием химических сдвигов модельных соединений - производных бицикло[2.2.1]гептана [189-191]. Асимметричными атомами углерода в молекуле соединений (**131-136**) являются атомы  $C^6$  и  $C^2$  (следует отметить, что ассиметричные атомы  $C^1$  и  $C^4$  в данном случае не учитываются из-за жесткости скелета бицикло[2.2.1]гептана), и пероксиды (**131-136**) могут иметь эндо- или экзо-конфигурацию метильной группы при  $C^6$  и гидроксильной или сложноэфирной групп при  $C^2$ . Для определения положения метильной группы при  $C^6$  рассмотрены химические сдвиги метильных групп при  $C^5$ . Согласно расчетам химические сдвиги атомов  $C^8$ ,  $C^9$ ,  $C^{10}$ , имеющих различное пространственное окружение в разных изомерах, должны составлять около 27, 24.5 и 17 м.д. соответственно в 6-экзо-изомере и около 29, 23 и 12.5 м.д. соответственно в 6-эндо-изомере. Поэтому на основании сравнения расчетных химических сдвигов с полученными экспериментально (Таблица 2.19), синтезированные соединения (**131-136**) следует отнести к изомерам с метильной группой при  $C^6$  в *экзо*-положении.

Для определения положения гидроксильной группы при атоме  $C^2$  соединений (**131-133**) также использованы данные спектров модельных соединений [190,191], указывающие на смещение сигнала атома  $C^6$  на  $\sim 4$  м.д. в сторону сильного поля при изменении конфигурации гидроксильной группы при атоме  $C^2$  от *экзо* к *эндо* вследствие изменения 1,4-пространственного взаимодействия. Химические сдвиги атома  $C^6$  в 2-эндо-6-экзо-изомере не должны превышать 39 м.д., а в 2-экзо-6-экзо-изомере – 43 м.д. Изменение конфигурации (ОН-группы) у атома  $C^2$  от *экзо* к *эндо* вызывает, кроме того, смещение сигнала мостикового атома  $C^7$  в слабое поле на  $\sim 2$  м.д. вследствие

исчезновения стерического взаимодействия с заместителем при атоме  $C^2$  [190]. Химические сдвиги атома  $C^7$  в 2-экзо-6-экзо-изомере, по расчетам, должны составлять около 31-32 м.д., тогда как в 2-эндо-6-экзо-изомере примерно 35 м.д. Сравнение экспериментальных данных (Таблица 2.19) с расчетными данными позволяет отнести пероксиспирты (**131-133**) к 2-эндо-гидрокси-6-экзо-метил-изомерам. Замена гидроксильной группы в соединениях (**131-133**) на сложноэфирную (соединения **134-136**) не изменяет геометрию молекулы, вследствие чего метакрилатная группа также находится при атоме  $C^2$  в эндо-положении (Таблица 2.19). Полученные данные спектров ЯМР  $^{13}C$  свидетельствуют о сохранении скелета бициклического кетона в его реакции с пероксиацетилендами лития (**1-3**) в изученных условиях.

Методом дериватографии [168] произведена сравнительная оценка термической устойчивости синтезированных соединений (**131-136**) (Таблица 2.20). Как видно из (Таблица 2.20), пероксиды (**131-136**) являются относительно стабильными соединениями. Пероксисодержащие бициклические спирты (**131-133**) начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом при 130-140°C с температурой максимальной скорости разложения 160-170°C. Пероксисодержащие ненасыщенные сложные эфиры (**134-136**) термически несколько менее стабильны, температурный интервал их разложения на первой стадии от 125 – 128 до 155°C с максимумом 138-145°C.

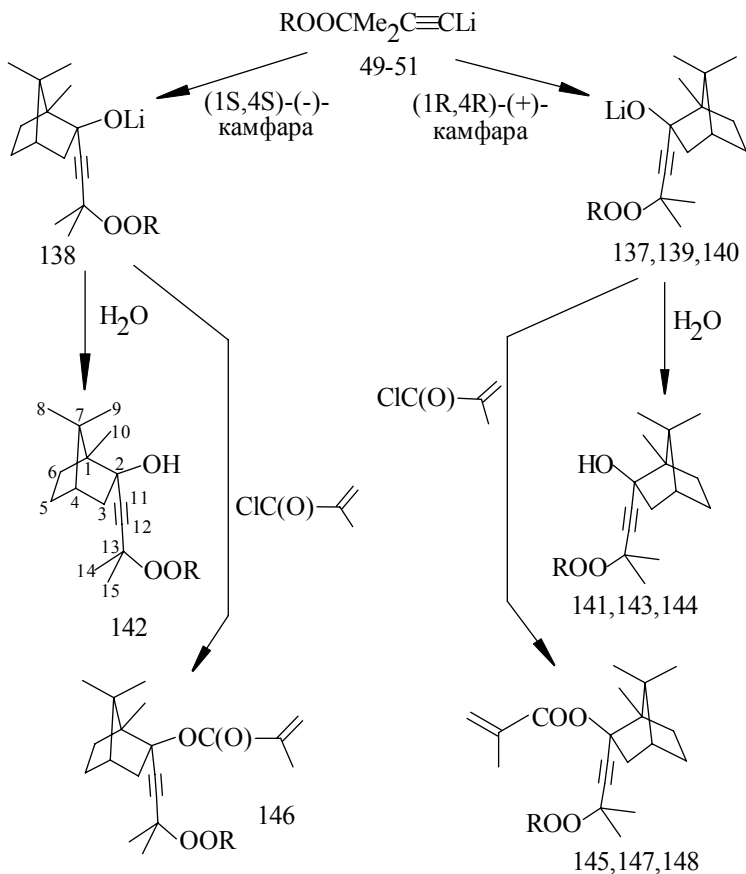
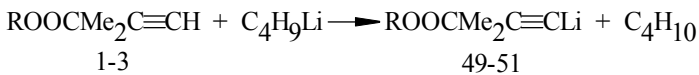
Из пероксидных производных изомерных бициклических насыщенных терпенов наиболее известны пероксиды ряда пинана [192]. В частности, гидропероксид пинана, помимо использования в качестве инициатора сополимеризации виниловых мономеров, в последнее время применяется также в производстве душистых веществ, освежителей воздуха [193]. Пероксидные производные ряда камфана и их стереохимия практически не изучены.

Таблица 2.20 - Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксисодержащих спиртов (**131-133**) и сложных эфиров (**134-136**)

№	Стадии разложения	Температура, °С			Потеря массы, %
		начальная	конечная	максимальная	
<b>131</b>	1	140	200	170	40
	2	200	280	240	28
	3	300	425	-	28
<b>132</b>	1	128	195	165	43
	2	200	305	-	32
	3	310	450	-	18
<b>133</b>	1	132	180	162	35
	2	190	280	235	38
	3	280	385	-	25
<b>134</b>	1	127	150	145	20
	2	235	430	-	64
<b>135</b>	1	125	155	138	12
	2	155	205	185	14
	3	265	430	-	58
<b>136</b>	1	128	155	140	9
	2	160	198	185	13
	3	225	355	-	54
	4	360	450	-	17

В связи с этим был проведен синтез оптически активных пероксидных производных ряда камфана (**141-148**) (Схема 2.13) [177].

### Схема 2.13



R = CMe<sub>3</sub> (**1**, **49**, **138**, **141**, **142**, **145**, **146**), CMe<sub>2</sub>Et (**2**, **50**, **139**, **143**, **147**), CMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me (**3**, **51**, **140**, **144**, **148**)

**(141-144)** *Bыход* 72-78 %. **(145-148)** *Bыход* 50-80%.

Исходными соединениями для синтезов служили (1R,4R)-(+)- и (1S,4S)-(-)-камфара и новые реагенты - пероксиацетилениды лития (**49-51**). Оптимальные

условия проведения реакции достигнуты при взаимодействии ( $\pm$ )-камфары с пероксиацетиленом лития **(49)** (молярное соотношение реагентов 1:1, температура  $-40 \div -20^\circ\text{C}$ ). В разработанных условиях реакция (1R,4R)-(+)- и (1S,4S)-(-)-камфары с пероксиацетиленами лития **(49-51)**, синтезированными действием бутиллития на 3-метил-3-*трет*-алкилперокси-1-бутины **(1-3)**, приводит к образованию ранее неизвестных оптически активных бициклических пероксисодержащих спиртов **(141-144)** с выходами 72-78%.

Образующиеся на промежуточной стадии алкоголяты лития **(137-140)** реагируют с хлорангидридом метакриловой кислоты [молярное соотношение **(137-140)**:хлорангидрид кислоты 1:1.5] с образованием оптически активных пероксисодержащих сложных эфиров **(145-148)**. Такие соединения с концевыми двойными связями представляют интерес как пероксидные мономеры, которые могут найти применение в различных процессах модификации полимеров [194].

Синтезированные пероксиспирты **(141-144)** и сложные эфиры **(145-148)** представляют собой бесцветные вязкие жидкости, растворимые в обычных органических растворителях и не растворимые в воде. Пероксиспирты **(141-144)** стабильны при хранении при  $20-23^\circ\text{C}$  и при длительном хранении при  $0-5^\circ\text{C}$ . Сложные эфиры **(145-148)** при длительном хранении необходимо стабилизировать гидрохиноном. Пероксиды очищали молекулярной дистилляцией **(141-144)** или колоночной хроматографией на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с последующим выдерживанием в вакууме **(145-148)**.

Состав и строение синтезированных соединений подтверждали элементным анализом, определением молекулярной массы (Таблица 2.21), ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  (

**Таблица 2.22)** и ЯМР  $^{13}\text{C}$  (Таблица 2.23) спектрами. Оптическую активность определяли путем измерения удельного вращения. С целью достоверного отнесения в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сигналов атомов C диметилэтильного фрагмента пероксидной части молекулы спиртов **(141-**

**144)** и сложных эфиров (**145-148**) были специально синтезированы бициклические спирты – (±)-2-этинил-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-экзо-ол и (±)-2-(3-метил-3-гидрокси-1-бутинил)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-экзо-ол [16-А]. В ИК спектрах пероксиспиртов (**141-144**) гидроксигруппы характеризуются наличием двух полос поглощения валентных колебаний ОН в области  $3480\text{ см}^{-1}$  и  $3605\text{ см}^{-1}$ . В ИК спектрах сложных эфиров (**145-148**) присутствуют полосы поглощения  $\nu\text{ C=O}$ ,  $\nu\text{ C=C}$  и  $\nu\text{ =C-H}$  соответственно при  $1711$ ,  $1629$ ,  $3101\text{ см}^{-1}$  (**145,148**) и  $1725$ ,  $1635$ ,  $3103\text{ см}^{-1}$  (**146,147**), имеется также полоса деформационных колебаний  $>\text{C=CH}_2$  при  $883\text{ см}^{-1}$  [156]. Полосы поглощения валентных колебаний  $\nu\text{ C}\equiv\text{C}$  обнаружены для пероксиспиртов (**141-144**) при  $2244\text{ см}^{-1}$ . В УФ спектрах сложных эфиров (**145-148**) имеется полоса поглощения при  $211\text{ нм}$  ( $\epsilon\ 8000$ ). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений (**141-148**) сложны. Удалось идентифицировать ряд сигналов, относящихся к пероксидному фрагменту и метильным группам у атомов  $\text{C}^1$  и  $\text{C}^7$  камфанового скелета (

**Таблица 2.22).**

Таблица 2.21 - Свойства пероксисодержащих спиртов (**141-144**) и сложных эфиров (**145-148**) на основе камфары

№	Выход, %	$d_{20}^{20}$	$n_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$ , град	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		М	
					С	Н		С	Н	Найдено	Вычислено
<b>141</b>	77.8	0.9692	1.4760	+11.40	74.76	10.37	$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_3$	73.98	10.46	298.6	308.5
<b>142</b>	75.4	0.9694	1.4760	-10.90	73.96	10.48	$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_3$	73.98	10.46	298.4	308.5
<b>143</b>	75.2	0.9929	1.4770	+12.73	75.37	10.74	$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_3$	74.49	10.63	316.0	322.5
<b>144</b>	72.0	0.9695	1.4755	+6.32	75.74	10.65	$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_3$	74.95	10.78	328.6	336.5
<b>145</b>	51.8	1.0002	1.4730	+8.84	73.34	9.61	$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_4$	73.37	9.64	362.7	376.5
<b>146</b>	69.1	0.9998	1.4735	-8.45	73.63	9.66	$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_4$	73.37	9.64	366.3	376.5
<b>147</b>	50.3	0.9957	1.4715	+4.38	73.20	9.92	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$	73.81	9.81	376.5	390.6
<b>148</b>	79.7	0.9735	1.4700	+6.48	74.57	9.99	$\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_4$	74.22	9.96	391.3	404.6



Таблица 2.22 - Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  пероксисодержащих спиртов (**141-144**) и сложных эфиров (**145-148**) на основе камфары

№	$\delta$ , м.д.
<b>141</b>	0.87 с, 0.94 с, 1.06 с (9H, $\text{Me}_2\text{C}'$ и $\text{MeC}^1$ ), 1.25 с (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.47 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ )
<b>142</b>	0.87 с, 0.94 с, 1.06 с (9H, $\text{Me}_2\text{C}'$ и $\text{MeC}^1$ ), 1.25 с (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.47 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ )
<b>143</b>	0.87 с, 0.94 с, 1.06 с (9H, $\text{Me}_2\text{C}'$ и $\text{MeC}^1$ ), 0.89 т (3H, $\underline{\text{MeCH}_2}$ ), 1.20 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.46 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.48-1.63 м (2H, $\text{MeCH}_2$ )
<b>144</b>	0.87 с, 0.93 с, 1.05 с (9H, $\text{Me}_2\text{C}'$ и $\text{MeC}^1$ ), 0.90 т (3H, $\underline{\text{Me}(\text{CH}_2)_2}$ ), 1.22 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.46 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.28-1.65 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$ ]
<b>145</b>	0.93 с, 0.98 с, 1.04 с (9H, $\text{Me}_2\text{C}'$ и $\text{MeC}^1$ ), 1.22 с (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.45 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 5.50 м и 6.01 м (2H, $=\text{CH}_2$ )
<b>146</b>	0.92 с, 0.98 с, 1.04 с (9H, $\text{Me}_2\text{C}'$ и $\text{MeC}^1$ ), 1.23 с (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.45 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 5.50 м и 6.01 м (2H, $=\text{CH}_2$ )
<b>147</b>	0.87 т (3H, $\underline{\text{MeCH}_2}$ ), 0.93 с, 0.97 с, 1.04 с (9H, $\text{Me}_2\text{C}'$ и $\text{MeC}^1$ ), 1.18 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.44 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.41-1.63 м (2H, $\text{MeCH}_2$ ), 5.49 м и 6.02 м (2H, $=\text{CH}_2$ )
<b>148</b>	0.93 с, 0.97 с, 1.05 с (9H, $\text{Me}_2\text{C}'$ и $\text{MeC}^1$ ), 0.95 т (3H, $\underline{\text{MeCH}_2}$ ), 1.19 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.44 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.23-1.82 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$ ], 5.48 м и 6.00 м (2H, $=\text{CH}_2$ )

Таблица 2.23 - Химические сдвиги ( $\delta$  С, м.д.) ЯМР  $^{13}\text{C}$  синтезированных пероксиспиртов (**141-144**), сложных эфиров (**145-148**) и бициклических спиртов на основе камфары

№	$\text{C}^1$ , д	$\text{C}^2$ , с	$\text{C}^3$ , т	$\text{C}^4$ , д	$\text{C}^5$ , с	$\text{C}^6$ , д	$\text{C}^7$ , т	$\text{C}^8$ , кв	$\text{C}^9$ , кв	$\text{C}^{10}$ , кв	$\text{C}^{11}$ , с	$\text{C}^{12}$ , с	$\text{C}^{13}$ , с	$\text{C}^{14}$ , кв	$\text{C}^{15}$ , кв
<b>141</b>	53.6	79.1	48.4	45.6	26.9	32.5	47.9	21.5	21.1	10.4	74.4	77.7	87.1	27.4	27.4
	86.3 с (OOC), 26.8 кв (3Me)														
<b>142</b>	54.3	79.8	48.8	46.1	27.5	33.0	48.6	22.0	21.4	10.9	75.0	87.7	87.1	27.9	27.9
	87.0 с (OOC), 27.3 кв (3Me)														
<b>143</b>	53.7	81.2	48.4	45.6	26.9	32.5	47.9	21.5	21.1	10.4	74.2	77.7	87.0	27.4	27.4
	86.4 с (OOC), 24.3 кв (2Me), 32.0 т ( $\text{CH}_2$ ), 8.4 кв ( $\text{CH}_2\text{Me}$ )														
<b>144</b>	54.1	81.4	48.8	46.0	27.4	32.9	48.3	21.9	21.6	10.8	74.6	78.1	87.5	27.8	27.8
	86.7 с (OOC), 25.2 кв (2Me), 42.5 т ( $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}}$ ), 17.8 т ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$ ), 15.1 кв [ $(\text{CH}_2)_2\text{Me}$ ]														
<b>145</b>	54.6	82.8	48.3	45.6	27.3	32.1	46.8	21.4	20.9	11.0	74.5	79.0	87.4	27.3	27.3
	83.6 с (OOC), 26.7 кв (3Me), 164.3 с ( $\text{C}=\text{O}$ ), 137.7 с [ $\underline{\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2}$ ], 18.3 кв [ $\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ ], т [ $\text{C}(\text{Me})=\underline{\text{CH}_2}$ ]														
<b>146</b>	55.1	79.5	48.7	46.0	26.5	32.5	47.2	21.8	21.3	11.4	74.9	79.0	87.9	27.6	27.6
	84.1 с (OOC), 27.1 кв (3Me), 165.0 с ( $\text{C}=\text{O}$ ), 138.2 с [ $\underline{\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2}$ ], 18.7 кв [ $\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ ], 125.1 т [ $\text{C}(\text{Me})=\underline{\text{CH}_2}$ ]														

	55.0	81.0	48.9	46.0	27.1	32.7	47.2	21.8	21.1	11.5	75.0	78.9	88.0	27.7	27.7
<b>147</b>	84.4 с (ООС), 24.6 кв (2Ме), 32.5 т ( <u>CH<sub>2</sub></u> Ме), 8.97 кв (CH <sub>2</sub> <u>Ме</u> ), 164.0 с (C=O), 137.0 с [ <u>C</u> (Ме)=CH <sub>2</sub> ], 18.8 кв [C(Ме)=CH <sub>2</sub> ], 125.2 т [C(Ме)= <u>CH<sub>2</sub></u> ]														
	55.0	81.4	48.6	46.0	26.9	32.5	47.2	21.8	21.2	11.3	74.5	78.1	88.0	27.6	27.6
<b>148</b>	84.0 с (ООС), 25.0 кв (2Ме), 42.5 т ( <u>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub></u> Ме), 17.7 т (CH <sub>2</sub> <u>CH<sub>2</sub></u> Ме), 15.1 кв [(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <u>Ме</u> ], 164.0 с (C=O), 137.0 с [ <u>C</u> (Ме)=CH <sub>2</sub> ], 18.6 кв [C(Ме)= <u>CH<sub>2</sub></u> ], 125.0 т [C(Ме)= <u>CH<sub>2</sub></u> ]														
	53.6	88.7	48.7	45.8	27.2	32.7	48.7	21.9	20.0	10.5	74.0	71.8(д)	-	-	-
	54.0	49.0	49.0	46.1	27.5	33.2	48.5	22.0	21.6	10.9	76.4	77.7	87.0	32.2	32.2

Строение синтезированных соединений (**141-148**) однозначно доказано на основании величин химических сдвигов  $\delta^{13}\text{C}$  и мультиплетности линий в их внерезонансных спектрах (Таблица 2.23). Установлено, что синтезированные соединения являются производными бицикло[2.2.1]гептана с двумя метильными группами при атоме  $\text{C}^7$ , метильной группой при атоме  $\text{C}^1$ , гидроксильной или метакрилатной группой и пероксидным фрагментом при атоме  $\text{C}^2$ . Таким образом, единственным асимметрическим атомом углерода {следует отметить, что асимметрические атомы  $\text{C}^1$  и  $\text{C}^4$  в данном случае не учитываются из-за жесткости скелета бицикло[2.2.1]гептана} в молекуле соединений (**141-148**) является атом  $\text{C}^2$ , расположение заместителей при котором следует из рассмотрения спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Химический сдвиг атома  $\text{C}^2$  в третичных спиртах (**141-144**) составил ~80 м.д. На основании сравнения спектров спиртов (**141-144**) со спектрами модельных соединений, таких как борнеол, изоборнеол, 2-экзо- и 2-эндо-метилнорборнеолы [195], 2-метил- и 2-фенилизоборнеолы [196] определено экзо-расположение гидроксильной группы при атоме  $\text{C}^2$  и, следовательно, эндо-расположение пероксидного фрагмента. Критерием определения конфигурации заместителей при атоме  $\text{C}^2$  являются величины химических сдвигов атомов  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^8$ ,  $\text{C}^9$  и  $\text{C}^{10}$  равные ~49, 33, 22, 21 и 10 м.д. соответственно, которые являются характерными для производных борнеолов с экзо-расположением гидроксильной группы, тогда как, например, величина химического сдвига атома  $\text{C}^6$  в модельных соединениях с эндо-расположением ОН группы не превышает 27 м.д., а атома  $\text{C}^3$  – 40 м.д.

Как видно из приведенных данных, реакция присоединения пероксиацетиленидов лития по карбонильной группе камфары протекает стереоселективно с менее пространственно затрудненной *эндо*-стороны молекулы с образованием *экзо*-изомеров третичных спиртов (**141-144**). Замена гидроксильной группы в соединениях (**141-144**) на сложноэфирную (**145-148**) не изменяет геометрию молекулы, вследствие чего метакрилатная группа при атоме C<sup>2</sup> занимает *экзо*-положение. На основании данных ЯМР <sup>13</sup>C спектров и знака удельного вращения для синтезированных спиртов (**141-144**) и сложных эфиров (**145-148**) определена абсолютная конфигурация: (1R,2R,4R)(+) для (**141,143-145,147,148**) и (1S,2S,4S)(-) для (**142,146**).

Методом дериватографии [168] произведена оценка термической устойчивости синтезированных соединений (**141-148**) (Таблица 2.24). Как видно (Таблица 2.24), соединения (**141-148**) являются относительно термически стабильными. Пероксисодержащие спирты (**141-144**) начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом при 133-145°C с температурой максимальной скорости разложения на первой стадии 170-175°C. Пероксисодержащие сложные эфиры (**145-148**) термически менее стабильны, температурный интервал их разложения на первой стадии от 120-126°C до 142-162°C с максимумом 130-150°C. Незначительная потеря массы (12-15 %) на первой стадии разложения пероксисодержащих сложных эфиров (**145-148**) по сравнению с аналогичными пероксиспиртами (**141-144**) (потеря массы на первой стадии разложения спиртов 40-42 %), по-видимому, связана с возможностью части свободных радикалов, образующихся при распаде пероксидного фрагмента, присоединяться по двойной связи молекулы, инициируя при этом процесс полимеризации. Дальнейшее повышение температуры приводит к деструкции образовавшихся полимерных продуктов.

Таблица 2.24 - Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксисодержащих спиртов (**141-144**) и сложных эфиров (**145-148**)

№	Стадии разложения	Температура, °C			Потеря массы, %
		начальная	конечная	максимальная	
<b>141</b>	1	143	195	171	42
	2	195	277	240	29
	3	277	376	-	15
<b>142</b>	1	142	195	171	41
	2	196	277	239	28
	3	278	375	-	14
<b>143</b>	1	133	195	170	42
	2	195	283	235	35
	3	287	345	-	10
<b>144</b>	1	145	202	175	39.5
	2	205	290	245	27.5
	3	290	390	-	17
<b>145</b>	1	126	162	149	14
	2	163	208	175	16
	3	205	415	-	54
<b>146</b>	1	126	162	150	15
	2	163	203	176	16
	3	215	418	-	55
<b>147</b>	1	120	142	130	12
	2	145	193	165	17
	3	195	440	-	60
<b>148</b>	1	124	149	140	12
	2	150	190	163	16
	3	195	425	-	62

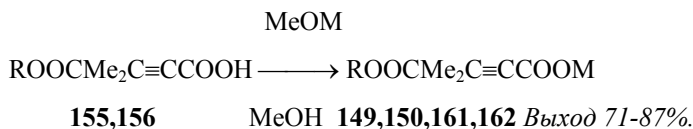
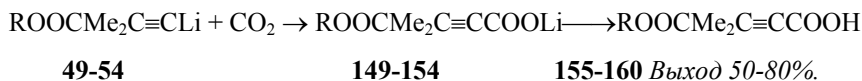
## 2.6.4. Реакции пероксиацетиленидов лития с диоксидом углерода

Интерес к алкинилпероксидам с карбоксильной группой вызван тем, что пероксиалкиновые кислоты и их производные, содержащие в составе молекулы реакционноспособные алкилпероксидные группы, могут быть использованы как высокотемпературные промоторы адгезии полимеров к металлам. В частности, нами показано, что натриевая соль пероксиалкинкарбоновой кислоты (**161**) является эффективным промотором адгезии полиуретана к меди [197].

Известный способ синтеза пероксиалкиновых кислот, приведенный в работах [198, 199] и основанный на галоформном расщеплении пероксидных  $\alpha$ -ацетиленовых кетонов (**39-43**), позволяет получить с препаративными выходами лишь два представителя кислот с *трет*-бутил- и *трет*-пентилпероксигруппами. Попытки получения других кислот приводили либо к низкой конверсии исходных пероксикетонов, либо к разрыву их связи O-O.

Реакцией пероксиацетиленидов лития (**49-54**) с диоксидом углерода в среде диэтилового эфира получали литиевые соли соответствующих пероксиалкиновых кислот (**149-154**), подкисление которых разбавленной серной кислотой приводило к пероксиалкиновым кислотам (**155-160**) (Схема 2.14) с выходами 50-80% [178].

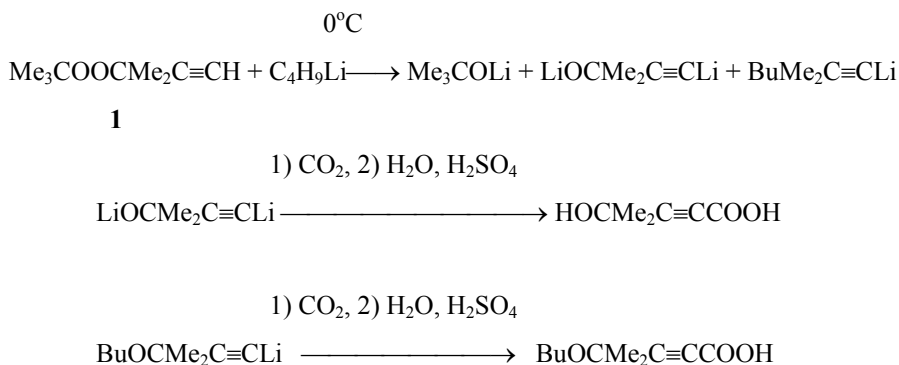
### Схема 2.14



R = CMe<sub>3</sub> (**1,49,149,155,161**), CMe<sub>2</sub>Et (**2,50,150,156,162**),  
 CMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me (**3,51,150,157**), CMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-цикло (**4,52,151,158**),  
 CMe<sub>2</sub>Ph (5,53,152,159), CPh<sub>3</sub> (**6,54,153,160**)  
 CMe<sub>2</sub>Ph (5,53,152,159), CPh<sub>3</sub> (**6,54,153,160**)  
 M = Li (**149,150**), Na (**161,162**)

При температуре проведения вышеприведенной реакции (Схема 2.14) выше 0°C образуются непероксидные ацетилениды лития с группами LiO и BuO, что подтверждается идентификацией среди продуктов карбоксилирования соответствующих непероксидных алкиновых кислот (Схема 2.15).

### Схема 2.15



Выходы целевых пероксиалкиновых кислот (**155-160**) существенно снижаются. Так при проведении стадии получения пероксиацетиленида лития (**49**) при 15-20°C выход кислоты (**155**) снижается с 80 % (при оптимальных условиях) до 37 %, при 30-35°C - до 20%. При молярном соотношении бутиллитий-пероксиалк-1-ин (**1**) 2:1 (-40 ÷ -20°C) основными продуктами карбоксилирования являются алкиновые кислоты HOCMe<sub>2</sub>C≡CCOOH и BuOCMe<sub>2</sub>C≡CCOOH в количестве соответственно 0.18 и 0.37 моля на 1 моль пероксиалк-1-ина (**1**).

Взаимодействие пероксиалкиновых кислот (**155,156**) с алкоголями щелочных металлов в среде метанола приводит к образованию водорастворимых литиевых (**149,150**) и натриевых (**161,162**) солей [197,198].

Пероксиалкиновые кислоты (**155-160**) и их соли (**149,150,161,162**) представляют собой бесцветные жидкости (**156-158**) или твердые вещества (**149,150,155,159-162**). Пероксиалкиновые кислоты (**155-160**) растворимы в обычных органических растворителях и не растворимы в воде, литиевые и натриевые соли (**149,150,161,162**) хорошо растворимы в воде. Соединения (**155-162**) стабильны при хранении при 20-23°C и длительном хранении при 0-5°C. Литиевые соли (**149,150**) гигроскопичны и распыляются на воздухе. Физико-химические константы, выходы пероксиалкиновых кислот и их солей, а также данные спектров ЯМР <sup>1</sup>H представлены ниже (Таблица 2.25, Таблица 2.26).

Таблица 2.25 - Свойства пероксиалкиновых кислот (**155-160**) и их солей (**149,150, 161, 162**) <sup>a)</sup>

№	Выход, %	Т. кип., °C (р. мм. рт. ст.) Т. пл. °C	$d_{20}^{20}$	$n_D^{20}$	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		M <sup>б)</sup>	
					С	Н		С	Н	Найд.	Выч.
<b>155</b>	80.0	56-57	-	-	59.93	8.14	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	59.98	8.05	202.8	200.2
<b>156</b>	71.2	-	1.0205	1.4535	61.35	8.57	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	61.66	8.47	215.7	214.3
<b>157</b>	45.2	-	1.0048	1.4570	63.57	8.71	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	63.14	8.83	222.0	228.3
<b>158</b>	52.3	-	1.0314	1.4770	67.31	9.20	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	67.14	9.01	262.6	268.4
<b>159</b>	45.0	64-65	-	-	68.39	6.78	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	68.69	6.92	263.0	262.3
<b>160</b>	58.3	109-110	-	-	78.13	6.25	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	77.70	5.74	378.4	386.4
<b>149</b>	87.0	162 (разл.)	-	-	57.43	7.70	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> Li	58.26	7.33	-	206.2
<b>150</b>	82.1	47-48	-	-	-	-	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> Li	60.00	7.78	-	220.2
<b>161</b>	71.4	204 (разл.)	-	-	54.01	7.11	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> Na	54.05	6.80	-	222.2
<b>162</b>	86.2	197 (разл.)	-	-	54.83	7.58	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> Na	55.93	7.25	-	236.2

Примечание. а) Определение элементного состава литиевых и натриевых солей затруднено из-за взрывчатости при выполнении анализа. б) Молекулярная масса соединений (**155-160**) найдена по алкаиметрическому определению карбоксильных групп, при титровании использован 0.1н водный раствор NaOH

Таблица 2.26 - Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  пероксиалкиновых кислот (**155-160**) и их солей (**149,150, 161,162**)

№	$\delta$ , м.д.
<b>155</b>	1.20 c (9H, Me <sub>3</sub> COO), 1.46 c (6H, Me <sub>2</sub> C), 11.40 c (1H, COOH)
<b>156</b>	0.84 т (3H, Me), 1.15 c (6H, Me <sub>2</sub> COO), 1.46 c (6H, Me <sub>2</sub> C), 1.38-1.72 к (2H, CH <sub>2</sub> ), 11.20 c (1H, COOH)
<b>157</b>	0.85 т (3H, Me), 1.10 c (6H, Me <sub>2</sub> COO), 1.43 c (6H, Me <sub>2</sub> C), 1.20-1.50 м [4H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ], 11.00 c (1H, COOH)
<b>158</b>	1.16 c (6H, Me <sub>2</sub> COO), 1.50 c (6H, Me <sub>2</sub> C), 1.40-1.90 м C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -цикло), 10.70 c (1H, COOH)
<b>159</b>	1.50 c (6H, Me <sub>2</sub> COO), 1.60 c (6H, Me <sub>2</sub> C), 7.14-7.46 м (5H, Ph), 10.62 c (1H, COOH)
<b>160</b>	1.28 c (6H, Me <sub>2</sub> C), 7.08-7.38 м (15H, CPh <sub>3</sub> ), 10.92 c (1H, COOH)
<b>149</b>	1.18 c (9H, Me <sub>3</sub> COO), 1.42 c (6H, Me <sub>2</sub> C)
<b>150</b>	0.80 т (3H, Me), 1.14 c (6H, Me <sub>2</sub> COO), 1.42 c (6H, Me <sub>2</sub> C), 1.38-1.56 к (2H, CH <sub>2</sub> )
<b>161</b>	1.18 c (9H, Me <sub>3</sub> COO), 1.42 c (6H, Me <sub>2</sub> C)
<b>162</b>	0.80 т (3H, Me), 1.14 c (6H, Me <sub>2</sub> COO), 1.41 c (6H, Me <sub>2</sub> C), 1.40-1.56к (2H, CH <sub>2</sub> )

В ИК спектрах пероксиалкиновых кислот (**155-160**) обнаружен ряд характеристических полос, подтверждающих их строение. Карбоксильная группа пероксиалкиновых кислот характеризуется полосами поглощения валентных колебаний групп C=O и OH соответственно при 1685 и 3550-1450 см<sup>-1</sup>, тройная связь проявляется в виде интенсивной полосы при 2250 см<sup>-1</sup> [147]. В ИК спектрах солей пероксиалкиновых кислот (**149,150,161,162**) обнаружены характеристические полосы симметричных колебаний карбоксилат-ионов при 1595 см<sup>-1</sup> [156].

Наличие сопряженной группировки -C $\equiv$ CC=O подтверждали данными УФ спектров, характеризующихся наличием двух полос поглощения при 210 нм ( $\epsilon$  7000) и 215 нм ( $\epsilon$  6000) - для соединений (**155-158**), при 210 нм ( $\epsilon$  13000) и 215 нм ( $\epsilon$  10000) для соединения (**159**). В УФ спектре соединения (**160**) в результате наложения полос поглощения группировки -C $\equiv$ CC=O и фенильных групп имеется одна общая полоса с максимумом 211 нм ( $\epsilon$  25000) [160].

Методом дериватографии [168] произведена оценка термической устойчивости пероксиалкиновых кислот (**155-160**) и их солей (**149,150,161,162**) (Таблица 2.27). Разложение пероксиалкиновых кислот (**155,156,160**) представляет собой двухстадийный процесс, кислот (**157-159**) - трехстадийный.



Таблица 2.27 - Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксисодержащих кислот (**155-160**) и их солей (**149, 150, 161, 162**) <sup>а)</sup>

№	Стадии разложения	Температура, °С			Потеря массы, %
		начальная	конечная	максимальная	
<b>155</b>	1	130	172	155	54
	2	180	340	-	28
<b>156</b>	1	125	168	152	49
	2	175	360	-	34
<b>157</b>	1	130	175	155	58
	2	185	375	-	30
	3	380	460	-	5
<b>158</b>	1	128	182	160	47
	2	182	205	-	10
	3	205	415	-	37
<b>159</b>	1	100	142	130	20
	2	155	210	-	27
	2	215	365	-	38
<b>160</b>	1	120	165	148	10
	2	130	385	-	73
<b>149</b>	1	136	160	157	93
<b>150</b>	1	138	168	162	86
<b>161</b>	1	162	175	170	97
<b>162</b>	1	160	180	172	95

Примечание. а) Литиевые и натриевые соли пероксиалкиновых кислот (**149, 150, 161, 162**) при температурах максимального разложения взрываются.

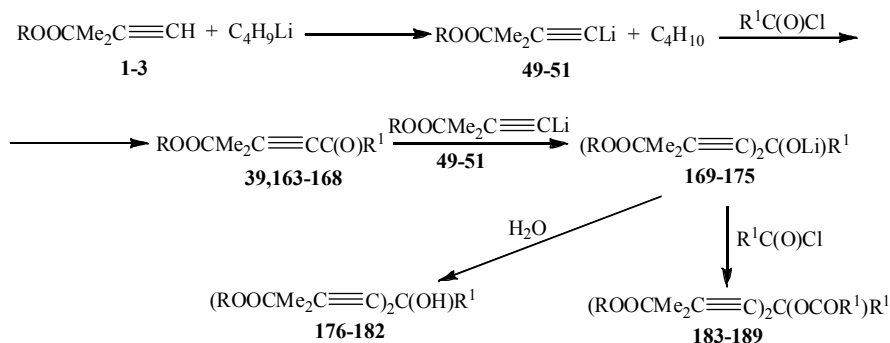
Соли (**149,150,161,162**) распадаются одностадийно. Как видно из (Таблица 2.27), алкиновые кислоты с *трет*-алкил- и циклоалкилпероксигруппами (**155-158**) являются термически более устойчивыми соединениями по сравнению с кислотами (**159,160**) с аралкилпероксигруппами. Литиевые (**149,150**) и

натриевые (161,162) соли пероксиалкиновых кислот - термически более устойчивые соединения, чем исходные кислоты (155,156).

### 2.6.5. Реакции пероксиацетиленов лития с хлорангидридами карбоновых кислот

Пероксиацетилены лития (49-51) реагируют с хлорангидридами алифатических и ароматических карбоновых кислот с образованием ранее неизвестных пероксисодержащих спиртов (176-182), сложных эфиров (183-189) и кетонов (39,163-168) (Схема 2.16) [163, 179, 184 - 186].

Схема 2.16



R = CMe<sub>3</sub> (1,49), CMe<sub>2</sub>Et (2,50), CMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me (3,51)

R = CMe<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = Me (39,169,176,183), (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Me (163,170,177,184),

Ph (164,171,178,185)

R = CMe<sub>2</sub>Et, R<sup>1</sup> = Me (165,172,179,186), (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Me (166,173,180,187), Ph (167,174,181,188)

R = CMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me, R<sup>1</sup> = Ph (168,175,182,189)

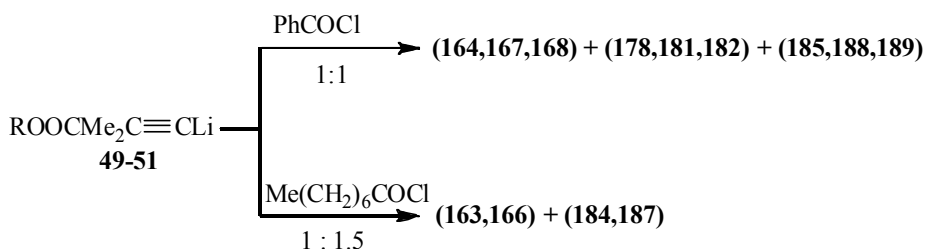
Пероксисодержащие спирты (176-182) получены с высокими выходами (60-90%) взаимодействием хлорангидридов уксусной, каприловой и бензойной

кислот с 2-2.2 молями пероксиацетиленидов лития **(49-51)** при  $-20^{\circ}\text{C}$  (хлорангидрид кислоты прибавляли к пероксиацетилениду лития). При этом, как и в случае непероксидных ацетиленидов лития [200], реакция протекает через стадию образования пероксикетона **(39,163-168)**, который полностью реагирует со второй молекулой соответствующего пероксиацетиленидов лития **(49-51)** с образованием третичных ацетиленовых пероксиалкоголятов лития **(169-175)**. Гидролиз последних водой приводит к спиртам **(176-182)**.

При прибавлении избытка хлорангидрида уксусной, каприловой или бензойной кислот к пероксиацетиленидам лития **(49-51)** [молярное соотношение реагентов (1.5:1)] образующиеся алкоголяты пероксиспиртов **(169-175)** реагируют далее с молекулой соответствующего хлорангидрида кислоты с образованием сложных эфиров **(183-189)** (выходы 70-95 %).

Остановить реакцию пероксиацетиленидов лития **(49-51)** с хлорангидридами кислот частично на стадии образования пероксикетонов **(163,164,166-168)** с выделением последних из реакционных смесей в чистом виде удалось лишь при прибавлении пероксиацетиленидов лития **(49-51)** при  $20^{\circ}\text{C}$  к хлорангидридам каприловой кислоты (молярное соотношение реагентов 1:1.5) и бензойной кислоты (соотношение 1:1). Реакционные остатки после выделения пероксикетонов **(163,164,166-168)** представляют собой либо смесь пероксисодержащих спиртов **(178,181,182)** и сложных эфиров **(185,188,189)** в соотношении 1:1 (для хлорангидрида бензойной кислоты), либо только сложные эфиры **(184,187)**, выделенные в чистом виде (для хлорангидрида каприловой кислоты) (Схема 2.17).

**Схема 2.17**



Следует отметить, что хлорангидрид уксусной кислоты реагирует с пероксиацетилами лития (**49,50**) при молярном соотношении реагентов 1:1 с образованием лишь смеси пероксиспиртов (**176,179**) и сложных эфиров (**183,186**). Пероксикетоны (**39,165**) в реакционной смеси обнаружены не были.

Синтезированные пероксиды (**163,164,166-168,176-189**) представляют собой бесцветные или слабоокрашенные жидкости, хорошо растворимые в обычных органических растворителях. Соединения (**163,164,166-168,178-189**) стабильны при длительном хранении при 0-5°C. Физико-химические константы, выходы пероксидов и данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  представлены ниже (Таблица 2.28, Таблица 2.29).

В ИК спектрах пероксиспиртов (**176-182**) имеются полосы поглощения колебаний ассоциированных групп ОН при  $3440\text{ см}^{-1}$ ; в спектрах сложных эфиров (**183-189**) - полосы поглощения  $\nu(\text{C=O})$  при  $1752\text{ см}^{-1}$  (**183,186**),  $1742\text{ см}^{-1}$  (**184,187**),  $1733\text{ см}^{-1}$  (**185,188,189**); в спектрах кетонов (**163,164,166-168**) - полосы поглощения колебаний карбонильной группы при  $1669\text{ см}^{-1}$  (**163,166**),  $1642\text{ см}^{-1}$  [**164,167,168**]. Колебания тройной связи в соединениях (**163,164,166-168,176-189**) представлены полосой при  $2250\text{ см}^{-1}$  (**176-182**),  $2223\text{ см}^{-1}$  (**163,164,166-168,183-189**). Присутствие фенильных групп в пероксидах (**164,167,168,178,181,182,185,188,189**) характеризуется группой полос колебаний связей СН в интервале  $3085\text{-}3025\text{ см}^{-1}$  и полосой колебаний ароматического ядра при  $1593\text{ см}^{-1}$  [156]. Наличие сопряженной группировки -  $\text{C}\equiv\text{CC}=\text{O}$  в  $\alpha$ -ацетиленовых кетонах (**163,164,166-168**) подтверждали данными УФ спектров, характеризующихся наличием двух полос поглощения при 217 нм ( $\epsilon$  5000) и 225 нм ( $\epsilon$  4500) (**163,166**) или трех полос поглощения при 204 нм ( $\epsilon$  12000), 214 нм ( $\epsilon$  11000) и 256 нм ( $\epsilon$  12000) (**164,167,168**) [171]. В УФ спектрах пероксиспиртов (**178,181,182**), содержащих фенильные группы, имеется полоса поглощения при 216 нм ( $\epsilon$  6500); сложные эфиры (**185,186,189**) характеризуются двумя полосами при 209 нм ( $\epsilon$  15000) и 226 нм ( $\epsilon$  20000).

Таблица 2.28 - Свойства пероксисодержащих кетонов (163,164,166-168), спиртов (176-182) и сложных эфиров (183-189)

№	Выход, %	Т. кип., °C (р. мм. рт. ст.)	$d_{20}^{20}$	$n_D^{20}$	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		М	
					С	Н		С	Н	Найдено	Вычислено
163	21.2	83-84 (0.01)	0.9051	1.4445	72.33	10.82	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	72.30	10.71	256.8	282.4
164	34.6	99-100 (0.02)	1.0074	1.5125	73.14	7.69	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	73.82	7.74	253.0	260.3
166	27.0	94-95 (0.01)	0.9121	1.4470	72.56	11.15	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>	72.93	10.88	279.8	296.4
167	32.1	105-106 (0.01)	1.0162	1.5085	74.44	8.05	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	74.42	8.08	256.5	274.4
168	31.4	-	1.0113	1.5065	75.30	8.41	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	74.97	8.39	274.2	288.4
176	56.4	-	0.9726	1.4585	67.84	9.62	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	67.77	9.67	329.9	354.5
177	88.7	-	0.9425	1.4595	71.06	10.52	C <sub>26</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub>	71.19	10.57	411.0	438.6
178	87.1	-	1.0060	1.4940	71.96	8.91	C <sub>25</sub> H <sub>36</sub> O <sub>5</sub>	72.09	8.71	392.2	416.6
179	65.3	-	0.9699	1.4610	69.40	9.98	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> O <sub>5</sub>	69.08	10.01	360.8	382.5
180	77.9	-	0.9235	1.4595	71.93	11.10	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub> O <sub>5</sub>	72.06	10.80	437.9	466.7
181	92.2	-	1.0157	1.4955	73.21	9.08	C <sub>27</sub> H <sub>40</sub> O <sub>5</sub>	72.94	9.07	422.6	444.6
182	87.8	-	0.9978	1.4930	73.74	9.21	C <sub>29</sub> H <sub>44</sub> O <sub>5</sub>	73.69	9.38	495.1	472.6
183	81.2	-	0.9659	1.4485	66.13	9.50	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub>	66.64	9.15	380.0	396.5
184	70.8	-	0.9309	1.4560	72.46	10.61	C <sub>34</sub> H <sub>60</sub> O <sub>6</sub>	72.30	10.71	521.4	564.8
185	96.1	-	1.0103	1.5120	74.76	8.24	C <sub>32</sub> H <sub>40</sub> O <sub>6</sub>	73.82	7.74	489.7	520.6
186	85.6	-	0.9564	1.4525	67.97	9.39	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O <sub>6</sub>	67.89	9.50	419.4	425.6
187	67.5	-	0.9352	1.4590	73.18	11.00	C <sub>34</sub> H <sub>64</sub> O <sub>6</sub>	72.93	10.88	541.5	592.9
188	94.5	-	1.0025	1.5095	74.52	8.43	C <sub>34</sub> H <sub>44</sub> O <sub>6</sub>	74.42	8.08	518.0	548.7
189	93.1	-	1.0001	1.5060	75.24	8.22	C <sub>36</sub> H <sub>48</sub> O <sub>6</sub>	74.97	8.39	548.4	576.8

Таблица 2.29 - Данные ЯМР  $^1\text{H}$  спектров пероксисодержащих кетонов (**163,164, 166-168**), спиртов (**176-182**) и сложных эфиров (**183-189**)

№	$\delta$ , м.д.
<b>163</b>	0.96 т (3H, Me), 1.23-1.87 м [10H, $(\text{CH}_2)_3$ ], 1.34 с (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.61 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 2.79 т (2H, $\text{CH}_2\text{CO}$ )
<b>164</b>	1.18 с (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.48 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 7.22-8.08 м (5H, Ph)
<b>166</b>	0.96 т (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.19-1.86 м [12H, $(\text{CH}_2)_5$ и $\text{CH}_2$ ], 1.23 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.53 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 2.56 т (2H, $\text{CH}_2\text{CO}$ )
<b>167</b>	0.90 т (3H, Me), 1.24 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.60 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.48-1.66 к (2H, $\text{CH}_2$ ), 7.28-8.18 м (5H, Ph)
<b>168</b>	0.90 т (3H, Me), 1.24 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.38-1.58 м [4H, $(\text{CH}_2)_3$ ], 1.58 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 7.28-8.18 м (5H, Ph)
<b>176</b>	1.27 с (18H, $2\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.47 с (12H, $2\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.74 с (3H, Me), 2.66 с (1H, OH)
<b>177</b>	0.91 т (3H, Me), 1.16-1.93 м [12H, $(\text{CH}_2)_6$ ], 1.26 с (18H, $2\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.49 с (12H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 2.56 т (1H, OH)
<b>178</b>	1.19 с (18H, $2\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.47 с (12H, $2\text{Me}_2\text{C}$ ), 2.68 с (1H, OH), 7.16-7.80 м (5H, Ph)
<b>179</b>	0.90 т (6H, 2Me), 1.22 с (12H, $2\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.43-1.64 к (4H, $2\text{CH}_2$ ), 1.46 с (12H, $2\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.73 с (3H, Me), 2.63 с (1H, OH)
<b>180</b>	т (9H, 3Me), 1.41-1.96 м [16H, $(\text{CH}_2)_6$ и $2\text{CH}_2$ ], 1.22 с (12H, $2\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.49 с (12H, $2\text{Me}_2\text{C}$ ), 2.51 с (1H, OH)
<b>181</b>	0.84 т (6H, 2Me), 1.13 с (12H, $2\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.32-1.60 к (4H, $2\text{CH}_2$ ), 1.46 с (12H, $2\text{Me}_2\text{C}$ ), 2.63 с (1H, OH), 7.23-7.84 м (5H, Ph)
<b>182</b>	0.88 т (6H, 2Me), 1.19 с (12H, $2\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.29-1.63 м [8H, $2(\text{CH}_2)_2$ ], 1.49 с (12H, $2\text{Me}_2\text{C}$ ), 2.88 с (1H, OH), 7.25-7.93 м (5H, Ph)
<b>183</b>	1.28 с (18H, $2\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.46 с (12H, $2\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.87 с (3H, Me), 2.04 с (3H, MeCO)
<b>184</b>	0.90 т (6H, 2Me), 1.17-2.63 м 1.43-1.64 к [24H, $2(\text{CH}_2)_6$ ], 1.27 с (18H, $2\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.47 с (12H, $2\text{Me}_2\text{C}$ ),
<b>185</b>	1.26 с (18H, $2\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.54 с (12H, $2\text{Me}_2\text{C}$ ), 7.34-8.36 м (10H, 2Ph)
<b>186</b>	0.83 т (6H, 2Me), 1.24 с (12H, $2\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.42-1.56 м (4H, $2\text{CH}_2$ ) 1.46 с (12H, $2\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.87 с (3H, Me), 2.04 с (3H, MeCO)
<b>187</b>	0.87 т (12H, 4Me), 1.10-2.53 м [28H, $2(\text{CH}_2)_6$ и $2\text{CH}_2$ ], 1.20 с (12H, $2\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.43 с (12H, $2\text{Me}_2\text{C}$ )
<b>188</b>	т (6H, 2Me), 1.27 с (12H, $2\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.40-1.63 м (4H, $2\text{CH}_2$ ) 1.60 с (12H, $2\text{Me}_2\text{C}$ ), 7.27-8.07 м (10H, 2Ph)
<b>189</b>	т (6H, 2Me), 1.18 с (12H, $2\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.38-1.63 м [8H, $2(\text{CH}_2)_2$ ], 1.52 с (12H, $2\text{Me}_2\text{C}$ ), 7.23-8.07 м (10H, 2Ph)

Методом дериватографии [168] произведена оценка термической устойчивости синтезированных соединений (**163,164,166-168,176-189**) (Таблица 2.30). Как видно (Таблица 2.30), пероксиды (**163,164,166-168,176-189**) являются относительно термически стабильными соединениями. Алкилароматические пероксикетоны (**164,167,168**) и спирты (**178,181,182**) по термической устойчивости превосходят известные диалкилпероксиды [172].

Таблица 2.30 - Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксисодержащих кетонов (**163, 164, 166-168**), спиртов (**176-182**) и сложных эфиров (**183-189**)

№	Стадии разложения	Температура, °C			Потеря массы, %
		начальная	конечная	максимальная	
1	2	3	4	5	6
<b>163</b>	1	125	190	152	38
	2	190	255	-	21
	3	265	410	-	28
<b>164</b>	1	140	195	175	40
	2	205	290	-	22
	3	290	385	-	12
<b>166</b>	1	120	175	145	34
	2	180	280	-	23
	3	280	365	-	20
<b>167</b>	1	137	193	170	40
	2	205	290	-	22
	3	290	385	-	12
<b>168</b>	1	135	190	168	29
	2	200	445	-	61
<b>176</b>	1	125	187	155	52
	2	190	335	-	15
<b>177</b>	1	135	190	166	34
	2	230	310	-	19
	3	310	380	-	15
<b>178</b>	1	135	182	165	36
	2	185	495	-	40
<b>179</b>	1	135	182	165	36
	2	185	495	-	40
<b>180</b>	1	128	170	150	31
	2	180	325	-	35
	3	327	410	-	21
<b>181</b>	1	130	178	155	35

	2	180	480	-	45
182	1	130	175	158	31
	2	178	455	-	46
183	1	125	185	156	55
184	1	135	190	165	30
	2	195	265	-	13
	3	265	490	-	48
185	1	125	195	143	33
	2	200	350	-	32
186	1	115	175	150	48
	2	185	265	-	14
	3	350	405	-	15
187	1	130	182	160	27
	2	185	260	-	17
	3	260	425	-	45
188	1	122	195	142	23
	2	200	330	-	33
	3	335	405	-	17
189	1	125	195	142	27
	2	200	325	-	29
	3	335	375	-	12

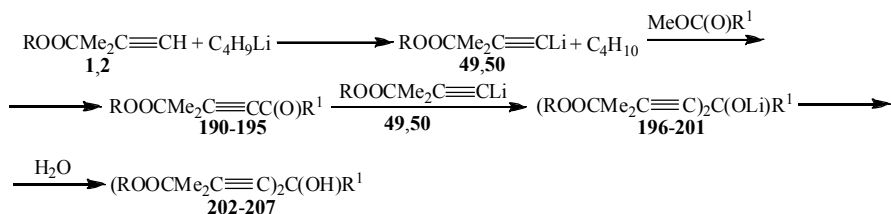
Они начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом лишь при 130-140°C с температурой максимальной скорости разложения на первой стадии для пероксикетонов (**164,167,168**) 168-175°C, для пероксиспиртов (**178,181,182**) - 155-165°C. Следует отметить, что пероксиды (**166,167,179-181,186-188**) с *трет*-пентилпероксигруппами термически менее устойчивы по сравнению с аналогичными соединениями с *трет*-бутилпероксигруппами (**163,164,176-178,183-185**), что согласуется с данными работы [172].



## 2.6.6. Реакции пероксиацетиленидов лития со сложными эфирами карбоновых кислот

Пероксиацетилениды лития реагируют также и со сложными эфирами карбоновых кислот с образованием гидроксисодержащих дипероксидов (**202-207**). Они получены с выходами 70-90% взаимодействием 1 моля метиловых эфиров валериановой, каприновой или пальмитиновой кислот с 2-2.2 молями пероксиацетиленидов лития (**49,50**) при  $-20^{\circ}\text{C}$  (Схема 2.18) [163, 180].

**Схема 2.18**



$\text{R} = \text{CMe}_3$  (**1,49**),  $\text{CMe}_2\text{Et}$  (**2,50**);  $\text{R} = \text{CMe}_3$ ,  $\text{R}^1 = (\text{CH}_2)_3\text{Me}$  (**190,196,202**),  $(\text{CH}_2)_8\text{Me}$  (**191,197,203**),  $(\text{CH}_2)_{14}\text{Me}$  (**192,198,204**);  $\text{R} = \text{CMe}_2\text{Et}$ ,  $\text{R}^1 = (\text{CH}_2)_3\text{Me}$  (**193,199,205**),  $(\text{CH}_2)_8\text{Me}$  (**194,200,206**),  $(\text{CH}_2)_{14}\text{Me}$  (**195,201,207**)

Реакция протекает через стадию образования кетонов (**190-195**), в случае взаимодействия метилового эфира каприновой кислоты с пероксиацетиленидами лития (**49,50**) при молярном соотношении 1:1 соответствующие пероксикетоны (**191,194**) выделены в чистом виде (выходы 15-18%), при этом также получены гидроксидипероксиды (**203,206**) с выходами 34-43%.

Синтезированные соединения (**191,194,202-207**) представляют собой бесцветные или слабо окрашенные жидкости, хорошо растворимые в обычных органических растворителях. Пероксиды (**191,194,202-207**) стабильны при длительном хранении при  $0-5^{\circ}\text{C}$ . Физико-химические константы, выходы пероксидов (**191,194,202-207**) и данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  представлены ниже (Таблица 2.31, Таблица 2.32).

Таблица 2.31 - Свойства ацетиленовых пероксисодержащих кетонов (**191,194**) и гидроксисодержащих дипероксидов (**202-207**)

№	Выход, %	$d_{20}^{20}$	$n_D^{20}$	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		М	
				С	Н		С	Н	Найдено	Вычислено
<b>191</b>	18.6	0.9233	1.4515	74.29	11.37	$C_{19}H_{34}O_3$	73.50	11.04	294.5	310.5
<b>194</b>	15.4	0.8991	1.4570	74.04	11.42	$C_{20}H_{36}O_3$	74.03	11.18	309.1	324.5
<b>202</b>	84.0	0.9359	1.4565	70.55	10.29	$C_{23}H_{40}O_5$	69.66	10.17	376.3	396.6
<b>203</b>	69.1	0.9379	1.4575	73.02	11.03	$C_{28}H_{50}O_5$	72.08	10.80	430.1	466.7
<b>204</b>	82.2	0.9260	1.4610	75.14	11.42	$C_{34}H_{62}O_5$	74.13	11.34	527.1	550.9
<b>205</b>	89.0	0.9288	1.4575	70.69	10.37	$C_{25}H_{44}O_5$	70.72	10.44	396.7	424.6
<b>206</b>	82.8	0.9225	1.4605	73.00	11.05	$C_{30}H_{54}O_5$	72.83	11.00	479.8	494.8
<b>207</b>	80.0	0.9241	1.4615	74.75	11.65	$C_{36}H_{66}O_5$	74.69	11.49	538.0	578.9

Таблица 2.32 - Данные ЯМР  $^1H$  спектров пероксисодержащих кетонов (**191,194**) и гидроксисодержащих дипероксидов (**202-207**)

№	$\delta$ , м.д.
<b>191</b>	0.88 т (3H, Me), 1.10-1.88 м [14H, $(CH_2)_7$ ], 1.25 с (9H, $Me_3COO$ ), 1.50 с (6H, $Me_2C$ ), 2.48 т (2H, $CH_2CO$ )
<b>194</b>	0.90 т, 0.83 т (6H, 2Me), 1.12-1.85 м [16H, $(CH_2)_7$ и $CH_2$ ], 1.22 с (6H, $Me_2COO$ ), 1.54 с (6H, $Me_2C$ ), 2.52 т (2H, $CH_2CO$ )
<b>202</b>	0.93 т (3H, Me), 1.26 с (18H, $2Me_3COO$ ), 1.48 с (12H, $2Me_2C$ ), 1.39-1.93 м [6H, $(CH_2)_3$ ], 2.58 с (1H, OH)
<b>203</b>	0.89 т (3H, Me), 1.12-1.98 м [16H, $(CH_2)_8$ ], 1.24 с (18H, $2Me_3COO$ ), 1.44 с (12H, $2Me_2C$ ), 2.38 с (1H, OH)
<b>204</b>	0.88 т (3H, Me), 1.14-1.98 м [28H, $(CH_2)_{14}$ ], 1.27 с (18H, $2Me_3COO$ ), 1.47 с (12H, $2Me_2C$ ), 2.47 с (1H, OH)
<b>205</b>	0.90 т, 0.93 т (9H, 3Me), 1.22 с (12H, $2Me_2COO$ ), 1.43-1.90 м [10H, $2CH_2$ и $(CH_2)_3$ ], 1.47 с (12H, $2Me_2C$ )
<b>206</b>	0.89 т (9H, 3Me), 1.16-1.92 м [20H, $(CH_2)_8$ и $2CH_2$ ], 1.20 с (12H, $2Me_2COO$ ), $(CH_2)_3$ ], 1.44 с (12H, $2Me_2C$ )
<b>207</b>	0.90 т (9H, 3Me), 1.17-1.95 м [32H, $(CH_2)_{14}$ и $2CH_2$ ], 1.21 с (12H, $2Me_2COO$ ), $(CH_2)_3$ ], 1.46 с (12H, $2Me_2C$ )

В ИК спектрах гидроксисодержащих дипероксидов (**202-207**) имеются полосы поглощения валентных колебаний ассоциированных групп OH при  $3445\text{ см}^{-1}$ , у кетонов (**191,194**) - полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы при  $1680\text{ см}^{-1}$ . Колебания ацетиленовой связи в соединениях (**191,194,202-207**) характеризуются полосой при  $2255\text{ см}^{-1}$  (**202,204,205,207**),  $2230\text{ см}^{-1}$  (**191,194,203,206**) [156].

Наличие сопряженной группировки  $-C\equiv CC=O$  в  $\alpha$ -ацетиленовых пероксикетонах (**191,194**) подтверждали данными УФ спектров,

характеризующихся наличием двух полос поглощения при 216 нм ( $\epsilon$  5000) и 224 нм ( $\epsilon$  4500) [171].

Методом дериватографии [168] произведена оценка термической устойчивости синтезированных соединений (**191,194,202-207**). Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксидов (на 1-й стадии разложения) представлены ниже (Таблица 2.33). Как видно (Таблица 2.33), пероксиды (**191,194,202-207**) являются относительно термически стабильными соединениями. Дипероксиды (**202-207**) с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом начинают разлагаться при 115-140°C с температурой максимальной скорости разложения ~150-172°C. Следует отметить, что в ряду гидроксисодержащих дипероксидов (**202-207**) наблюдается некоторое повышение термической устойчивости с увеличением длины углеводородного радикала у атома углерода, связанного с гидроксигруппой: (**204,207**) > (**203,206**) > (**202,205**).

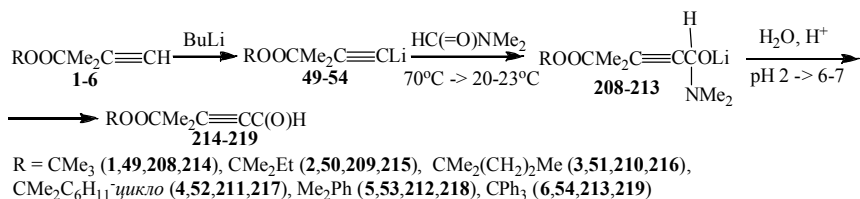
Таблица 2.33 - Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксисодержащих кетонов (**191, 194**), гидроксисодержащих дипероксидов (**202-207**)

№	1-я стадия разложения, °C			
	начало	окончание	максимум	потеря массы, %
<b>191</b>	130	202	165	32
<b>194</b>	120	180	155	24
<b>202</b>	120	175	150	40
<b>203</b>	136	190	166	32
<b>204</b>	140	196	172	27
<b>205</b>	115	175	140	44
<b>206</b>	125	190	160	34
<b>207</b>	128	195	164	30

## 2.6.7. Реакции пероксиацетиленов лития с диметилформамидом

Известно [187], что при взаимодействии непероксидных ацетиленов лития с диметилформамидом образуются продукты присоединения, при гидролизе дающие альдегиды. При проведении реакции пероксиацетиленов лития (**49-54**), полученных действием бутиллития на 3-метил-3-*трет*-алкил(аралкил)перокси-1-бутины (**1-6**), с диметилформамидом (ДМФА) при  $-70^{\circ}\text{C}$  (молярное соотношение пероксиацетилид лития: ДМФА 1:1.25) были получены ацетиленовые пероксисодержащие альдегиды (**214-219**). При этом, как и в случае непероксидных ацетиленов лития [187], следует ожидать присоединения пероксиацетиленов лития (**49-54**) к карбонильной группе ДМФА с образованием соединений (**208-213**), последующий гидролиз которых водным раствором кислоты приводит к соответствующим пероксисодержащим альдегидам (**214-219**) (Схема 2.19) [181].

Схема 2.19



Синтезированные соединения (**214-219**) - бесцветные жидкости, хорошо растворимые в обычных органических растворителях и нерастворимые в воде. Соединения (**214-219**) стабильны при хранении при  $0-5^{\circ}\text{C}$ . При выдерживании при  $20-23^{\circ}\text{C}$  постепенно темнеют. Физико-химические константы, выходы пероксидов (**214-219**) и данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  представлены ниже (Таблица 2.34 и Таблица 2.35).

Таблица 2.34 - Свойства ацетиленовых пероксисодержащих альдегидов (**214-219**)

№	Выход, %	Т. кип., °С (р. мм. рт. ст.)	$d_{20}^{20}$	$n_D^{20}$	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		М	
					С	Н		С	Н	Найд.	Выч.
<b>214</b>	72.4	55-56 (1)	0.9513	1.4445	64.93	8.82	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	65.19	8.75	177.6	184.2
<b>215</b>	57.9	44-45 (0.02)	0.9485	1.4460	67.40	9.11	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O	66.24	9.15	190.0	198.3
<b>216</b>	52.9	47-48 (0,02)	0.9327	1.4425	68.21	9.67	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O	67.89	9.50	204.9	212.3
<b>217</b>	58.5	72-73 (0,02)	0.9870	1.4730	71.44	10.03	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O	71.39	9.59	241.5	252.4
<b>218</b>	62.2	76-77 (0.02)	1.0101	1.5075	73.39	7.72	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O	73.15	7.37	235.4	246.3
<b>219</b>	59.5	-	1.1925	1.5750	81.42	6.26	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> O	81.06	5.99	356.3	370.4

Таблица 2.35 - Данные ЯМР <sup>1</sup>H спектров ацетиленовых пероксисодержащих альдегидов (**214-219**)

№	δ, м.д.
<b>214</b>	1.25 c (Me <sub>3</sub> COO), 1.55 c (Me <sub>2</sub> ), 9.23 c (CHO)
<b>215</b>	0.91 т (Me), 1.23 c (Me <sub>2</sub> COO), 1.53 c (Me <sub>2</sub> C), 1.58 к (CH <sub>2</sub> ), 9.25 c (CHO)
<b>216</b>	0.91 т (Me), 1.22 c (Me <sub>2</sub> COO), 1.52 c (Me <sub>2</sub> C), 1.43-1.62 м [(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ], 9.24 c (CHO)
<b>217</b>	1.17 c (Me <sub>2</sub> COO), 1.52 c (Me <sub>2</sub> C), 0.85-2.04 м (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -цикло), 9.27 c (CHO)
<b>218</b>	1.54 c (Me <sub>2</sub> COO), 1.64 c (Me <sub>2</sub> C), 7.21-7.60 м (Ph), 9.25 c (CHO)
<b>219</b>	1.37 c (Me <sub>2</sub> COO), 7.17-7.45 м (3Ph), 9.00 c (CHO)

В ИК спектрах соединений (**214-219**) идентифицированы полосы, подтверждающие их строение. Наличие СНО группы характеризуется полосами валентных колебаний С=О при 1675 см<sup>-1</sup> (**214-217**), 1690 см<sup>-1</sup> (**218,219**) и С - Н при 2745 см<sup>-1</sup> (**214-218**) [последняя слабо выражена для соединения (**219**)] [156]. Колебания тройной связи представлены полосой поглощения повышенной интенсивности при 2223 см<sup>-1</sup>, указывающей на сопряжение с карбонилем альдегидной группы. Полосы 1165 и 1055 см<sup>-1</sup> относятся к колебаниям С-О фрагмента С-О-О-С. Сильная полоса поглощения при 866 см<sup>-1</sup> для соединений (**214-218**) обусловлена, вероятно, колебаниями скелета: С<sub>3</sub>С-О [156]. Наличие *трет*-бутильной группы в соединении (**214**) подтверждается

также увеличением интенсивности одной из двух полос деформационных колебаний Me при 1380 и 1370  $\text{см}^{-1}$ . *gem*-Диметильные группы, поглощающие в этой же области в ИК спектрах соединений **(215-219)** имеют полосы приблизительно одинаковой интенсивности. В ИК спектре соединения **(217)** с циклогексановым кольцом характерно накладывающееся поглощение полос групп  $\text{CH}_2$  и Me, проявляющееся в увеличении интенсивности полос валентных колебаний C-H при 2930 и 2860  $\text{см}^{-1}$  по сравнению с соединениями **(214-216,218,219)**. Фенильные группы в ИК спектрах соединений **(218,219)** проявляются в виде группы из трех полос валентных колебаний C-H бензольного кольца при 3095, 3068 и 3038  $\text{см}^{-1}$ , полосой внеплоскостных деформационных колебаний скелета бензольного кольца при 1610 и 1502±10  $\text{см}^{-1}$  [156].

Наличие сопряженной группировки  $\text{-C}\equiv\text{CC=O}$  подтверждали данными УФ спектров, характеризующихся наличием двух полос поглощения при 221 нм ( $\epsilon$  5 000) и 227 нм ( $\epsilon$  5 000) [для соединений **(214-219)**]. В УФ спектрах соединений **(218,219)**, содержащих также фенильные группы, имеется одна полоса при 210 нм ( $\epsilon$  10 000) **(218)** и 207 нм ( $\epsilon$  38 000) **(219)**.

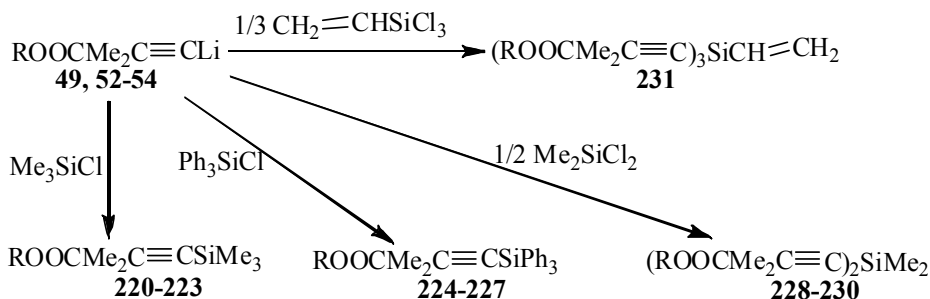
Данные по термической устойчивости соединений **(214-219)**, полученные методом дериватографии, показывают, что разложение пероксисодержащих альдегидов **(214-216)** представляет собой двухстадийный процесс, соединения **(217-219)** распадаются в три стадии. Температурный интервал их разложения на первой стадии составляет от 100-120°C до 152-190°C с максимумом 145-160°C. Температура максимальной скорости разложения на 1 стадии для соединений **(214-219)** составляла: 160 **(214)**, 157 **(215)**, 158 **(216)**, 147 **(217)**, 145 **(218)**, 148°C **(219)**. Температура максимальной скорости разложения на 1 стадии в случае соединений **(214-216)** с *трет*-алкилпероксигруппами составляет 157-160°C, что на 10-15°C выше, чем для соединений с циклоалкил **(217)** и аралкилпероксигруппами **(218,219)**.

## 2.6.8. Реакции пероксиацетиленидов лития с хлорсиланами

Ацетиленовые пероксиды с триметилсилильной группой в  $\gamma$ -положении к группе О-О, могут быть использованы в качестве высокотемпературных инициаторов при получении резинотехнических изделий и отверждающих агентов лаковых композиций, так как они обладают малой летучестью и устойчивостью к гидролизу. Такие пероксиды ранее получали взаимодействием 3-метил-1-триметилсилил-1-бутин-3-ола или гидропероксида на его основе с третичными гидропероксидами или спиртами [201-203].

Ацетиленовые  $\gamma$ -кремнийсодержащие алкил(циклоалкил, аралкил) пероксиды (**221-232**) нами были получены в результате реакции пероксиацетиленидов лития (**49,52-54**) с триметил(фенил)хлорсиланами, диметилдихлорсиланом и винилтрихлорсиланом. При этом образуются ацетиленовые кремнийсодержащие моно- (**220-227**), ди- (**228-230**) и трипероксиды (**231**) (Схема 2.20) [163, 182, 184].

Схема 2.20



R = CMe<sub>3</sub> (**49,220,224,228,231**), CMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-цикло (**52,221,225,229**), CMe<sub>2</sub>Ph (**53,222,226,230**), CPh<sub>3</sub> (**54,223,227**) Выход 39-78%.

Синтезированные пероксиды (**220-231**) кроме соединений (**220,222**)

[201,202], являются новыми соединениями. Они представляют собой бесцветные жидкости (**220-223,225,226,228-231**) или твердые вещества (**224,227**), хорошо растворимы в обычных органических растворителях, нелетучи, устойчивы к гидролизу, стабильны при хранении. Их физико-химические константы и выходы представлены ниже (Таблица 2.36), данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  - в (Таблица 2.37). В ИК спектрах пероксидов (**220-231**) имеются полосы поглощения в области  $2178\text{ см}^{-1}$ , характерные для связей  $\text{C}\equiv\text{C}$ ;  $1250\text{ см}^{-1}$  (Si-Me);  $1430, 1120-1110\text{ см}^{-1}$  (Si-Ph) [156]. В УФ спектрах алкил(циклоалкил)пероксидов (**224-227**), содержащих группу  $\text{SiPh}_3$ , имеется полоса поглощения при  $221\text{ нм}$  ( $\epsilon 30000$ ), для аралкильных пероксидов - при  $197\text{ нм}$  ( $\epsilon 88000$ ) (**226**) и  $201\text{ нм}$  ( $\epsilon 145000$ ) (**227**).

Таблица 2.36 - Свойства ацетиленовых кремнийсодержащих пероксидов (**220-231**)

№	Выход, %	Т. кип., °C (р. мм. рт. ст.) Т. пл. °C	$d_{20}^{20}$	$n_D^{20}$	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		М	
					С	Н		С	Н	найдено	вычисл.
<b>220</b>	67.2	69-70 (10)	0.8362	1.4295	63.22	10.95	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}$	63.10	10.59	219.3	228.4
<b>221</b>	72.7	60-61 (0.1)	0.9046	1.4600	68.70	11.14	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Si}$	68.86	10.88	288.5	296.5
<b>222</b>	78.0	62-63 (0.1)	0.9328	1.4875	70.96	9.22	$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}$	70.29	9.02	280.3	290.5
<b>223</b>	66.9	-	1.0319	1.5570	79.05	7.88	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}$	78.22	7.29	436.8	414.6
<b>224</b>	77.5	71-72	-	-	78.76	7.45	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}$	78.22	7.29	410.7	414.6
<b>225</b>	51.8	-	1.0243	1.5570	79.78	8.30	$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Si}$	79.62	7.93	473.3	482.7
<b>226</b>	39.3	-	1.0728	1.5855	80.57	6.90	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Si}$	80.63	6.77	558.7	476.7
<b>227</b>	52.1	143-144	-	-	84.85	6.26	$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Si}$	83.96	6.04	554.5	600.8
<b>229</b>	76.0	80-81 (0.1)	0.9065	1.4490	65.80	10.25	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Si}$	65.17	9.84	369.3	386.6
<b>229</b>	76.0	-	0.9631	1.4810	71.79	10.62	$\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{Si}$	71.38	10.38	491.9	504.8
<b>230</b>	70.0	-	1.0019	1.5155	73.88	8.64	$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Si}$	73.13	8.18	482.0	492.7
<b>231</b>	72.9	-	0.0380	1.4605	66.97	9.49	$\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_6\text{Si}$	66.88	9.29	490.5	520.8



Таблица 2.37 - Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  ацетиленовых кремнийсодержащих пероксидов (**220-231**)

№	$\delta$ , м.д.
<b>220</b>	0.13 с (9H, $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 1.23 с (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.43 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ )
<b>221</b>	0.15 с (9H, $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 1.18 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.46 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.10-1.96 м (11H, $\text{C}_6\text{H}_{11}$ -цикло)
<b>222</b>	0.18 с (9H, $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 1.26 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.40 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 6.98-7.34 м (5H, Ph)
<b>223</b>	0.13 с (9H, $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 1.20 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 7.10-7.42 м (15H, $\text{CPh}_3$ )
<b>224</b>	0.10 с (9H, $\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.48 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 7.14-7.60 м (15H, $\text{SiPh}_3$ )
<b>226</b>	0.10 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.56 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 1.10-1.84 м (11H, $\text{C}_6\text{H}_{11}$ -цикло), 7.26-7.70 м (15H, $\text{SiPh}_3$ )
<b>226</b>	1.54 с (6H, $\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.56 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 7.10-7.70 м (20H, Ph и $\text{SiPh}_3$ )
<b>227</b>	1.34 с (6H, $\text{Me}_2\text{C}$ ), 7.08-7.70 м (30H, $\text{CPh}_3$ и $\text{SiPh}_3$ )
<b>228</b>	0.29 с (6H, $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 1.29 с (18H, $2\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.49 с (12H, $2\text{Me}_2\text{C}$ ),
<b>229</b>	0.30 с (6H, $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 1.15 с (12H, $2\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.43 с (12H, $2\text{Me}_2\text{C}$ ), 0.87-1.92 м (22H, $\text{C}_6\text{H}_{11}$ -цикло)
<b>230</b>	0.30 с (6H, $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 1.46 с (12H, $2\text{Me}_2\text{COO}$ ), 1.56 с (12H, $2\text{Me}_2\text{C}$ ), 7.18-7.54 м (10H, 2 Ph)
<b>231</b>	125 с (27H, $3\text{Me}_3\text{COO}$ ), 1.48 с (18H, $3\text{Me}_2\text{C}$ ), 6.08 м, 6.16 м (3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$ )

Методом дериватографии [168] произведена оценка термической устойчивости синтезированных пероксидов (**220-231**) (Таблица 2.38). Ацетиленовые  $\gamma$ -кремнийсодержащие пероксиды (**220-231**) термически более стабильны, чем исходные пероксиалк-1-ины (**4-6**) и распадаются при температурах на 10-40°C выше, по сравнению с исходными соединениями. Температура максимальной скорости разложения для пероксидов (**220-223, 228-230**) составляет 150-170°C, для соединений (**224-227**) - 170-185°C (для исходных пероксиалк-1-инов (**4-6**) - 125-160°C).

Таблица 2.38 - Данные дериватографической оценки термической устойчивости ацетиленовых кремнийсодержащих пероксидов (**220-231**)

№	Стадии разложения	Температура, °C			Потеря массы, %
		начальная	конечная	максимальная	
<b>220</b>	1	135	180	162	83
<b>221</b>	1	125	205	170	75
<b>222</b>	1	125	200	170	70
	2	205	345	-	18
<b>223</b>	1	140	180	160	21

	2	190	295	275	39
	3	300	400	-	20
224	1	155	200	183	17
	2	232	350	320	25
	3	360	455	-	26
225	1	140	200	175	23
	2	255	370	330	37
	3	375	465	-	22
226	1	150	210	180	20
	2	250	370	338	37
	3	375	455	-	16
227	1	160	195	168	4
	2	198	345	270	42
	3	350	465	-	34
228	1	135	190	165	55
	2	210	380	-	19
229	1	126	190	156	50
	2	210	480	-	40
230	1	125	200	148	50
	2	230	430	-	37
231	1	130	165	152	34
	2	220	465	-	29

### Краткие выводы

Из рассмотренного выше материала следует, что использование пероксиацетиленидов металлов (Hg, Ag, Li) в синтезе функционально замещенных органических пероксидов позволяет получать многие ранее труднодоступные пероксидные соединения. Наиболее перспективными синтонами оказались пероксиацетилениды лития, тогда как применение пероксиацетиленидов серебра и ртути для синтетических целей носит более ограниченный характер. Это связано с изменением ионного характера связи у ацетиленидов разных металлов. В ряду C-Hg, C-Ag и C-Li наблюдается возрастание ионного характера связи углерод-металл, что подтверждается данными работ [149, 158, 174]. Именно этим и определяется целенаправленное использование пероксиацетиленидов ртути, серебра и лития для синтеза функционально замещенных органических пероксидов.

### Глава 3. Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе UR-20 в тонком слое вещества (13-17, 20-22, 67-83, 106-127, 131-136, 141-148, 163, 166, 176-189, 191, 194, 202-207, 214-219), в виде 0.1 М. растворов в  $\text{CCl}_4$  (7-11, 27-32, 34-48, 155-160, 164, 168, 220-231) и в таблетках с КВг (12, 18, 23-25, 33, 149, 150, 161, 162).

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  записаны на приборе Tesla BS-567A. Рабочая частота 100 МГц. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны в  $\text{CCl}_4$  (7-11, 13-25, 27-32, 34-48, 106, 107, 155-160, 163-168, 176-189, 220-231),  $\text{CDCl}_3$  (12, 67-83, 108-127, 131-136, 141-148, 191, 194, 202-207, 214-219),  $\text{D}_2\text{O}$  (149, 150, 161, 162) для 10%-ных растворов, в качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан или диоксан (149, 150, 161, 162). Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  записаны в  $\text{CDCl}_3$  для 50%-ных растворов (1-3, 131-136, 141-148).

УФ спектры записаны на приборе Specord UV-Vis для  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л растворов соединений (39-48, 70, 74, 78, 80, 83, 125-127, 134-136, 145-148, 155-160, 163, 164, 177, 181, 182, 185, 188, 189, 191, 194, 214-219, 222, 223, 226, 227, 230) в пентане.

Удельное вращение измеряли на приборе СМ-2 в растворе (гексан), концентрация ~3.5%.

Молекулярная масса определялась криоскопически в бензоле, погрешность определения составляла ~10%.

Термические свойства пероксидов изучали на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в среде аргона с линейной скоростью подъема температуры 7 град/мин. Навески соединений составляли 100 мг. Чувствительность весов 100 мг, чувствительность ДТГ 1/10, ДТА 1/10. Сравнительную оценку термоустойчивости пероксидов осуществляли по температуре начала разложения, характеру процесса разложения и величине потери массы. На первой стадии разложения пероксидов процесс протекает с явно выраженным экзотермическим эффектом, остальные стадии протекают без

заметных тепловых эффектов и соответствуют в значительной мере удалению летучих продуктов распада. Температуру начала разложения определяли на кривых ДТГ и ДТА по точкам их пересечения с базовыми линиями [169].

Индивидуальность соединений контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV-254, высота пластинки 20 см, элюент - гексан-эфир (3:1), проявитель - N,N-диметил-*n*-фенилендиамин дигидрохлорид. Проявитель на ртуть для соединений **(7-12)** - дитизон.

Активный кислород пероксиацетиленидов ртути **(7-12)** определяли с использованием трифенилфосфина по методике [204] (время выдерживания в кипящем *n*-ксилоле – 6 ч). Определение активного кислорода в остальных ацетиленовых пероксидах методом иодометрии с применением конц. HCl [205] давало завышенные результаты. Элементный анализ на ртуть и серебро производили по методике [206].

Исходные пероксиалк-1-ины синтезировали по методике [188]. Использовали насыщенный водный раствор  $K_2[HgI_4]$  (раствор Туле, марки Ч, d 3.196 г/мл), бром марки ХЧ, иод марки ЧДА, хлор получали и очищали по методике [207]. Использовали 25%-ный водный раствор  $NH_4OH$  марки Ч., нитрат серебра марки Ч.Д.А. Дитиоциан (в виде раствора в  $CCl_4$ ) получали действием  $Br_2$  на  $Pb(SCN)_2$  по методике [208]. Концентрацию дитиоциана в  $CCl_4$  определяли иодометрически [208]. Бутиллитий получали по методике [200].

В синтезах использовали 5,5,6-экзо-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-он 100%-ной чистоты с Т.пл. 92-94°C, полученный по методике [209] дегидрированием 5,5,6-экзо-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-экзо-ола, выделенного ректификацией «изоборнеольного масла», (1R,4R)(+)-камфару с Т.пл. 179-181°C,  $[\alpha]_D^{20} +47.55^\circ$  (С 3.5%, гексан), (1S,4S)(-)-камфару, Т.пл. 178-180°C,  $[\alpha]_D^{20} -45.29^\circ$  (С 3.5%, гексан).

Ди(3-метил-3-трет-бутилперокси-1-бутинил)ртуть **(7)** [153], ди(3-метил-3-трет-пентилперокси-1-бутинил)ртуть **(8)**, ди[3-метил-3-(2-метил-2-пентилперокси)-1-бутинил]ртуть **(9)** [154], ди[3-метил-3-

**(2-циклогексил-2-пропилперокси)-1-бутинил]ртуть (10), ди[3-метил-3-(2-фенил-2-пропилперокси)-1-бутинил]ртуть (11), ди[3-метил-3-трифенилметилперокси-1-бутинил]ртуть (12)** [6-А]. К 28 мл насыщенного водного раствора  $K_2[HgI_4]$  (раствор Туле,  $d$  3.196 г/мл), 40 г КОН, 360 мл  $H_2O$  прибавляли в течение 5 мин 0.05 моль пероксиалк-1-ина (**1-6**) в 150 мл диоксана. Смесь выдерживали при интенсивном перемешивании 6 ч при температуре 20-23 °С и оставляли на ночь, добавляли 250 мл воды. Пероксиды (**7-11**) экстрагировали пентаном (3 x 100 мл). Экстракт промывали водой, сушили  $MgSO_4$ , растворитель удаляли, остатки выдерживали в вакууме. Пероксид (**7**) кристаллизуется при стоянии на холоду. Окончательную очистку проводили перекристаллизацией из гексана. Пероксиды (**8-11**), представляющие собой бесцветные маслообразные жидкости, очищали хроматографированием на колонке (силикагель L 100/400  $\mu$ , ЧССР, элюент - гексан). Пероксид (**12**) отфильтровывали, промывали водой (3 x 300 мл), сушили в вакууме, очищали перекристаллизацией из смеси хлороформ-этанол.

**1-Бром-3-метил-трет-бутилперокси-1-бутин (13), 1-бром-3-метил-трет-пентилперокси-1-бутин (14), 1-бром-3-(2-метил-2-пентилперокси)-1-бутин (15), 1-бром-3-метил-3-(2-циклогексил-2-пропилперокси)-1-бутин (16), 1-бром-3-(2-фенил-2-пропилперокси)-1-бутин (17), 1-бром-3-трифенилметилперокси-1-бутин (18)** [155]. К раствору 0.01 моль пероксиацетиленида ртути (**7-12**) в 100 мл хлороформа при интенсивном перемешивании при -35 ÷ -40 °С прибавляли по каплям раствор 0.02 моль брома в 50 мл хлороформа. После 0.5 ч перемешивания при -40 °С реакционную смесь отфильтровывали от выпавшего осадка  $HgBr_2$ . Остаток после удаления хлороформа растворяли в 100 мл пентана, раствор промывали водой, 10 %-ным раствором тиосульфата натрия, водой, сушили  $MgSO_4$ . Растворитель удаляли, остатки перегоняли в вакууме (**13-17**). Очистку пероксида (**12**) проводили хроматографированием на колонке (силикагель L 100/400  $\mu$ , ЧССР, элюент - гексан) и последующей перекристаллизацией из гексана.

**1-Иод-3-метил-трет-бутилперокси-1-бутин (19), 1-иод-3-метил-трет-**

**пентилперокси-1-бутин (20), 1-иод-3-(2-метил-2-пентилперокси-1-бутин (21), 1-иод-3-метил-3-(2-циклогексил-2-пропилперокси)-1-бутин (22), 1-иод-3-(2-фенил-2-пропилперокси)-1-бутин (23), 1-иод-3-трифенилметилперокси-1-бутин (24) [155].** К раствору 0.005 моль пероксиацетиленида ртути (**7-12**) в 50 мл хлороформа при перемешивании при 20 °С прибавляли 0.01 моль иода. Реакционную смесь перемешивали 6 ч при 20-23 °С и оставляли на 18 ч, отфильтровывали от осадка HgI<sub>2</sub>. Дальнейшую обработку проводили аналогично синтезу бромпероксидов (**13-18**). Получали иодпероксиды с выходами 79-99% (в расчете на вакуумированные остатки). Окончательную очистку проводили хроматографированием на колонке аналогично очистке пероксида (**12**), с последующей кристаллизацией из гексана в случае пероксидов (**23,24**).

**1-Хлор-3-метил-3-трифенилметилперокси-1-бутин (25) [155].** К раствору 0.005 моль пероксиацетиленида ртути (**12**) в 40 мл хлороформа при перемешивании при -30 °С прибавляли по каплям раствор 0.01 моль хлора в 7 мл четыреххлористого углерода. Температуру реакционной смеси за 0.5 ч поднимали до 20-23 °С и выдерживали 1 ч. Дальнейшую обработку проводили аналогично синтезу пероксидов (**13-24**). После очистки хроматографированием на колонке аналогично очистке пероксидов (**12-24**) получали 2.65 г (70 %) соединения (**25**). Окончательную очистку проводили кристаллизацией из этанола.

**3-Метил-3-трет-бутилперокси-1-бутинилсеребро (27), 3-метил-3-трет-пентилперокси-1-бутинилсеребро (28), 3-метил-3-(2-метил-2-пентилперокси)-1-бутинилсеребро (29) [9-А], 3-метил-3-(2-циклогексил-2-пропилперокси)-1-бутинилсеребро (30), 3-метил-3-(2-фенил-2-пропилперокси)-1-бутинилсеребро (31), 3-метил-3-трифенилметилперокси-1-бутинилсеребро (32), ди(2-метил-4-аргентио-3-бутин-2-ил)пероксид (33) [166].** К охлажденному до -5 °С раствору 0.85 г AgNO<sub>3</sub> в 10 мл воды, 4 мл 20 %-ного водного NH<sub>4</sub>OH и 80 мл диоксана прибавляли в один прием охлажденный раствор 0.005 моль пероксиалк-1-ина (**1-6**) или 0.0025 моля

соединения (26) в 20 мл диоксана. Реакционную смесь выдерживали при температуре 20-23 °С и перемешивании 24 ч, прибавляли 10 мл 0.5 н раствора NaOH, после чего перемешивание осуществляли в течение 48-96 ч, разбавляли 200 мл воды. Пероксиды (27,32,33) отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали водой и сушили в вакууме. Пероксиды (28-31) экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 50 мл), экстракт промывали водой, сушили  $\text{MgSO}_4$ , растворитель удаляли, остатки выдерживали в вакууме.

**Ди(4-иод-2-метил-3-бутин-2-ил)пероксид (34)** [166]. К смеси 0.004 моль пероксиацетиленида серебра (33) в 20 мл  $\text{CHCl}_3$  при 20°C и перемешивании прибавляли 0.008 моль иода. Реакционную смесь перемешивали 6 ч при 20-23°C и оставляли на 18 ч при той же температуре, отфильтровывали от AgI, растворитель удаляли. Остаток растворяли в гексане, дополнительно выпавший осадок отфильтровывали, растворитель удаляли. Выход диiodпероксида 91 % (в расчете на вакуумированный остаток). Окончательную очистку проводили кристаллизацией из гексана.

**3-Метил-1-тиоцианато-3-трет-бутилперокси-1-бутин (35), 3-метил-1-тиоцианато-3-(2-циклогексил-2-пропилперокси)-1-бутин (36), 3-метил-1-тиоцианато-3-(2-фенил-2-пропилперокси)-1-бутин (37), 3-метил-1-тиоцианато-3-трифенилметилперокси-1-бутин (38)** [166]. К раствору 0.01 моль пероксиацетиленида серебра (27,30-32) в 30 мл  $\text{CHCl}_3$  при -10 ÷ -0°C и перемешивании в один прием прибавляли свежеприготовленный раствор 0.01 моль дитиоциана в  $\text{CCl}_4$ . Охлаждение убирали, температуру реакционной смеси поднимали за 0.5 ч до 20-23°C, выпавший осадок AgSCN отфильтровывали, растворитель удаляли. Выходы соединений (35-38) составляли 65-90% (в расчете на вакуумированный остаток). Окончательную очистку пероксидов (35-37) проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле L 100/400 мкм, элюент - гексан; пероксид (38) очищали кристаллизацией из гексана.

**2-Метил-2-трет-бутилперокси-3-гексин-5-он (39), 2-трет-пентилперокси-3-гексин-5-он (40), 2-метил-2-(2-циклогексил-2-пропилперокси)-3-гексин-5-он (41), 2-метил-2-(2-фенил-2-пропилперокси)-**

**3-гексин-5-он (42), 2-метил-2-трифенилметилперокси-3-гексин-5-он (43), 2-метил-2-трет-бутилперокси-3-гептин-5-он (44), 2-метил-2-(2-фенил-2-пропилперокси)-3-гептин-5-он (45), 2-метил-2-трифенилметилперокси-3-гептин-5-он (46), 2-метил-2-трет-бутилперокси-3-октин-5-он (47)** [166]. К раствору 0.01 моль пероксиацетиленда серебра (**27,28,30-32**) в 25 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 20°C прибавляли 0.01 моль хлорангидрида карбоновой кислоты в 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Ход реакции контролировали методом ТСХ (Silufol UV-254) по исчезновению пятна исходного пероксида. Выпавший осадок  $\text{AgCl}$  отфильтровывали, растворитель удаляли. Выходы пероксисодержащих  $\alpha$ -ацетиленовых кетонов составляли 70-95 % (в расчете на вакуумированные остатки). Окончательную очистку проводили перегонкой в вакууме [соединения (**39,40**)], кристаллизацией из гексана [соединения (**43,46**)], хроматографированием на колонке (силикагель L 100/400  $\mu$ , ЧССР, элюент - пентан-эфир) [пероксиды (**41,42,44,45,47**)].

**2-Метил-6-этил-2-трет-бутилперокси-3-децин-5-он (48)** [166]. Получали из 0.01 моль соединения (**27**) и 0.01 моль хлорангидрида 2-этилгексановой кислоты в среде 30 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутствии 0.1 г безводного  $\text{AlCl}_3$  аналогично синтезу соединений (**39-47**). Выход пероксида (**27**) 35 % (в расчете на вакуумированный остаток). Окончательную очистку проводили хроматографированием на колонке аналогично очистке пероксидов (**41,42,44,45,47**).

**4-Метил-4-трет-бутилперокси-2-пентил-1-ол (67), 4-трет-пентилперокси-2-пентил-1-ол (71), 4-(2-метил-2-пентилперокси)-2-пентил-1-ол (75)** [167]. К раствору 0.02 моль пероксиалки-1-нов (**I-3**) в 20 мл сухого диэтилового эфира при  $-40 \div -20^\circ\text{C}$  при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона прибавляли за 0.5-1 ч 0.02 моль бутиллития (гексановый раствор). Реакционную смесь перемешивали 0.5 ч при  $-40 \div -20^\circ\text{C}$ , затем в течение 0.5 ч температуру поднимали до  $0^\circ\text{C}$  и прибавляли в один прием 0.8 г триоксиметилена. Температуру реакционной смеси поднимали за 1 ч до  $20-23^\circ\text{C}$ , перемешивали 3-4 ч и оставляли на 18 ч. К реакционной смеси добавляли



100 мл гексана, органический слой промывали водой 3 x 50 мл, сушили  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель удаляли. Полученные первичные пероксиспирты (67,71,75) очищали двукратной перегонкой в вакууме.

7-Метил-7-*трет*-бутилперокси-5-октин-4-ол (68), 7-метил-7-*трет*-пентилперокси-5-октин-4-ол (72), 7-метил-7-(2-метил-2-пентилперокси)-5-октин-4-ол (76), 2-метил-2-*трет*-бутилперокси-3-додецин-5-ол (69), 2-метил-2-*трет*-пентилперокси-3-додецин-5-ол (73), 2-метил-2-(2-метил-2-пентилперокси)-3-додецин-5-ол (77), 4-метил-1-фенил-4-*трет*-бутилперокси-2-пентин-1-ол (70), 4-метил-1-фенил-4-*трет*-пентилперокси-2-пентин-1-ол (74), 4-метил-1-фенил-4-(2-метил-2-пентилперокси)-2-пентин-1-ол (78) [167]. К пероксиацетиленидам лития (49-51), полученным из 0.025 моль пероксиалк-1-инов (1-3) и 0.025 моль бутиллития, при 0°C прибавляли за 20 мин 0.02 моля масляного, каприлового альдегида или 0.017 моля бензальдегида. Температуру реакционной смеси поднимали за 2-2.5 ч до 20-23°C и оставляли без перемешивания на 20-23 ч. Дальнейшую обработку проводили аналогично синтезу первичных пероксиспиртов (67,71,75). Вторичные пероксиспирты (68-71,72-74,76-78) очищали перегонкой в вакууме.

4-Метил-4-*трет*-бутилперокси-2-пентинил-1-ацетат (79), 4-метил-4-*трет*-бутилперокси-2-пентинил-1-бензоат (80), 4-метил-4-*трет*-бутилперокси-2-пентинил-1-метилкарбонат (81), 4-метил-4-*трет*-бутилперокси-1-триметилсилокси-2-пентин (82), 4-метил-4-*трет*-бутилперокси-2-пентинил-1-тозилат (83) [167]. К раствору пероксиалкоголята лития (55), образующегося при синтезе пероксиспирта (67) из 0.02 моль пероксиацетида лития (49) и 0.8 г триоксиметилена, при 5-10°C прибавляли за 0.5 ч соответственно 0.03 моль хлорангидрида уксусной, 0.025 моль хлорангидрида бензойной кислоты, 0.04 моль метилхлоркарбоната, 0.03 моль триметилхлорсилана, 0.025 моль *n*-толуолсульфохлорида. Температуру реакционной смеси поднимали за 1.5-2 ч до 20-23°C и перемешивали еще 2-4 ч. Реакционные смеси производных пероксиспирта (67),

за исключением силилового эфира (82), разбавляли 100 мл пентана, промывали водой 2 x 50 мл, насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$ , сушили  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель отгоняли. Остатки вакуумировали при 25-30°C и  $p = 3 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. Сложные эфиры (79,80), метилкарбонат (81) пропускали через колонку с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (активность П по Брокману, нейтральный), элюент- петролейный эфир 40-70°C. Окончательную очистку соединений (79-81) производили перегонкой в вакууме, соединения (80) - дополнительным выдерживанием в вакууме при 60°C и  $p = 3 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. в течение 2-3 ч.

Реакционную смесь силилового эфира (82) разбавляли 100 мл сухого пентана, раствор отделяли от осадка  $\text{LiCl}$  и пропускали через колонку с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (активность П по Брокману, нейтральный), элюент -пентан). Соединение (82) очищали перегонкой в вакууме. Тозилят (83) очищали колоночной хроматографией на силикагеле L 100/400  $\mu$ , элюент -пентан, и последующим выдерживанием в вакууме при 20-23°C и  $p = 3 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. в течение 5 ч.

2-Гидроксн-5-*трет*-бутилперокси-2,5-диметил-3-гексин (106), 2-гидроксн-5-*трет*-пентилперокси-2,5-диметил-3-гексин (107), 2-гидроксн-5-(2-метил-2-пентилперокси)-2,5-диметил-3-гексин (108), 2-гидроксн-5-(2-циклогексил-2-бутил)перокси-2,5-диметил-3-гексин (109), 5-гидроксн-2-(*трет*-бутилперокси)-2,5-диметил-3-гептин (110), 5-гидроксн-2-(*трет*-пентилперокси)-2,5-диметил-3-гептин (111), 5-гидроксн-2-(2-метил-2-пентилперокси)-2,5-диметил-3-гептин (112), 5-гидроксн-2-(2-циклогексил-2-бутил)перокси-2,5-диметил-3-гептин (113) [173], 5,8-диметил-8-*трет*-бутилперокси-5-гидроксн-7-нонин-1-ен (114), 5,8-диметил-8-*трет*-пентилперокси-5-гидроксн-7-нонин-1-ен (115), 5,8-диметил-8-(2-метил-2-пентилперокси)-5-гидроксн-7-нонин-1-ен (116) [14-A], 3-метил-3-*трет*-бутилперокси-1-(1-гидроксициклопентил)-1-бутин (117), 3-метил-3-*трет*-пентилперокси-1-(1-гидроксициклопентил)-1-бутин (118) [174], 3-метил-1-(1-гидроксициклопентил)-3-(2-метил-2-пентил)перокси-1-бутин (119), 3-метил-1-(1-гидроксициклопентил)-3-(2-циклогексил-2-бутилперокси-1-бутин (120) [173], 3-метил-3-*трет*-

бутилперокси-1-(1-гидроксициклогексил)-1-бутин (121), 3-метил-3-*трет*-пентилперокси-1-(1-гидроксициклогексил)-1-бутин (122) [174], 3-метил-1-(1-гидроксициклогексил)-3-(2-метил-2-пентил)перокси-1-бутин (123), 3-метил-1-(1-гидроксициклогексил)-3-(2-циклогексил-2-бутил) перокси-1-бутин (124) [173], 5-метил-2- $\alpha$ -нафтил-5-*трет*-бутилперокси-2-гидрокси-3-гексин (125), 5-метил-2- $\alpha$ -нафтил-5-*трет*-пентилперокси-2-гидрокси-3-гексин (126), 5-метил-2- $\alpha$ -нафтил-5-(2-метил-2-пентилперокси)-2-гидрокси-3-гексин (127) [175]. К раствору 0.02 моль пероксиалк-1-ина (1-4) в 20 мл сухого эфира при  $-40 \div -20^\circ\text{C}$  при интенсивном перемешивании в токе аргона за 0.5-1 ч прибавляли 0.02 моль бутиллития (гексановый раствор). Реакционную смесь перемешивали 1 ч при  $-40 \div -20^\circ\text{C}$ , затем в течение 5-10 мин прибавляли раствор 0.02 моль кетона в 10 мл сухого диэтилового эфира, температуру за 1-2 ч поднимали до  $20-23^\circ\text{C}$ , реакционную смесь перемешивали еще 3-4 ч и оставляли на 18 ч. К реакционной смеси добавляли 100 мл гексана, промывали водой, сушили  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель удаляли. Пероксиспирты (106-120) очищали перегонкой в вакууме, соединение (121) очищали возгонкой в вакууме, (125) - очищали низкотемпературной кристаллизацией из петролейного эфира ( $40-70^\circ\text{C}$ ), соединения (126,127) очищали молекулярной дистилляцией ( $2-3 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.,  $T = 100-110^\circ\text{C}$ ).

2-*экзо*-(3-Метил-3-*трет*-бутилперокси-1-бутинил)-5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-*эндо*-ол (131), 2-*экзо*-(3-метил-3-*трет*-пентилперокси-1-бутинил)-5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-*эндо*-ол (132), 2-*экзо*-[3-метил-(2-метил-2-пентилперокси)-1-бутинил]-5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ол (133) [176], (1R,2R,4R)(+)-2-(3-Метил-3-*трет*-бутилперокси-1-бутинил)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-*экзо*-ол (141), (1S,2S,4S)(-)-2-(3-метил-3-*трет*-бутилперокси-1-бутинил)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-*экзо*-ол (142) (1R,2R,4R)(+)-2-(3-метил-3-*трет*-пентилперокси-1-бутинил)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-*экзо*-ол (143), (1R,2R,4R)(+)-2-[3-метил-3-(2-метил-2-пентилперокси)-1-бутинил]-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]

**гептан-2-экзо-ол (144)** [177]. К раствору 0.02 моль пероксиалк-1-инов (**1-3**) в 20 мл сухого диэтилового эфира при -40°C при интенсивном перемешивании в токе аргона прибавляли за 0.5-1 ч 0.02 моль бутиллития (раствор в гексане или петролейном эфире с Т. кип. 40-70°C). После перемешивания реакционной смеси в течение 1 ч добавляли 0.02 моль изокамфанона или камфары, температуру поднимали до 20-23°C в течение 1-2 ч, смесь перемешивали 3-4 ч и оставляли на 18 ч. К реакционной смеси добавляли 100 мл гексана, алкогольаты лития (**128-130,137-140**) гидролизовали водой, спирты экстрагировали, экстракт сушили MgSO<sub>4</sub>. Растворитель удаляли. Пероксиспирты очищали молекулярной дистилляцией (p= 2·10<sup>-2</sup> мм рт. ст., T= 120°C).

**2-экзо-(2-Метил-2-трет-бутилперокси-3-бутинил)-2-эндо-метакрилоилокси-5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гептан (134), 2-экзо-(2-метил-2-трет-пентилперокси-3-бутинил)-2-эндо-метакрилоилокси-5,6,6-триметилбицикло[2.2.1]гептан (135), 2-экзо-[3-метил-3(2-метил-2-пентилперокси)-1-бутинил]-2-эндо-метакрилоилокси-5,6,6-триметилбицикло[2.2.1]гептан (136) [176], (1R,2R,4R)(+)-2-(3-метил-3-трет-бутилперокси-1-бутинил)-2-экзо-метакрилоилокси-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан (145), (1S,2S,4S)(-)-2-(3-метил-3-трет-бутилперокси-1-бутинил)-2-экзо-метакрилоилокси-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан (146), (1R,2R,4R)(+)-2-(3-метил-3-трет-пентилперокси-1-бутинил)-2-экзо-метакрилоилокси-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан (147), (1R,2R,4R)(+)-2-[3-метил-3-(2-метил-2-пентилперокси)-1-бутинил]-2-экзо-метакрилоилокси-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан (148) [177].** К 0.02 моль пероксиалкоголятов лития (**128-130,137-140**) [синтез пероксиспиртов (**131-133,141-144**)] прибавляли при -20 °C 0.03 моль хлорангидрида метакриловой кислоты. Температуру реакционной смеси за 2-3 ч поднимали до 20-23 °C, перемешивали 2-3 ч и оставляли на 18 ч. К реакционной смеси прибавляли 100 мл гексана. Остатки, после промывки реакционной смеси водой, насыщенным раствором NaHCO<sub>3</sub>, водой, сушки MgSO<sub>4</sub> и удвления растворителя, пропускали через колонку с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (П степень

активности по Брокману, нейтральный), элюент-гексан. После удаления растворителя пероксисодержащие сложные эфиры (134-136,145-148) выдерживали в вакууме ( $p = 3 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.,  $T = 30-40^{\circ}\text{C}$ ). В процессе очистки сложные эфиры стабилизировали добавлением гидрохинона.

**4-Метил-4-трет-бутилперокси-2-пентиновая кислота (155), 4-метил-4-трет-пентилперокси-2-пентиновая кислота (156), 4-метил-4-(2-метил-2-пентилперокси)-2-пентиновая кислота (157), 4-метил-4-(2-циклогексил-2-пропилперокси)-2-пентиновая кислота (158), 4-метил-4-(2-фенил-2-пропилперокси)-2-пентиновая кислота (159), 4-метил-4-трифенилметилперокси-2-пентиновая кислота (160) [178].**

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещали раствор 0.02 моль пероксиалк-1-ина (1-6) в 20 мл сухого диэтилового эфира и охлаждали до  $-40 \div -20^{\circ}\text{C}$ . Затем при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона прибавляли за 1 ч раствор 0.02 моль бутиллития в гексане. Перемешивали реакционную смесь при той же температуре еще 1 ч и выливали в стеклянную емкость, содержащую 200 г сухого льда и 100 мл диэтилового эфира, оставляли на ночь. Остаток растворяли в 100 мл воды, экстрагировали диэтиловым эфиром для удаления непрореагировавших пероксиалк-1-инов, водный слой обрабатывали 70 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (до pH 1.0). Целевые соединения из водного слоя экстрагировали диэтиловым эфиром (3 x 100 мл), сушили  $\text{MgSO}_4$ , растворитель удаляли. Соединение (155) очищали возгонкой в вакууме с последующей кристаллизацией из гексана, пероксиды (156-158) очищали выдерживанием в вакууме в течение 4 ч при  $60^{\circ}\text{C}$  ( $p = 2 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.), пероксиалкиновые кислоты (159,160) очищали перекристаллизацией из гексана.

**Литиевая соль 4-метил-4-трет-бутилперокси-2-пентиновой кислоты (149), литиевая соль 4-метил-4-трет-пентилперокси-2-пентиновой кислоты (150), натриевая соль 4-метил-4-трет-бутилперокси-2-пентиновой кислоты (161), натриевая соль 4-метил-4-трет-пентилперокси-2-пентиновой кислоты (162) [197, 199].** К раствору метилата

лития или натрия в метаноле, полученному из 0.05 моль лития или натрия в 10 мл сухого метанола, прибавляли в один прием раствор 0.05 моль пероксиалкиновой кислоты (**155,156**) в 5 мл метанола при 20-23 °С. Реакционную смесь выдерживали 1 ч при 20-23 °С, метанол отгоняли, твердый остаток выдерживали 1 ч в вакууме (1 мм рт. ст.) при 20-23 °С. Остаток диспергировали с 50 мл гексана, кристаллический осадок отфильтровывали и сушили 2-3 ч в вакууме. Получали соединения (**149,150,161,162**) с выходами 71-87 %.

**2-Метил-2-трет-бутилперокси-3-додецин-5-он (163), 2-метил- 2-трет-пентилперокси-3-додецин-5-он (166)** [179]. Растворы 0.02 моль пероксиацетиленидов лития (**49,50**), полученные аналогично синтезам соединений (**67,71**), прибавляли по каплям при 0 °С в токе аргона к раствору 0.03 моль хлорангидрида каприловой кислоты в 10 мл диэтилового эфира. Перемешивали 4 ч и оставляли на 18 ч при 20-23 °С. К реакционной смеси добавляли 100 мл пентана, промывали водой (2 x 50 мл), сушили MgSO<sub>4</sub>. Растворитель удаляли, остаток вакуумировали. Пероксикетоны (**163,166**) выделяли перегонкой в вакууме. Выходы 21-27 %. Кубовые остатки представляли собой пероксисодержащие сложные эфиры (**184**), выход 70.8 % и (**188**), выход 67.5 %.

**1-Фенил-4-метил-4-трет-бутилперокси-2-пентин-1-он (164), 1-фенил-4-метил-4-трет-пентилперокси-2-пентин-1-он (167), 1-фенил-4-метил-4-(2-метил-2-пентилперокси)-2-пентин-1-он (168)** [179]. Растворы 0.01 моль пероксиацетиленидов лития (**49-51**), полученные аналогично синтезам соединений (**67,71,75**), прибавляли по каплям при 0 °С в токе аргона к раствору 0.01 моль хлорангидрида бензойной кислоты в 10 мл диэтилового эфира. Перемешивали 4 ч и оставляли на 18 ч при 20-23 °С. К реакционной смеси добавляли 100 мл пентана, промывали водой (2 x 50 мл), 0.1 н. раствором NaOH (50 мл), водой, сушили MgSO<sub>4</sub>. Растворитель удаляли, остаток вакуумировали. Пероксикетоны (**164,167,168**) выделяли перегонкой в вакууме. Выходы 31-34 %.

Ди(3-метил-3-*трет*-бутилперокси-1-бутинил)метилкарбинол (176),  
 ди(3-метил-3-*трет*-бутилперокси-1-бутинил)гептилкарбинол (177),  
 ди(3-метил-3-*трет*-бутилперокси-1-бутинил)фенилкарбинол (178),  
 ди(3-метил-3-*трет*-пентилперокси-1-бутинил)метилкарбинол (179),  
 ди(3-метил-3-*трет*-пентилперокси-1-бутинил)гептилкарбинол (180),  
 ди(3-метил-3-*трет*-пентилперокси-1-бутинил)фенилкарбинол (181),  
 ди[3-метил-3-(2-метил-2-пентилперокси)-1-бутинил]фенилкарбинол (182),  
 [179]. 0.0095 Моль хлорангидридов уксусной, каприловой или бензойной кислоты прибавляли в один прием при -20 °С к 0.02 моль соответствующих пероксиацетиленидов лития (49-51), полученных аналогично синтезам соединений (67,71,75). Охлаждение убирали, реакционную смесь перемешивали 3-4 ч и оставляли на 18 ч при 20-23 °С. Обработывали аналогично описанному выше для пероксикетонов (163,166). Пероксиспирты (176-182) очищали выдерживанием в вакууме в течение 3-4 ч при 60 °С ( $1 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.). Выходы составляли 56-92 %.

1,1-Бис(3-метил-3-*трет*-бутилперокси-1-бутинил)этилацетат (183),  
 1,1-бис(3-метил-3-*трет*-бутилперокси-1-бутинил)октилоктаноат (184),  
 1,1-бис(3-метил-3-*трет*-бутилперокси-1-бутинил)бензилбензоат (185),  
 1,1-бис(3-метил-3-*трет*-пентилперокси-1-бутинил)этилацетат (186),  
 1,1-бис(3-метил-3-*трет*-пентилперокси-1-бутинил)октилоктаноат (187),  
 1,1-бис(3-метил-3-*трет*-пентилперокси-1-бутинил)бензилбензоат (188),  
 $\alpha,\alpha$ -бис[3-метил-3-(2-метил-2-пентилперокси)-1-бутинил]бензилбензоат (189) [179]. К 0.02 моль раствора соответствующего пероксиацетиленида лития (49-51), полученного аналогично синтезу соединений (67,71,75), при 20 °С прибавляли за 0.5 ч 0.03 моль хлорангидрида уксусной, каприловой или бензойной кислот в 10 мл сухого диэтилового эфира, перемешивали 3-4 ч и оставляли без перемешивания на 18 ч при 20-23 °С. Обработку проводили аналогично описанному выше для пероксидов (163,166). Пероксисодержащие сложные эфиры (183-189) выдерживали в вакууме 3-4 ч при 60 °С ( $p = 1 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.). Получали пероксиды (183-189) с выходами 80-95 %. Окончательную

очистку проводили хроматографированием на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (активность II по Брокману, нейтральный), элюент - петролейный эфир.

**2-Метил-2-трет-бутилперокси-3-тетрадецин-5-он (191), 2-метил-2-трет-пентилперокси-3-тетрадецин-5-он (194)** [180]. Растворы 0.02 моль пероксиацетиленидов лития (**49,50**), полученные аналогично синтезу соединений (**67,71**), прибавляли по каплям при 0 °С в токе аргона к раствору 0.02 моль метилового эфира каприновой кислоты в 10 мл сухого диэтилового эфира. Перемешивали 3-4 ч при 20-23 °С и оставляли на 18 ч при 20-23 °С. Обработывали аналогично синтезу пероксидов (**164,167,168**). Из реакционных остатков отгоняли непрореагировавший метиловый эфир каприновой кислоты при  $p = 3 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. Пероксикетоны (**191,194**) очищали молекулярной дистилляцией (80 °С,  $p = 2 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.). Выходы 18.6 % (**191**) и 15.4 % (**194**). Кубовые остатки представляли собой гидроксисодержащие дипероксиды (**203**) (выход 34.4 %) и (**206**) (выход 43.2 %).

**Ди(3-метил-3-трет-бутилперокси-1-бутинил)бутилкарбинол (202), ди(3-метил-3-трет-бутилперокси-1-бутинил)нонилкарбинол (203), ди(3-метил-3-трет-бутилперокси-1-бутинил)пентадецилкарбинол (204), ди(3-метил-3-трет-пентилперокси-1-бутинил)бутилкарбинол (205), ди(3-метил-3-трет-пентилперокси-1-бутинил)нонилкарбинол (206), ди(3-метил-3-трет-пентилперокси-1-бутинил)пентадецилкарбинол (207)** [180]. К раствору 0.02 моль пероксиалк-1-инов (**1,2**) в сухом диэтиловом эфире при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона при -40 ÷ -20 °С прибавляли раствор 0.02 моль бутиллития в петролейном эфире (40-70 °С) за 0.5-1 ч. Реакционную смесь перемешивали 0.5 ч при -40 ÷ -20 °С. К образовавшимся пероксиацетиленидам лития (**49,50**) прибавляли при -20 °С в один прием 0.009-0.01 моль метиловых эфиров валериановой, каприновой или пальмитиновой кислот. Охлаждение убирали. Реакционную смесь перемешивали 2-3 ч и оставляли на 18 ч при 20-23 °С. К реакционной смеси добавляли 100 мл пентана, промывали водой (2 x 50 мл), 0.1 н. раствором NaOH (50 мл), водой. Сушили  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель удаляли, остатки



вакуумировали. Гидроксисодержащие дипероксиды (202-207) очищали выдерживанием в вакууме в течение 3-4 ч при 60 °С ( $p = 1 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.).

**4-Метил-4-трет-бутилперокси-2-пентиналь (214), 4-метил-4-трет-пентилперокси-2-пентиналь (215), 4-метил-4-(2-метил-2-пентилперокси-2-пентиналь (216), 4-метил-4-(2-циклогексил-2-пропилперокси)-2-пентиналь (217), 4-метил-4-(2-фенил-2-пропилперокси)-2-пентиналь (218), 4-метил-4-(2-трифенилметилперокси-2-пентиналь (219) [181].** 0.02 Моль бутиллития (гексановый раствор) прибавляли в токе аргона за 0.5-1 ч к охлажденному до  $-40 \div -20^\circ\text{C}$  и интенсивно перемешиваемому раствору 0.02 моль пероксиалк-1-инов (1-6) в 20 мл сухого диэтилового эфира. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при  $-40 \div -20^\circ\text{C}$ , охлаждали до  $-70^\circ\text{C}$  и прибавляли к ней 0.025 моль диметилформамида за 5-10 мин. Охлаждение убирали, затем в течение 1-1.5 ч температуру реакционной смеси поднимали до комнатной ( $20-23^\circ\text{C}$ ) и оставляли на 18 ч. Реакционную смесь выливали в смесь 25 мл ледяной воды и 3.8 мл конц. HCl, после гидролиза pH среды доводили до 6-7 (насыщенным водным раствором  $\text{NaHCO}_3$ ), добавляли 50 мл пентана, органический слой отделяли, водный экстрагировали пентаном 3 x 15 мл, органический слой и пентановые вытяжки объединяли, сушили  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель удаляли. Полученные пероксисодержащие альдегиды (214-218) очищали перегонкой в вакууме. Реакционный продукт (219) растворяли в гексане, выдерживали при  $-5^\circ\text{C}$ , отфильтровывали выпавший в виде осадка непрореагировавший пероксиалк-1-ин (6) и трифенилметанол, образующийся в результате частичного разложения (6) в процессе реакции, растворитель удаляли, остаток выдерживали в вакууме ( $p=2 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст., 3 ч,  $T=40-50^\circ\text{C}$ ).

**3-Метил-3-трет-бутилперокси-1-триметилсилил-1-бутин (220), 3-метил-3-(2-циклогексил-2-пропилперокси)-1-триметилсилил-1-бутин (221), 3-метил-3-(2-фенил-2-пропилперокси)-1-триметилсилил-1-бутин (222), 3-метил-3-трифенилметилперокси-1-триметилсилил-1-бутин (223), 3-метил-3-трет-бутилперокси-1-трифенилсилил-1-бутин (224), 3-метил-3-(2-циклогексил-2-пропилперокси)-1-трифенилсилил-1-бутин (225),**

3-метил-3-(2-фенил-2-пропилперокси)-1-трифенилсилил-1-бутин (226),  
 3-метил-3-трифенилметилперокси-1-трифенилсилил-1-бутин (227),  
 диметил[3-метил-3-*трет*-бутилперокси-1-бутинил]силан (228),  
 диметил[3-метил-3-(2-циклогексил-2-пропилперокси)-1-бутинил]силан  
 (229), диметил[3-метил-3-(2-фенил-2-пропилперокси)-1-бутинил]силан  
 (230), винилтри(3-метил-3-*трет*-бутилперокси-1-бутинил)силан (231) [182].  
 К 0.015 моль пероксисилк-1-ина (1,4-6) в сухом диэтиловом эфире,  
 охлажденному до  $-20 \div -40^{\circ}\text{C}$ , при перемешивании в атмосфере аргона  
 прибавляли в течение 1-1.5 ч 0.015 моль бутиллития (гексановый раствор).  
 Смесь продолжали перемешивать 1 ч, добавляли в течение 15-30 мин эфирный  
 раствор 0.015 моль триметилхлорсилана или трифенилхлорсилана,  
 0.00775 моль диметилдихлорсилана или 0.005 моль винилтрихлорсилана.  
 Поднимали температуру до  $20-23^{\circ}\text{C}$  в течение 1-1.5 ч, перемешивали еще 4 ч (в  
 случае трифенилхлорсилана смесь кипятили 4 ч) и оставляли на 18 ч. Раствор  
 декантировали с осадка LiCl и пропускали через колонку с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (активность II  
 по Брокману, нейтральный), элюент - гексан. Полученные продукты очищали  
 перегонкой в вакууме (220-222,228), удалением летучих веществ  
 вакуумированием в течение 3-4 ч при  $50^{\circ}\text{C}$  и  $p = 2 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.  
 (223,225,226,229-231), низкотемпературной перекристаллизацией из гексана  
 (224,227).

## Заключение

Из рассмотренной информации по синтезу, функционализации и применению диалкилпероксидов следует, что пероксиды, содержащие в своей структуре ацетиленовую связь, являются как объектами для изучения свойств пероксидов, так и источниками свободных радикалов в процессах полимеризации, сополимеризации и структурирования полиолефинов. Использование в этих процессах таких пероксидов предполагает наличие строго определенных температурных диапазонов генерирования свободных радикалов и вполне конкретных физико-химических свойств. Добиться требуемых характеристик помогает функционализация упомянутых типов пероксидов, в первую очередь, ацетиленсодержащих пероксидов с терминальной ацетиленовой связью [210 - 214]. Учитывая вышеизложенное, оказалась обоснованной постановка работы по замещению атома водорода терминальной ацетиленовой группы пероксиалк-1-инов на атом металла и использованию пероксисодержащих ацетиленидов металлов для введения различных функциональных групп в ацетиленовые пероксиды [215-220].

## Благодарности

Авторы выражает глубокую благодарность за неоценимую помощь при подготовке монографии академику, д.х.н., проф. В.Е. Агабекову; член-корр., д.х.н., проф. В.И. Поткину; член-корр., д.х.н., проф. Н.А. Майеру; д.х.н., проф. В.Н. Пшеничному; д.х.н. Н.Г. Козлову; д.х.н. В.А. Книжникову; д.х.н. Р.В. Кабердину; д.х.н. В.М. Зеленковскому; к.х.н. К.Л. Мойсейчуку; к.х.н. Л.Б. Бересневич; к.х.н. Т.Д. Зверевой; к.х.н. Д.А. Рудакову; к.х.н. Н.И. Нечай; к.х.н. Е.В. Вашкевич; к.х.н. С.С. Ковальской; к.х.н. В.Л. Широкому; к.х.н. С.К. Петкевичу; н.с. З.П. Зубрейчук и м.н.с. Н.А. Жуковской за оказанное содействие, помощь и поддержку, ценные советы и конструктивные замечания. Выражают благодарность к.х.н. Е.Д. Скаковскому, к.х.н. М.М. Огородниковой, н.с. Е.Г. Залесской и другим сотрудникам Института физико-органической химии и Института химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси за помощь при проведении физико-химических исследований. Выражают благодарность светлой памяти член-корр., д.х.н., проф. Ю.А. Ольдекопа, под чьим руководством авторам довелось работать с 1980 г. по 1992 г. и в соавторстве с которым опубликовать несколько научных статей.

## Библіографія

1. Ювченко, А.П. Бромсодержащие пероксиды на основе производных 3-метил-1-бутин-3-ола / А.П. Ювченко // Весці Акад. навук БССР. Сер. хім. навук. -1988. - № 4.- С. 49-54.
2. Мизюк, В.Л. Одержання дитретинних перекисів з карбоксильною групою окисленням ацетиленових перекисів / В.Л. Мизюк, Т.І. Кожухар, А.В. Осецка // Вісник Львівського політехнічного інституту. - 1975. - № 96. - С. 12-15.
3. Ольдекоп, Ю.А. Реакции некоторых перекисей по терминальной ацетиленовой связи / Ю.А. Ольдекоп, К.Л. Мойсейчук, А.П. Ювченко // Весці Акад. навук БССР. Сер. хім. навук. - 1978. - № 4. - С. 85-89.
4. Синтез и реакции пероксидов енинового ряда / Ю.В. Панченко [и др.] // Журн. орг. хим. - 1987. - Т. 23, Вып. 9. - С. 1844-1846.
5. Петровская, Г.А. Синтез пероксидов енинового ряда на основе ксантгидрола / Г.А. Петровская, Ю.В. Панченко, В.А. Пучин // Журн. орган. хим.- 1987. - Т. 23, Вып. 11. - С. 2474-2475.
6. Реутов, О.А. СН-Кислоты / О.А. Реутов, И.П. Белецкая, К.П. Бутин - М.: Наука, 1980. - 248 с.
7. Квантово-химические расчеты влияния заместителей у атома кислорода производных 3-метил-1-бутин-3-ола на характер кислотности водорода у тройной связи / В.М. Зеленковский [и др.] // Весці Акад. навук БССР. Сер. хім. навук. - 1989. - № 4. - С. 32-35.
8. Methoden der Organischen Chemie. (Houben-Weyl). Organische Peroxo-Verbindungen / Herausgegeben von H. Kropf. - Stuttgart, NY: Georg Thieme Verlag. - 1988. - Bd. E13. - Teil 1-2. - 1768 pp.
9. Zakrewski, A. Synteza oraz badanie procesu degradacji wybranych rodnikow triarylometylowych, nadtlencow i sulfonow / A. Zakrewski // Roczn. akad. techn.-rol. Bydgoszczy. - 1991. - Vol. 52, № 1. - P. 1-95.
10. Matsugo S., Saito I. Organic peroxides / Ed. W. Ando - New York: Wiley-Intersciences, 1992. - 360 p.
11. Nojima, M. Recent development in synthesis of cyclic peroxides / M. Nojima, S. Kusabayashi // J. Synth. Org. Chem. Jap. - 1989. - Vol. 47, № 12. - P. 1096-1107.
12. Transanularne peroxidy antracenu a jeho derivatov. Priprava, vlastnosti, aplikacia / L. Lapcik [et al.] // Chem. Listy. - 1990. - Vol. 84, № 6. - P. 582-605.
13. Петрухин, И.В. Кремнийсодержащие пероксиды: Получение и применение / И.В. Петрухин, В.А. Фомин, Ю.И. Овчинникова - М.: Наука, 1986.- 80 с.

14. Воронков, М.Г. Кремнийкислородные соединения неметаллов: Производные кислорода и серы / М.Г. Воронков, Е.А. Малетина, В.К. Роман - Новосибирск: Наука, 1991. - 279 с.

15. Alexandrov, Y.A. Synthesis and reactivity of group IIIB organometallic peroxides / Y.A. Alexandrov, N.V. Chiknova // *Organomet. Chem.* - 1991.- Vol. 418, № 1. - P. 1-59.

16. Kirchmeier, R.L. Fluorinated compounds that contain catenated oxygen, sulfur or nitrogen atoms / R.L. Kirchmeier, J.M. Shreeve, R.D. Verma // *Coord. Chem. Rev.* - 1992. - Vol. 112, № 1. - С. 169-213.

17. Органические и элементоорганические пероксиды: Сб. обзорных статей, посвященный 100-летию со дня рождения выдающегося химика академика Г.А.Разуваева / Нижегородский гос. ун-т им. Н.И.Лобачевского; под ред. В.А.Додонова [и др.]: Сб. ст. - Н. Новгород, 1996. - 140 с.

18. Алясов, В.Н. Реакции борорганических соединений с органическими и элементсодержащими пероксидами / В.Н. Алясов, В.П. Масленников, Ю.А. Александров // *Радикальные реакции металлоорганических соединений*: Сб. ст. - Горький, 1986. С. 64-79.

19. Мойсейчук, К.Л. Пероксиацетилениды в синтезе функционально замещенных диалкилпероксидов / К.Л. Мойсейчук, Е.А. Дикусар // *Химия и технология новых веществ и материалов : сб. науч. тр. / НАН Беларуси, Ин-т физико-орг. химии*; Под. ред. А.В.Бильдюкевича. – Минск.: УП Технопринт, 2005. - С. 230-245.

20. Дикусар, Е.А. Сложные эфиры функционально замещенных карбоновых кислот, спиртов, фенолов и оксимов карбонильных соединений / Е.А. Дикусар, В.И. Поткин, Н.Г. Козлов // *Химия и технология новых веществ и материалов : сб. науч. тр. / НАН Беларуси, Ин-т физико-орг. химии*; редкол.: В.С. Солдатов (гл. ред.) [и др.]. – Минск: «Беларуская наука», 2009. - Вып. 3. - С. 395-421.

21. Функционально замещенные ацетилениды лития, меди, серебра и ртути / Е.А. Дикусар [и др.] // *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* - 2009. - № 1. - С. 104-123.

22. Organic peroxides: In 3 vols. / Ed. D. Swern.- NY: Wiley-Intter-Science, 1970. - Vol. 1. - 654 p.

23. Organic peroxides: In 3 vols. / Ed. D. Swern.- NY: Wiley-Intter-Science, 1971. - Vol. 2. - 963 p.

24. Organic peroxides: In 3 vols. / Ed. D. Swern.- NY: Wiley-Intter-Science, 1972. - Vol. 3. - 384 p.

25. Patai S. The chemistry of peroxides / Chichester, NY, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, 1983. - 840 pp.

26. Ditertiary butyl peroxide preparation from tertiary butyl hydroperoxide: pat. 5488179 США, МКИ C07C 409/16 / J.F. Kifton, E.T. Marquis, P.-S. Dai (США); Texaco Chemical Inc.- № 401108; Заявл. 08.03.1995; Оpubл. 30.01.1996; НКИ 568/578.- 5 с.

27. Ditertiary butyl peroxide preparation from tertiary butyl hydroperoxide: pat. 5488178 США, МКИ C07C 409/16 / J.F. Kifton, E.T. Marquis, P.-S. Dai (США); Texaco Chemical Inc.- № 401107; Заявл. 08.03.1995; Оpubл. 30.01.1996; НКИ 568/578.- 7 с.

28. Preparation of dialkyl peroxides: pat. 5371298 США, МКИ C07C 409/16 / D.B. Ponrreau, H.S. Kosling, F.Jr. Liotta, J.M. McFarland (США); Arco Chemical Technology, L.P. - № 171957; Заявл. 22.12.1993; Оpubл. 06.12.1994; НКИ 568/578.- 12 с.

29. Preparation of dialkyl peroxides: pat. 5420357 США, МКИ C07C 409/00 / M.K. Faraj, F.J. Liotta, H.S. Kesling (США); Arco Chemical Technology, L.P.- № 102017; Заявл. 04.08.1993; Оpubл. 30.05.1995; НКИ 568/578.- 10 с.

30. Preparation of dialkyl peroxides: pat. 5288919 США, МКИ C07C 409/16 / M.K. Faraj (США); Arco Chemical Technology, L.P. - № 61139; Заявл. 13.05.1993; Оpubл. 22.02.1994; НКИ 568/578.- 9 с.

31. Kovac, F. The formation of peroxides from vinyl ethers in the presence of silica-gel / F. Kovac // Tetrahedron Lett. – 2001. – Vol. 42, № 31. – P. 5313-5314.

32. Preparation of dialkyl peroxides: pat. 5488176 США, МКИ C07C 409/16 / M.K. Faraj (США); Arco Chemical Technology, L.P. - № 373671; Заявл. 13.01.1995; Оpubл. 30.01.1996; НКИ 568/558.- 14 с.

33. Purification of ditertiary butyl peroxide: pat. 5453548 США, МКИ C07C 409/16, C07C 409/00 / R. Nedwick, J.M. McFarland, L.A. Fabiano (США); Arco Chemical Technology, L.P. - № 328638; Заявл. 25.10.1994; Оpubл. 26.09.1995; НКИ 568/576.- 18 с.

34. Ditertiary butyl peroxide recovery: pat. 4810809 США, МКИ C00F 301/19 / J.R. Sanderson, R.A. Meyer, W.A. Smith, E.T. Marquis (США); Texaco Inc.- № 945629; Заявл. 23.12.1986; Оpubл. 07.03.1989; НКИ 549/529.- 13 с.

35. Preparation of dialkyl peroxides: pat. 7034189 США, МКИ C07C 409/00 / Kollar J. (США); Redox Technologies Inc. - № 08567564; Заявл. 5.12.1995. Оpubл. 25.04.2006; НКИ 568/578.- 15 с.

36. Method for the production of organic peroxides by means of a microreaction technique: pat. 20090043122 США, МКИ C07C 67/42 / Azzawi A., Mehesch H.-E., Von Zadow E., Kinsch S., Wormland B., Sondermann M. (США); Ehrfeld MiKrotechnik BTS GmbH. - № 089908; Заявл. 13.10.2006. Оpubл. 22.07.2008. НКИ 567/578.- 20 с.

37. Johson, R.A. Superoxide chemistry. A convenient synthesis of dialkyl

peroxides / R.A. Johson, E.G. Nidy // *J. Org. Chem.* - 1975. - Vol. 40, № 11. - P. 1680-1681.

38. Bourgeois, M.-J. En easy access to unsymmetrical peroxides / M.-J. Bourgeois, E. Montaudon, B. Maillard // *Synthesis (BRD)*. - 1989. - № 9. - P. 700-701.

39. Bourgeois, M.-J. Une nouvelle synthese de peroxydes d'alkyle dissymetriques a partir d'alcools tertiaires / M.-J. Bourgeois, E. Montaudon, B. Maillard // *Tetrahedron*. - 1993. - Vol. 49, № 12. - P. 2477-2484.

40. Foglia, T.A. Preparation of di-*n*-alkyl peroxides: phase-transfer reaction of potassium superoxide with primary alkyl bromides / T.A. Foglia, L.S. Silbert // *Synthesis (BRD)*. - 1992. - № 6. - P. 545-547.

41. Phase-transfer catalytic alkylation of hydroperoxides: a convenient route to mixed dialkyl peroxides / J. Moulines [et al.] // *Synth. Commun.* - 1990. - Vol. 20, № 3. - P. 349-353.

42. Baj, S. Synthesis of dialkyl peroxides in the presence of polymer-supported phase-transfer catalysts / S. Baj, A. Siewniak, B. Socha // *Appl. Catalysis A: General*. - 2006. - Vol. 309, № 1. - P. 85-90.

43. Baj, S. Synthesis of dialkyl peroxides in the presence of polyethylene glycol or its derivatives as phase-transfer catalyst in liquid-liquid-liquid system / S. Baj, A. Siewniak // *Appl. Catalysis A: General*. - 2007. - Vol. 321, № 2. - P. 175-179.

44. Baj, S. A new method for dialkyl peroxides synthesis in ionic liquids as solvents / S. Baj, A. Siewniak // *Appl. Catalysis A: General*. - 2006. - Vol. 309, № 3. - P. 292-295.

45. Synthèse de peroxydes allyliques dissymétriques / M. Chiron-Charrier [et al.] // *Bull. Soc. Chim. Belg.* - 1991. - Vol. 100, № 1. - P. 93-95.

46. Déplacements homolytiques intramoléculaires. 19. Stereochimie de la décomposition induite de peroxydes insaturés conduisant à la formation d'hétérocycles à trois et quatre chaînons / X. Lubeigt [et al.] // *Can. J. Chem.* - 1991. - Vol. 69, № 8. - P. 1320-1325.

47. Colombani, D. Synthesis of  $\alpha,\beta$ -epoxyesters by homolytically induced decomposition of derivatives of ethyl 2-(1-hydroperoxyethyl)propenoate / D. Colombani, B. Maillard // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* - 1994. - № 10. - P. 1259-1260.

48. Dussault, P.H. Chemoselective hydrogenation of unsaturated peroxides / P.H. Dussault, S. Kreifels, I.Q. Lee // *Synth. Commun.* - 1995. - Vol. 25, № 17. - P. 2613-2621.

49. Maillard, B. Free radical additions of dichloromethane to  $\delta$ -alkenyl t-butylperoxides / B. Maillard, M. Agorrody, E. Montaudon // *Proc. NATO Adv. Res. Workshop, Lonvain-la-Neuve, 20-24 Jan. 1986.* / Dordrecht, 1986. - P. 343-346.



50. Synthesis of alkyl 2-(1-t-butylperoxyalkyl)propenoates and ethyl 2-t-butylperoxymethylbut-2-enoate / C. Navarro [et al.] // Synth. Commun.- 1993.Vol. 23, № 7. - P. 1025-1037.

51. Синтез дипероксидов с сопряженными ениновыми связями / Ю.В. Панченко [и др.] // Журн. орг. хим. - 1986. - Т. 22, Вып. 8. - С. 1786-1787.

52. Но, Б.И. Синтез 1-адамантилалкил(арил)пероксидов / Б.И. Но, Г.М. Бутов, С.М. Леденев // Журн. орг. хим. - 1993. - Т. 29, Вып.5. - С. 1076-1078.

53. Сон, В.В. Синтезы на основе 1,3-дегидроадамантана / В.В. Сон, С.П. Иващенко, Т.В. Сон // Журн. общ. хим. - 1990. - Т. 60, Вып. 3. - С. 710-712.

54. Но, Б.И. Синтез простых 1-адамантиловых эфиров трет-бутилпероксиспиртов / Б.И. Но, Г.М. Бутов, С.М. Леденев // Журн. орг. хим. - 1992. - Т. 28, Вып. 3. - С. 605-607.

55.  $\beta$ -Hydroxycycloperoxide compounds and the use thereof: pat. 4587057 США, МКИ C07C 179/18, C07C 179/06 / Yuasa Hitoshi, Matsuno Mitsuo, Imai Hirosuke (Япония); Nippon Oil Co., Ltd.- No 512199; Заявл. 08.07.1983; Оpubл. 06.05.1986; Приор. 13.09.1982; № 57-157276 (Япония); НКИ 568/578. - 14 с.

56. Способ получения  $\beta$ -оксидиалкилпероксидов: а.с. 1212004 Россия, МКИ С 07 С 409/00 / А.П. Хардин, В.А. Навроцкий, В.М. Самойлов, А.Ш. Лукманов (Россия). - № 3649906/04; Заявл. 11.10.1983; Оpubл. 15.04.1994. Бюл. № 7. // Открытия. Изобретения. - 1994.- № 7. - С. 177.

57. Получение  $\beta$ -гидроксизамещенных диалкилпероксидов: Заявка 161453 Япония, МКИ С 07 С 179/06, С 07 С 178/00 / Т. Комаи, Й. Хигути, К. Мацуяма (Япония); Ниппон юси к.к. No 62-215523; Заявл. 31.08.1987; Оpubл. 08.03.1989. // Кокай токке кохо.- 1989.- Сер. 3 (2).- № 22. - С. 401-407.

58.  $\beta$ -Гидроксизамещенные диалкилпероксиды: Заявка 1-131153 Япония, МКИ С 07 С 179/06, С 08 F 4/34 / Т. Комаи, Й. Хигути, К. Мацуяма (Япония); Ниппон юси к.к.- № 63-213664; Заявл. 30.08.1988; Оpubл. 24.05.1989. // Кокай токке кохо. - 1989. - Сер. 3 (2). - № 45. - С. 507-517.

59. Nouveaux peroxydes terpeniques, leur preparation et leur emploi: Заявка 2627490 Франция, МКИ С 07 С 179/06, С 07 С 175/00, С 07 D 311/72 / С. Mercier (Франция); Rhone poulenc sante.- № 8801920; Заявл. 18.02.1988; Оpubл. 25.08.1989. - 17 с.

60. Новые органические пероксиды: Заявка 2117670 Япония, МКИ С 07 D 307/89 / С. Суяма, Х. Хисамура, Х. Исигани (Япония); Ниппон юси к.к.- № 63-268314; Заявл. 26.10.1988; Оpubл. 02.05.1990. // Кокай токке кохо.- 1990.- Сер. 3 (2). № 43. - С. 799-801.

61. Preparation of 2,5-dimethyl hexane-2,5-dihydroperoxide and derivatives thereof: pat. 5210320 США, МКИ С 07 С 409/22 / С.С. Tso, J.W. Ryker (США);

Phillips Petroleum Co.- № 930588; Заявл. 17.08.1992; Опубл. 11.05.1993; НКИ 568/561. - 8 с.

62. Zawadiak, J. Synthesis of dicumyl peroxide from cumene hydroperoxide and 2-phenyl-2-propanol in the presence of sulphuric acid / J. Zawadiak // Pol. J. Apl. Chem. - 1991. - Vol. 35, № 3-4. - P. 259-264.

63. Гевусь, О.И. Синтез аралкильных пероксидов с первичной гидроксильной группой / О.И. Гевусь, М.А. Дикий, В.А. Пучин // Журн. орган. хим. - 1986. - Т. 22, Вып. 10. - С. 2111-2114.

64. Синтез пероксидів - похідних 1,3,3-триметиліндану / О.І. Гевусь [и др.] // 16 Укр. конф. з органічної хімії: Тези доповідей.- Тернопіль, 1992. - С. 167.

65. Verfahren zur herstellung von t-alkyl-t-aralkylperoxiden: Заявка 3633308 ФРГ, МКИ С 07 С 179/06, С 07 С 178/00 / E. Nagel (ФРГ); Peroxid-Chemic GmbH.- № 36333085; Заявл. 30.09.1986; Опубл. 31.03.1988. - 16 с.

66. Органические пероксиды и их использование: Заявка 386859 Япония, МКИ С 07 С 409/38, С 08 F 4/36 / С. Суяма, Х. Хисамура, Х. Исигаки (Япония); Ниппон юси к.к.- № 1-221642; Заявл. 30.08.1989; Опубл. 11.04.1991; // Кокай токке кохо. - 1991. - Сер. 3 (2). - № 28. - С. 595-600.

67. Лявинець, О.С. Алкілювання гідропероксиду кумолу галогеналканами в надосновному середовищі / О.С. Лявинець, І.С. Абрам'юк, К.О. Червінський // Укр. хим. журн. - 1994. - Т. 60, № 7-8. - С. 587-588.

68. Гевусь, О.И. Синтез аралкильных пероксидных мономеров / О.И. Гевусь, М.А. Дикий, В.А. Пучин // Журн. орг. хим.- 1988. - Т. 24, Вып. 2. - С. 340-343.

69. Синтез сірковмісних аралкільних пероксидів / О.І. Гевусь [и др.] // 16 Укр. конф. з органічної хімії: Тези доповідей.- Тернопіль, 1992. - С. 266.

70. Дикий, М.А. Стратегія синтезу, властивості та використання функціональних аралкільних пероксидів / М.А. Дикий, О.І. Гевусь, С.А. Воронов // 16 Укр. конф. з органічної хімії: Тези доповідей.- Тернопіль, 1992. - С. 17.

71. Носан, В.Н. Особенности свойств жирноароматических аминокпероксидов / В.Н. Носан, О.Е. Биленька, Л.М. Янишевская // Вестн. Львов. политехн. ин-та.- 1989. - № 231. - С. 38-40.

72. Синтез аминокпероксидов и их N-ацилпроизводных / В.А. Федорова [и др.] // Изв. вузов. Химия и хим. технол. - 1988. - Т. 31, № 11. - С. 28-31.

73. Ochiai, M. A stable crystalline (alkylperoxy)iodinane: 1-(tert-butylperoxy)-1,2-benziodoxol-3(1H)-one / M. Ochiai, T. Ito, Y. Masaki // J. Am. Chem. Soc. - 1992. - Vol. 114, № 15. - P. 6269-6270.

74. Hypervalent (tert-butylperoxy)iodanes generate iodine-centered radicals at room temperature in solution: oxidation and deprotection of benzyl and allyl ethers,

and evidence for generation of  $\alpha$ -oxy carbon radicals / O. Masahito [et al.] // J. Am. Chem. Soc. - 1996. - Vol. 118, № 33. - P. 7716-7730.

75. Dolenc, D. Evidence for divalent iodine (9-I-2) radical intermediates in the thermolysis of (tertbutylperoxy)iodanes. An unusually efficient deiodination of o-iodocumyl alcohols by cyclohexyl radicals / D. Dolenc, B. Plesnicar // J. Am. Chem. Soc. - 1997. - Vol. 119, № 11. - P. 2628-2632.

76. Schulz, M. Bildung und umlagerung eines vinylperoxids reaktion des 3-brom-2,3-dimethyl-2-tert.-butylperoxybutans mit silberhyponitrit / M. Schulz, G. Gormar, I. Lukac // J. f. prakt. Chemie. - 1990. - Vol. 332, № 4. - P. 491-495.

77. Omura, K. A new methodology for the bis(oxocyclohexadienyl)peroxide formation / K. Omura // J. Org. Chem. - 1997. - Vol. 62, № 25. - P. 8790-8793.

78. Bloodworth, A.J. Reaction of and  $\gamma$ -halogenoalkyl peroxides with lewis acids: Antimony pentachloride versus silver trifluoroacetate / A.J. Bloodworth, N. Hargreaves, J.C. Mitchell // J. Chem. Res. Synop. - 1986. - № 10. - P. 390-391.

79. Sposob wytwarzania III rzędowych nadtlenkow alkiloaromatycznych: pat. 158937 Польша, МКИ С 07 С 409/16, С 07 С 407/00 / J. Zawadiak [et al.] (Польша); Politechnika Slaska, Gliwice.- № 279350; Заявл. 08.05.1989; Оpubл. 30.10.1992; - 12 с.

80. Sposob wytwarzania III rzędowych nadtlenkow alkiloaromatycznych: pat. 163010 Польша, МКИ С 07 С 409/16, С 07 С 407/00 / J. Zawadiak [et al.] (Польша); Politechnika Slaska, Gliwice.- № 285537; Заявл. 06.06.1990; Оpubл. 31.01.1994; - 11 с.

81. Способ получения диарилпероксида: Заявка 6419062 Япония, МКИ С 07 С 179/06, В 01 J 27/232 / Т. Комаи, Х. Савада, М. Като (Япония); Ниппон юси к.к.- № 62-173811; Заявл. 14.07.1987; Оpubл. 23.01.1989. // Кокай токке кохо.- 1989.- Сер. 3 (2).- № 7. - С. 569-572.

82. Feldberg, L. Copper catalyzed oxidation of tetralin to 1-(tert-butylperoxy)-tetralin by aqueous tertbutylhydroperoxide under phase transfer conditions / L. Feldberg, Y. Sasson // Tetrahedron Lett.- 1996.- Vol. 37, № 12. - P. 2063-2066.

83. The role of alkoxyl radicals in Gif (GoAggV)chemistry / D.W. Snelgrove [et al.] / Tetrahedron Lett. - 1996. - Vol. 37, № 6. - P. 823-826.

84. Boukouvalas, J. Concise synthesis of yingzhaosu C and epi-yingzhaosu C by peroxy radical cyclization. Assignment of relative configuration / J. Boukouvalas, R. Pouliot, Y. Frechette. // Tetrahedron Lett. - 1995. - Vol. 36, № 24. - P. 4167- 4170.

85. Диалкилпероксид, его производство и использование: Заявка 393769 Япония, МКИ С 07 С 409/08 / И. Хигути, С. Суяма (Япония); Ниппон юси к.к.- № 1-228189; Заявл. 05.09. 1989; Оpubл. 10.04.1991. // Кокай токке кохо.- 1991.- Сер. 3 (2).- № 30. - С. 589-609.

86. Novel dialkyl peroxides, production method and use thereof: pat. 5091586

США, МКИ С 07 С 409/213 / Y. Higuchi, S. Suyama (Япония); Nippon Oil and Fats Co. Ltd.- № 550901; Заявл. 11.07.1990; Оpubл. 25.02.1992; Приор. 19.07.1989; № 1-184498 (Япония); НКИ 568/332. - 12 с.

87. New syntheses of mixed peroxides under Gif-Barton oxidation of alkylbenzenes, conjugated alkenes and alkanes; a free-radical mechanism / F. Minisci [et al.] / J. Chem. Soc. Chem. Commun. - 1994. - № 16. - P. 1823-1824.

88. Ingold-Fischer radical effect, solvent effect, and metal salt oxidation of carbon-centered radicals in the synthesis of mixed peroxides from tert-butyl hydroperoxide / A. Bravo [et al.] // J. Org. Chem. - 1997. - Vol. 62, № 12. - P. 3849-3857.

89. Muzart, J. Chromium(VI)-catalysed oxidation of para-substituted phenols by t-butyl hydroperoxide / J. Muzart // J. Chem. Research (S). - 1990.- № 3. - P. 96-97.

90. Co(salen)-catalyzed tert-butyl hydroperoxide oxidation of tert-butyl hydroperoxide oxidation of tert-butylphenols bearing an unsaturated side chain / M. Kazushige [et al.] // J. Org. Chem. - 1996. - Vol. 61, № 10.- P. 3342-3349.

91. Rutenium-catalyzed oxidation of phenols with alkyl hydroperoxides. A novel, facile route to 2-substituted quinones / S.-I. Murahashi [et al.] // J. Am. Chem. Soc. - 1996.- Vol. 118, № 10. - P. 2509-2510.

92. A convenient synthesis of acyclic 1,n-diketones (n=5-8) from 2-tert-butylperoxycycloalkanones / A. Nishinga, K. Rindo, T. Matsuura // Synthesis (BRD). - 1986. - № 12. - P. 1038-1041.

93. Murahashi, S.-I. Ruthenium-catalyzed oxidation of nitriles with tert.-butyl hydroperoxide / S.-I. Murahashi, T. Naota, T. Kuwabara // Synlett.- 1989.- № 1.- P. 62-63.

94. Murahashi, S.-I. Ruthenium-catalyzed cytochrome P-450 type oxidation of tertiary amines with alkyl hydroperoxides / S.-I. Murahashi, T. Naota, K. Yonemura // J. Am. Chem. Soc. - 1988. - Vol. 110, № 24. - P. 8256-8258.

95. Hydroperoxides as pseudohalides: oxidation, oxidative alkylation, acylation and arylation of acrylonitrile / S. Araneo [et al.] // J. Chem. Soc., Chem. Commun. - 1995. - № 14. - P. 1399-1400.

96. Композиции на основе этиленовых полимеров для формования раздувом: Заявка 1-172438 Япония, МКИ С 08 L 23/02 / Т. Футасуги, Т. Ватанабэ, Й. Сакаки, Х. Икэда (Япония); Ниппон сэкисо кагаку к.к. -№ 62-332360; Заявл. 28.12.1987; Оpubл. 07.07.1989. // Кокай токке кохо.- 1989. -Сер. 3 (3). - № 73. - С. 281-291.

97. Polymeric composition: pat. 4840996 США, МКИ С 08 L 23/26, С 08 L 23/04 / L. Wild, C.D. Lee (США); Quantum Chemical Corp. - № 126435; Заявл. 30.11.1987; Оpubл. 20.06.1989; НКИ 525/193. - 17 с.

98. Modifioitu polyolefiini: pat. 79124 Финляндия, МКИ С 08 F 8/46 / Gh. Bergstrom, T.H. Palmgren (Финляндия); Neste Oy. - № 862263; Заявл. 28.05.1986; Оpubл. 10.11.1989. - 20 с.

99. Crosslinked polymer interdispersions containing polyolefin and method of making: pat. 4816517 США, МКИ С 08 L 23/26. / E.V. Wilkus, A.F. Wu (США); Vilkor Ink. - № 737351; Заявл. 23.05.1985; Оpubл. 28.03.1989; НКИ 525/194. 28 с.

100. Improving the processability of ultra low-melt-viscosity polyolefines: pat. 728796 Eur. Pat. Appl, МКИ С 08 J 3/20 / C.C.-H. Hwo, C.-Y.G. Ma, J.R. McCullough (США); Shell Oil Co., USA - № 395365; Заявл. 21.02.1995; Оpubл. 28.08.1996. - 13 с.

101. Impact strength, stresswhitening and bruise-resistance for impact modified polypropylene: pat. 5459201 США, МКИ С 08 L 23/26 / R.N. Shroff, C.D. Lee (США); Quantum Chemical Corp. - № 212754; Заявл. 11.03.1994; Оpubл. 17.10.1995; НКИ 525/197. - 11 с.

102. Porous films or sheets containing polyolefins and manufacture of the films and sheets: Заявка 7216120 Япония, МКИ С 08 J 9/100 / T. Fujii, Y. Kawai, M. Yamadera (Япония); Matsubishi Kagaku Kk. - № 9410397; Заявл. 01.02.1994; Оpubл. 15.08.1995. // Jpn. Kokai Tokkyo Koho. Jp. - 1995. -Сер. 3 (3).- № 22. - С. 216-223.

103. Композиция наоснове полимера этилена: Заявка 60112842 Япония, МКИ С 08 L 23/04, С 08 K 5/13 / К. Нисида, Р. Китани (Япония); Мицубиси юка к.к. - № 58220038; Заявл. 22. 11.1983; Оpubл. 19.06.1985. // Кокай токке кохо.- 1985. - Сер. 3 (3). - № 54. - С. 291-298.

104. Получение формовочной композиции: Заявка 1103645 Япония, МКИ С 08 L 53/02, С 08 L 71/04. / А. Омура, Н. Котани, И. Тиба (Япония); Тарэ к.к. - № 62260981; Заявл. 15.10.1987; Оpubл. 20.04.1989. // Кокай токке кохо.- 1989. - Сер. 3 (3). - № 43. - С. 425-430.

105. Curable polyphenylene ether compositions with improved moldability, heat and chemical resistance and dielectric properties: Заявка 7242813 Япония, МКИ С 08 L 71/12 / Т. Katayose, Y. Ishii (Япония); Asahi Chemical Ind. - № 9433477; Заявл. 03.03.1994; Оpubл. 19.09.1995. // Jpn. Kokai Tokkyo Koho. Jp. - 1995. - Сер. 3 (3). - № 24. - С. 256-265.

106. Inexpensive, lightweight automotive molded roof material and its production: pat. 711808 Eur. Pat. Appl, МКИ С 08 L 53/00 / Т. Kobayashi, K. Morita, S. Suzuki (Япония); Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., Japan. - № 24275409; Заявл. 09.11.1994; Оpubл. 15.05.1996. // Jpn. Kokai Tokkyo Koho. Jp. - 1996.-Сер. 3 (3). - № 18. - С. 194-211.

107. Полимерные композиции: Заявка 1163237 Япония, МКИ С 08 L 23/08, С 08 L 23/26 / С. Мацуо, Т. Тацуми, Р. Исимото, Р. Миямото (Япония); Мицуи

Дюпон порикэмикару к.к. - № 63296149; Заявл. 25.11.1988; Оpubл. 27.06.1989. // Кокай токке кохо.- 1989. -Сep. 3 (3). - № 68. - С. 349-353.

108. Manufacture of gasoline-, heat-, scratch- and weather-resistant ethylene polymer compositiones for automobile side moldings: Заявка 820681 Япония, МКИ С 08 L 23/04 / R. Mori, T. Kimura, K. Sato, S. Goto (Япония); Toyoda Gosei Kk., Mitsui Petrochemical Ind., Japan. - № 94153611; Заявл. 05.07.1994; Оpubл. 23.01.1996. // Jpn. Kokai Tokkyo Koho. Jp. - 1996. -Сep. 3 (3). - № 5. - С. 74-83.

109. Zhou, W. ESR study on peroxide modification of polypropylene / W. Zhou, S. Zhou // Ind. Eng. Chem. Res. - 1997. - Vol. 36, № 4. - P. 1130-1135.

110. Rocha, M.C.G. Controlled degradation of polypropylene / M.C.G. Rocha, F.M.B. Coutinho, S. Balke // Polim. Cienc. Tecnol. - 1994. - Vol. 4, № 2. - P. 16-22.

111. Shen, F.-W. Irradiation of chemically crosslinked ultrahigh molecular weight polyethylene / F.-W. Shen, H.A. McKellop, R. Salovey // J. Polym. Sci., Part. B. Polym Phys. -1996. - Vol. 34, № 6. - P. 1063-1077.

112. High performance modified ethylene polymers for blow molding and process for their preparation: pat. 5486575 США, МКИ С 08 F 110/02. / R.N. Shroff (США); Quantum Chemical Corp. – No 208155; Заявл. 08.03.1994; Оpubл. 23.01.1996; НКИ 525/333.8. – 9 с.

113. Peroxide crosslinking of romp polymers: pat. 9703096 США, МКИ С 08 F 8/00. / R.H. Grubbs, C.S.Jr. Woodson (США); California Institute of Technology, USA. - № 9537; Заявл. 07.07.1995; Оpubл. 30.01.1997; НКИ 525/197. – 21 с.

114. Lee, N. Free radical grafting of №-methylmaleimide to hydrocarbons and polyethylene / N. Lee, K.E. Russell // Eur.Polym. J. - 1989. - Vol. 25, № 7/8. - P. 709-712.

115. Sipis, A. Kinetic Studies of Grafting of Maleic Anhydride to Hydrocarbon Substrates / A. Sipis, J. McCarthy, K.E. Russell // J. Polym. Sci., Part. A. Polym Chem. - 1989. - Vol. 27, № 10. - P. 3353-3362.

116. Direct-current cable with ethylene polymer insulating layer: Заявка 95196844 Япония, МКИ Н 0/39/02 / O. Shinar, F. Aida (Япония); Showa Electric Wire & Cable Co., Japan. - № 0945146; Заявл. 01.08.1995; Оpubл. 17.02.1997. // Jpn. Kokai Tokkyo Koho. Jp. - 1997. -Сep. 3 (3). - № 2. - С. 74-78.

117. Polyolefin compositions for films: Заявка 9456158 Япония, МКИ С 08 L 23/06. / H. Sakurai [et al.] (Япония); Mitsubishi Kagaku Kk. - № 07258480; Заявл. 25.03.1995; Оpubл.09.10.1995.// Jpn. Kokai Tokkyo Koho. Jp. - 1995. - Сep. 3 (3). - № 75. - С. 744-753.

118. Панченко, Ю.В. Синтез и реакции ненасыщенных пероксидов / Ю.В. Панченко, Г.А. Петровская, В.А. Пучин // 15 Укр. респ. конференция по органической химии: Тез. докл., Ужгород, сентябрь-октябрь 1986. / Ужгород, 1986. - С. 299.

119. Заиченко, А.С. Кинетические особенности полимеризации в присутствии пероксидов с сопряженными группами / А.С. Заиченко, О.Я. Рябова, В.П. Васильев // Всес. конф. «Радикальная полимеризация»: Тез. докл., Горький, май, 1989. / Горький, 1989. - С. 102-103.

120. Воронов, С.А. Перспективы промышленного применения пероксидных мономеров / С.А. Воронов, Ю.А. Ластухин, В.С. Токарев // Всес. конф. «Радикальная полимеризация»: Тез. докл., Горький, май, 1989. / Горький, 1989. - С. 185.

121. Degradation of polyolefines in extruders using radical generators: pat. 5587434 США, МКИ С 08 F 8/04 / J.D.Jr. McCullough, J.F. Bradford (США); Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corp., USA. - № 542719; Заявл. 13.10.1995; Оpubл. 24.09.1996. - НКИ 525/333.8. - 9 с.

122. Способ получения модифицированных полимеров: Заявка 6466267 Япония, МКИ С 08 L 71/04, С 08 К 5/03 / Накадзима Такаси, Митоо Кietaка (Япония); Мицубиси касэй к.к. - № 62224778; Заявл. 08.09.1987; Оpubл. // Кокай токке кохо.- 1989. - Сер. 3 (3). - № 28. - С. 589-606.

123. Полиэфирные композиции: Заявка 6142561 Япония, МКИ С 08 L 67/02 / К. Йонэтани, К. Хориути, Т. Иноуэ (Япония); Торэ к.к. - № 59163779; Заявл. 06.08.1984; Оpubл. 01.03.1986. // Кокай токке кохо.- 1986 -Сер. 3 (3). - № 56. - С. 231-245.

124. Zamotaev, P.V. The photo-sensitized decomposition of peroxides in polyethylene / P.V. Zamotaev // Polym. Degrad. and Stab. - 1989. - Vol. 26, № 1. - P. 65-77.

125. Похмурская, М.В. Влияние природы пероксидных инициаторов на некоторые физико-механические свойства блочного полистирола / М.В. Похмурская, Т.Т. Яковенко, З.А. Базилевич // Укр. хим. ж. - 1986. - Т. 52, № 4. - С. 425-427.

126. Полиамидная композиция: Заявка 1103662 Япония, МКИ С 08 L 77/00, С 08 К 5/00 / К. Кобаяси, Н. Уэно, К. Гиба (Япония); Торэ к.к. - № 62260980; Заявл. 15.10.1987; Оpubл. 20.04.1989. // Кокай токке кохо.- 1989. -Сер. 3 (3). - № 43. - С. 563-568.

127. Новый термостойкий полимер: Заявка 13111112 Япония, МКИ С 08 F 234/02, С 08 F 212/08. / С. Киносита, К. Като, Ю. Харуда (Япония); Ниппон юси к.к. - № 63140540; Заявл. 09.06.1988; Оpubл. 15.12.1989. // Кокай токке кохо.- 1989. - Сер. 3 (3). - № 128. - С. 101-104.

128. Композиции на основе фторсодержащих полимеров: Заявка 1158064 Япония, МКИ С 08 Д 27/12. / Д. Окабэ, А. Нараки, Ё. Абэ (Япония); Ниппон мэкуторон к.к. - № 63291890; Заявл. 07.05.1986; Оpubл. 21.06.1989. // Кокай токке кохо.- 1989. - Сер. 3 (3). - № 66. - С. 567-576.

129. Способ получения азотсодержащих пероксидных олигомеров: а.с. 1553542 СССР, МКИ С 08 G 59/14 / М.И. Братычак [и др.] (СССР). - № 4319818/23-05; Заявл. 20.10.1987; Оpubл. 30.03.1990, Бюл. № 12 // Открытия. Изобретения. - 1990. - № 12. - С. 109.

130. Composition of polyfunctional compounds and iodine- or bromine-substituted fluoropolymers, their crosslinked products, and their application: Заявка 08259703 Япония, МКИ С 08 J 3/24. / К. Ichikawa, М. Tatemoto (Япония); Daikin Ind. Ltd., Japan. - № 9560821; Заявл. 20.03.1995; Оpubл. 08.10.1996. // Jpn. Kokai Tokkyo Koho. Jp. - 1996. - Сер. 3 (3). - № 68. - С. 674-682.

131. Model study of the cross linking of polydimethylsiloxanes by peroxides / G. Baqney [at al.] // Polymer. – 2005. – Vol. 46, № 17. – P. 6283-6292.

132. Scorch-resistant polyolefin rubber compositions for electric cable attachment: Заявка 08283470 Япония, МКИ С 08 L 23/00 / Т. Okuda, К. Furukawa (Япония); Mitsubishi Cable Ind., Japan. - № 95120814; Заявл. 20.04.1995; Оpubл. 29.10. 1996. // Jpn. Kokai Tokkyo Koho. Jp. - 1996. -Сер. 3 (3). - № 69. - С. 714-719.

133. Сополимер бутадиена с метакриламидом и диметилвинилэтинилметил-трет.-бутилпероксидом, проявляющий адгезионные свойства: а.с. 1244153 СССР, МКИ С 08 F 236/06, С 08 F 38/00. / Ю.А. Ластухин [и др.] (СССР); - № 3760997/23-05; Заявл. 25.04.1984; Оpubл. 12.12.1986, Бюл. № 26. // Открытия. Изобретения. - 1986. - № 26. - С. 105.

134. Прозрачные композиции: Заявка 1110546 Япония, МКИ С 08 L 23/00, С 08 K 13/00 / Т. Кавада, М. Хикита, К. Макино (Япония); Ниппон гомэй гому к.к. -№ 62266875; Заявл. 22.10.1987; Оpubл. 27.04.1989. // Кокай токке кохо.- 1989. - Сер. 3 (3). - № 46. - С. 367-372.

135. High temperature peroxide induced telomerization processes for grafting vinyl nitrogen containing monomers onto olefin polymers: pat. 4810754 США, МКИ С 08 F 4/32 / McCrary T.J. [at al.] (США); Exxon Research & Engineering Co. - № 797385; Заявл. 12.11.1985; Оpubл. 07.03.1989. - НКИ 525/264. – 12 с.

136. Sponge rubber compositions: Заявка 07316329 Япония, МКИ С 08 J 9/06 / Yamato Juichi (Япония); Nishikawa Gomu Kogyo K.k. - № 94136357; Заявл. 25.05.1994; Оpubл. 05.12.1995. // Jpn. Kokai Tokkyo Koho. Jp. - 1995. -Сер. 3 (3). - № 265. - С. 774-777.

137. Tzur, A. Physical and reactive blending of linear low density polyethylene with copolyamide 6/6.9 / A. Tzur, M. Narkis, A. Siegmman // J. Polym. Eng. - 1997. - Vol. 17, № 1. - P. 39-60.

138. Резиновая смесь: Заявка 1311158 Япония, МКИ С 08 L 33/20, С 08 K 3/36 / Т. Сайто, А. Фудзино, Т. Инэда (Япония); Ниппон дзэон к.к. - №



63142067; Заявл. 09.06.1988; Оpubл. 15.12.1989. // Кокай токке кохо.- 1989. - Сер. 3 (3). - № 128. - С. 427-432.

139. Precure retardation of free radical cured elastomers: pat. 5506308 США, МКИ С 08 F 8/42 / М. Ahmad, М.Е. Terry (США); Interface, Inc., USA. - № 4203701; Заявл. 11.04.1995; Оpubл. 09.04.1996. -НКИ 525/256. – 7 с.

140. Elastomer-based masterbatch compositions containing an organic peroxide: pat. 708132 Eur. Pat. Appl., МКИ С 08 J 3/22 / G. Sienel, M. Dorn, H. Zimmermann (Германия); Peroxid-Chemie GmbH, Germany. - № 4437465; Заявл. 19.10.1994; Оpubл. 24.04.1996. - 10 с.

141. Thermoplastic resin compositions their preparation, weather-resistance modifiers, and polymer compositions containing them: Заявка 08208765 Япония, МКИ С 08 F 255/02 / О. Shibata, M. Kinoshita, T. Niwa (Япония); Dainippon Ink. & Chemicals. - № 9513850; Заявл. 31.01.1995; Оpubл. 13.08.1996. // Jpn. Kokai Tokkyo Koho. Jp. - 1996. -Сер. 3 (3). - № 257. - С. 674-680.

142. Сшитые продукты на основе метакрильных полимеров со сложным рисунком и способ их получения: Заявка 1229061 Япония, МКИ С 08 L 33/12, В 29 С 47/00 / М. Ониси (Япония); Ато нурасу к.к. - № 6354622; Заявл. 08.03.1988; Оpubл. 12.09.1989. // Кокай токке кохо.- 1989. -Сер. 3 (3). - № 94. - С. 471-475.

143. Melt grafting glycidyl methacrylate onto polypropylene / N. Liu, H. Huang, C. Zhou, X. Xu // Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng Bianjibu. - 1997. - Vol. 13, № 1. - P. 27-32.

144. Electrically insulating EPDM rubber compositions for outdoor uses: Заявка 0887915 Япония, МКИ Н 01 В 3/28 / Takano Katsushi (Япония); Meidensha Electric Mfg Co. Ltd. - № 94223851; Заявл. 20.09.1994; Оpubл. 02.04.1996. // Jpn. Kokai Tokkyo Koho. Jp. - 1996. - Сер. 3 (3). - № 263. - С. 812-821.

145. Modified polyacetals with good compatibility in resin formulation and process for production: Заявка 9613535 Япония, МКИ С 08 G 2/30 / Н. Kanai, H. Serizawa, K. Ohnishi (Япония); Polyplastics Co., Ltd. - № 94288918; Заявл. 27.10.1994; Оpubл. 09.05.1996. // Jpn. Kokai Tokkyo Koho. Jp. - 1996. -Сер. 3 (3). - № 270. - С. 840-903.

146. Рахимов, А.И. Применение серосодержащих пероксидных инициаторов для синтеза термо-, свето- и озоностойких полимеров / А.И. Рахимов, Ю.В. Шаталин, А.В. Бакланов // 8 Конф. по старению и стабилизации полимеров: Тез. докл., Душанбе, 10 - окт. 1989 г. / Черноголовка, 1989. - С. 76-77.

147. Bimodalization of polymer molecular weight distribution: pat. 5578682 США, МКИ С 08 F 255/10. / D.A. White (США); Exxon Chemical Patents Inc. -№ 450068; Заявл. 25.05.1995; Оpubл. 26.11.1996. НКИ 525/282. – 9 с.

148. Mekarbane, P.G. ESR spin-trap study of the radicales present during the thermolysis of some novel dialkyl peroxides / P.G. Mekarbane, B.J. Tabner // *Magnetic Resonance in Chem.* – 2001. – Vol. 39, №1. – P 9-14.
149. Clark, D.E. Peroxides and peroxide-forming compounds / D.E. Clark // *Chem. and Health and Safety.* – 2001. Vol. 8, № 5. – P. 12-22.
150. Synthesis and in vitro Trichomonacidal activities of some new dialkylperoxides and 1,2,4-trioxanes / B. Camuzad-Dedenis [at al] // *Eur. J. Med. Chem.* – 2001. – Vol. 36, № 10. – P. 837-842.
151. Stensma, M. Validation fo the UN criteria for the uncooled sea transport of liquid organic peroxides: full- scale test and modeling / M. Stensma, P. Schuurman, W.A. Mak // *J. Loss Preveton in the Process Industries.* – 2008. – Vol. 21, № 6. – P. 635-641.
152. Макарова, Л.Г. Методы элементоорганической химии. Ртуть / Л.Г. Макарова, А.Н. Несмеянов - М.: Наука, 1965. - С. 50-59.
153. Способ соединения пленки из полиолефина с изделием из алюминия или никеля: а.с. 1502400 СССР, МКИ В 29 С 65/40 / Н.И. Егоренков, Ю.А. Ольдекоп, К.Л. Мойсейчук, А.П. Ювченко, А.И. Кузавков, Е.А. Дикусар, М.Н. Капшай (СССР). - № 4341508/23-05; Заявл. 11.12.1987; Опубл. 23.08.1989, Бюл. № 31 // *Открытия. Изобретения.* -1989.- № 31. С. 28.
154. Синтез ди-трет.-алкилпероксиацетиленидов ртути меркурированием пероксиалкинов / А.П. Ювченко [и др.] // *Журн. общ. хим.*- 1986. - Т. 56, Вып. 8. - С. 1914-1915.
155. Синтез и реакции пероксиацетиленидов ртути / А.П. Ювченко [и др.] // *Журн. общ. хим.*- 1987. - Т. 57, Вып. 9. - С. 2025-2030.
156. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами - М.: Мир, 1963.- 590 с.
157. Разуваев, Г.А. Перекисные металлоорганические соединения ртути / Г.А. Разуваев, Е.И. Федотова // *Докл. ДАН СССР.* - 1966. - Т. 162, Вып. 2. - С. 355-357.
158. Ртутьорганические перекисные соединения / В.И. Бузулуков [и др.] // *V Всесоюз. конф. по хим. органич. пероксидн. соедин.: Тез. докл. - Горький, 1973. - С. 34-35.*
159. Структурирование полиэтилена ди(3-метил-3-трет-бутилперокси-1-бутинил)-ртутью. / А.П.Ювченко [и др.] // *Весці Акад. навук БССР. Сер. хім. навук.* -1992.- № 2.- С. 105-107.
160. Способ получения отвержденных полиэфирных смол: а.с. 536196 СССР, МКИ С 08 F 289/00 / Ю.А. Александров [и др.] (СССР); No 2179422/05; Заявл. 03.10.1975; Опубл. 25.11.1976, Бюл. No 43. // *Открытия. Изобретения.* - 1976. - No 43. - С. 84.

161. Ильичев, В.Д. Экологические основы защиты от биоповреждений / В.Д. Ильичев, Б.В. Богаров, М.В. Горленко - М.: Наука, 1985. – 310 с.
162. Рудаков, А.К. Проблема биологических повреждений и обрастания материалов, изделий и сооружений / А.К. Рудаков - М.: Наука, 1972. - С. 32-41.
163. Dikusar, E.A. Lithium, silver and mercury peroxy acetylides — new reagents in organic peroxydes chemistry / E.A. Dikusar, A.P. Yuvchenko, K.L. Moiseichuk // XIth FECHEM Conference on Organometallic Chemistry.: Abstr.-September, 10-15, 1995. Parma, Italy, 1995. - P. 196.
164. Синтез диацетиленовых диалкилпероксидов / А.П. Ювченко [и др.] // Журн. орг. хим. - 1984. - Т. 20, Вып. 12. - С. 2526-2530.
165. Синтез трет.-алкилпероксиацетиленидов серебра / К.Л. Мойсейчук [и др.] // Журн. общ. хим.- 1989. - Т. 59, Вып. 5. - С. 1189-1190.
166. Синтез и реакции пероксиацетиленидов серебра / А.П. Ювченко [и др.] // Журн. общ. хим.- 1990. - Т. 60, Вып. 7. - С. 1587-1593.
167. Пероксиацетилениды лития в синтезе ацетиленовых первичных и вторичных пероксиспиртов и их производных / А.П. Ювченко [и др.] // Журн. общ. хим.- 1994. - Т. 64, Вып. 10. - С. 1692-1697.
168. Термолиз 3-метил-3-трет-бутилперокси-1-бутинилсеребра / Т.Г. Шутова [и др.] // Весці Акад. навук БССР. Сер. хім. навук. - 1994. - № 2. - С. 43-49.
169. Уэндлант, У. Термические методы анализа / У. Уэндлант. - М.: Мир, 1978. - 526 с.
170. Чирко, А.И. Автоокисление ацетиленов и их производных. VI. 2-Метил-3-гексин-5-ол, 2-метил-3-гексин-5-он, 2-метил-5-фенил-3-пентин-5-ол и 2-метил-5-фенил-3-пентин-5-он / А.И. Чирко, И.Г. Тищенко, Г.В. Ващук // Журн. орг. хим. - 1973. - Т. 9, Вып. 12. - С. 2493-2496.
171. Химия ацетиленовых соединений / Под ред. Г.Г.Вийе. - М.: Химия, 1973.- 416 с.
172. Денисов, Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. / Е.Т. Денисов. - М.: Наука, 1971. - 712 с.
173. Синтез ацетиленовых гидроксипероксидов через пероксиацетилениды лития / А.П. Ювченко [и др.] // Журн. общ. хим.- 1994. - Т. 64, Вып. 2. - С. 291-294.
174. Ювченко, А.П. Синтез ацетиленовых пероксиспиртов и их производных / А.П. Ювченко, Е.А. Дикусар, К.Л. Мойсейчук // Журн. общ. хим. - 1994. - Т. 64, Вып. 1. - С. 81-85.
175. Синтез ненасыщенных пероксиспиртов и сложных эфиров / А.П. Ювченко [и др.] // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. - 1995. - № 3. - С. 67-72.

176. Синтез пероксисодержащих спиртов и их производных на основе 5,5,6-экзо-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-она / А.П. Ювченко [и др.] // Журн. орг. хим.- 1995. - Т. 31, Вып. 3. - С. 338-342.

177. Синтез оптически активных пероксидных производных ряда камфана / А.П. Ювченко [и др.] // Журн. орг. хим.- 1995. - Т. 31, Вып. 4. - С. 542-547.

178. Пероксиацетилениды лития в синтезе пероксиалкиновых кислот / А.П. Ювченко [и др.] // Журн. общ. хим. - 1992. - Т. 62, Вып. 11. - С. 2604-2610.

179. Пероксиацетилениды лития в синтезе пероксисодержащих спиртов, сложных эфиров и кетонов / А.П. Ювченко [и др.] // Журн. общ. хим. - 1993. - Т. 63, Вып. 8. - С. 1810-1817.

180. Ювченко, А.П. Пероксиацетилениды лития в синтезе гидроксисодержащих ди- и трипероксидов / А.П. Ювченко, Е.А. Дикусар, К.Л. Мойсейчук // Журн. общ. хим. - 1994. - Т. 64, Вып. 5. - С. 807-811.

181. Синтез пероксисодержащих ацетиленовых альдегидов через пероксиацетилениды лития / Е.А. Дикусар [и др.] // Журн. общ. хим.- 1996. - Т. 66, Вып. 6. - С. 984-988.

182. Синтез ацетиленовых кремнийсодержащих пероксидов через пероксиацетилениды лития / А.П. Ювченко [и др.] // Журн. общ. хим.- 1993. - Т. 63, Вып. 1. - С. 143-148.

183. Барышников, Ю.Н. Реакции металлоорганических соединений с перекисями. II. Кинетика взаимодействия алкиллитиевых соединений с перекисями трет.-бутила и кумила / Ю.Н. Барышников, Г.И. Весновская // Журн. общ. хим. - 1969. - Т. 39, Вып. 3. - С. 529-533.

184. Yuvchenko, A.P. Lithium peroxy acetylenides - new reagents in organic peroxide synthesis / A.P. Yuvchenko, K.L. Moiseichuk, E.A. Dikuser // XVth International Conference on Organometallic Chemistry.: Abstr. - August 9-14, 1992. Warsaw, Poland, 1992. - P. 200.

185. Дикусар, Е.А. Синтез и свойства функционально замещенных пероксиалкинов / Е.А. Дикусар [и др.] // Всероссийск. научн. конф. «Хим. кинетика окислит. процессов. Окисление и антиокислит. стабил.». XII Всероссийск. научн. конф. по хим. орг. и элементоорг. пероксидов «Пероксиды-2009». Тезисы докладов. 6-10 июля 2009 г. Уфа: РИЦ Баш ГУ, 2009. С. 88-89.

186. Дикусар, Е.А. Пероксиацетилениды ртути, серебра и лития – ключевые реагенты в новой стратегии синтеза диалкилпероксидов / Е.А. Дикусар [и др.] // Пленарные доклады «Достижения и перспективы химической науки». XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 21-26 сентября 2003 г. Казань, 2003. Т. 2. С. 449.

187. Brandsma, L. Preparative acetylenic chemistry / L. Brandsma. - Amsterdam: Elsevier, 1988. - 560 p.
188. Синтез некоторых пероксидов на основе 3-метил-3-гидроперокси-1-бутина / А.П. Ювченко [и др.] // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. - 1985. - № 2. - С. 65-70.
189. Carbon-13 chemical shifts of bicyclo[3.2.1]octane and bicyclo[2.2.1]heptane derivatives / E. Lippmaa [et al.] // Org. Magn. Reson. - 1976. - Vol. 8, № 2. - P. 74-78.
190. Carbon-13 chemical shifts of bicyclic compounds / E. Lippmaa [et al.] // Org. Magn. Reson. - 1970. - Vol. 2, № 6. - P. 581-604.
191. Dalling, D. Carbon-13 magnetic resonance. XXIII. The methyldecalins / D. Dalling, D. Grant, E. Paul // J. Am. Chem. Soc. - 1973. - Vol 95, № 11. - P. 3718-3724.
192. Антоновский, В.Л. Органические перекисные инициаторы / В.Л. Антоновский. - М.: Химия, 1972. - 448 с.
193. Гришин, Ю.Г. Гидропероксид пинана: получение и пути промышленного использования / Ю.Г. Гришин, О.В. Сигов, Л.А. Тамм // 1 Совещание «Лесохимия и органический синтез»: Тез. докл. - Сыктывкар, 1994. - С. 14.
194. Киселев, Е.М. Реакционная способность гидропероксидного мономера и полимеров на его основе / Е.М. Киселев // X Международная конференция по химии органических и элементоорганических пероксидов.: Тез. докл. - М.: ИНЭОС, 1998. - С. Е30.
195. Stothers, J.B. <sup>13</sup>C Nuclear magnetic resonance studies. 55. A comparison of the stereochemical dependence of  $\gamma$ - and  $\delta$ -substituent effects on <sup>13</sup>C shieldings in several norbornanols and norbornenols / J.B. Stothers, C.T. Tan, K.C. Teo // Canad. J. Chem. - 1976. - Vol. 54, № 8. - P. 1211-1221.
196. Coxon, J.M. A study of cations derived from exo-2-aryl-1,3,3- and exo-2-aryl-1,5,5-trimethylbicyclo[2,2,1]heptan-endo-2-ols / J.M. Coxon, P.J. Steel // Austr. J. Chem. - 1979. - Vol. 32, № 11. - P. 2441-2453.
197. Способ получения металлополимерного изделия: а.с. 1769972 СССР, МКИ В 05 D 7/16 / С.С. Песецкий [и др.] (СССР). - № 4853277/05; Заявл. 18.07.1990; Оpubл. 23.10.1992, Бюл. № 39. // Открытия. Изобретения. -1992. № 39. С. 23.
198. Пероксиалкиновые кислоты и их производные / А.П. Ювченко [и др.] // Журн. общ. хим. - 1992. - Т. 62, Вып. 1. - С. 204-212.
199. Дикусар, Е.А. Пероксисодержащие ацетиленовые кислоты и их производные / Е.А. Дикусар [и др.] // IX Всесоюзная конференция по химии органических и элементоорганических пероксидов.: Тез. докл.- 10-14 сентября 1990 г. Горький, 1990. - С. 23.

200. Талалаева, Т.В. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий / Т.В. Талалаева, К.А. Кочешков - М.: Наука, 1971. – 1192 с.

201. Синтез и исследование ацетиленовых  $\gamma$ -кремнийсодержащих перекисей / М.Р. Виленская [и др.] // Журн. общ. хим. - 1978. - Т. 48, Вып. 8. - С. 1735-1738.

202. Синтез алкиларильных ацетиленовых  $\gamma$ -кремнийсодержащих пероксидов / М.Р. Виленская [и др.] // Вест. Львов. политехн. инст. Химия, технология веществ и их применение. - 1981. - № 149. - С. 47-50.

203. Ацетиленовые кремнийорганические перекиси в качестве отвердителей этиленпропиленовых смол и способ их получения: а.с. 596588 СССР, МКИ С 07 Г 7/08, С 08 К 5/54 / М.Р. Виленская, Г.А. Петровская, А.Н. Карпенко (СССР); № 2078883/23-04; Заявл. 28.11.1974; Опубл. 05.03.1978, Бюл. № 9 // Открытия. Изобретения. - 1978. - № 9. - С. 73.

204. Dulog, L. Bestimmung organischer peroxide. III. Bestimmung von hydroperoxid neben dialkylperoxid in anwesenheit von verbindungen, die leicht mit jod reagieren / L. Dulog, K.H. Burg // Fresenius Zeitschr. Analyt. Chem. - 1964. - Bd. 203, № 3. - S. 184-193.

205. Mair, R.D. Determination of organic peroxides by iodine liberation procedures / R.D. Mair, A.J. Graupner // Anal. Chem. - 1964. - Vol. 36, № 1. - P. 194-204.

206. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Т. Гиллебрандт [и др.]. - М.: Химия, 1960. - 480 с.

207. Карякин, Ю.В. Чистые химические вещества / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. - М.: Химия, 1974. - С. 382-384.

208. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии / Вейганд-Хильгетаг. - М.: Химия, 1968. - С. 90-101.

209. Медников, Ф.А. Переработка первичных лесохимических продуктов / Ф.А. Медников - Л.: РИО ЛТА, 1974. - С. 64-65.

210. Дикусар, Е.А. Органические пероксиды: научные и промышленные аспекты применения / Е.А. Дикусар // Химресурс. – 2010. – № 3 (10). – С. 36-37.

211. Ферроценсодержащие ацетиленовые пероксиспирты / Е.А. Дикусар [и др.] // Журн. общ. хим. – 1999. – Т. 69, Вып. 8. – С. 1315-1321.

212. Полимеризация стирола, инициированная ферроценсодержащими ацетиленовыми пероксидами / С.Г. Степин [и др.] // Журн. прикл. хим. – 2000. – Т. 73, Вып. 9. – С. 1519-1522.

213. Степин, С.Г., Дикусар Е.А. Полимеризация стирола, инициированная ацетиленовыми пероксидами / С.Г. Степин, Е.А. Дикусар // Журн. прикл. хим. – 2009. – Т. 82, Вып. 1. – С. 129-132.

214. Дикусар, Е.А. Пероксиацетилениды металлов (Hg, Ag, Li) в синтезе функционально замещенных диалкилпероксидов / Е.А. Дикусар // Автореф. дисс...к.х.н. – Минск: Право и экономика, 2010.

215. Термоокислительная деструкция полиэтилена, структурированного моно- и дизамещенными пероксиалкинами / А.П. Ювченко [и др.] // Журн. прикл. хим. – 1998. – Т. 71, Вып. 1. – С. 132-135.

216. Структурирование и термостабилизация полиэтилена пероксисодержащими карборанами / А.П. Ювченко [и др.] // Журн. прикл. хим. – 1998. – Т. 71, Вып. 3. – С. 472-475.

217. Синтез пероксисодержащих алкинилфосфонатов / Е.А. Дикусар [и др.] // Журн. общ. хим. - 1998. - Т. 68, Вып. 4. - С. 576-578.

218. Терпеновые и стероидные алкинилпероксиды / Е.А. Дикусар [и др.] // Журн. орг. хим. - 2001. - Т. 37, Вып. 8. - С. 1152-1157.

219. Дикусар, Е.А. Третичные ацетиленовые спирты и пероксисодержащие соединения на основе 4,4<sup>1</sup>-бис(диметиламино)бензофенона (кетона Михлера) / Е.А. Дикусар // Журн. общ. хим. – 2003. – Т. 73, Вып. 9. - С. 1488-1491.

220. Дикусар, Е.А. Третичные спирты на основе 1-ацетилпирена / Е.А. Дикусар // Журн. орг. хим. - 2007. - Т. 43, Вып. 10. - С. 1499-1501.

В монографии описаны нетрадиционные способы функционализации диалкилпероксидов, содержащих терминальную ацетиленовую группу, пригодные для получения ряда функционально замещенных пероксидов. Разработаны методы синтеза пероксиацетиленидов ртути, серебра и лития металлизированием пероксиалк-1-инов. Изучены их реакции с галогенами, дитиоцианом, хлорангидридами алкилкарбоновых кислот, альдегидами, кетонами, диоксидом углерода, диметилформамидом и хлорсиланами. Объектами исследования являлись ди-трет-алкил-, циклоалкил-, аралкилпероксиды с терминальной ацетиленовой группой. Методы исследования – химический синтез, ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопия, дериватогграфия. Произведена оценка термической устойчивости синтезированных соединений и изучена пригодность их отдельных представителей для использования в качестве структурирующих агентов полиолефинов и промоторов адгезии полимеров к металлам.



### **Евгений Анатольевич Дикусар**

Евгений Анатольевич Дикусар родился 22 января 1958 г., работает научным сотрудником Института физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси. Анатолий Петрович Ювченко родился 20 декабря 1947 г., работает заместителем директора по научной работе Института химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси.



978-3-659-13485-2