

Евгений Анатольевич Дикусар
Анатолий Петрович Ювченко
Владимир Иванович Поткин

Функционально замещенные производные ацетилен

Синтез, структура, свойства и применение

**Евгений Анатольевич Дикусар
Анатолий Петрович Ювченко
Владимир Иванович Поткин**

Функционально замещенные производные ацетилена

Синтез, структура, свойства и применение

Автор: Евгений Анатольевич Дикусар, Анатолий Петрович Ювченко, Владимир Иванович Поткин

ISBN: 978-3-659-38716-6

Год издания: 2013

Количество страниц: 497

Издательство: LAP LAMBERT Academic Publishing

В монографии описан способ функционализации ацетиленовых соединений, для получения ряда функционально замещенных производных ацетилена, в том числе, пероксидов. Разработаны методы синтеза ацетиленидов лития, серебра и ртути металлизацией ацетилена и его монозамещенных производных.

Изучены их реакции с галогенами, дитиоцианом, хлорангидридами алкилкарбоновых кислот, альдегидами, кетонами, диоксидом углерода, диметилформамидом и хлорсиланами. Объектами исследований являлись: ацетилен, монозамещенные ацетиленовые соединения, в том числе, содержащие фрагменты природных соединений, трет.-алкил-, циклоалкил- и аралкилпероксидные группы. Методы исследования – химический синтез, ПМР, ЯМР-13С, ИК- и УФ-спектроскопия, дериватография. Изучена возможность практического применения функционально-замещенных производных ацетилена в качестве источников свободных радикалов в различных процессах полимерной химии. Исследованы процессы термоллиза и фотоллиза пероксидсодержащих и металлсодержащих ацетиленовых соединений. Монография содержит 216 таблиц, 40 рисунков и 731 библиографическую ссылку.

Impressum / Выходные данные

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.

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.

Coverbild / Изображение на обложке предоставлено: www.ingimage.com

Verlag / Издатель:

LAP LAMBERT Academic Publishing

ist ein Imprint der / является торговой маркой

AV Akademikerverlag GmbH & Co. KG

Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Deutschland / Германия

Email / электронная почта: info@lap-publishing.com

Herstellung: siehe letzte Seite /

Напечатано: см. последнюю страницу

ISBN: 978-3-659-38716-6

Copyright / АВТОРСКОЕ ПРАВО © 2013 AV Akademikerverlag GmbH & Co. KG

Alle Rechte vorbehalten. / Все права защищены. Saarbrücken 2013

| Содержание | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Введение..... | 7 |
| Глава 1. | |
| Классические методы синтеза пероксиалкинов..... | 26 |
| 1.1. Гидроксилсодержащие пероксиалкины..... | 26 |
| 1. 2. Пероксиды на основе 3-метил-3-гидроксипут-1-ина..... | 31 |
| 1.3. Силилирование триметил(фенил)хлорсиланами пероксидных производных 2,5-диметил-3-гексин(гексан)-2,5-диолю..... | 36 |
| 1.4. Гидросилилирование пероксиалкинов силанами..... | 41 |
| 1.5. Ениновые и ацетилоксизамещенные пероксиалкины..... | 48 |
| 1.6. Бромсодержащие пероксиды..... | 53 |
| 1.7. Пероксиалкиновые кислоты и их производные..... | 59 |
| 1.8. Дипероксикетали – производные изокамфанона..... | 68 |
| Глава 2. | |
| Карборансодержащие ацетиленовые пероксиды..... | 73 |
| 2.1. Пероксисодержащие сложные эфиры карборанкарбоновых и карборанилукусных кислот..... | 73 |
| 2.2. Ацетиленовые карборансодержащие пероксиды..... | 81 |
| 2.3. Ацетиленовые пероксиды – производные <i>m</i> -карборан-1,7-дикарбоновой кислоты и хлорсиланов..... | 88 |
| 2.4. Ацетиленовые пероксиды – производные функционально замещенных <i>o(m)</i> -карборанов..... | 93 |
| 2.5. Пероксисодержащие карборановые спирты..... | 102 |
| Глава 3. | |
| Синтез ацетиленовых спиртов с помощью моноацетиленида лития..... | 105 |
| 3.1. <i>R(-)</i> - и <i>S(+)</i> -Карвон в синтезе оптически активных ацетиленовых спиртов, простых эфиров и дихлоркремнийсодержащих производных..... | 105 |
| 3.2. Синтез и реакции этинильных производных адамантанона, вербанона и вербенона..... | 110 |
| 3.3. Третичные ацетиленовые спирты – производные 1-гептадецина..... | 114 |
| 3.4. Третичные ацетиленовые спирты – производные 1-октадецина..... | 120 |
| 3.5. Ацетиленовые спирты, их простые и сложные эфиры – производные камфары и изокамфанона..... | 125 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.6. Третичные ацетиленовые спирты и диолы – производные фенилацетилена и 2-метил-3-бутин-2-ола..... | 129 |
| 3.7. Третичные ацетиленовые спирты, простые и сложные эфиры – производные изокамфанона, камфары, фенхона, изофенхона и адамантанона и их конфигурация..... | 133 |

Глава 4.

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Синтез пероксисодержащих ацетиленовых спиртов с помощью ацетиленидов лития..... | 142 |
| 4.1. Ацетиленовые пероксисоединяющие первичные и вторичные спирты и их производные..... | 142 |
| 4.2. Ацетиленовые третичные гидроксипероксиды..... | 149 |
| 4.3. Ацетиленовые пероксиспирты, их простые и сложные эфиры – производные октан-2-она..... | 152 |
| 4.4. Пространственно-затрудненные ацетиленовые пероксиспирты и сложные эфиры..... | 156 |
| 4.5. Ацетиленовые пероксиспирты – производные циклопентанона и циклогексанона..... | 161 |
| 4.6. Пероксисодержащие третичные ацетиленовые спирты на основе циклогептанона, циклододеканона и (-)-R-карвона..... | 166 |

Глава 5.

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Синтез пероксисодержащих ацетиленовых спиртов – производных ароматических альдегидов и кетонов с помощью ацетиленидов лития..... | 170 |
| 5.1. Ацетиленовые пероксиалкиновые вторичные спирты – производные замещенных бензальдегидов..... | 170 |
| 5.2. Ацетиленовые пероксиалкиновые третичные спирты – производные 4-метоксибензофенона, 1- и 2-бензофенона..... | 176 |
| 5.3. Вторичные ацетиленовые спирты и пероксисодержащие соединения – производные (Z)-3-(2-нафтил)-3-хлор-2-пропеналя..... | 181 |
| 5.4. Третичные ацетиленовые пероксиспирты – производные 1-ацетилпирена..... | 184 |
| 5.5. Третичные ацетиленовые ди(пероксиспирты) – производные бифенила..... | 187 |

Глава 6.

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Синтез пероксисодержащих ацетиленовых спиртов – производных альдегидов и кетонов природного происхождения с помощью ацетиленидов лития..... | 191 |
| 6.1. Пероксисодержащие ацетиленовые производные l-ментола..... | 191 |
| 6.2. Пероксисодержащие ацетиленовые производные вербанона и вербенона..... | 197 |
| 6.3. Пероксисодержащие ацетиленовые производные изокамфанона..... | 202 |
| 6.4. Пероксисодержащие ацетиленовые производные камфары..... | 207 |
| 6.5. Пероксисодержащие ацетиленовые производные терпенов и | |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| стероидов..... | 213 |
| 6.6. Пероксисодержащие ацетиленовые производные адамантанона..... | 219 |
| 6.7. Пероксисодержащие ацетиленовые производные 1-ацетиладамантана.. | 223 |
| Глава 7. | |
| Синтез пероксисодержащих ацетиленовых спиртов – производных функционально замещенных и элементсодержащих альдегидов и кетонов..... | 226 |
| 7.1. Пероксисодержащие спирты и эфиры на основе 2- <i>трет.</i> -бутилперокси-2-метилпентан-4-она..... | 226 |
| 7.2. Пероксисодержащие тетраалкоксиды лития..... | 232 |
| 7.3. Пероксисодержащие ацетиленовые спирты и простые эфиры – производные γ -аминокетонов..... | 235 |
| 7.4. Ацетиленовые гидроксипероксиды на основе 2 <i>e</i> -метилдекагидрохинолил-4-она..... | 241 |
| 7.5. Третичные ацетиленовые спирты и гидроксипероксиды на основе кетона Михлера..... | 245 |
| 7.6. Третичные ацетиленовые спирты и сложные эфиры на основе (Z)-3-(1-адамантил)-3-хлор-2-пропеналя..... | 248 |
| 7.7. Ферроценсодержащие ацетиленовые пероксиспирты..... | 253 |
| Глава 8. | |
| Взаимодействие пероксиалкоголятов лития с хлорангидридами и сложными эфирами карбоновых кислот..... | 262 |
| 8.1. Ацетиленовые дипероксиспирты, их сложные эфиры и ацетиленовых пероксикетоны из хлорангидридов карбоновых кислот..... | 262 |
| 8.2. Ацетиленовые ди- и трипероксиспирты и ацетиленовых пероксикетоны из метиловых эфиров карбоновых кислот..... | 269 |
| 8.3. Третичные ацетиленовые ди(пероксисодержащие сложные эфиры) и тетрапероксидиспирты – производные бифенила..... | 275 |
| Глава 9. | |
| Функционализация 1-пероксиалкинов замещением терминального атома водорода через пероксиацетилениды лития..... | 280 |
| 9.1. 2-Метил-2- <i>трет.</i> -алкилпероксиалк-3-ины..... | 280 |
| 9.2. 4-Метил-4- <i>трет.</i> -алкил(аралкил)перокси-2-пентинали..... | 285 |
| 9.3. 4-(2- <i>трет.</i> -Алкил(аралкил)перокси-4-метил-2-пентиновые кислоты.... | 290 |
| 9.4. 3-Метил-3- <i>трет.</i> -алкил(циклоалкил, аралкил)перокси-1-триалкил(арил)силил-1-бутины..... | 295 |
| 9.5. Диалкил(3-метил-3- <i>трет.</i> -алкилперокси-1-бутинил)фосфонаты..... | 298 |
| Глава 10. | |
| Функционально замещенные моноацетилениды меди, серебра и ртути | 301 |
| 10.1. Полициклоалифатические ацетилениды меди, серебра и ртути..... | 302 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 10.2. (2-Нафтил)ацетилениды меди, серебра и ртути..... | 306 |
| 10.3. Функционально замещенные диацетиленовые спирты и карбоновые кислоты..... | 310 |
| 10.4. Диацетиленовые пероксиды и пероксиспирты..... | 314 |
| 10.5. Диацетиленовые диалкилдипероксиды..... | 315 |
| 10.6. Диацетиленовые моно-, ди- и трипероксиды..... | 318 |
| 10.7. Функционально замещенные диацетиленовые пероксиды..... | 322 |
| 10.8. <i>трет.</i> -Алкилпероксиацетилениды серебра..... | 328 |
| 10.9. Синтез и реакции <i>трет.</i> -алкил(циклоалкил, аралкил)перокси ацетиленидов серебра..... | 329 |
| 10.10. Ди(<i>трет.</i> -алкилпероксиацетилениды) ртути..... | 335 |
| 10.11. Синтез и реакции ди(алкилпероксиацетиленидов) ртути..... | 337 |
| Глава 11. | |
| Применение функционально замещенных производных ацетилена..... | 343 |
| 11.1. Формирование и свойства пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе диацетиленосодержащих соединений..... | 344 |
| 11.2. Термоокислительная деструкция полиэтилена, структурированного моно- и дизамещенными пероксиалкинами..... | 350 |
| 11.3. Структурирование и термостабилизация полиэтилена пероксисодержащими карборанами..... | 354 |
| 11.4. Структурирование полиэтилена ди(3-метил-3- <i>трет.</i> -бутилперокси-1-бутинил) ртутью..... | 359 |
| 11.5. Структурирование наполненного сополимера этилена с винилацетатом 2,2-ди(3-метил-1-бутил-3-илперокси)-5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гептаном..... | 362 |
| 11.6. Влияние органических пероксидов на прививку метиленбутандиовой кислоты к полиэтилену в экструзионном реакторе..... | 365 |
| 11.7. Влияние кремнийорганических пероксидов ацетиленового ряда на адгезию полиэтилена к металлам..... | 374 |
| 11.8. Функционализация полиэтилена пероксисодержащими композициями на основе маленинизированных смол и свойства его смесей с полиамидом-6..... | 379 |
| 11.9. Полимеризация стирола, инициированная ацетиленовыми пероксидами..... | 387 |
| 11.10. Полимеризация стирола, инициированная ферроценсодержащими ацетиленовыми пероксидами..... | 391 |
| 11.11. Исследование термической устойчивости моно- и полициклических пероксиспиртов и их производных методом дериватографии..... | 394 |
| 11.12. Исследование термической устойчивости функционально замещенных пероксиалкинов..... | 402 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 11.13. Термодинамические характеристики испарения некоторых ацетиленовых кремнийсодержащих пероксидов..... | 410 |
| 11.14. Термодинамические свойства и кинетические характеристики термоллиза ацетиленовых кремнийсодержащих пероксидов..... | 413 |
| 11.15. Энтальпии парообразования ацетиленовых перокси-(<i>o</i> -, <i>m</i> -)карборанов..... | 421 |
| 11.16. Изучение влияния структуры пероксидов алкинов на их способность к полярографическому восстановлению..... | 424 |
| 11.17. Поверхностная активность и способность к полярографическому восстановлению 4-метил-4- <i>трет</i> .-бутилперокси-2-пентновой кислоты и ее производных..... | 426 |
| 11.18. Полярографическое восстановление ацетиленовых диалкилдипероксидов..... | 429 |
| 11.19. Фотопревращения ацетиленовых дипероксидов в жидкой фазе..... | 434 |
| 11.20. Кинетические закономерности термического разложения монозамещенных ацетиленидов серебра в растворе..... | 441 |
| 11.21. Термоллиз 3-метил-3- <i>трет</i> .-бутилперокси-1-бутинилсеребра..... | 450 |
| Заключение..... | 457 |
| Благодарности..... | 458 |
| Библиография..... | 459 |

Введение

Основной структурной особенностью ацетиленовых углеводородов является присутствие в молекуле тройной связи. Родоначальником этого ряда является ацетилен (этин) C_2H_2 . Для описания линейной молекулы ацетилена используют σ -связь, образованную двумя sp -гибридизованными атомами углерода, и набор двух взаимно ортогональных связывающих π -орбиталей, на которых размещаются четыре оставшихся электрона. Суммарная энергия π -связей ацетилена равна ~ 185 кДж/моль, т.е. меньше, чем значение этой величины для этилена (~ 270 кДж/моль) [1]. Ацетилен и его монозамещенные производные склонны к замещению терминального атома водорода ($-C\equiv CH$) на атомы различных металлов (а именно, щелочных и щелочноземельных металлов, меди, серебра и ртути). При этом образуются моно- и диацетилениды соответствующих металлов. Высокая прочность связи ($\equiv C-M$) в ацетиленидах и моноацетиленидах металлов, в сравнении с прочностью связи ($C-M$) в других металлоорганических соединениях, обусловлена тем, что кроме σ -связи ($C-M$) в этих соединениях присутствует перераспределение части электронной плотности с ВЗМО ($C\equiv C$) на НВМО металлов. Моноацетилениды и диацетилениды ряда металлов являются термодинамически неустойчивыми соединениями и разлагаются со взрывом при трении или нагревании (в результате разложения их на элементы). Функционально монозамещенные ацетилениды лития, меди, серебра и ртути ($RC\equiv CM$) сравнительно устойчивы и безопасны в обращении (их устойчивость возрастает по мере увеличения R).

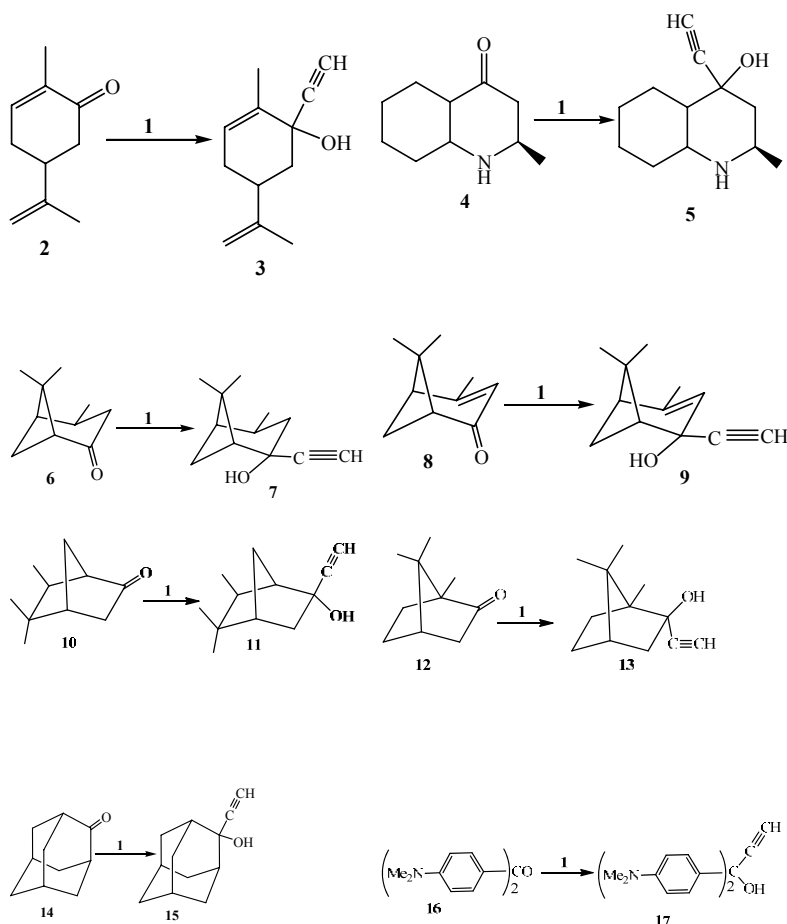
Проводились специальные квантово-химические исследования кислотности протонов ($-C\equiv CH$) различных функционально монозамещенных ацетиленовых соединений и ряда полученных на их основе ацетиленосодержащих производных и ацетиленовых пероксидов с целью оценки их реакционной способности [2,3].

В монографии обобщены, систематизированы и критически рассмотрены данные по синтезу, изучению химических реакций и практическому применению функционально монозамещенных ацетиленидов лития, меди, серебра и ртути и исследованию ацетиленосодержащих соединений, полученных на их основе. В монографию вошли, преимущественно, работы авторов, выполненные и опубликованные за период с 1983 по 2012 г.г. Настоящая монография расширяет и дополняет обзоры, ранее опубликованные и достаточно труднодоступные, посвященные синтезу ацетиленовых органических пероксидов, полученных с использованием функционально монозамещенных пероксиацетиленидов лития, серебра и ртути [4, 5].

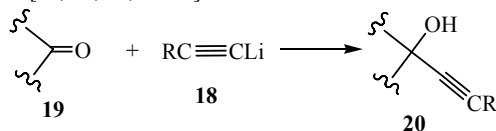
Ацетиленовые спирты широко используются в органическом синтезе в качестве синтонов вследствие их высокой реакционной способности [6-9]. Нами был разработан удобный препаративный метод получения моноацетиленида лития ($HC\equiv CLi$) **1** в лабораторных условиях, заключающийся в медленном прибавлении гексанового раствора бутиллития к охлажденному до $-20^\circ C$

абсолютному эфиру или тетрагидрофурану, через который барботировали сухой ацетилен.

Моноацетиленид лития **1** гладко взаимодействует с *R*(-)- и *S*(+)-карвоном **2** [10], 2*e*-метил-4-оксо-*транс*-декагидрохинолином **4** [11], вербаноном **6** и вербеноном **8** [12], изокамфаноном **10** [13], камфарой **12** [14-16], адамантаном **14** [12, 17] и 4,4'-*бис*-диметиламинобензофеноном (кетонотом Михлера) **16** [18] с образованием соответствующих третичных этинилсодержащих спиртов **3,5,7,9,11,13,15,17** с выходом 75-90%. Спирты **3,5,7,9,11,13,15,17** являются ценными синтонами для получения на их основе, например, в условиях реакции Риттера, различных классов биологически активных соединений, аналогов простагландинов и т.д., что обобщено в работах [11-13, 15-17, 19].

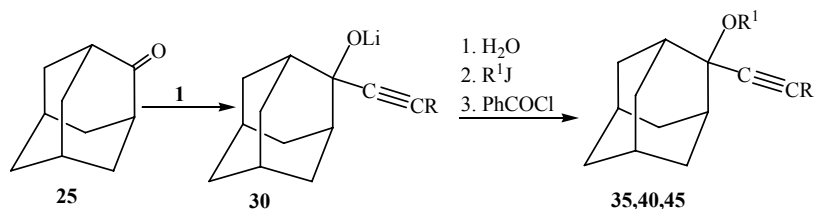
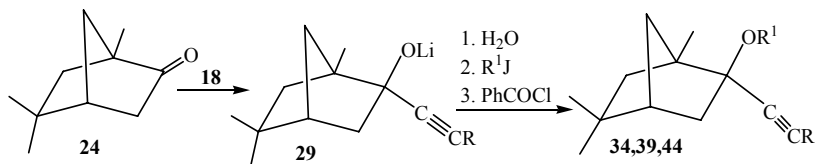
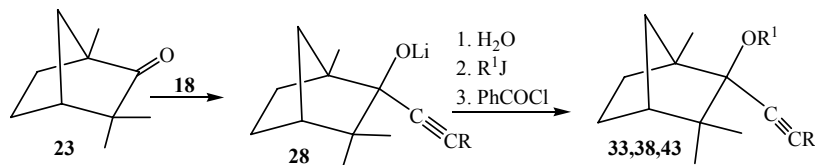
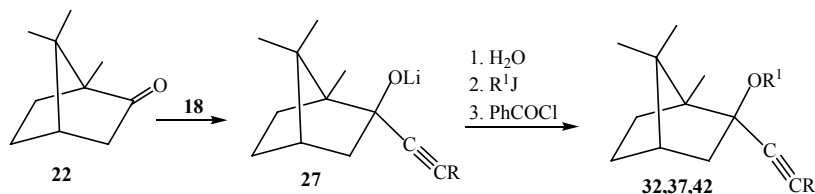
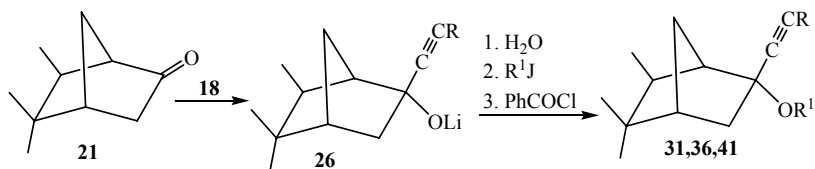


Функционально монозамещенные ацетилениды лития **18**, как и моноацетиленид лития **1**, получали прибавлением гексанового раствора бутиллития к охлажденному до -20°C раствору функционально монозамещенных алкинов в абсолютном эфире, тетрагидрофуране или гексане, и использовали в виде полученных растворов в дальнейших химических реакциях без выделения в чистом виде. Функционально монозамещенные ацетилениды лития **18** взаимодействуют с циклоалифатическими и бициклическими кетонами природного происхождения, адамантаном, ароматическими альдегидами и кетонами, ацетилферроценом **19** с образованием соответствующих вторичных или третичных функционально монозамещенных ацетиленовых спиртов **20** с выходами 78-92% [10, 14, 18, 20-26].



$\text{R} = \text{Me}(\text{CH}_2)_n, \text{C}_6\text{H}_5, \text{LiOM}_2\text{C}(\mathbf{18})$ или $\text{HOMe}_2\text{C}(\mathbf{20})$; $n = 3, 5, 16, 17$

Функционально монозамещенные ацетилениды лития **18** взаимодействуют с бициклическими кетонами природного происхождения (изокамфаном **21**, камфарой **22**, фенхоном **23**, изофенхоном **24**) и адамантаном **25** с образованием алкоголятов лития соответствующих спиртов **26-30** [20, 24]. Алкоголяты лития **26-30** являются реакционноспособными соединениями, способными легко вступать в дальнейшие химические превращения. При гидролизе водой, алкоголяты лития **26-30** превращаются в спирты **31-35** с выходом 75-80%. Алкоголяты лития **26-30** взаимодействуют с нодистыми алкилами в присутствии диметилсульфоксида или гексаметилтриамида фосфорной кислоты в качестве катализаторов с образованием простых эфиров **36-40**, легко реагируют с хлористым бензоилом, давая соответствующие сложные эфиры бензойной кислоты **41-45**.



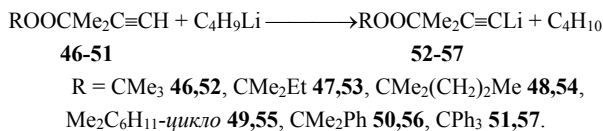
$\text{R} = \text{Me}(\text{CH}_2)_n, \text{C}_6\text{H}_5; \text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{PhC(O)}; n = 3, 5$

Было установлено, что присоединение функционально монозамещенных ацетиленидов лития **18** к бициклическим кетонам природного происхождения **21-24** протекает стереоспецифично. Методом квантово-химических расчетов и рентгеноструктурного анализа установлена абсолютная конфигурация синтезированных соединений **31-45** [20].

Синтезированные функциональнозамещенные ацетиленовые спирты **20,31-35** являются ценными синтонами для проведения различных синтезов на их

основе. В работе [27] исследовалось поведение (3-гидрокси-3-метил-1-бутинил)циклоалкан-1-олов в реакции Риттера, работы [28-30] посвящены изучению превращений 2-(фенилэтинил)изоборнеола, 2-(фенилэтинил)изокамфанола и 2-(3-гидрокси-3-метил-1-бутинил)адамантан-2-ола в условиях кислотного катализа.

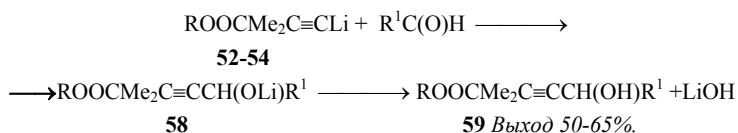
Металлированием 1-пероксиалкинов **46-51** гексановым раствором бутиллития, путем замещения терминального атома водорода 1-пероксиалкинов на литий в среде диэтилового эфира, были получены (без выделения в чистом виде) пероксиацетилены лития **52-57** [14, 31-56, 59-62, 65-67, 71, 72].



Необходимым условием сохранения О-О связей пероксиалкинов **46-51** при действии на них бутиллития является молярное соотношение реагентов 1:1 и температура -40-20 °С. При этом протекает только реакция замещения протона этинильной группы соединений **46-51** на литий с образованием пероксиацетиленов лития **52-57**. Степень замещения протона этинильной группы пероксиалкинов **46,49,50** на литий была определена разложением реакционных смесей, содержащих пероксиацетилены лития **52,55,56** D₂O, при этом выделены с выходами 56-79 % соответствующие дейтерированные пероксиацетилены ROOCMe₂C≡CD, степень замещения лития на дейтерий, по данным спектров ЯМР ¹H составила 95-97 %. При температуре выше 0 °С происходит реакция бутиллития также по связи О-О пероксиалкинов с ее разрывом. Избыток бутиллития при металлизации пероксиалкинов **46-51** приводит к снижению выхода пероксисодержащих продуктов и увеличению количества непероксидных ацетиленов лития даже при оптимальных температурах (-40-20 °С) проведения реакции металлизации [36]. Следует подчеркнуть, что сами пероксиацетилены лития **52-57** являются достаточно стабильными соединениями и могут храниться длительное время (5-10 суток) в виде растворов в апротонных растворителях при 20-25 °С (при условии отсутствия доступа кислорода воздуха и паров воды).

Пероксиацетилены лития **52-57** в виде их эфирно-гексановых растворов являются новыми удобными реагентами для получения функциональных органических и элементсодержащих ацетиленовых пероксидов [14, 31-38].

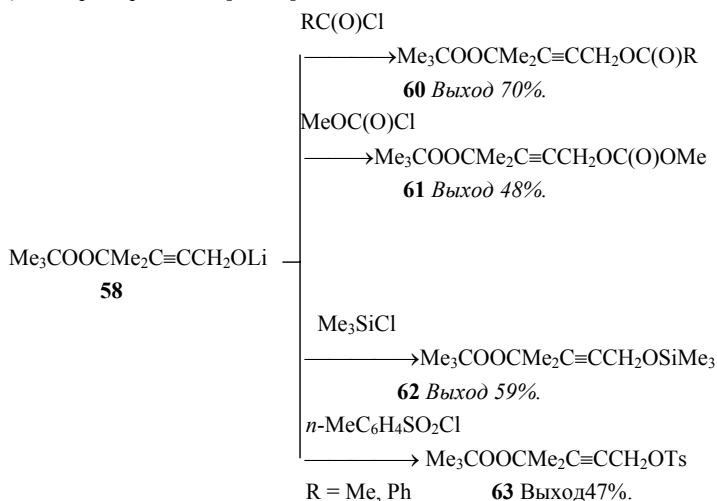
Реакцией пероксиацетиленов лития **52-54** при 0 °С с алифатическими и ароматическими альдегидами (формальдегидом, масляным, каприловым альдегидами и бензальдегидом) были получены ранее неизвестные ацетиленовые первичные и вторичные пероксиспирты [31].



R = CMe₃, R¹ = H, (CH₂)₂Me, (CH₂)₆Me, Ph; R = CMe₂Et, R¹ = H, (CH₂)₂Me, (CH₂)₆Me, Ph; R = CMe₂(CH₂)₂Me, R¹ = H, (CH₂)₂Me, (CH₂)₆Me, Ph.

Пероксиалкоголяты лития **58**, образующиеся в качестве промежуточных продуктов при синтезе пероксиспиртов **59**, являются реакционноспособными соединениями. С использованием пероксиалкоголята лития **58**, синтезирован ряд производных первичного пероксиспирта **59** - сложных эфиров **60**, метилкарбоната **61**, триметилсилилового эфира **62** и тозилата **63** [31].

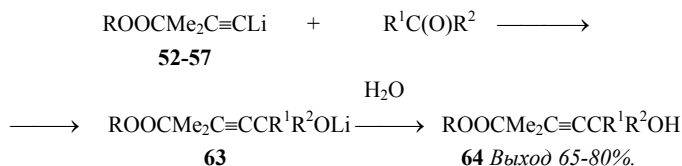
Пероксиацетилениды лития **52-54** по аналогичной схеме реагируют и с замещенными ароматическими альдегидами с образованием вторичных ароматических пероксиспиртов, а из промежуточно образовавшихся пероксиалкоголятов лития были синтезированы ацетаты ацетиленовых пероксисодержащих замещенных ароматических спиртов [39-41]. По аналогичной методике были получены пероксисодержащие ацетиленовые вторичные спирты и их сложные эфиры на основе Z-3-(1-адамантил)-3-хлор-2-пропеналя и Z-3-(2-нафтил)-3-хлор-2-пропеналя [25, 42].



Первичные ацетиленовые спирты **59** легко реагируют с хлорангидридами карбоновых кислот и по классической схеме – в присутствии пиридина. В работе [43] описано получение по этой методике ряда ацетиленовых пероксисодержащих сложных эфиров карборанкарбоновых и карборанилуксусных кислот.

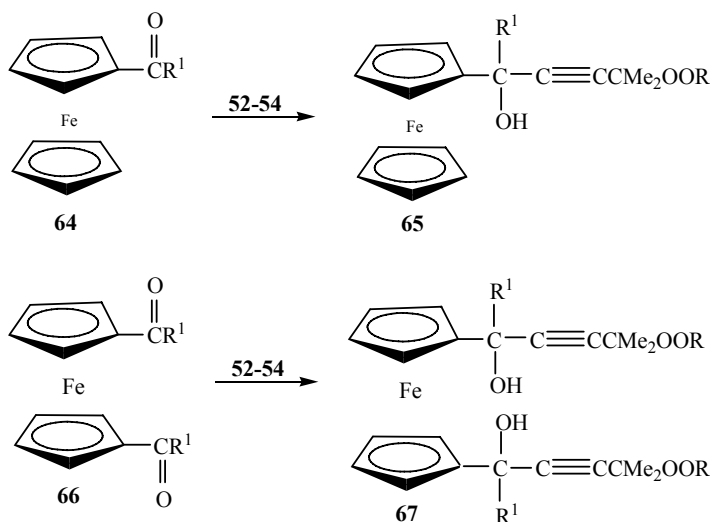
Кетоны подобно альдегидам, легко вступают в реакцию с пероксиацетиленидами лития **52-57**. Реакцией пероксиацетилидов лития **52-57** с

алифатическими [32, 34, 44, 45], циклоалифатическими [32, 33, 46, 47], адамантансодержащими [48,49], ароматическими [18, 26, 34, 50, 51], ферроценсодержащими [52] и пероксидсодержащими кетонами [53] были получены ацетиленовые третичные пероксиспирты с препаративными выходами 65-80%.



| R | R ¹ | R ² |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------------|
| CMe ₃ | Me | Me |
| CMe ₂ Et | Me | Me |
| CMe ₂ (CH ₂) ₂ Me | Me | Me |
| CMe ₂ C ₆ H ₁₁ -цикло | Me | Me |
| CMe ₃ | Me | Et |
| CMe ₂ Et | Me | Et |
| CMe ₂ (CH ₂) ₂ Me | Me | Et |
| CMe ₂ C ₆ H ₁₁ -цикло | Me | Et |
| CMe ₃ | Me | CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂ |
| CMe ₂ Et | Me | CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂ |
| CMe ₂ (CH ₂) ₂ Me | Me | CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂ |
| CMe ₃ | C ₅ H ₈ -цикло | |
| CMe ₂ Et | C ₅ H ₈ -цикло | |
| CMe ₂ (CH ₂) ₂ Me | C ₅ H ₈ -цикло | |
| CMe ₂ C ₆ H ₁₁ -цикло | C ₅ H ₈ -цикло | |
| CMe ₃ | C ₆ H ₁₀ -цикло | |
| CMe ₂ Et | C ₆ H ₁₀ -цикло | |
| CMe ₂ (CH ₂) ₂ Me | C ₆ H ₁₀ -цикло | |
| CMe ₂ C ₆ H ₁₁ -цикло | C ₆ H ₁₀ -цикло | |
| CMe ₃ | Me | C ₁₀ H ₇ -α |
| CMe ₂ Et | Me | C ₁₀ H ₇ -α |
| CMe ₂ (CH ₂) ₂ Me | Me | C ₁₀ H ₇ -α |

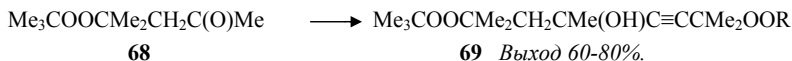
Взаимодействием пероксияцетиленов лития **52-54** с ацетил-, бензоил-, 1,1¹-диацетил- и 1,1¹-дibenзоилферроценами **64,66** были получены ферроценсодержащие ацетиленовые моно- и дипероксиспирты **65,67** с выходом 73-97%. Строение полученных соединений было доказано рентгеноструктурным анализом [52].



$\text{R} = \text{Me}_3\text{C}, \text{EtMe}_2\text{C}, \text{PrMe}_2\text{C}; \text{R}^1 = \text{Me}, \text{Ph}$

2-*трет.*-Бутилперокси-2-метилпентан-4-он **68** взаимодействует с пероксиацетилендами лития **52-57** с образованием дипероксисодержащих ацетиленовых спиртов **69** [53].

52-57



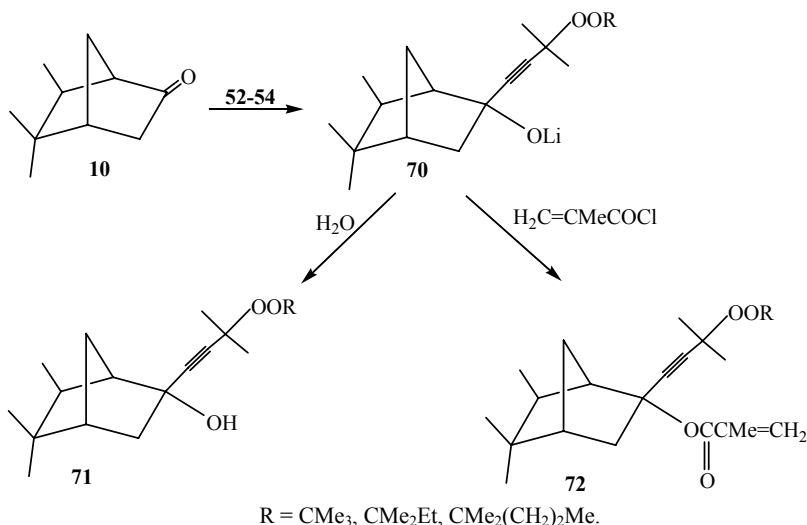
$\text{R} = \text{CMe}_3, \text{CMe}_2\text{Et}, \text{CMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{Me}, \text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-цикло}, \text{CMe}_2\text{Ph}, \text{CPh}_3$.

Третичные ацетиленовые пероксиалкоголяты лития **63**, аналогично первичным и вторичным пероксиалкоголятам **58**, являются реакционноспособными соединениями, легко взаимодействующими с хлорангидридами карбоновых кислот с образованием пероксисодержащих сложных эфиров [32-34, 43, 45, 49-51], реагируют с хлорангидридом *о*-карборан-1-карбоновой кислоты с образованием карборансодержащих ацетиленовых пероксидов [54]. Ацетиленовые пероксиалкоголяты лития **63** реагируют с триалкоксисбором с образованием пероксисодержащих ацетиленовых тетраалкоксисборатов лития с выходом 83-97% [55].

Сложные эфиры третичных ацетиленовых пероксисодержащих спиртов могут быть получены и по обычной методике – взаимодействием спиртов **64** с хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии пиридина [56, 57]. Однако, этим путем не удалось синтезировать сложные эфиры пространственно-затрудненных спиртов – производных метил-*трет.*-бутилкетона и триметилуксусной кислоты [45].

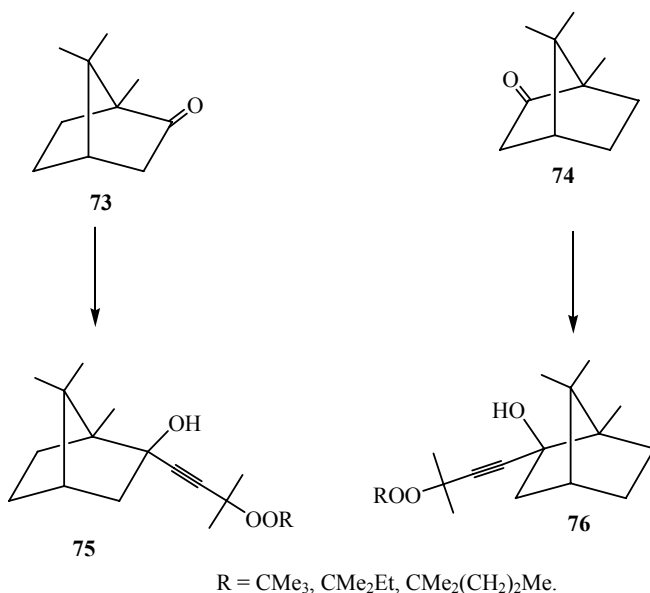
Взаимодействие пероксиацетиленов лития **52-57** с кетонами распространено также и на кетоны природного происхождения. В частности,

реакцией пероксиацетиленов лития **52-54** с 5,5,6-экзо-триметилбисцикло[2.2.1]гептан-2-оном (изокамфаноном) **10** были получены третичные бисциклические пероксисодержащие спирты **71** [35].



Образующиеся на промежуточной стадии алкоколяты лития **70** реагируют с хлорангидридом метакриловой кислоты с образованием пероксисодержащих сложных эфиров **72**.

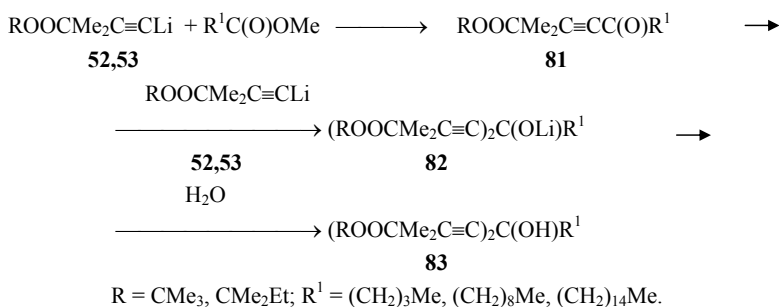
Аналогично, реакцией пероксиацетиленов лития **52-54** с *1S,4S*-(-)- **73** и *1R,4R*-(+)-камфарой **74**, были синтезированы оптически активные пероксисодержащие спирты **75,76** и их сложные эфиры [14].



Путем сравнения ЯМР ^1H и ^{13}C спектров синтезированных соединений **71,72,75,76** со спектрами описанных в литературе модельных соединений, было установлено, что производные изокамфанона **71,72** являются *эндо*-олами, а производные камфары **75,76** – *экзо*-олами, что хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа и квантово-химических расчетов, выполненных для родственных пероксидных ацетиленовых соединений и описанных в работе [20].

Взаимодействием пероксиацетиленов лития **52-57** с (-)-*R*-карвоном [47], *l*-ментоном [58], вербаноном и вербеноном [59], терпеновыми и стероидными альдегидами и кетонами [60] синтезирован широкий ряд ацетиленовых пероксисодержащих спиртов, простых и сложных эфиров, содержащих в своем составе фрагменты природных соединений. Методом квантово-химических расчетов и сравнения спектральных данных установлена конфигурация и определен состав и соотношение изомеров полученных соединений.

Пероксиацетилены лития **52-54** реагируют с хлорангидридами алифатических и ароматических карбоновых кислот с образованием пероксисодержащих спиртов **79**, сложных эфиров **80** и кетонов **77** [37].

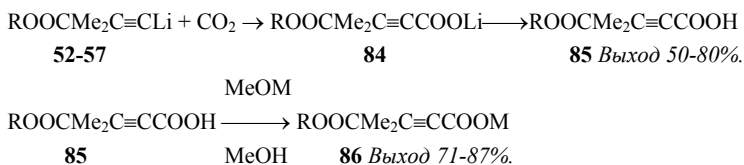


Реакция протекает через стадию образования кетонов **81**, в случае взаимодействия метилового эфира каприновой кислоты с пероксиацетилендами лития **52,53** при молярном соотношении 1:1, соответствующие пероксикетоны **81** выделены в чистом виде (выходы 15-18%), при этом также получены гидроксидипероксиды **83** с выходами 34-43% [38].

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, было установлено, что натриевая соль *трет.*-бутилпероксиалкинкарбоновой кислоты **86** является эффективным промотором адгезии полиуретана к меди [61].

Известный способ синтеза пероксиалкиновых кислот, приведенный в работах [62, 63] и основанный на галоформном расщеплении пероксидных α -ацетиленовых кетонов, позволяет получить с препаративными выходами лишь два представителя кислот с *трет.*-бутил- и *трет.*-пентилпероксигруппами. Попытки получения остальных представителей этого гомологического ряда приводили либо к низкой конверсии исходных пероксикетонов, либо к разрыву пероксидной связи.

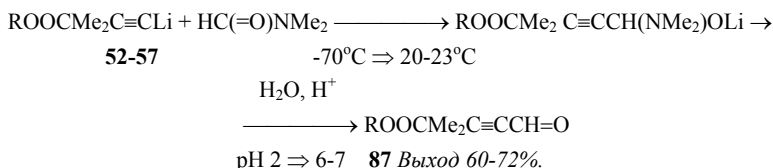
Реакцией пероксиацетиленов лития **52-57** с диоксидом углерода в среде диэтилового эфира были получены литиевые соли соответствующих пероксиалкиновых кислот **84**, подкисление которых разбавленной серной кислотой привело к пероксиалкиновым кислотам **85** с препаративными выходами 50-80% [36].



R = CMe₃, CMe₂Et, CMe₂(CH₂)₂Me, CMe₂C₆H₁₁-цикло, Me₂Ph, CPh₃, CMe₂Ph, CPh₃;
M = Li, Na.

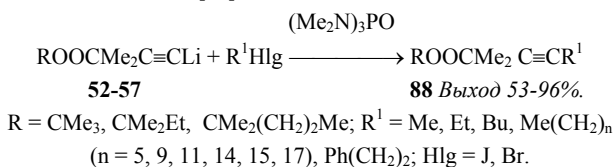
Взаимодействие пероксиалкиновых кислот **84** с алкоголятами щелочных металлов в среде метанола приводит к образованию водорастворимых литиевых и натриевых пероксидсодержащих солей [62, 63].

При проведении реакции пероксиацетиленов лития **52-57** с диметилформамидом при -70°C (молярное соотношение пероксиацетилид лития: ДМФА - 1:1.25) были получены ацетиленовые пероксидсодержащие альдегиды **87** [64].

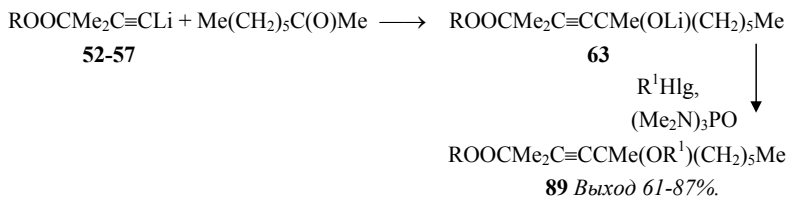


$\text{R} = \text{CMe}_3, \text{CMe}_2\text{Et}, \text{CMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{Me}, \text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-цикло}, \text{Me}_2\text{Ph}, \text{CPh}_3.$

Пероксиацетилены лития **52-57** взаимодействуют с иодистыми метилом и этилом, бромистыми *n*-алкилами в присутствии гексаметилтриамида фосфорной кислоты в качестве катализатора с образованием 2-метил-2-трет.-алкилпероксипент-3-инов **88** [65].



Пероксиалкоголяты лития **63**, полученные при взаимодействии пероксиацетиленов лития **52,53** с октан-2-оном, реагируют с иодистыми метилом и этилом, бромистыми *n*-алкилами в присутствии гексаметилтриамида фосфорной кислоты в качестве катализатора с образованием 2,5-диметил-2-трет.-алкилперокси-5-алкил(бензил)оксиундец-3-инов **89** [44].

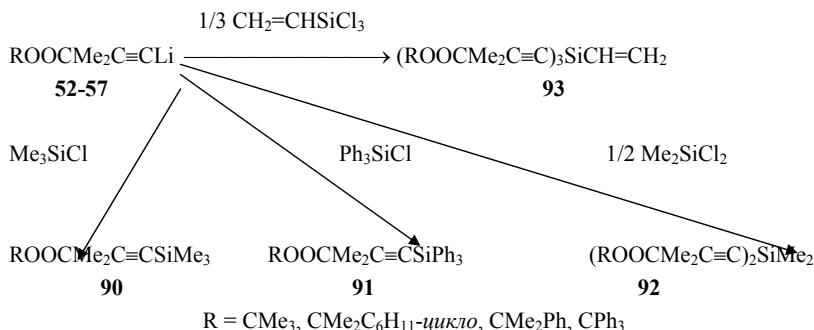


$\text{R} = \text{CMe}_3, \text{CMe}_2\text{Et}; \text{R}^1 = \text{Me, Et, Bu, Me(CH}_2)_n \text{ (} n = 3, 5, 9, 11, 14, 15, 17),$
 $\text{Ph(CH}_2)_2; \text{Hlg} = \text{J, Br.}$

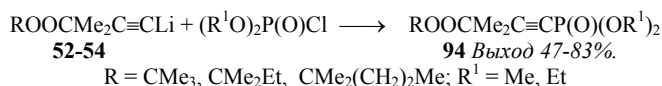
Ацетиленовые пероксиды с триметилсилильной группой в γ -положении к связи О-О обладают малой летучестью, устойчивостью к гидролизу и могут быть использованы в качестве высокотемпературных инициаторов при получении

резинотехнических изделий и отверждающих агентов лаковых композиций. Такие пероксиды ранее получали взаимодействием 3-метил-1-триметилсилил-1-бутин-3-ола или гидропероксида на его основе с третичными гидропероксидами или спиртами [66-68].

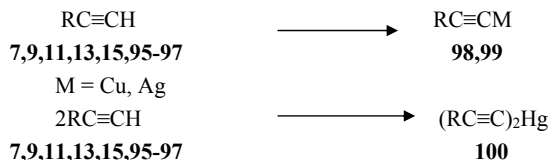
Ацетиленовые γ -кремнийсодержащие алкил(циклоалкил, аралкил)пероксиды **90-93** были получены в результате реакции пероксияцетиленидов лития **52-57** с триметил(фенил)хлорсиланами, диметилдихлорсиланом и винилтрихлорсиланом. При этом образуются ацетиленовые кремнийсодержащие моно- **90-91**, ди- **92** и трипероксиды **93** с выходом 25-82% [69].



Пероксияцетилениды лития **52-54** взаимодействуют с диалкилхлорфосфатами с образованием диалкил(3-метил-3-*мет.*-алкилперокси-1-бутинил)фосфонатов **94** [70].



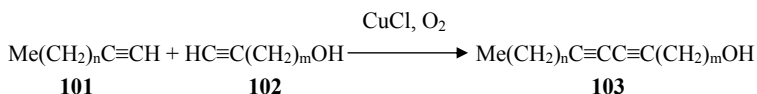
Взаимодействием 1-октадецина **95**, 1-этиниладамантана **96**, 2-нафтилацетилена **97** и соответствующих гидроксизетинильных производных вербанона **7**, вербенона **9**, изокамфанона **11**, камфары **13** и адамантанона **15** с CuCl, [Ag(NH₃)₂]NO₃ или K₂[HgJ₄] были синтезированы соответствующие функционально монозамещенные ацетилениды меди **98**, серебра **99** и ртути **100** с выходом 70-93% [12, 71, 72].



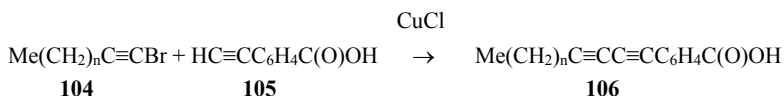
Функционально монозамещенные ацетилениды меди, серебра и ртути, в отличие от ацетиленидов и пероксиацетиленидов лития, легко получаемые в виде индивидуальных соединений, являются ценными синтонами для получения на их основе монозамещенных галоацетиленовых соединений [72] и служить перспективными объектами для изучения кинетических закономерностей их термического разложения [73].

Синтез функционально дизацетиленовых соединений **103,106** является перспективным направлением химии ацетилена [74, 75], поскольку на их основе возможно получение мультислов этих соединений по методу Лэнгмюра-Блуджетт, необходимых для получения наноматериалов для нужд нанотехнологий [76-78].

Взаимодействием 1-алкинов **101** с 1-алкин- ω -олами **102** по реакции Глязера были синтезированы диацетиленовые спирты **103** с выходом 45-79%. Реакцией *n*- и *m*-этинилбензойной кислоты **104** с 1-бромалкинами **105** по реакции Ходкевича-Кадю были получены *n*- и *m*-алкадиновые производные бензойной кислоты **106** с выходом 44-65% [76, 77]. Реакции Глязера и Ходкевича-Кадю протекают в присутствии CuCl и проходят через стадию образования каталитических количеств функционально монозамещенных ацетиленидов меди [74].

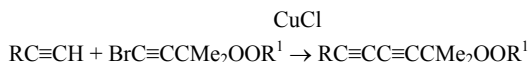


$$n = 2, 3, 5, 7, 9, 15; m = 1-4$$



$$n = 2, 3, 5, 7, 15; n\text{-C}_6\text{H}_4, m\text{-C}_6\text{H}_4.$$

Попытки синтеза на основе 1-пероксиалкинов **46-51** соответствующих пероксиацетиленидов меди **98** к успеху не привели – эти соединения оказались неустойчивы и разлагались с выделением кислорода в процессе их синтеза. Тем не менее, были разработаны методы препаративного синтеза пероксисодержащих диацетиленовых соединений **107** по реакции Ходкевича-Кадю с использованием CuCl. Процесс проходит через стадию образования каталитических количеств функционально монозамещенных ацетиленидов и пероксиацетиленидов меди [74] и приводит к образованию пероксисодержащих диацетиленовых соединений **107** [79-84].



46-51

107 Выход 50-90%.

R = H, Me(CH₂)_n, n = 2, 5; Ph, *n*-C₆H₄C(O)OH, *m*-C₆H₄C(O)OH, HOСMe₂, Me₃COOCMe₂, Me₂EtCOOCMe₂, Me(CH₂)₂Me₂COOCMe₂, *цикло*-C₆H₁₁Me₂COOCMe₂, Me₂PhCOOCMe₂, CPh₃COOCMe₂; R¹ = CMe₃, CMe₂Et, CMe₂(CH₂)₂Me, Me₂C₆H₁₁-*цикло*, CMe₂Ph, CPh₃.

Разработан препаративный метод синтеза *трет.*-алкил(циклоалкил, аралкил)пероксиацетиленидов серебра **108** реакцией пероксиалкинов **46-51** с нитратом серебра в охлажденном водно-диоксаново-аммиачном растворе. Реакция протекала с сохранением О-О связи и образованием Ag-содержащих ацетиленовых пероксидов **108** [85, 86].



46-51

108 Выход 52-96%.

R = CMe₃, CMe₂Et, CMe₂(CH₂)₂Me, CMe₂C₆H₁₁-*цикло*, CMe₂Ph, CPh₃.

Синтезированные соединения **108** представляют собой твердые вещества или бесцветные жидкости. Пероксиды **108** растворимы в органических растворителях и не растворимы в воде. Полученные соединения стабильны при хранении при температуре 0-5 °С в темноте, а на свету темнеют и медленно разлагаются с выделением коллоидного серебра. Пероксиацетилениды серебра **108** представляют интерес для изучения кинетики генерирования ими свободных радикалов при термоллизе и фотоллизе. При этом свободные радикалы образуются за счет разрыва О-О и ≡C-Ag связей [87-89].

Взаимодействием пероксиацетиленидов серебра **108** с бромом и иодом в СНCl₃ получены бром **109** и иодпероксиды **110**, что является дополнительным подтверждением строения пероксида **108** [85].

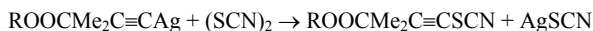


108

109,110 Выход 92-94%.

X = Br, I.

Взаимодействием пероксиацетиленидов серебра **108** с дитиоцианом в ССl₄ были синтезированы пероксисодержащие алкилдитиоцианаты **111** [86].



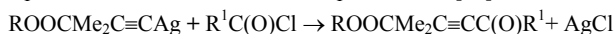
108

111 Выход 66-95%.

R = CMe₃, CMe₂C₆H₁₁-*цикло*, CMe₂Ph, CPh₃.

Пероксиацетилениды серебра **108**, по сравнению с пероксиацетилендами лития **52-57**, более пригодны для использования их в препаративном синтезе

α -ацетиленовых кетопероксидов **81** [86]. Взаимодействием пероксиацетиленидов серебра **108** с хлорангидридами уксусной, пропионовой, масляной и 2-этилгексановой кислот в среде CH_2Cl_2 при 20-23 °С, были получены пероксисодержащие α -ацетиленовые кетопероксиды **81** [86].



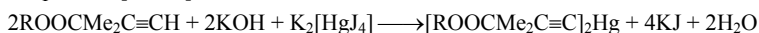
108

81 Выход 35,70-95%.

$\text{R} = \text{CMe}_3, \text{CMe}_2\text{Et}, \text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-цикло}, \text{CMe}_2\text{Ph}, \text{CPh}_3; \text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Me}(\text{CH}_2)_2, \text{Me}(\text{CH}_2)_3\text{CHEt}$ (Выход 35%).

Наиболее гладко пероксиацетилениды серебра **108** реагируют с хлорангидридом уксусной кислоты [реакция завершается за ~18-28 ч, выходы α -ацетиленовых кетонов **81** составляют 70-95 %]. В случае хлорангидридов пропионовой и масляной кислот ацилирование пероксиацетиленидов серебра протекает значительно медленнее, препаративные выходы целевых соединений достигаются лишь через 4-7 суток. Реакция хлорангидрида 2-этилгексановой кислоты с **108** в вышеприведенных условиях не идет и протекает лишь в присутствии безводного AlCl_3 с образованием соответствующего кетопероксида с выходом 35 %. Следует отметить, что реакция хлорангидрида бензойной кислоты с пероксиацетиленидом серебра **108** не протекает даже при длительном кипячении реакционной смеси в течение 7-10 сут. в присутствии AlCl_3 [86].

Разработан способ меркурирования 1-пероксиалкинов **46-51** тетраодмеркуратом калия в щелочной среде, протекающий с сохранением пероксидной связи О-О и образованием ацетиленовых ртутисодержащих алкил(циклоалкил, аралкил)пероксидов (**7-12**). Для меркурирования пероксидов **46-51** был использован водный щелочной раствор $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ (раствор Туле, $d\ 3.196\ \text{г/см}^3$ – промышленно выпускаемый реагент, широко применяемый в минералогии для отделения редких минералов, обладающих высокой плотностью, например, алмазов или рубинов, от пустой породы) и диоксан в качестве растворителя [90, 91].



46-51

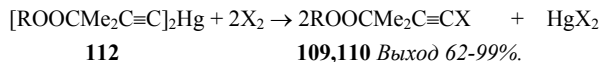
112 Выход 65-93%.

$\text{R} = \text{CMe}_3, \text{CMe}_2\text{Et}, \text{CMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{Me}, \text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-цикло}, \text{CMe}_2\text{Ph}, \text{CPh}_3.$

Синтезированные соединения **112** представляют собой кристаллические вещества или бесцветные жидкости. Пероксиды **112** хорошо растворимы в обычных органических растворителях и нерастворимы в воде, стабильны при хранении. Пероксиацетилениды ртути **112** - относительно термически устойчивые соединения, в отличие от пероксидов, имеющих атомы ртути, непосредственно связанные с О-О группой, и разлагающихся с заметной скоростью выше 90-100 °С, синтезированные пероксиды **112** активно разлагаются лишь при 140-150 °С.

Пероксиацетилениды ртути **112**, аналогично пероксиацетиленидам серебра **108**, являются удобными реагентами для синтеза галогенсодержащих пероксидов

109, 110 [91]. Реакции пероксиацетиленидов ртути **112** с бромом и иодом гладко протекают с замещением атома ртути на атом галогена. В результате этих реакций с высокими выходами были синтезированы 1-бром- **109** и 1-иодсодержащие **110** пероксиацетилены.



R = CMe₃, CMe₂Et, CMe₂(CH₂)₂Me, CMe₂C₆H₁₁-цикло, CMe₂Ph, CPh₃; X = Br, J.

1-Бром- и 1-иодацетиленовые пероксиды, преимущественно 1-бромацетиленовые пероксиды **109**, использовались для синтеза диацетиленовых пероксидов **107** по реакции Ходкевича-Кадио [79-84].

Ряд синтезированных третичных ацетиленовых спиртов и диолов проявили себя в качестве ценных синтонов для проведения на их основе дальнейших химических превращений [11-13, 15-17, 19, 27-30, 92-96].

Использование методов и приемов металлоорганической химии позволило разработать принципиально новую стратегию синтеза функционально замещенных ацетиленовых пероксидов [97-99].

Разработан удобный метод дериватографической оценки термической устойчивости синтезированных пероксидов, позволяющий сравнивать устойчивость и прочность пероксидной связи без применения трудоемкого титрования и приготовления растворов пероксидов в высококипящих растворителях [100, 101]. Путем применения квантово-химических расчетов для оценки прочности пероксидной связи и термодинамической устойчивости ряда ацетиленовых соединений, получены ценные корреляционные зависимости, позволяющие предсказывать некоторые свойства, термоустойчивость и конфигурацию изомеров как для синтезированных соединений, так и для гипотетических структур [2, 3, 20, 48, 62-64, 100, 101].

Были исследованы термодинамические параметры теплот образования и энтальпии испарения некоторых из синтезированных кремний- и карборансодержащих ацетиленовых пероксидов [102-106], проводилось изучение особенностей полярографического восстановления ряда ацетиленовых пероксидов [107-110]. Исследован термолиз некоторых ацетиленовых пероксидов [111, 112].

Методом рентгеноструктурного анализа была определена абсолютная конфигурация нескольких «проблемных» пероксидов и ацетиленсодержащих соединений с целью подтверждения приписываемого им строения [20, 52, 113].

Для ряда ацетиленовых пероксидов проводилось изучение спектров поглощения в ультрафиолетовом диапазоне с целью оценки их фотоницирующей способности образовывать свободные радикалы [114, 115].

Были исследованы особенности структурирования полиэтилена моно- и дизамещенными пероксиалканами, в том числе содержащими кремниевые и

карборановые фрагменты [116, 117], было установлено, что использование в качестве структурирующего агента ди(3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутинил)ртути, способно придать полиэтилену и его наполненным композициям повышенную биостойкость [118].

Отдельные представители синтезированных пероксидов проявили себя в качестве промоторов адгезии полимеров к металлам – это пероксиды, содержащие диацетиленовый фрагмент [119, 120], ди(3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутинил)ртуть [121] и 4-метил-4-*трет.*-бутилперокси-2-пентионат натрия [61].

Была исследована иницирующая активность ферроценсодержащих ацетиленовых пероксидов в процессе полимеризации стирола. Изучено влияние строения радикалов ферроценсодержащих ацетиленовых пероксидов на иницирующую активность пероксидов [122].

Использование ацетиленовой связи в качестве крепежного строительного элемента для монтажа различных функциональных групп на фундаменте алифатических, циклоалифатических, каркасных полициклических, ароматических, конденсированных ароматических синтонов и фрагментов структур природного происхождения может служить ярким примером молекулярного дизайна. Все четыре атома углерода в соединениях, связанных ацетиленовой связью ($C^1-C^2 \equiv C^3-C^4$), расположены на одной линии (расстояние между атомами (C^1-C^4) составляет около 4.15-4.20Å) [20, 52, 113], что позволяет избегать в ряде случаев стерических затруднений при монтаже объемных функциональных групп [45]. Очень высокая и довольно разнообразная химическая активность функционально монозамещенных алкинов обусловлена кислотным характером ацетиленового протона [pK_a ($-C \equiv CH$) составляет 19-25] [123, 124]. Поэтому ацетилен и его производные можно обоснованно считать наиболее перспективными и удобными реагентами в области тонкого органического синтеза. Рассмотренные работы явились развитием и естественным продолжением исследований в области металлоорганической химии и химии органических пероксидов [125, 126], проводившихся в лаборатории элементоорганических соединений Института физико-органической химии НАН Беларуси под руководством членов-корреспондентов АН БССР, докторов химических наук, профессоров Ю.А. Ольдекопа (17.11.1918 г. – 31.12.1992 г.) и Н.А. Майера (09.01.1932 г. – 24.08.2012 г.).

Более детально материалы, изложенные во введении, отражены в обзорных работах [127-130].

Глава 1.

Классические методы синтеза пероксиалкинов – исходных соединений для дальнейших химических модификаций и превращений

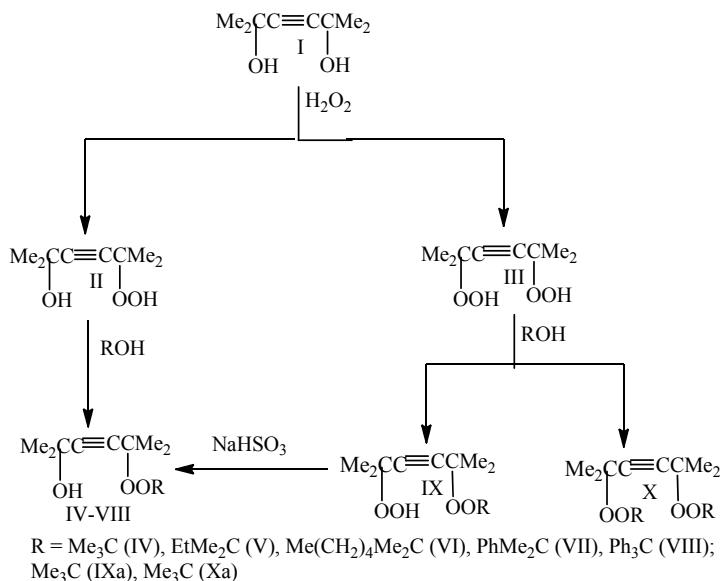
Результаты исследований по классическим методам синтеза пероксиалкинов и их производных были обобщены в ряде широко известных обзоров и монографий, опубликованных в период с 1970 по 2012 год. Среди них представлены обзоры и монографии по диалкилпероксидам, циклическим и трансаннулярным пероксидам, кремнийсодержащим и кремнийорганическим пероксидам, органометаллическим пероксидам элементов IIIВ группы и бис(перфторалкил)пероксидам [131-152].

1.1. Гидроксилсодержащие пероксиалкины

Интерес к пероксидам алкилов на основе 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола (I) обусловлен доступностью исходного сырья (I), возможностью получения производных с различными функциональными группами и более высокой термической устойчивостью этих пероксидов по сравнению с устойчивостью их насыщенных аналогов [131, 153, 154]. Различие в термоустойчивости объясняется возможным стабилизирующим влиянием ацетиленовой связи на пероксидную группу [154].

Ранее уже сообщалось о синтезе на основе диола (I) *трет.*-алкилпероксидов, содержащих гидроксильную группу [154]. Способ их получения состоял из двух последовательных стадий – синтеза 2,5-диметил-2-гидрокси-5-гидроперокси-3-гексина (II) при взаимодействии диола (I) с 47%-ной H_2O_2 [155, 156] и алкилирования выделенного и очищенного гидропероксида (II) *трет.*-бутиловым или *трет.*-амиловым спиртами [153, 156].

В работе [157] описан усовершенствованный способ синтеза *трет.*-алкил(аралкил)пероксидов с гидроксигруппами на основе диола (I) без выделения гидропероксида (II) в чистом виде. Согласно предложенному способу, диол (I) подвергают окислению 30%-ной H_2O_2 в среде хлороформа в присутствии 70%-ной H_2SO_4 . При этом образуется смесь гидропероксидов (II) и 2,5-диметил-2,5-дигидроперокси-3-гексина (III). Содержание последнего в смеси зависит от количества взятой в реакцию H_2SO_4 и составляет около 15%. Смесь гидропероксидов (II) и (III) алкилировали *трет.*-алкиловыми и *трет.*-аралкиловыми спиртами (*трет.*-бутиловым, *трет.*-амиловым, *трет.*-октиловым, кумиловым и трифенилкарбинолом) в присутствии 70%-ной H_2SO_4 .



В результате алкилирования смеси гидропероксидов (II) и (III) образуются *трет.*-алкил(аралкил)пероксиды с гидроксигруппами (IV-VIII). Взаимодействие третичных спиртов с ди гидропероксидом (III) протекает как по одной, так и по двум гидропероксигруппам этого соединения. При этом образуются *трет.*-алкил(аралкил)пероксиды с гидропероксидной группой (IX) и дипероксидные соединения (X). С целью упрощения процесса выделения пероксидов (IV-VIII) и увеличения их выхода, соединения (IX) восстанавливали в соответствующие гидроксипероксиды раствором NaHSO_3 [восстановление непрореагировавших соединений (II) и (III) приводит к исходному диолу (I)]. Целевые продукты (IV-VII) очищали от дипероксидных соединений (X) перегонкой в вакууме. В случае пероксида (VIII), дипероксид (X) удаляли из раствора соединения (VIII) в этаноле низкотемпературной кристаллизацией.

При алкилировании смеси пероксидов (II) и (III) *трет.*-бутиловым спиртом была получена смесь пероксидов: основное вещество – 2,5-диметил-2-гидрокси-5-*трет.*-бутилперокси-3-гексин (IV), в виде примеси – 2,5-диметил-2-гидроперокси-5-*трет.*-бутилперокси-3-гексин (IXa) (8-10%), 2,5-диметил-2,5-ди(*трет.*-бутилперокси)-3-гексин (Xa) и непрореагировавшие соединения (II) и (III) (данные тонкослойной хроматографии на силуфол).

Пероксиды (IXa) и (Xa) были идентифицированы по их образцам, специально синтезированным по реакции 2,5-диметил-2,5-дигидроперокси-3-гексина (III) с *трет.*-бутиловым спиртом по методикам, приведенным в работах [158, 159]. Образование гидроксипероксида (IV) из соединения (IXa) подтверждено получением пероксида (IV) при восстановлении NaHSO_3 индивидуального соединения (IXa) [158] (выход 74%). Наличие дипероксидных

соединений (X) устанавливали методом тонкослойной хроматографии на силуфол, в случае трифенилкарбинола дипероксид 2,5-диметил-2,5-дитрифенилметилперокси-3-гексин (XI) был выделен в индивидуальном состоянии. Предложенный усовершенствованный способ получения *трет.*-алкил(аралкил)гидроксипероксидов (IV-VIII) позволяет значительно сократить время, затрачиваемое на их синтез [157].

На основе гидроксигидропероксида (II) был синтезирован циклический дипероксид – 3,3,6,6,9,9,12,12-октаметил-1,2,7,8-тетраокса-4,10-циклодекадиин (XII) – эффективный сшивающий агент для полиолефинов [160, 161]. Ранее пероксид (XII) получали с низким выходом (<10%) взаимодействием дигидропероксида (III) с диолом (I) [160, 161]. Было установлено, что пероксид (XII) удобно получать циклизацией двух молекул гидроксигидропероксида (II) в присутствии катализатора. Для проведения этой реакции можно использовать раствор (II) в хлороформе, полученный описанным выше способом. Циклизацию гидроксигидропероксида (II) проводили в присутствии катализатора (концентрированная и 70%-ная серная кислота, эфират трехфтористого бора) в интервале температур 20-80°C. Оптимальные выходы пероксида (XII) (до 26%) достигнуты при проведении реакции в среде бензола с использованием эфирата трехфтористого бора и азеотропной отгонкой образующейся воды. Без азеотропной отгонки воды образуется в основном смесь различных пероксидов, по-видимому, линейных полимерных соединений (данные тонкослойной хроматографии на силуфол и ИК спектроскопии).

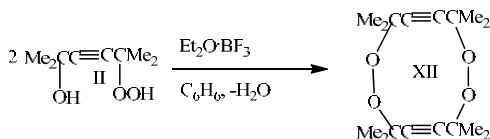


Таблица 1.

Свойства пероксидов (IV-VIII, XI, XII).

| № | Выход, % | Т. кип., или Т. пл. °C, (p, мм рт. ст.) | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | |
|------|-------------|--------------------------------------------|---------------|------------|------------|-------|
| | | | | | C | H |
| IV | 51.3 | 53-54 (1.5) | 0.918 | 1.4398 | 67.38 | 10.49 |
| V | 51.1 | 62-63 (1.5) | 0.905 | 1.4439 | 68.25 | 10.71 |
| VI | 46.0 | 68.5-69 (1.5) | 0.886 | 1.4555 | 71.30 | 11.14 |
| VII | 59.4 | 88-90 (2·10 ⁻²) | 1.000 | 1.5021 | 74.20 | 8.90 |
| VIII | 59.7 | - | 1.053 | 1.5699 | 80.53 | 6.84 |
| XI | 63.0 | 164-165 | - | - | 83.58 | 6.42 |
| XII | 26.0 | 180-181 | - | - | 68.68 | 8.75 |

Продолжение таблицы 1.

| № | Формула | Вычислено, % | | М | |
|------|------------------------------------------------|--------------|-------|---------|-----------|
| | | С | Н | найдено | вычислено |
| IV | C ₁₂ H ₂₂ O ₃ | 67.28 | 10.28 | 200.4 | 214.3 |
| V | C ₁₃ H ₂₄ O ₃ | 68.42 | 10.53 | 223.8 | 228.3 |
| VI | C ₁₆ H ₃₀ O ₃ | 71.07 | 11.18 | 255.3 | 270.4 |
| VII | C ₁₇ H ₂₄ O ₃ | 73.88 | 8.75 | 269.5 | 276.4 |
| VIII | C ₂₇ H ₂₈ O ₃ | 80.96 | 7.05 | 363.8 | 400.5 |
| XI | C ₄₆ H ₄₂ O ₄ | 83.86 | 6.43 | 605.6 | 658.8 |
| XII | C ₁₆ H ₂₄ O ₄ | 68.57 | 8.57 | 284.0 | 280.4 |

Пероксиды (IV-VII) – жидкости, соединения (XI, XII) – кристаллические вещества, пероксид (VIII) представляет собой бесцветную вязкую жидкость. Соединения (IV-VIII, XI, XII) хорошо растворимы в диэтиловом эфире, ацетоне, метаноле, гексане и хлороформе. Пероксиды (IV-VIII, XI, XII) устойчивы, мало чувствительны к трению и удару. Их строение подтверждено данными элементного анализа, определения молекулярной массы криоскопией в бензоле (Таблица 1), ИК и ПМР спектров. Индивидуальность этих соединений устанавливали методом ТСХ на силуфол в системах гексан-ацетон и гексан-диэтиловый эфир. Определение содержания активного кислорода пероксидов по методике [162] (с применением концентрированной HCl) давало завышенные результаты вследствие взаимодействия 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола (I), образующегося в процессе анализа [153, 158].

В ИК спектрах (IV-VIII) присутствует ряд полос поглощения, подтверждающих строение этих пероксидов. Были выявлены полосы поглощения валентных колебаний ассоциированных OH-групп [163]: 3380 см⁻¹ (IV, V); 3425 (VI); 3370 (VII); 3375 (VIII). Для соединений (XI, XII) эти полосы отсутствуют. Присутствие алкилароматических групп в пероксидах (VII, VIII, XI) характеризуется группой полос валентных колебаний C_{Ar} в интервале 3085-3025 см⁻¹ и полосой колебаний C=C_{Ar} при 1610-1605 см⁻¹ [163].

2,5-Диметил-3-гексин-2,5-диол (I). Получали из ацетона, ацетилена и KOH по методике [124, 164].

2,5-Диметил-2-гидрокси-5-трет.-бутилперокси-3-гексин (IV). Пример 1. В трехгорлую колбу, снабженную термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, помещали 10 г (0.07 моль) 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола (I), прибавляли 50 мл хлороформа и перемешивали 15-20 мин при 20-23°C, охлаждали до 0°C и добавляли по каплям смесь 10.8 мл (0.106 моль) 30%-ной H₂O₂ и 2.8 мл (0.05 моль) конц. H₂SO₄. Температуру повышали до 60°C и выдерживали при перемешивании 60 мин. После охлаждения смеси водный слой удаляли, а к хлороформенному раствору при охлаждении прибавляли смесь 5.2 г (0.07 моль) трет.-BuOH и 6.1 мл (0.07 моль) 70%-ной H₂SO₄. Затем медленно (за 30 мин) повышали температуру бани от 0 до 60°C и выдерживали при 60°C в

течение 1-1.5 ч. После охлаждения органический слой отделяли и обрабатывали раствором гидросульфита натрия (полученного из 5 г Na_2SO_3 , 1.3 мл конц. H_2SO_4 и 20 мл воды), водой до нейтральной реакции и сушили MgSO_4 . Растворитель удаляли. Продукт очищали перегонкой в вакууме. Получали 7.7 г (51.3% после первой перегонки) пероксида (IV).

Пример 2. Реакционную смесь, содержащую 15 г (0.105 моль) диола (I), 16.2 мл (0.159 моль) 30%-ной H_2O_2 , 4.2 мл (0.075 моль) конц. H_2SO_4 и 75 мл хлороформа выдерживали при перемешивании в течение 1 ч при 60°C. Затем охлаждали и прибавляли смесь 15.6 г (0.210 моль) *трет.*-BuOH и 4.2 мл (0.075 моль) конц. H_2SO_4 . Выдерживали при 60°C в течение 2.5 ч. Дальнейшую обработку проводили аналогично Примеру 1. После первой перегонки получали 8.6 г (38.2%) пероксида (IV).

2,5-Диметил-2-гидрокси-5-трет.-амилперокси-3-гексин (V), 2,5-диметил-2-гидрокси-5-трет.-октилперокси-3-гексин (VI), 2,5-диметил-2-гидрокси-5-кумилперокси-3-гексин (VII), 2,5-диметил-2-гидрокси-5-трифенилперокси-3-гексин (VIII) получали аналогично синтезу (IV), Пример 1. Пероксиды (V-VII) очищали двукратной перегонкой в вакууме. При получении пероксида (VIII) был выделен дипероксид – 2,5-диметил-2,5-дитрифенилметилперокси-3-гексин (IX) [около 63% - в пересчете на дигидропероксид (III)], очищался низкотемпературной кристаллизацией из этанола.

3,3,6,6,9,9,12,12-Октаметил-1,2,7,8-тетраокса-4,10-циклодекадин (XII). Для синтеза циклического пероксида (XII) использовали неочищенный оксигидропероксид (II), полученный при окислении диола (I) 30%-ной H_2O_2 [см. синтез пероксида (IV), Пример 1]. Из реакционного продукта, полученного при выдерживании в течение 1 ч при 60°C смеси 10 г (0.07 моль) диола (I), 10.8 мл (0.106 моль) 30%-ной H_2O_2 , 2.8 мл (0.05 моль) конц. H_2SO_4 и 50 мл хлороформа. Остаток после удаления хлороформа вакуумировали, помещали в трехгорлую колбу, снабженную термометром, капельной воронкой и насадкой Дина-Старка, растворяли при перемешивании в 60 мл бензола. При охлаждении прибавляли по каплям раствор 1 мл эфирата трехфтористого бора в 10 мл сухого бензола. Реакционную смесь кипятили в течение 1 ч с азеотропной отгонкой образующейся воды. Затем органическую фазу декантировали, бензол удаляли. Целевой продукт экстрагировали из остатка гексаном (3 x 100 мл). Вытяжки промывали 40%-ным раствором NaOH. Затем гексановый раствор перемешивали 3 ч с порошкообразным NaOH, промывали водой, сушили MgSO_4 . Растворитель удаляли. Целевой продукт из твердого остатка (4.4 г) выделяли сублимацией в вакууме (80-90°C, $p = 1$ мм рт. ст.). Получали 2.5 г [26% в расчете на исходный диол (I)] циклического дипероксида (XII).

Соединение (XI) нашло применение в качестве светочувствительного компонента в вакуумных фотолитографических процессах [165, 166].

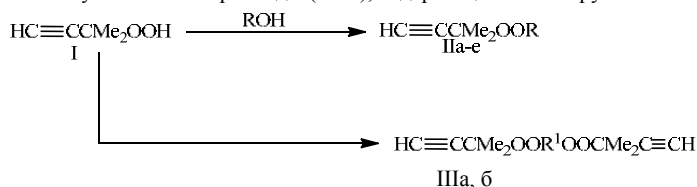
Более подробно материалы подглавы 1.1. изложены в работе [157].

1.2. Пероксиды на основе 3-метил-3-гидроксибут-1-ина

О синтезе некоторых представителей алкилмонопероксидов, *гем*-дипероксидов, пероксидэфиров на основе 3-метил-3-гидропероксибут-1-ина (I), полученных окислением 3-метил-3-гидроксибут-1-ина 50%-ной перекисью водорода, сообщалось в работах [156, 167]. На примерах отдельных пероксидных соединений были проведены реакции по $\text{C}\equiv\text{CH}$ группе с сохранением пероксидных групп, что открыло новый путь синтеза функционально замещенных пероксидов [5, 127, 129, 130].

Дальнейшее расширение исследований реакций по терминальной ацетиленовой группе пероксидов и получение функционально замещенных пероксидов с более широким ассортиментом полезных свойств предусматривает синтез новых типов исходных ацетиленовых пероксидных соединений. Разработаны методы получения устойчивых ацетиленовых алкил-, циклоалкил-, аралкилмонопероксидов и алкилдипероксидов взаимодействием 3-метил-3-гидроперокси-1-бутина (I) с третичными спиртами (в том числе и пероксисодержащими) и с диолами [84].

Реакцией гидропероксида (I) с 2-метилпентан-2-олом, 3-метил-1-бутин-3-олом, 2-циклогексилпропан-2-олом, 2-фенилпропан-2-олом, трифенилметанолом в присутствии 70%-ной H_2SO_4 (молярное соотношение реагентов – 1-1.3 : 1 : 1-1.5) были получены монопероксиды (IIa-e), содержащие $\text{C}\equiv\text{CH}$ группы.



$\text{R} = \text{CMe}_2\text{Pr}$ (IIa), $\text{CMe}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (IIб), $\text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ -цикло (IIв), $\text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (IIг), CPh_3 (IIд), $\text{CMe}_2\text{C}\equiv\text{CCMe}_2\text{OOCMe}_3$ (IIе); $\text{R}^1 = [\text{CMe}_2\text{C}\equiv]_2$ (IIIa), $[\text{CMe}_2\text{CH}_2]_2$ (IIIб)

Взаимодействием гидропероксида (I) с 2,5-диметил-2-гидрокси-5-трет.-бутилперокси-3-гексином был синтезирован дипероксид (IIе). Реакцией соединения (I) с диолами – 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диолам и 2,5-диметилгексан-2,5-диолам [катализатор – 70%-ной H_2SO_4 (молярное соотношение реагентов – 2-2.5 : 1 : 2-2.5)] были получены дипероксиды (IIIa, б), содержащей две $\text{C}\equiv\text{CH}$ группы [соединение (IIIa), кроме того, содержит еще группу $\text{C}\equiv\text{C}$ в середине молекулы].

Пероксиды (IIa-г, е, IIIa, б) – бесцветные жмдкости, соединение (IIд) – кристаллическое вещество, имеющее четкую температуру плавления. Эти соединения хорошо растворимы в диэтиловом эфире, ацетоне, метаноле, хлороформе, диоксане, бензоле и не растворимы в воде. Пероксиды очищали вакуумной перегонкой (IIa-г, е, IIIa, б) или низкотемпературной кристаллизацией из гексана (IIд). Пероксиды (IIa-е, IIIa, б) устойчивы, стабильны при хранении,

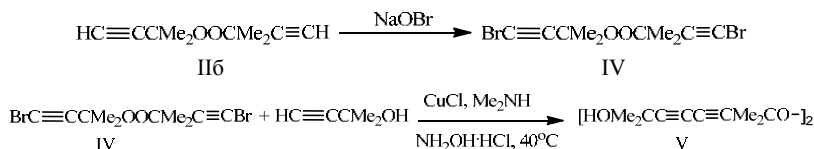
мало чувствительны к трению и удару, что позволяет их использовать в качестве промышленных инициаторов свободнорадикальных процессов [128, 131, 147]. Их индивидуальность устанавливали методом тонкослойной хроматографии.

Строение соединений (IIa-e, IIIa, б) подтверждали данными элементного анализа, криоскопического определения молекулярной массы, ИК и ПМР спектров (Таблицы 2 и 3).

В ИК спектрах соединений (IIa-e, IIIa, б) присутствовал ряд полос, подтверждавших строение этих пероксидов, в частности, полосы поглощения валентных колебаний $\equiv\text{CH}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ групп при 3300 ± 15 и 2120 ± 5 cm^{-1} соответственно, что характерно для монозамещенных ацетиленовых соединений [163]. Полоса поглощения в области 3400 cm^{-1} , характерная для валентных колебаний ассоциированных гидроксильных групп исходных соединений, в ИК спектрах синтезированных пероксидов (IIa-e, IIIa, б) отсутствует. Наличие алкилароматических групп в пероксидах (IIг, д) характеризовалось группой полос валентных колебаний CH_{Ar} в интервале $3095\text{-}3025$ и полосой колебаний $\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$ при $1605\text{-}1600$ cm^{-1} [163].

Определение активного кислорода в пероксидах (IIa-e, IIIa, б) методом иодометрии с применением конц. HCl [162] оказалось невозможным из-за присоединения образующегося в процессе аналитического определения HI к $\text{C}\equiv\text{C}$ группам [127, 130, 157].

Наличие в синтезированных пероксидах двух $\text{C}\equiv\text{CH}$ групп (IIб, IIIa, б) позволяет изучать реакционную способность этих соединений в реакциях, не затрагивающих лабильные пероксидные группы [127, 130]. В частности, при бромировании раствором NaOBr соединения (IIб) в водно-диоксановой среде, протекающем с сохранением пероксидной группы, был получен дибромсодержащий пероксид (IV) с выходом 60%. Реакцией конденсации полученного пероксида (IV) с 3-метил-1-бутин-3-олом в условиях реакции Ходкевича-Кадио [8, 74] был синтезирован диоксипероксид (V), содержащий две системы сопряженных ацетиленовых групп с выходом 63%.



Пероксиды (IV, V) – кристаллические вещества, стабильные при хранении, растворимы в ацетоне, метаноле и хлороформе. Их строение было подтверждено физико-химическими и обычными аналитическими методами (Таблицы 2 и 3).

Таблица 2.

Свойства пероксидов (IIa-e, IIIa, б, IV, V).

| № | Выход, % | Т. кип., или Т. пл. °C, (p, мм рт. ст.) | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | |
|------|-------------|--------------------------------------------|---------------|------------|------------|-------|
| | | | | | С | Н |
| IIa | 81.4 | 58-59 (15) | 0.8538 | 1.4225 | 71.63 | 11.03 |
| IIб | 21.1 | 71-72 (30) | 0.8128 | 1.4400 | 72.12 | 8.52 |
| IIв | 54.8 | 49-50 (0.02) | 0.9217 | 1.4605 | 74.84 | 10.93 |
| IIг | 78.2 | 73-74 (1) | - | - | 84.55 | 6.64 |
| IIд | 83ю7 | 69-70 | - | - | 84.55 | 6.64 |
| IIе | 63.8 | 75-76 (1) | 0.9083 | 1.4410 | 68.73 | 9.66 |
| IIIa | 57.1 | 71-72 (1) | 0.9396 | 1.4565 | 70.90 | 8.96 |
| IIIб | 49.4 | 82-83 (0.05) | 0.9618 | 1.4455 | 70.05 | 10.13 |
| IV | 60.4 | 44-45 | - | - | 36.77 | 3.99 |
| V | 63.4 | 108-109 | - | - | 72.85 | 8.45 |

Продолжение таблицы 2.

| № | Формула | Вычислено, % | | M | |
|------------------|----------------------------------------------------------------|--------------|-------|----------|-----------|
| | | С | Н | найденно | вычислено |
| IIa | C ₁₁ H ₂₀ O ₂ | 71.70 | 10.94 | 174.0 | 184.3 |
| IIб | C ₁₀ H ₁₄ O ₂ | 72.25 | 8.49 | 151.6 | 166.2 |
| IIв | C ₁₄ H ₂₄ O ₂ | 74.95 | 10.78 | 206.3 | 224.3 |
| IIг | C ₁₄ H ₁₈ O ₂ | 77.03 | 8.31 | 209.1 | 218.3 |
| IIд | C ₂₄ H ₂₂ O ₂ | 84.18 | 6.48 | 312.2 | 342.4 |
| IIе | C ₁₇ H ₂₈ O ₄ | 68.89 | 9.52 | 277.6 | 296.4 |
| IIIa | C ₁₈ H ₂₆ O ₄ | 70.56 | 8.55 | 298.3 | 306.4 |
| IIIб | C ₁₈ H ₃₀ O ₄ | 69.64 | 9.99 | 284.0 | 310.4 |
| IV ^{a)} | C ₁₀ H ₁₂ Br ₂ O ₂ | 37.07 | 3.73 | 297.2 | 324.0 |
| V | C ₂₀ H ₂₆ O ₄ | 72.70 | 7.93 | 304.6 | 330.4 |

Примечание. ^{a)} Найдено: Br, 49.65 %; Вычислено: Br, 49.32 %.

В ИК спектре дибромсодержащего пероксида (IV) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний C≡C группы при 2230 и ≡C-Br при 580 см⁻¹. Полосы поглощения C≡C исходного соединения (IV) в ИК спектре (V) отсутствовали [163]. Наличие сопряженных групп C≡C-C≡C в соединении (V) подтверждено данными УФ спектроскопии и характеризовалось наличием четырех характерных полос поглощения в области 219, 231, 242 и 256 нм [74]. В ИК спектре гидроксипероксида (V) выявлены полосы валентных колебаний ассоциированных гидроксильных групп при 2280 см⁻¹.

Таблица 3.

Данные ПМР спектров соединений (IIa-e, IIIa, б, IV, V).

| | |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IIa | 0.89 т (3H, Me), 1.15 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 1.35-1.48 м [4H, (CH ₂) ₂], 2.21 с (1H, C≡CH) |
| IIб | 1.44 с (12H, 2Me ₂ COO), 2.23 с (2H, 2C≡CH) |
| IIв | 1.17 с (6H, Me ₂ COO), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 1.62-1.92 м (11H, C ₆ H ₁₁), 2.22 с (2H, 2C≡CH) |
| IIг | 1.41 с (6H, Me ₂ COO), 1.53 с (6H, Me ₂ C), 2.17 с (2H, 2C≡CH), 7.05-7.40 м (5H, Ph) |
| IIд | 1.15 с (6H, Me ₂ C), 2.06 с (2H, 2C≡CH), 7.04-7.40 м (15H, Ph ₃ C) |
| IIе | 1.12 с (9H, Me ₃ COO), 1.38 с, 1.41 с, 1.44 с (18H, 3Me ₂ C) |
| IIIa | 1.45 с (24H, 4Me ₂ C), 2.25 с (2H, 2C≡CH) |
| IIIб | 1.20 с (12H, 2Me ₂ COO), 1.45 с (12H, 2Me ₂ C), 1.56 с [4H, (CH ₂) ₂], 2.25 с (2H, 2C≡CH) |
| IV ^{a)} | 1.45 с (12H, 2Me ₂ COO) |
| V | 1.41 с и 1.45 с (24H, 4Me ₂ C), 4.50 с (2H, 2OH) |

3-Метил-3-гидроперокси-1-бутин (I). Ранее был получен окислением 50%-ной H₂O₂ 3-метил-1-бутин-3-ола [159]. Для синтеза пероксидов (IIa-e, IIIa, б) использовали гидропероксид (I) разной степени чистоты: 85-88%-ной (был получен перегонкой реакционного продукта), содержащий в качестве примеси ди(2-метил-3-бутин-2-ил)пероксид (IIб) [наличие примеси (IIб) не влияло на протекание реакций (I) со спиртами и диолами и из-за большого различия в температурах кипения (IIб) и конечных продуктов легко удалялась перегонкой целевых соединений в вакууме]; 95-97%-ной чистоты, полученный дополнительной очисткой перегнанного продукта через его Na соль, при этом выделяли в чистом виде также пероксид (IIб) [из 24 г гидропероксида (I) 85%-ной чистоты получали 12 г 95-97%-ного (I), 5 г 90%-ного (I) и 2 г очищенного (IIб)].

3-Метил-3-(2-метил-2-пентилперокси)-1-бутин (IIa). К смеси 11.8 г 85%-ного гидропероксида (I) и 10.2 г (0.1 моль) 2-метилпентан-2-ола при перемешивании и 0°C прикапывали 8.6 мл (0.1 моль) 70%-ной H₂SO₄. Температуру медленно за 0.5 ч поднимали до 20-23°C и выдерживали при перемешивании 6 ч. Добавляли 100 мл пентана, органический слой промывали насыщенным раствором NaHCO₃, водой, сушили MgSO₄. После первой перегонки остатка в вакууме получали 15 г пероксида (IIa).

Ди(2-метил-3-бутин-2-ил)пероксид (IIб). Получали из 3.2 г (0.03 моль) 95%-ного (I), 2.5 г (0.03 моль) 3-метил-1-бутин-3-ола в присутствии 6.2 г 90.045 моль) 70%-ной H₂SO₄ согласно [159]. Получали 1.05 г пероксида (IIб).

Варьированием условий проведения реакции (температуры от 0°C до 70-80°C, времени проведения реакции от 5 до 48 ч, использование в качестве катализатора эфира трифтористого бора, катионита КРС-40Т (H-форма), 57%-ной хлорной кислоты) не удалось повысить выходы пероксида (IIб). Можно

предположить, что во всех приведенных условиях, по-видимому, происходит значительная дегидратация 3-метил-1-бутин-3-ола с образованием соответствующего непредельного соединения.

3-Метил-(2-циклогексил-2-пропилперокси)-1-бутин (IIв). Пример 1. К 2.0 мл (0.023 моль) 70%-ной H_2SO_4 при 20-23°C прибавляли по каплям при перемешивании смесь 3.3 г (0.023 моль) 2-циклогексилпропан-2-ола и 2.4 г (0.023 моль) 95%-ного (I) в 65 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь выдерживали при 20-23°C 6 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, нейтрализовали кристаллическим $NaHCO_3$, продукт экстрагировали гексаном, вытяжки промывали 10%-ным, затем 50%-ным водным раствором $NaOH$ [для удаления непрореагировавшего гидропероксида (I)], сушили над порошкообразным $NaOH$. Растворитель удаляли, остаток (2.65 г) очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 100/400 мкм, элюент: гексан. При этом выделяли 1.4 г пероксида (IIв), последующая промывка колонки эфиром позволяет выделить 0.75 г исходного 2-циклогексилпропан-2-ола. Выход пероксида (IIв) – 34.8% (в расчете на прореагировавший 2-циклогексилпропан-2-ол).

Пример 2. Смесь, содержащую 2.8 г (0.027 моль) 95%-ного (I), 3.3 г (0.023 моль) 2-циклогексилпропан-2-ола, 15 мл бензола и 0.06 мл 57%-ной хлорной кислоты, выдерживали при 70-80°C в течение 6 ч. Добавляли 100 мл гексана, промывали водой, водным раствором $NaHCO_3$, сушили $MgSO_4$. После первой перегонки остатка в вакууме получали 2.85 г (54.8% в расчете на взятый в реакцию 2-циклогексилпропан-2-ол) пероксида (IIв).

3-Метил-3-(2-фенил-2-пропилперокси)-1-бутин (IIг). Синтезировали из гидропероксида (I) и 2-фенилпропан-2-ола в среде уксусной кислоты (молярное соотношение реагентов [(I) : спирт : 70%-ной H_2SO_4 – 1.3 : 1 : 1] аналогично синтезу (IIв), (пример 1) с выходом 65.6% (после перегонки) или без растворителя (молярное соотношение реагентов 1 : 1 : 1), аналогично синтезу пероксида (IIа).

3-Метил-3-трифенилметилперокси-1-бутин (IIд). Получали из 8 г (0.068 моль) 85%-ного гидропероксида (I), 15.6 г (0.06 моль) трифенилметанола в присутствии 5.2 мл (0.06 моль) 70%-ной H_2SO_4 в 200 мл ледяной уксусной кислоты, аналогично синтезу соединения (IIв) (пример 1). Остаток (после обработки реакционного продукта $NaHCO_3$ и водой, и отгонки растворителя) представляет собой кристаллическое вещество в количестве 17.2 г. Окончательную очистку осуществляли низкотемпературной кристаллизацией из гексана.

2,5-Диметил-2-(2-метил-3-бутин-2-илперокси)-5-трет.-бутилперокси-3-гексин (IIе). Получали аналогично синтезу (IIа) из 5.9 г (0.0275 моль) 2,5-диметил-2-гидрокси-5-трет.-бутилперокси-3-гексина [157], 3.9 г (0.33 моль) 85%-ного гидропероксида (I) и 2.5 мл (0.033 моль) 70%-ной H_2SO_4 . Перегонкой в вакууме выделили 5.2 г дипероксида (IIе) (63.8% от теоретического).

2,5-Диметил-2,5-ди(2-метил-3-бутин-2-илперокси)-3-гексин (IIIа) и 2,5-диметил-2,5-ди(2-метил-3-бутин-2-илперокси)гексан (IIIб). Синтезировали из

соответствующих диолов, гидропероксида (I), без растворителя (катализатор - 70%-ная H_2SO_4) аналогично синтезу (IIa). Получали (IIIa) с выходом 57.1% (после первой перегонки), (IIIб) – 49.4% (в расчете на обработанный 40%-ным NaOH и вакуумированный реакционный продукт, окончательную очистку проводили перегонкой в вакууме).

Ди(4-бром-2-метил-3-бутин-2-ил)пероксид (IV). Прибавляли по каплям раствор 3.9 г (0.0235 моль) пероксида (IIб) в 50 мл диоксана при интенсивном перемешивании и температуре 20-23°C к раствору NaOBr (был получен из 9.5 мл брома, 29.3 г NaOH и 230 мл воды). Реакционную смесь выдерживали при 20-23°C 12 ч при интенсивном перемешивании. Реакционный продукт очищали низкотемпературной кристаллизацией из гексана или возгонкой в вакууме. Получали 4.6 г пероксида (IV).

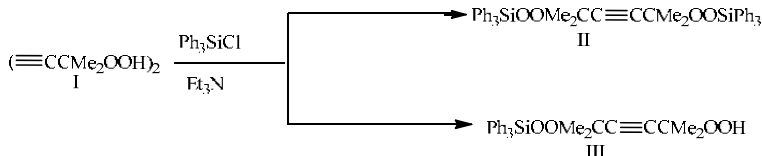
Ди(2,7-диметил-7-гидрокси-3,5-октадин-2-ил)пероксид (V). Получали аналогично синтезу диацетиленовых гидроксипероксидов [79] из 1.3 г (0.016 моль) 3-метил-1-бутин-3-ола, 1.7 г дибромпероксида (IV) (0.00525 моль) в среде 20 мл диоксана, 7 мл (0.052 моль) водного диметиламина, 0.15 г (0.002 моль) гидроксилана гидрохлорида и 0.01 г (0.0001 моль) CuCl в качестве катализатора. Получали 1.1 г перекристаллизованного из гексана пероксида (V).

Более подробно материалы подглавы 1.2. изложены в работе [84].

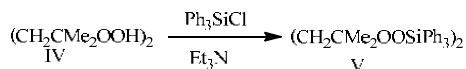
1.3. Силилирование триметил(фенил)хлорсиланами пероксидных производных 2,5-диметил-3-гексин(гексан)-2,5-диолов

Алкил(аралкил)хлорсиланы широко используются для синтеза высокотемпературных кремнийорганических пероксидов – добавок в различных процессах полимерной химии, в том числе для промотирования адгезии полиолефинов к различным материалам [138]. В работе [168] исследована возможность использования триметил(фенил)хлорсиланов в реакциях силилирования дигидропероксидов, гидроксигидропероксидов и гидроксипероксидов на основе ацетиленового диола – 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола и его насыщенного аналога – 2,5-диметилгексан-2,5-диола.

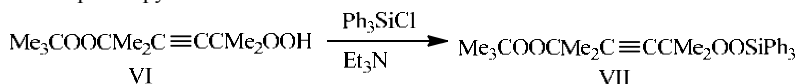
Силилирование дигидропероксида (I) трифенилхлорсиланом в присутствии триэтиламина в зависимости от условий протекало как по двум, так и по одной из двух гидропероксидных групп соединения (I). При молярном соотношении $\text{Ph}_3\text{SiCl} : (\text{I}) : \text{Et}_3\text{N} = 2 : 1 : 2$ образовывался дипероксид (II), при молярном соотношении указанных реагентов 1 : 1 : 1 был выделен с выходом 54% кремнийорганический пероксид (III), содержащий гидропероксидную группу.



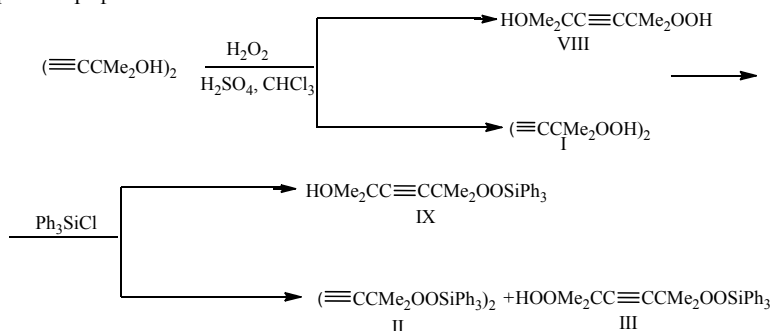
При силилировании трифенилхлориланом насыщенного аналога дигидропероксида (I) – соединения (IV) в аналогичных условиях независимо от молярного соотношения исходных реагентов удалось выделить в индивидуальном состоянии с выходом 35% лишь продукт взаимодействия по одной из двух гидропероксидных групп – гидропероксипероксид (V).



Реакция трифенилхлорсилана с гидроксипероксидом (VI) в присутствии триэтиламина в среде сухого эфира при 20-23°C приводила к образованию дипероксида (VII), содержащего одновременно алкилперокси- и силилпероксигруппы.

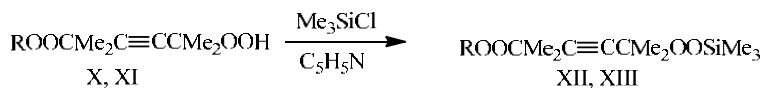


В случае гидроксигидропероксида (VIII) трифенилхлорсилан в изученных условиях реагирует только по гидропероксидной группе с образованием кремнийорганического гидропероксида (IX). Так как гидроксигидропероксид (VIII), получаемый обработкой 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола H_2O_2 в присутствии 70%-ной H_2SO_4 [157], содержит в качестве примесей до 10% дигидропероксида (I), было отмечено образование наряду с целевым соединением (IX) продуктов силилирования дигидропероксида (I) – соединений (II) и (III) (согласно данных тонкослойной хроматографии на «Silufol UV-254»). Пероксид (IX) с выходом 45% был выделен из реакционной смеси с помощью колоночной хроматографии с силикагелем Л 100/400 мкм.



Как и в случае гидроксигидропероксида (VIII), трифенилхлорсилан в аналогичных условиях не взаимодействует и с гидроксильными группами гидроксипероксидов (X, XI). Варьирование условий реакции (большой избыток трифенилхлорсилана, нагрев реакционной смеси в бензоле при 50-70°C, использование в качестве катализатора пиридина или силилирование смесью трифенилхлорсилана и гексаметилдисилазана) приводило лишь к превращению части трифенилхлорсилана в трифенилсиланол. Силилирование гидроксипероксидов (X, XI) удалось осуществить лишь при использовании

триметилхлорсилана. Реакция соединения (X) с триметилхлорсиланом в присутствии пиридина протекала медленно (при 30°C в пентане она завершалась за 18 ч с выходом пероксида (XII) – 71%.



R = Me₃C (X, XII), Ph₃C (XI, XIII).

Процесс ускоряется при использовании 20%-ного избытка триметилхлорсилана, и бензола в качестве растворителя [5-7 ч, с выходом (XII) – 84%]. Быстрее [за 3 ч с выходом соединения (XII) – 77%] гидроксипероксид (X) силилировался смесью триметилхлорсилана и гексаметилдисилазана в соотношении 1:1 в присутствии пиридина. Гидроксипероксид (XI) с аралкилпероксигруппой силилировался значительно медленнее по сравнению с гидроксипероксидом с алкилпероксигруппой (X) [лишь через 13 ч на пластинках «Silufol UV-254» проявлялось характерное пятно ожидаемого продукта (XIII)]. Соединение (XIII) было выделено с выходом 40% только при использовании двойного избытка триметилхлорсилана и гексаметилдисилазана (20ч, 50°C).

Синтезированные пероксиды представляют собой твердые кристаллические вещества (II, III, V, VII) или бесцветные жидкости (IX, XII, XIII), растворимые в обычных органических растворителях и не растворимые в воде, они стабильны при хранении при 20-23°C и длительном хранении при 0-5°C, мало чувствительны к трению и удару, совершенно не взрывчаты, и в отличие от обычных пероксидов [152], не могут использоваться не по назначению и для антиобщественных целей [169-171]. Строение пероксидов подтверждали данными элементного анализа, определения молекулярной массы криоскопически в бензоле (Таблица 4), ИК и ПМР спектров. В ИК спектрах синтезированных пероксидов имеются полосы поглощения в области 1430, 1118±2 см⁻¹, характерные для связей Si-C₆H₅; 1260 см⁻¹ – Si-Me [163]. Наличие ароматических групп характеризуется полосами валентных колебаний бензольного кольца в интервале 3085-3025 см⁻¹ и полосой колебаний скелета бензольного кольца при 1605-1600 см⁻¹. В ИК спектрах соединений (III, V, IX) имеются также полосы поглощения валентных колебаний О-Н ассоциированных гидрокси- и гидропероксигрупп в области 3400 см⁻¹ [163].

Пероксиды (XII, XIII) оказались эффективными промоторами адгезии полиолефинов к металлам [172, 173], пероксиды (II, XII) – интересными объектами для изучения их фотохимических превращений в жидкой фазе [174].

Таблица 4.

Константы, выходы и данные элементного анализа пероксидов
(II, III, V, VII, IX, XII, XIII).

| № | Выход, % | Т. пл., или Т. кип., °C | Найдено, % | | | |
|--------------------|----------|----------------------------|------------|-------|-------------------|------|
| | | | C | H | O _{акт.} | Si |
| II | 62.4 | 122-123 | 76.80 | 6.21 | 4.56 | 7.74 |
| III | 53.2 | 53-55 | 71.16 | 7.14 | 7.33 | 6.44 |
| V | 34.4 | 43-44 | 71.48 | 7.71 | 7.38 | 6.39 |
| VII | 65.4 | 88-90 | 73.89 | 7.66 | 3.24 | 7.14 |
| IX | 45.2 | — | 75.30 | 7.04 | — | — |
| XII ^{a)} | 84.0 | 73-74 (1) | 63.10 | 10.97 | — | 9.25 |
| XIII ^{b)} | 41.0 | — | 75.60 | 8.08 | — | 4.99 |

Продолжение таблицы 4.

| № | Формула | Вычислено, % | | | | M | |
|--------------------|----------------------------------------------------------------|--------------|-------|-------------------|------|---------|-----------|
| | | C | H | O _{акт.} | Si | найдено | вычислено |
| II | C ₄₄ H ₄₂ O ₄ Si ₂ | 76.48 | 6.12 | 4.63 | 8.12 | 661 | 691.0 |
| III | C ₂₀ H ₂₈ O ₄ Si | 72.19 | 6.52 | 7.40 | 6.49 | 426 | 432.6 |
| V | C ₂₆ H ₃₂ O ₄ Si | 71.52 | 7.38 | 7.38 | 6.43 | 437 | 436.6 |
| VII | C ₃₀ H ₃₆ O ₄ Si | 73.73 | 7.42 | 6.55 | 5.74 | 449 | 488.7 |
| IX | C ₂₆ H ₂₈ O ₃ Si | 74.96 | 6.77 | 3.84 | 6.74 | 408 | 416.6 |
| XII ^{a)} | C ₁₅ H ₃₀ O ₃ Si | 62.89 | 10.50 | — | 9.79 | 283 | 286.5 |
| XIII ^{b)} | C ₃₀ H ₃₆ O ₄ Si | 76.23 | 7.67 | — | 5.93 | 420 | 472.7 |

Примечание. ^{a)} XII: d_{20}^{20} 0.857, n_D^{20} 1.4290. ^{b)} XIII: d_{20}^{20} 0.946, n_D^{20} 1.5465.

2,5-Диметил-2,5-дитрифенилсилилперокси-3-гексин (II). К раствору 0.87 г (0.005 моль) дигидропероксида (I) и 0.5 г (0.011 моль) триэтиламина в 10 мл сухого диэтилового эфира при 10°C и перемешивании прибавляли в течение 5-10 мин раствор 2.94 г (0.01 моль) трифенилхлорсилана в 25 мл эфира. Реакционную смесь перемешивали 5 ч при 20-23°C и оставляли при той же температуре на 18 ч, затем добавляли 75 мл эфира, перемешивали 0.5 ч, гидрохлорид триэтиламина отфильтровывали, растворитель удаляли, остаток очищали низкотемпературной кристаллизацией из сухого диэтилового эфира. Получали 2.15 г (62.4% от теорет.) дипероксида (II).

2,5-Диметил-2-гидроперокси-5-трифенилсилилперокси-3-гексин (III). К раствору 0.87 г (0.005 моль) дигидропероксида (I) в 10 мл диэтилового эфира прибавляли при 10°C и перемешивании смесь 0.5 г (0.011 моль) триэтиламина и 1.47 г (0.005 моль) трифенилхлорсилана в 30 мл эфира. Реакционную смесь перемешивали 7 ч при 20-23°C, гидрохлорид триэтиламина отфильтровывали, растворитель удаляли, реакционный продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле Л 100/400 мкм, элюент – пентан-эфир, 20:1. Выделяли 0.15 г дипероксида (II), 0.7 г смеси пероксидов (II и III) и 1.15 г (53.2% от теорет.) хроматографически чистого пероксида (III).

2,5-Диметил-2-гидроперокси-5-трифенилсилилпероксигексан (V).

Раствор 1.78 г (0.01 моль) дигидропероксида (IV), 2.8 мл (0.02 моль) триэтиламина и 5.88 г (0.02 моль) трифенилхлорсилана в 75 мл сухого диэтилового эфира выдерживали при 20-23°C в течение 72 ч (из них 18 ч при перемешивании), выпавший гидрохлорид триэтиламина отфильтровывали, растворитель удаляли. Реакционный продукт растворяли в смеси гексан-эфир (5:1), при стоянии на холоду выпадало около 1.2 г кристаллического продукта, в основном состоящего из непрореагировавшего трифенилхлорсилана и незначительного количества продукта реакции по двум гидропероксигруппам – соединения (IV). Маточный раствор вакуумировали, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле Л 100/400 мкм, элюент – гексан-эфир, 10:1 – 100 мл и 4:1 – 100 мл). Получали 1.4 г (34.4% от теорет.) целевого пероксида (V).

2,5-Диметил-2-трет.-бутилперокси-5-трифенилсилилперокси-3-гексин (VII). Получали из 0.01 моль соединения (IV), 0.01 моль трифенилхлорсилана в присутствии 0.01 моль триэтиламина в среде сухого эфира при 20-23°C. Целевой продукт (VII) очищали перекристаллизацией из пентана. Получали 3.2 г (65.4% от теорет.) пероксида (VII).

2,5-Диметил-2-гидрокси-5-трифенилсилилперокси-3-гексин (IX).

Получали из 0.08 моль гидроксипероксида (VIII), 0.08 моль трифенилхлорсилана в присутствии 0.08 моль триэтиламина в среде 50 мл сухого эфира при 20-23°C. Целевой продукт от примесей соединений (II и III) очищали колоночной хроматографией на силикагеле Л 100/400 мкм, элюент – гексан-эфир, бензол. Получали 1.5 г (45,2% от теорет.) соединения (IX).

2,5-Диметил-2-трет.-бутилперокси-5-триметилсилилокси-3-гексин

(XII). К 4.28 г (0.02 моль) гидроксипероксида (X) и 1.58 г (0.02 моль) пиридина в 30 мл сухого бензола прибавляли смесь 2.17 г (0.02 моль) триметилхлорсилана и 3.2 г (0.02 моль) гексаметилдисилазана. Перемешивали 3 ч при 50°C. Реакционный продукт перегоняли в вакууме. Получали 4.46 г (77% от теорет.) пероксида (XII).

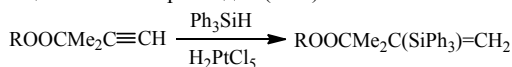
2,5-Диметил-2-трифенилметилперокси-5-триметилсилилокси-3-гексин

(XIII). Получали из 0.005 моль гидроксипероксида (XI), 0.01 моль триметилхлорсилана, 0.01 моль гексаметилдисилазана в присутствии 0.005 моль пиридина в среде бензола при 50°C в течение 20 ч. Пероксид (XIII) очищали колоночной хроматографией на силикагеле Л 100/400 мкм, элюент – пентан. Получали 0.96 г (41% от теорет.) соединения (XIII).

Более подробно материалы подглавы 1.3. изложены в работе [168].

1.4. Гидросилилирование пероксиалкинов силанами

Гидросилилирование ацетиленовых соединений ранее было досконально исследовано на многочисленных примерах [175]. Однако, в работе [95] было показано, что реакция 3-метил-3-алкилперокси-1-бутинов (**1а-г**) с трифенилсиланом протекает с сохранением лабильной пероксидной группы и присоединением к ацетиленовой группе, что открывает путь синтеза нового типа кремнийсодержащих алкенилпероксидов (**2а-г**).



1а-г

2а-г

R = Me₃C (а), EtMe₂C (б), PrMe₂C (в), Me(CH₂)₄Me₂C (г)

Гидросилилирование пероксиалкинов (**1а-г**) трифенилсиланом осуществлено в присутствии катализатора Спайера [176-178] при температуре от 20 до 50°C. В изученных условиях преимущественно образовывались 3-метил-3-*трет.*-алкилперокси-2-трифенилсилил-1-бутены (**2а-г**).

3-Метил-3-*трет.*-бутилперокси-2-трифенилсилил-1-бутен (2а). К смеси 0.01 моль 3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутина (**1а**) и 0.5 мл раствора H₂PtCl₅ (в изопропиловом спирте) в 40 мл гексана прибавляли по каплям раствор 0.01 моль трифенилсилана в 10 мл гексана при температуре 20°C. Реакционную смесь нагревали при 50°C в течение 1.5 ч. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ГЖХ по расходу соединения (**1а**). Растворитель отгоняли в вакууме, твердый остаток кристаллизовали из смеси гексан-эфир (4:1). Получали 2.78 г (66%) пероксида (**2а**), т. пл. 85.5-86.5°C. Спектр ПМР (CCl₄, δ, м.д.): 1.12 с (9H, Me₃C), 1.28 с (6H, Me₂C), 6.10 с (2H, =CH₂), 7.04-7.36 м (15H, Ph₃Si). Найдено, %: C 78.27; H 7.85; O_{акт.} 3.84; Si 6.66. M 383. C₂₇H₃₂O₂Si. Вычислено, %: C 77.84; H 7.72; O_{акт.} 3.84; Si 6.73. M 416.6

По аналогичной методике были синтезированы и соединения (**2б-г**).

3-Метил-3-*трет.*-пентилперокси-2-трифенилсилил-1-бутен (2б). Выход 64%, т. пл. 57-58°C. Спектр ПМР (CCl₄, δ, м.д.): 0.76 т (3H, Me), 1.04 с (6H, Me₂COO), 1.28 с (6H, Me₂C), 1.38 к (2H, CH₂), 6.10 с (2H, =CH₂), 7.02-7.34 м (15H, Ph₃Si). Найдено, %: C 78.24; H 8.53; O_{акт.} 3.52; Si 6.80. M 441. C₂₈H₃₄O₂Si. Вычислено, %: C 78.08; H 7.96; O_{акт.} 3.72; Si 6.51. M 430.6.

3-Метил-3-(1,1-диметилбутилперокси)-2-трифенилсилил-1-бутен (2в). Выход 51%, т. пл. 50-51°C. Спектр ПМР (CCl₄, δ, м.д.): 0.84 т (3H, Me), 1.10 с (6H, Me₂COO), 1.30 с (6H, Me₂C), 1.20-1.44 м [4H, (CH₂)₂], 6.10 с (2H, =CH₂), 7.04-7.36 м (15H, Ph₃Si). Найдено, %: C 78.36; H 8.64; O_{акт.} 3.59; Si 6.31. M 436. C₂₉H₃₆O₂Si. Вычислено, %: C 78.33; H 8.16; O_{акт.} 3.59; Si 6.31. M 444.7.

3-Метил-3-(1,1-диметилгексилперокси)-2-трифенилсилил-1-бутен (2г). Выход 57%, т. пл. 29-31°C. Спектр ПМР (CCl₄, δ, м.д.): 0.78 т (3H, Me), 1.02 с (6H, Me₂COO), 1.20 с (6H, Me₂C), 1.06-1.34 м [8H, (CH₂)₄], 5.70 с (2H, =CH₂), 6.48-6.92

м (15Н, Ph₃Si). Найдено, %: С 79.00; Н 8.66; O_{акт.} 3.24; Si 6.37. М 452. С₃₁Н₄₀О₂Si. Вычислено, %: С 78.76; Н 8.46; O_{акт.} 3.38; Si 5.94. М 472.7.

В ИК спектрах синтезированных соединений (**2а-г**), записанных в KBr, отсутствовали полосы поглощения исходных соединений (C≡C, ≡C-H, Si-H) и наблюдались полосы поглощения целевых соединений, расположенные в области 1430, 1119-1110 (SiPh₃), 1627-1623 (C=C) см⁻¹ [163].

В Таблице 5 приведены данные ПМР спектров алкенилпероксидов, выделенных из реакционных смесей, полученных по реакции гидросилилирования трифенилсианом ацетиленовых *трет.*-бутилпероксидов (**1а-г**) и описанных в работе [95]. При анализе этих соединений на спектрометре JNM PS-100 МГц (JEOL, Япония) в области олефиновых протонов наблюдалась синглетная линия, отнесенная авторами к группе =CH₂ (α-изомер). Дальнейшие дополнительные исследования на спектрометре с большей рабочей частотой (WM-360 МГц) показали, что для олефиновых протонов наблюдается типичный спектр системы АВ с константой спин-спинового взаимодействия J_{HH} ~19 Гц и разницей химических сдвигов между дублетами ~36 Гц, что соответствует β-изомеру. В связи с этим алкенилпероксиды (**2а-г**) следует считать индивидуальными β-изомерами [92, 95].

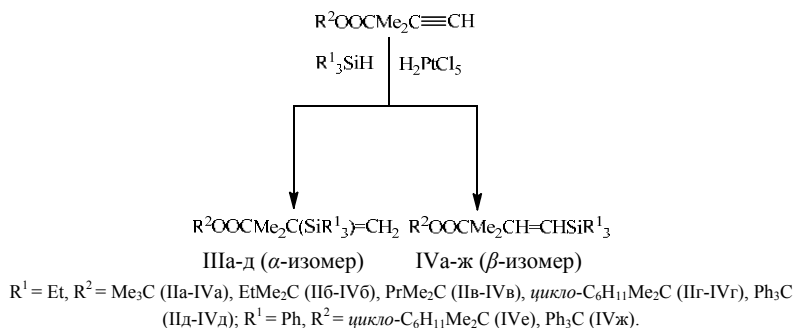
Таблица 5.

Данные спектров ПМР алкенилпероксидов (**2а-г**), δ, м.д. (J_{HH}, Гц).

| № | CH=CH | SiPh ₃ | Me ₃ COO, Me ₂ COO | CMe ₂ | R |
|-----------|---------------------|-------------------|---------------------------------------------|------------------|----------------------------------------------------------|
| 2а | 6.36, 6.26 д (19.0) | 7.26-7.55 м | 1.15 с | 1.32 с | — |
| 2б | 6.28, 6.20 д (18.0) | 7.27-7.52 м | 1.11 с | 1.34 с | 0.85 т (Me), 1.51 к (CH ₂) |
| 2в | 6.33, 6.24 д (19.0) | 7.30-7.54 м | 1.17 с | 1.32 с | 0.84 т (Me), 1.28-1.43 м (CH ₂) ₂ |
| 2г | 6.34, 6.24 д (19.0) | 7.29-7.54 м | 1.11 с | 1.31 с | 0.85 т (Me), 1.15-1.48 м (CH ₂) ₄ |

С целью расширения диапазона сведений о реакционной способности пероксиалкинов по отношению к реакции гидросилилирования и установления ее синтетических возможностей было изучено взаимодействие триэтилалана и трифенилсилана с рядом пероксиалкинов (IIа-д) [92].

Гидросилилирование триэтилсианом (Iа) 3-метил-3-(*трет.*-алкил-, циклоалкил-, аралкилперокси)-1-бутинов (IIа-д) в присутствии катализатора Спайера [176-178] при 20-50°C, как и в случае гидросилилирования 3-метил-3-*трет.*-алкилперокси-1-бутинов [95], протекает с сохранением пероксидной группы и присоединением одной молекулы гидросилана (Iа, б). При этом образуются алкенилпероксиды (IIIа-д, IVа-ж). Аналогично протекает гидросилилирование 3-метил-3-(1-метил-1-циклогексилэтилперокси)-, 3-трифенилметилперокси)-1-бутинов (IIг, д) трифенилсианом (Iб). Две молекулы гидросилана (Iа, б) не присоединялись к пероксиалкинам (IIа-д) ни при молярном соотношении соединений (Iа, б) : (IIа-д), равном 2 : 1, ни при действии молекулы гидросилана (Iа, б) на продукты моноприсоединения (IIIа-д, IVа-ж).



По структурной направленности реакции гидросилилирования пероксиалкинов гидросиланами (Ia, б) протекают подобно непероксидным замещенным моноацетиленам [179-182]. Наличие лабильной пероксидной группы в соединениях (IIa-д) в изученных условиях не оказывает заметного влияния на стереохимию реакции, при этом присоединение силанов к пероксиалкинам идет с образованием аддуктов в виде двух региоизомеров с преобладанием β -изомера, имеющего *транс*-конфигурацию. В случае трифенилсилана и циклоалкил- (IIг) и аралкилпероксидов (IIд) наблюдалось образование лишь β -изомера.

Наиболее гладко присоединяют молекулу гидросилана (Ia, б) пероксиалкины (IIa-в, $\text{R}^2 = \text{алкил}$), [молярное соотношение гидросилан-пероксиалкин равнялось 1 : (1-1.5), 30 мл катализатора в виде 0.2 М раствора H_2PtCl_5 в изопропиловом спирте на 1 моль исходного алкина, температура проведения реакции – 50°C]. В этих условиях реакция обычно заканчивалась за 5-8 ч. Циклоалкил- (IIг) и аралкилпероксиды (IIд) реагируют с гидросиланами (Ia, б) медленнее (в этих же условиях не менее 12-20 ч). Более быстрому протеканию процесса гидросилилирования и высокой конверсии исходного алкина способствует использование 1.5-2-кратного избытка гидросилана (Ia, б). Например, для пероксиалкина (IIa, б) и триэтилсилана (Ia) реакция завершалась уже за 1-1.5 ч. Скорость реакции гидросилилирования резко понижается при снижении температуры ее проведения до 20-23°C или при использовании меньших по сравнению с оптимальными количеств катализатора. Так, гидросилилирование соединения (IIa) трифенилсиланом (Iб) при 20-23°C замедлялось до 4-5 сут. При использовании в реакции триэтилсилана (Ia) и пероксиалкина (IIa) 15 мл катализатора Спайера (при сохранении остальных параметров проведения реакции) гидросилилирование протекало более 18-20 ч, а реакция трифенилсилана (Iб) с пероксиалкином (IIa) [95] в присутствии катализатора меньшей концентрации (50 мл 0.002 М раствора H_2PtCl_5 в изопропиловом спирте на 1 моль исходного алкина) не проходила даже при выдерживании реакционной смеси более 30 ч.

Таблица 6.
Свойства пероксидов (IIIa-д, IVa-ж).

| № | Выход, % | Т. кип., или Т. пл. °С, (р, мм рт. ст.) | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | | |
|-----------|----------|--------------------------------------------|---------------|------------|------------|-------|-------------------|-------|
| | | | | | С | Н | O _{акт.} | Si |
| IIIa, IVa | 91 | 40-42 (0.02) | 0.853 | 1.4431 | 65.94 | 12.34 | 5.66 | 10.64 |
| IIIб, IVб | 85 | 57-58 (0.02) | 0.865 | 1.4472 | 67.27 | 12.17 | 5.35 | 10.20 |
| IIIв, IVв | 84 | 59-60 (0.02) | 0.855 | 1.4490 | 67.94 | 12.31 | 5.05 | 9.43 |
| IIIг, IVг | 80 | — | 0.903 | 1.4679 | 70.95 | 12.37 | 3.51 | 8.61 |
| IIIд, IVд | 87 | — | 0.998 | 1.5517 | 78.62 | 8.83 | 2.81 | 5.99 |
| IVе | 82 | 47-48 | — | — | 79.34 | 8.32 | 2.63 | 5.60 |
| IVж | 40 | 141 | — | — | 83.58 | 6.43 | 2.14 | 4.80 |

Продолжение таблицы 6.

| № | Формула | Вычислено, % | | | | М | |
|-----------|---------------------------------------------------|--------------|-------|-------------------|-------|---------|-----------|
| | | С | Н | O _{акт.} | Si | найдено | вычислено |
| IIIa, IVa | C ₁₅ H ₃₂ O ₂ Si | 66.07 | 11.87 | 5.87 | 10.03 | 265 | 272 |
| IIIб, IVб | C ₁₆ H ₃₄ O ₂ Si | 67.07 | 11.96 | 5.58 | 9.80 | 278 | 286 |
| IIIв, IVв | C ₁₇ H ₃₆ O ₂ Si | 67.94 | 12.07 | 5.32 | 9.33 | 289 | 300 |
| IIIг, IVг | C ₂₀ H ₄₀ O ₂ Si | 70.46 | 11.54 | 4.69 | 8.23 | 328 | 340 |
| IIIд, IVд | C ₃₀ H ₃₈ O ₂ Si | 78.55 | 8.34 | 3.48 | 6.11 | 418 | 458 |
| IVе | C ₃₂ H ₄₂ O ₂ Si | 79.26 | 8.30 | 3.29 | 5.70 | 434 | 485 |
| IVж | C ₄₂ H ₃₈ O ₂ Si | 83.67 | 6.35 | 2.65 | 4.65 | 548 | 602 |

Таблица 7.
Данные спектров ПМР продуктов гидросилилирования
(IIIa-д, IVa-ж), δ, м.д. (J_{HH}, Гц).

| № | Содержание в смеси, % | =CH ₂ , CH=CH | SiCH ₂ | SiCMe | R ² | CMe ₂ в R ² | CMe ₂ C=C |
|------|-----------------------|--------------------------|-------------------|--------|--------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| IIIa | 16 | 5.78, 5.37 д (1.8) | 0.76 κ | 0.96 τ | 1.26 с | — | 1.38 с |
| IVa | 84 | 6.22, 5.68 д (19.6) | 0.61 κ | 0.97 τ | 1.24 с | — | 1.32 с |
| IIIб | 20 | 5.73, 5.31 д (1.8) | 0.70 κ | 0.90 τ | 0.85 τ, 1.51 κ | 1.16 с | 1.34 с |
| IVб | 80 | 6.17, 5.63 д (19.2) | 0.56 κ | 0.92 τ | 0.85 τ, 1.51 κ | 1.15 с | 1.27 с |
| IIIв | 24 | 5.83, 5.31 д (1.8) | 0.70 κ | 0.89 τ | 0.91 τ, 1.30 κ, 1.47 м | 1.17 с | 1.33 с |
| IVв | 76 | 6.17, 5.63 д (19.2) | 0.57 κ | 0.93 τ | 0.90 τ, 1.30 κ, 1.47 м | 1.15 с | 1.25 с |
| IIIг | 23 | 5.72, 5.30 д (1.7) | 0.70 κ | 0.92 τ | 1.41-1.79 м | 1.11 с | 1.35 с |
| IVг | 77 | 6.17, 5.61 д (19.7) | 0.57 κ | 0.93 τ | 1.41-1.79 м | 1.10 с | 1.26 с |
| IIIд | 33 | 5.71, 5.31 д (1.8) | 0.68 κ | 0.85 τ | 7.24-7.47 м | — | 1.22 с |
| IVд | 67 | 5.98, 5.66 д (19.2) | 0.60 κ | 0.98 τ | 7.24-7.47 м | — | 1.12 с |
| IIIе | 100 | 6.63, 6.33 д (19.4) | — | — | 0.84-1.76 м, 7.31-7.55 м | 1.06 с | 1.31 с |
| IIIж | 100 | 6.29, 6.20 д (18.4) | — | — | 7.20-7.56 м | — | 1.14 с |

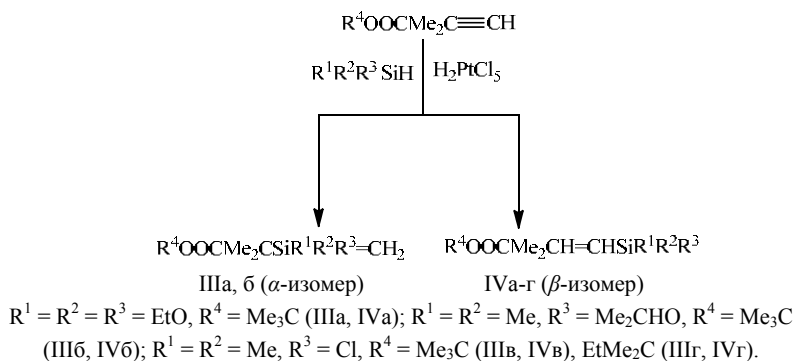
Соединения (IIIa-д, IVa-ж) стабильны при хранении, хорошо растворимы в органических растворителях и не растворимы в воде. Их физико-химические константы, выходы и данные элементного анализа представлены в Таблице 6, а данные ПМР спектров – в Таблице 7.

В ИК спектрах пероксидов (IIIa-д, IVa-ж) отсутствуют полосы поглощения исходных соединений и имеются полосы поглощения в области 1627-1623 см^{-1} , характерные для группы $\text{C}=\text{C}$; 1430, 1119-1110 см^{-1} (SiPh_3) (IVe, ж). Данные спектров ПМР (Таблица 7) подтверждают образование аддуктов в виде α - и β -изомеров. Преобладающим является β -изомер [для пероксидов (IVe, ж) он является единственным] с *транс*-конфигурацией протонов у двойной связи, имеющих характерный спектр системы типа *AB*, константа спин-спинового взаимодействия $J_{\text{HH}} \sim 19$ Гц. α -Изомер имеет геминальное расположение олефиновых протонов ($J_{\text{HH}} 1.8$ Гц). Доказательством такой структуры является спектр ЯМР ^{13}C , записанный для пероксидов (IIIa, IVa). Химический сдвиг углеродного атома метиленовой группы 124.4 м.д.; в спектре, записанном без подавления взаимодействия с протонами, наблюдался соответствующий триплет с $^1J_{\text{CH}} 156$ Гц. Полученные результаты согласуются с литературными данными по гидросилилированию непероксидных алкинов гидросиланами [179-181].

3-Метил-3-*трет.*-алкил(циклоалкил-, арилалкил-)перокси-2- и 1-триэтил(фенил)сил-1-бутены (IIIa-д, IVa-ж). К смеси, состоящей из 2.34 г 3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутина (IIa), 0.5 мл 10%-ного раствора H_2PtCl_5 (в изопропиловом спирте) в 50 мл гексана, прибавляли по каплям 2.55 г триэтилсилана (Ia) в 10 мл гексана. Реакционную смесь нагревали при 50°C до исчезновения исходного пероксида (IIa). Растворитель удаляли, остаток перегоняли в вакууме. Получали 3.72 г (91% от теорет.) смеси пероксидов (IIIa, IVa), которую дополнительно очищали пропусканием через слой силикагеля Л 100/400 мкм, элюент – гексан. Аналогично получали соединения (IIIб-д, IVб-ж) [92].

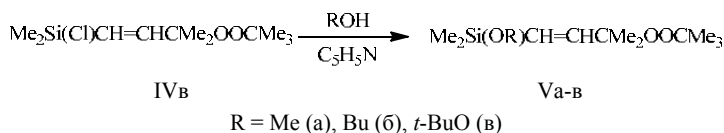
По аналогичной схеме было продолжено изучение реакций гидросилилирования пероксиалкинов с использованием функционально замещенных гидросиланов: триэтокси- (Ia), диметилизопропокси- (Iб) и диметилхлорсиланов (Iв). Гидросилилирование соединениями (Ia-в) 3-метил-3-*трет.*-бутилперокси- (IIa), -3-*трет.*-пентилперокси-1-бутинов (IIб) в присутствии катализатора Спайера протекало аналогично реакции пероксиалкинов (IIa, б) с триэтил- и трифенилсиланами. При этом с сохранением пероксидной группы и присоединением только одной молекулы гидросилана (Ia-в) образовывались кремнийсодержащие алкенилпероксиды с алкоксигруппами (IIIa, б, IVa, б) или с реакционноспособным атомом хлора (IVв, г).

Как и в случае триэтил- или трифенилсиланов [92], присоединить две молекулы гидросиланов (Ia-в) к пероксиалкинам (IIa, б) в изученных условиях не удалось.



Присоединение гидросиланов (Ia-в) к пероксисилкину (IIa) шло с образованием аддуктов в виде двух региоизомеров с преобладанием β -изомера, имеющего *транс*-конфигурацию. Реакция же гидросилана (Iв) с соединениями (IIa, б) протекала стереоспецифично и приводило только к β -изомеру, также с *транс*-конфигурацией протонов у двойной связи. Следует отметить, что скорость реакции гидросилилирования пероксисилкинов (IIa, б) силанами (Ia-в) выше по сравнению с изученным ранее триэтилсиланом [92]. Так, реакция соединений (Ia, б) с пероксисилкином (IIa) [молярное соотношение (Ia, б) : (IIa) – 1.5 : 1, температура 50°C, количество катализатора – 10 мл в виде 10%-ного раствора H_2PtCl_5 в изопропиловом спирте на 1 моль пероксисилкина] завершалась за 45-60 мин {в этих же условиях взаимодействие соединений (IIa, б) с триэтилсиланом [92] протекало за 1-1.5 ч}. Гидросилилирование пероксисилкинов (IIa, б) диметилхлорсиланом (Iв) уже при 20-23°C протекало экзотермически и полностью завершалось за 1-2 ч.

Пероксисодержащие алкенилхлорсиланы (IVв, г) могут быть использованы в реакциях нуклеофильного замещения атома хлора соединениями с подвижным атомом водорода. Взаимодействие соединения (IVв) с метиловым, бутиловым спиртами и гидропероксидом *трет.*-бутила протекало в присутствии пиридина при температуре -5–0°C с сохранением пероксидной группы и образованием соответствующих пероксисодержащих производных.



Синтезированные соединения (III-V) стабильны при хранении, хорошо растворимы в обычных органических растворителях и не растворимы в воде. Их физико-химические константы, выходы, данные элементного анализа представлены в Таблице 8, а данные спектров ПМР – в Таблице 9.

Таблица 8.
Свойства пероксидов (III-V).

| № | Выход, % | Т. кип., или Т. пл. °C, (p, мм рт. ст.) | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | | |
|-----------|-------------|--------------------------------------------|---------------|------------|------------|-------|-------------------|-------|
| | | | | | C | H | O _{акт.} | Si |
| IIIa, IVa | 79 | 59-60 (0.02) | 0.945 | 1.4230 | 55.99 | 10.37 | 4.90 | 8.55 |
| IIIб, IVб | 67 | 33-34 (0.02) | 0.860 | 1.4291 | 60.70 | 11.25 | 5.58 | 11.93 |
| IVв | 77 | 48-49 (3) | 0.938 | 1.4392 | 52.70 | 9.38 | 6.37 | 11.41 |
| IVг | 61 | 40-50 (1) | 0.942 | 1.4445 | 54.65 | 9.44 | 5.81 | 11.16 |
| Va | 59 | 60-62 (3) | 0.886 | 1.4341 | 58.45 | 10.63 | 5.84 | 11.36 |
| Vб | 84 | 50-52 (0.02) | 0.850 | 1.4312 | 62.44 | 11.65 | 5.26 | 9.67 |
| Vв | 68 | 42-43 (0.02) | 0.890 | 1.4325 | 58.96 | 10.86 | 10.19 | 10.09 |

Продолжение таблицы 8.

| № | Формула | Вычислено, % | | | | M | |
|-------------------|-----------------------------------------------------|--------------|-------|-------------------|-------|---------|-----------|
| | | C | H | O _{акт.} | Si | найдено | вычислено |
| IIIa, IVa | C ₁₅ H ₃₂ O ₅ Si | 56.21 | 10.06 | 4.99 | 8.67 | 299 | 320.5 |
| IIIб, IVб | C ₁₄ H ₃₀ O ₃ Si | 61.26 | 11.01 | 5.82 | 10.22 | 265 | 274.5 |
| IVв ^{a)} | C ₁₁ H ₂₃ ClO ₂ Si | 52.67 | 9.24 | 6.38 | 11.19 | 235 | 250.8 |
| IVг ^{b)} | C ₁₂ H ₂₅ ClO ₂ Si | 54.40 | 9.51 | 6.04 | 10.60 | 249 | 264.4 |
| Va | C ₁₂ H ₂₆ O ₃ Si | 58.49 | 10.63 | 6.49 | 11.40 | 240 | 246.4 |
| Vб | C ₁₅ H ₃₂ O ₃ Si | 62.45 | 11.18 | 5.54 | 9.74 | 280 | 288.5 |
| Vв | C ₁₅ H ₃₂ O ₄ Si | 59.16 | 10.67 | 10.51 | 9.21 | 289 | 304.4 |

Примечание. ^{a)} Найдено: Cl, 13.28 %; Вычислено: Cl, 14.13 %. ^{b)} Найдено: Cl, 12.60 %; Вычислено: Cl, 13.38 %.

Таблица 9.
Данные спектров ПМР пероксидов (III-V), δ , м.д. (J_{HH} , Гц).

| № | Содержание в смеси, % | =CH ₂ , CH=CH | SiMe | SiOEt, SiOPr- <i>i</i> , SiOMe, SiOBu, SiOOBu- <i>t</i> | R ¹ | CMe ₂ C=C |
|------|--------------------------|--------------------------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|----------------------|
| IIIa | 14 | 5.95, 5.74 д (3.0) | — | 1.19 т (Me), 3.80 к (CH ₂) | 1.16 с | 1.34 с |
| IVa | 86 | 6.51, 5.47 д (19.5) | — | 1.19 т (Me), 3.79 к (CH ₂) | 1.16 с | 1.25 с |
| IIIб | 20 | 5.70, 5.66 д (2.5) | 0.26 с | 1.12 д (2Me), 3.96 м (CH) | 1.20 с | 1.34 с |
| IVб | 80 | 6.27, 5.71 д (19.5) | 0.16 с | 1.12 д (2Me), 3.96 м (CH) | 1.18 с | 1.26 с |
| IVв | 100 | 6.49, 5.89 д (18.7) | 0.59 с | — | 1.30 с | 1.39 с |
| IVг | 100 | 6.30, 5.78 д (19.2) | 0.48 с | — | 0.85 т, 1.14 с, 1.52 к | 1.28 с |
| Va | 100 | 6.32, 5.63 д (19.0) | 0.15 с | 3.40 с (Me) | 1.22 с | 1.28 с |
| Vб | 100 | 6.25, 5.63 д (18.5) | 0.13 с | 0.90 т (Me), 1.41 м (CH ₂) ₂ , 3.54 т (CH ₂ O) | 1.18 с | 1.25 с |
| Vв | 100 | 6.30, 5.74 д (19.0) | 0.22 с | 1.17 с (3Me) | 1.18 с | 1.26 с |

В ИК спектрах синтезированных пероксидов (III-V) присутствовали полосы поглощения валентных колебаний группы C=C при 1620±5 см⁻¹, Si-Me при 1258±2 см⁻¹ (IVв, г, Va-в), Si-O-C при 1094 ±2 см⁻¹ (Va-в) [163]. Согласно данных ПМР

спектров (Таблица 9), для аддуктов в виде α - и β -изомеров (IIIa, б, IVa, б) преобладающим является β -изомер, имеющий *транс*-конфигурацию. Для олефиновых протонов β -изомера наблюдается типичный спектр системы AB с константой спин-спинового взаимодействия 18.5-19.5 Гц, так как α -изомеры имеют геминальное расположение протонов (J_{HH} 2.5-3.0 Гц) [183].

Соединения (IVв, г) и их производные (Va-в) являются индивидуальными β -изомерами.

3-Метил-3-трет.-бутилперокси-2- и 1-триэтокси- (IIIa, IVa), -2- и 1-диметилизопропоксилил-1-бутены (IIIб, IVб). К смеси 0.01 моль соединения (IIa), 0.1 мл (10%-ного раствора H_2PtCl_5 в изопропиловом спирте) в 50 мл гексана прибавляли по каплям 0.015 моль гидросилана (Ia, б). Реакционную смесь нагревали при 50°C в течение 45-60 мин [до исчезновения исходного пероксида (IIa)]. Растворитель удаляли, остаток перегоняли в вакууме. Получали 2.25 г (77% от теорет.) смеси пероксидов (IIIa, IVa) или 1.85 г (67% от теорет.) смеси соединений (IIIб, IVб).

3-Метил-3-трет.-бутилперокси- (IVв), -3-трет.-пентилперокси-1-диметилхлорсиллил-1-бутены (IVг). Получали из 0.03 моль соединений (IIa, б), 0.045 моль гидросилана (Iв) и 0.25 мл (10%-ного раствора H_2PtCl_5 в изопропиловом спирте) в 50 мл гексана. После перегонки продуктов реакции получали 5.12 г (67% от теорет.) соединения (IVв) или 4.89 г (61% от теорет.) соединения (IVг).

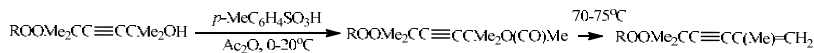
3-Метил-3-трет.-бутилперокси-1-диметилметокси- (Va), -1-диметилбутоксид- (Vб), -1-диметил-трет.-бутилпероксисиллил-1-бутены (Vв). Получали прибавлением к раствору 0.02 моль пероксиалкина (IVв) в 50 мл диэтилового эфира при -0-5°C смеси 0.02 моль метанола или бутанола и 0.02 моль пиридина [при синтезе соединения (Vв) 0.02 моль пиридина прибавляли к смеси 0.02 моль соединения (IVв) и 0.022 моль трет.-бутилгидропероксида]. Реакционную смесь выдерживали при 20-23°C в течение 3-6 ч, отфильтровывали от выпавшего осадка гидрохлорида пиридина, растворитель удаляли, остаток перегоняли в вакууме. Получали 3.55 г (59% от теорет.) пероксида (Va), 4.88 г (84% от теорет.) пероксида (Vб), или 4.15 г (68% от теорет.) дипероксида (Vв).

Более подробно материалы подглавы 1.4. изложены в работах [92, 93, 95, 184-186].

1.5. Ениновые и ацетилоксизамещенные пероксиалкины

Пероксиды енинового ряда могут служить пероксидными мономерами и находить применение в процессах модификации полимеров, в том числе для получения сополимеров, латексов, ПАВ и в качестве вулканизирующих и структурирующих добавок [186-190]. Их получение основано на взаимодействии ениновых спиртов или гидропероксидов с алкилгидропероксидами или спиртами [186-189, 191].

В работе [94] описан синтез ениновых пероксидов путем дегидратации ацетиленовых гидроксипероксидов – 2,5-диметил-2-*mpem*-алкил-, циклоалкил-, аралкилперокси-5-гидрокси-3-гексинов (Ia-r) [157].



Па-г

IIIa-г

I-III, R = Me₃C (а), *цикло*-C₆H₁₁Me₂C (б), PhMe₂C (в), Ph₃C (г)

Дегидратация соединений (Ia-г) с сохранением пероксидных групп более гладко протекало в среде уксусного ангидрида в присутствии каталитических количеств *p*-толуолсульфокислоты. При этом первоначально при 0-20°С за 0.5-1 ч происходило полное превращение гидроксипероксидов (Ia-г) в ацетилоксипероксиды (IIa-г), а затем при 70-75°С в течение 1-2 ч эти соединения превращались в ениновые пероксиды (IIIa-г).

В использованных условиях такое превращение в случае пероксидов (IIa, б) происходило практически полностью, а для пероксидов (IIв, г) протекало только на 30-40%. Увеличение продолжительности нагревания соединений (IIв, г) до 3-4 ч не приводило к заметному увеличению выхода ениновых пероксидов (IIIв, г). Полное превращение соединений (IIв, г) в (IIIв, г) наблюдалось только при более длительном их выдерживании в присутствии *p*-толуолсульфокислоты в среде уксусного ангидрида при 20-23°C [для пероксида (IIв) за 48 ч].

Ацетилоксипероксиды (IIa-г) были получены также взаимодействием гидроксипероксидов (Ia-г) с уксусным ангидридом в присутствии 57%-ной хлорной кислоты при 0°C или катионита КРС-4пТ40 (Н-форма) в среде гексана при 20-23°C. В последнем случае при длительном выдерживании реакционной смеси (до 5 сут), наряду с соединениями (IIa-г) образовывались и ениновые пероксиды (IIIa-г).

Соединения (Па-г, Ша-г) представляют собой бесцветные жидкости, хорошо растворимые в обычных органических растворителях и не растворимые в воде, они стабильны при хранении при 0-5°С. Их физико-химические константы и выходы представлены в Таблице 10.

Строение соединений (IIa-г, IIIa-г) было подтверждено данными ИК и ПМР спектров. Так, для соединений (IIIa-г) характерны полосы поглощения валентных колебаний C=C, сопряженной с C≡C группой, расположенные в области 1620±5 (IIIa, б), 1608 (IIIв) и 1605 см⁻¹ (IIIг); полосы валентных колебаний C-H группы =CH₂ при 3095±5 см⁻¹ и полосы валентных колебаний C≡C при 2232±2 см⁻¹ [163]. Сложноэфирная группа соединений (IIa-г) характеризовалась полосами поглощения валентных колебаний C=O при 1736±2 см⁻¹ (IIa-в) и 1740 см⁻¹ (IIг). В УФ спектрах пероксидов (IIIa, б) имеются две полосы поглощения с максимумами при 222±1 нм (ε 10 000) и 232±1 нм (ε 9 000). Пероксид (IIIв) имеет дополнительный максимум поглощения, обусловленный присутствием фенильной группы при 218 нм (ε 30 000). УФ спектр соединения (IIIг) имеет один максимум при 203 нм (ε 48 000).

Таблица 10.
Свойства пероксидов (IIa-г, IIIa-г).

| № | Выход, % | Т. кип., °C, (<i>p</i> , мм рт. ст.) | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | |
|------|-------------|------------------------------------------|---------------|------------|------------|-------|
| | | | | | С | Н |
| IIa | 80 | 57-58 (3) | 0.9406 | 1.4333 | 65.73 | 10.01 |
| IIб | 63 | – | 0.9879 | 1.4611 | 70.30 | 9.64 |
| IIв | 39 | – | 1.0236 | 1.4890 | 71.69 | 8.37 |
| IIг | 41 | – | 1.0975 | 1.5520 | 78.52 | 6.87 |
| IIIa | 73 | 61-62 (4) | 0.8748 | 1.4455 | 73.31 | 10.03 |
| IIIб | 68 | 60-61 (0.02) | 0.9615 | 1.4769 | 78.09 | 11.12 |
| IIIв | 31 | 67-68 (0.02) | 1.0031 | 1.5115 | 78.45 | 8.77 |
| IIIг | 42 | – | 1.0824 | 1.5765 | 84.66 | 7.56 |

Продолжение таблицы 10.

| № | Формула | Вычислено, % | |
|------|------------------------------------------------|--------------|-------|
| | | С | Н |
| IIa | C ₁₄ H ₂₄ O ₄ | 65.59 | 9.43 |
| IIб | C ₁₉ H ₃₂ O ₄ | 70.33 | 9.94 |
| IIв | C ₁₉ H ₂₆ O ₄ | 71.67 | 8.23 |
| IIг | C ₂₉ H ₃₀ O ₄ | 78.70 | 6.83 |
| IIIa | C ₁₂ H ₂₀ O ₂ | 73.43 | 10.27 |
| IIIб | C ₁₇ H ₂₈ O ₂ | 77.22 | 10.67 |
| IIIв | C ₁₇ H ₂₂ O ₂ | 79.03 | 8.58 |
| IIIг | C ₂₇ H ₂₆ O ₂ | 84.78 | 6.85 |

Методом дериватографии [192] была произведена оценка термической устойчивости пероксидов (Ia-г, IIa-г, IIIa-г) (Таблица 11). Ениновые пероксиды (IIIa-г) термически менее стабильны, чем исходные гидроксипероксиды (Ia-г) и распадаются при температурах на ~15-30°C ниже по сравнению с соединениями (Ia-г). В ряду соединений (IIIa-г) наиболее термически устойчивым является пероксид (IIIa), а наименее – (IIIг). Замена гидроксигруппы в исходных соединениях (Ia-г) на ацетилоксигруппу приводит к некоторому повышению температуры максимального разложения пероксидов (IIa-г), что согласуется с данными работ [81, 147].

Таблица 11.

Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксидов (Ia-г, IIa-г, IIIa-г).

| № | Стадии разложения ^{a)} | Температура, °С | | | Потеря массы, % |
|------|---------------------------------|-----------------|----------|--------------|-----------------|
| | | начальная | конечная | максимальная | |
| Ia | одностадийный процесс | 110 | 192 | 165 | 87 |
| Iб | 1-я | 122 | 200 | 162 | 69 |
| | 2-я | 220 | 360 | — | 13 |
| Iв | 1-я | 130 | 205 | 162 | 65 |
| | 2-я | 225 | 390 | — | 20 |
| Iг | 1-я | 115 | 180 | 150 | 41 |
| | 2-я | 185 | 295 | 250 | 44 |
| IIa | одностадийный процесс | 110 | 200 | 172 | 82 |
| IIб | 1-я | 128 | 210 | 160 | 70 |
| | 2-я | 220 | 390 | — | 16 |
| IIв | 1-я | 130 | 200 | 167 | 62 |
| | 2-я | 245 | 390 | — | 28 |
| IIг | 1-я | 127 | 200 | 160 | 28 |
| | 2-я | 205 | 280 | 240 | 34 |
| IIIa | 1-я | 95 | 155 | 140 | 57 |
| | 2-я | 155 | 205 | 185 | 11 |
| | 3-я | 235 | 390 | 320 | 23 |
| IIIб | 1-я | 110 | 148 | 123 | 38 |
| | 2-я | 150 | 200 | 175 | 21 |
| | 3-я | 230 | 460 | 340 | 35 |
| IIIв | 1-я | 100 | 148 | 132 | 20 |
| | 2-я | 150 | 195 | 172 | 42 |
| | 3-я | 225 | 435 | 345 | 31 |
| IIIг | 1-я | 95 | 125 | 110 | 4 |
| | 2-я | 125 | 175 | 140 | 12 |
| | 3-я | 180 | 440 | 280 | 72 |

Примечание. ^{a)} Вторая стадия разложения у соединений (Iб, в, IIб, в) и третья стадия у соединений (IIг) носят слабовыраженный характер.

1,1,4,4-Тетраметил-4-трет.-бутилперокси-2-бутинилфцетат (IIa). а) К 0.026 моль уксусного ангидрида и 0.01 мл 57%-ной HClO₄ прибавляли по каплям при 0-5°C 0.02 моль гидроксипероксида (Ia) в 0.5 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь выдерживали 0.5 ч при 0°C, добавляли 50 мл гексана, промывали водой (3 x 20 мл), насыщенным водным раствором NaHCO₃ (2 x 20 мл),

водой (3 x 20 мл), сушили MgSO_4 . Растворитель удаляли, остаток перегоняли в вакууме. Получали 5.12 г (69.3% от теорет.) соединения (IIa).

б) Смесь 0.01 моль гидроксипероксида (Ia), 0.013 моль уксусного ангидрида, 0.5 г катионита КРС-4пТ40 (Н-форма) в 10 мл гексана выдерживали 60 ч при 20-23°C, катионит отфильтровывали. Растворитель удаляли, остаток перегоняли в вакууме. Получали 2.05 г (80.1% от теорет.) соединения (IIa). Спектр ПМР (δ , м.д.): 1.23 с (9H, Me_3C), 1.42 с и 1.60 с (12H, 2Me_2), 1.94 с (3H, Me).

1,1,4,4-Тетраметил-4-(1-циклогексил-1-метилэтилперокси)-2-бутинилацетат (IIб). Смесь 0.0032 моль гидроксипероксида (Iб), 0.00406 моль уксусного ангидрида, 0.3 г катионита КРС-4пТ40 (Н-форма) в 5 мл гексана выдерживали 115 ч при 20-23°C, катионит отфильтровывали. Реакционный продукт очищали хроматорнафированием на колонке (силикагель Л 100/250 мкм, элюент – гексан, гексан-эфир, 50:1). Получали 0.65 г (63.1% от теорет.) соединения (IIб) и 0.09 г (10.7% от теорет.) енинового пероксида (IIIб). Спектр ПМР (IIб) (δ , м.д.): 1.13 с (6H, Me_2COO), 1.40 с и 1.57 с (12H, 2Me_2), 1.04-2.00 м (11H, C_6H_{11}), 1.94 с (3H, Me).

Трет.-Бутил-2,5-диметил-5 гексен-3-ин-2-илпероксид (IIIa). К 0.04 моль гидроксипероксида (Ia) при 0-5°C прибавляли по каплям за 203 мин раствор 0.28 г *p*-толуолсульфокислоты в 0.052 моль уксусного ангидрида. Реакционную смесь выдерживали при 0°C 0.5 ч и при 20°C – 15 мин, затем температуру за 10-15 мин поднимали до 70°C и выдерживали 1.5 ч, охлаждали до 20-23°C, добавляли 50 мл пентана, промывли водой (3 x 20 мл), насыщенным водным раствором NaHCO_3 (2 x 20 мл), водой (3 x 20 мл), сушили MgSO_4 . Растворитель удаляли, остаток перегоняли в вакууме в присутствии гидрохинона. Получали 5.7 г (72.6% от теорет.) пероксида (IIIa). При перегонке кубового остатка при 0.02 мм рт. ст. получали 0.45 г продукта (т. кип. 34-35°C), состоявшего из смеси енинового пероксида (IIIa) и пероксидв (IIa) в соотношении 1:1 (согласно данным ТСХ на «Silufol UV-254»). Спектр ПМР (IIIa) (δ , м.д.): 1.24 с (9H, Me_3C), 1.44 с (6H, Me_2C), 1.86 с (3H, Me), 5.12-5.26 м (2H, $=\text{CH}_2$).

(1-Циклогексил-1-метил)-2,5-диметил-5-гексен-3-ин-2-илпероксид (IIIб). Синтезировали из 0.005 моль гидроксипероксида (Iб) в присутствии 0.035 г *p*-толуолсульфокислоты в 0.065 моль уксусного ангидрида аналогично синтезу пероксида (IIIa). Целевой продукт очищали хроматографированием на колонке (силикагель Л 100/250 мкм, элюент – гексан). Получали 0.65 г (68% от теорет.) соединения (IIIб). Спектр ПМР (δ , м.д.): 1.15 с (6H, Me_2COO), 1.45 с (6H, Me_2C), 1.07-1.92 м (11H, C_6H_{11}), 1.87 с (3H, Me), 5.10-5.24 м (2H, $=\text{CH}_2$).

1,1,4,4-Тетраметил-4-(1-фенил-1-метилэтил)-2-бутинилацетат (IIв) и (1-фенил-1-метилэтил)-2,5-диметил-5-гексен-3-ин-2-илпероксид (IIIв). а) К 0.02 моль гидроксипероксида (Iв) прибавляли по каплям при 10-15°C за 2-3 мин раствор 0.14 г *p*-толуолсульфокислоты в 0.026 моль уксусного ангидрида. Реакционную смесь выдерживали при 15-20°C 1 ч, затем температуру за 10-15 мин поднимали до 70°C и выдерживали 2.5 ч, обрабатывали аналогично синтезу

соединения (IIIa). Смесь пероксидов (IIв и IIIв) разделяли друкратной перегонкой в вакууме в присутствии гидрохинона с последующим хроматографированием на колонке. Получали 1.55 г (30% от теорет.) пероксида (IIIв) и 2.5 г (39.2% от теорет.) пероксида (IIв).

б) Смесь 0.0105 моль гидроксипероксида (Iв), 0.013 г уксусного ангидрида, 0.5 г катионита КРС-4пТ40 (Н-форма) в 15 мл гексана выдерживали 60 ч при 20-23°C, катионит отфильтровывали, обрабатывали реакционную смесь и выделяли пероксиды (IIв и IIIв) аналогично способу (а). Получали 0.85 г (31.4% от теорет.) пероксида (IIIв) и 1.2 г (35.9% от теорет.) пероксида (IIв). Спектр ПМР (IIв) (δ , м.д.): 1.36 с (9H, Me₂COO), 1.50 с и 1.57 с (12H, 2Me₂C), 1.86 с (3H, Me), 7.04-7.50 м (5H, Ph). Спектр ПМР (IIIв) (δ , м.д.): 1.40 с (6H, Me₂COO), 1.50 с (6H, Me₂C), 1.80 с (3H, Me), 5.06-5.25 м (2H, =CH₂), 7.06-7.50 м (5H, Ph).

1-Трифенилметилперокси-1,1,4,4-тетраметил-2-бутинилацетат (IIг) и 2-трифенилметилперокси-2,5-диметил-5-гексен-3-ин (IIIг). Синтезировали из 0.00375 моль гидроксипероксида (Iг) в присутствии 0.026 г *p*-толуолсульфокислоты в среде 0.00487 моль уксусного ангидрида аналогично синтезу пероксидов (IIв и IIIв) по способу (а) [выходы соединений (IIг и IIIг) были соответственно, 42.0 и 20.6%] или из 0.005 моль гидроксипероксида (Iг) в присутствии 0.5 г катионита КРС-4пТ40 (Н-форма) в среде уксусного ангидрида и смеси 5 мл гексана и 5 мл диэтилового эфира аналогично синтезу соединений (IIв и IIIв) по способу (б) [выходы соединений (IIг и IIIг) были соответственно, 18.3 и 30.8%]. Спектр ПМР (IIг) (δ , м.д.): 1.28 с и 1.53 с (12H, 2Me₂C), 1.88 с (3H, Me), 7.04-7.50 м (15H, 3Ph). Спектр ПМР (IIIг) (δ , м.д.): 1.28 с (6H, Me₂C), 1.80 с (3H, Me), 5.08-5.25 м (2H, =CH₂), 7.04-7.46 м (15H, 3Ph).

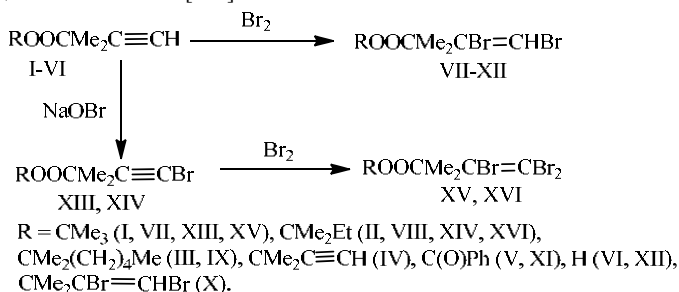
Более подробно материалы подглавы 1.5. изложены в работах [94, 193].

1.6. Бромсодержащие пероксиды

Терминальные пероксиалкины, содержащие реакционноспособные пероксидные группы, являются удобными объектами для исследования реакция по С \equiv СН группе, протекающих с сохранением пероксидной группы. В ряду этих реакций известны реакции окисления [194], присоединения воды и взаимодействия с ацетоном [195], реакции с гипобромитом натрия [79], тетраиодмеркуратом калия [90, 91], конденсации [80]. Они открывают новый путь синтеза функционально замещенных пероксидов с различной термической устойчивостью, обладающих рядом практически ценных свойств [172, 196, 197].

В работе [198] описан синтез бромсодержащих пероксидов реакций бромирования пероксидных производных 3-метил-1-бутин-3-ола (I-VI). В качестве объектов исследования использовали пероксиалкины с пероксидными группами различного состава: 3-метил-3-*мет.*-алкилперокси-1-бутины (I-III), ди(2-метил-3-бутин-2-ил)пероксид (IV), 3-метил-3-бензоилперокси-1-бутин (V), 3-метил-3-гидроперокси-1-бутин (VI). Бромирование пероксидов (I-VI) в среде

CCl_4 или CHCl_3 протекало с присоединением только одной молекулы брома. При этом пероксидная группа сохранялась и образовывались дибромалкенилпероксиды (VII-XII). Реакция пероксида (I) с двумя молекулами брома или дальнейшее присоединение брома к дибромпероксиду (VII) протекала с отщеплением HBr и катализировало разложение пероксидной группы [199]. Следует ожидать такого же результата и при бромировании в аналогичных условиях и менее устойчивых пероксидов (I-VII) [131]. Введение в молекулу пероксиалкинов более двух атомов брома было достигнуто путем замещения атома водорода $\text{C}\equiv\text{CH}$ группы соединений (I, II) на атом брома [79] и последующим присоединением молекулы брома по $\text{C}\equiv\text{C}$ группе полученные 1-бромпероксиалкинов (XIII, XIV). Реакция протекала с сохранением пероксидной группы и образованием трибромалкенилпероксидов (XV, XVI). Бромсодержащие соединения (VII-XVI) представляют интерес в качестве высокотемпературных иницирующих добавок для получения огнестойких материалов, обладающих фунгицидными свойствами [200].



Присоединение молекулы брома по $\text{C}\equiv\text{CH}$ группе изученных пероксиалкинов (I-VI) наиболее гладко протекало для термически устойчивых и химически инертных алкилпероксидов (I-IV). Для последних пероксидная группа сохранялась в широком интервале температур от 10-15 до 60-65°C; соответствующие дибромалкенилпероксиды (VII-X) образовывались с высокими выходами (65-87%). Скорость реакции бромирования зависила от скорости прибавления брома к исходным соединениям (I-IV) и температуры проведения реакции. Например, при 20°C на солнечном свете (при прибавлении брома за 20-20 мин при этой же температуре) реакция завершалась для пероксида (I) примерно через 3 ч, а для пероксида (III) – за 8 ч. В случае пероксида (IV) обесцвечивание реакционной смеси не отмечалось и через 2 сут и наступало лишь при 40-50°C примерно за 2 ч. Протекание реакции бромирования пероксидов (I-III) можно значительно ускорить увеличением скорости прибавления брома и повышением температуры выдерживания реакционной смеси. В частности, при прибавлении брома за 5 мин при -20 – -15°C и последующем подъеме температуры до 60-65°C, реакция завершалась за 15-45 мин. Более быстрое прибавление брома (1-2 мин) при -15 – -10°C и последующее выдерживание реакционной смеси без охлаждения приводило к экзотермическому протеканию

процесса и быстрому завершению реакции (в течение нескольких минут). Эти данные однозначно указывают на свободно-радикальный механизм реакции присоединения брома к алкинам [201].

Для термически малоустойчивых и химически более реакционноспособных соединений – пероксизэфира (V) и гидропероксида (VI) присоединение молекулы брома с сохранением пероксидной группы и образованием дибромалкенилпероксидов (XI, XII) возможно лишь при быстром прибавлении брома (1-10 мин), невысоких температурах реакции (20-35°C) и молярном соотношении бром-пероксид (V) – 1:1, для пероксида (VI) – 1:1.5-1.8. При медленном прибавлении брома (0.5-1 ч) при 10-15°C к гидропероксиду (VI) (молярное соотношение реагентов 1:1 или при 10-15% избытке брома) и последующем выдерживании реакционной смеси в течение 3-10 ч, реакция бромирования протекала с разрывом пероксидной связи соединения (VI) и образованием продуктов, содержащих лишь до 50% целевого пероксида (XII) (согласно данным иодометрического титрования [162]).

Пероксиды (VII-X, XII, XV, XVI) – бесцветные жидкости, (XIa) – кристаллическое вещество; (VII-XII, XV, XVI) растворимы в обычных органических растворителях и не растворимы в воде; (VII-XI, XV, XVI) устойчивы и мало чувствительны к трению и удару. Гидропероксид (XII) относительно устойчив при хранении при -5-0°C. Так, за 7 сут хранения при этой температуре содержание вещества (XII) в образце снизилось примерно на 5%. При 20-23°C пероксид (XII) быстро разлагается – через 1 сут содержание его в образце снизилось на 15-20%, через 2 сут – на 25-28%, свыше 5 сут – на 45%.

Строение бромпероксидов (VII-XII, XV, XVI) подтверждено данными элементного анализа, определения молекулярной массы криоскопией в бензоле, данными ПМР (Таблицы 12 и 13) и ИК спектроскопии. 1,2-Дибромалкенилпероксиды (VII-XII) представляют собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров (спектры ПМР), соотношение которых зависит от условий проведения реакции (главным образом температуры) и составляет, например, для пероксида (VII) от ~1:1 (температура реакции 20°C) до ~1:5 (65°C). Низкотемпературной кристаллизацией из гексана реакционного продукта бромирования перэфира (V) удалось выделить индивидуальный кристаллический изомер (XIa) (выход 81% от теорет.).

В ПМР спектре этого изомера (XIa) олефиновый протон проявляется в виде синглета с химическим сдвигом 7.20 м.д., а для смеси *цис*- и *транс*-изомеров (XI) наблюдались два сигнала с химическими сдвигами 6.83 и 7.20 м.д. На основании полученных данных и с учетом литературных сведений для 1,2-дибромалкенов [202], определяющих изомеры с сигналами олефиновых протонов в более слабом поле как *цис*-изомеры, можно считать, что выделенный в индивидуальном состоянии изомер (XIa) является *цис*-изомером [183].

Таблица 12.

Свойства бромпероксидов (VII-XII, XV, XVI).

| № | Выход, % | Т. кип., или Т. пл. °C, (p, мм рт. ст.) | Найдено, % | | |
|------|----------|-----------------------------------------|------------|------|-------|
| | | | C | H | Br |
| VII | 85 | 61-62 (1) | 34.43 | 4.93 | 50.00 |
| VIII | 80 | 82-83 (1) | 36.34 | 5.79 | 48.92 |
| IX | 87 | 63-64 (0.013) | 41.80 | 6.99 | 42.81 |
| X | 65 | — | 24.23 | 2.87 | 65.56 |
| XIa | 81 | 64-65 | 40.03 | 3.76 | 44.00 |
| XII | 70 | 59-61 (1) | 23.64 | 3.93 | 62.53 |
| XV | 88 | 84-85 (1) | 27.40 | 4.03 | 60.86 |
| XVI | 80 | 67-68 (0.02) | 29.65 | 4.64 | 58.10 |

Продолжение таблицы 12.

| № | Формула | Вычислено, % | | | M | |
|------|----------------------------------------------------------------|--------------|------|-------|---------|-----------|
| | | C | H | Br | найдено | вычислено |
| VII | C ₉ H ₁₆ Br ₂ O ₂ | 34.20 | 5.10 | 50.57 | 300.0 | 316.0 |
| VIII | C ₁₀ H ₁₈ Br ₂ O ₂ | 36.39 | 5.50 | 48.42 | 320.9 | 330.1 |
| IX | C ₁₃ H ₂₄ Br ₂ O ₂ | 41.94 | 6.50 | 42.92 | 352.8 | 372.3 |
| X | C ₁₀ H ₁₄ Br ₄ O ₂ | 24.72 | 2.90 | 65.79 | 462.1 | 486.0 |
| XIa | C ₁₂ H ₁₂ Br ₂ O ₃ | 39.59 | 3.32 | 43.90 | 352.0 | 364.0 |
| XII | C ₅ H ₈ Br ₂ O ₂ | 23.11 | 3.10 | 61.48 | 248.0 | 260.0 |
| XV | C ₉ H ₁₅ Br ₃ O ₂ | 27.37 | 3.83 | 60.70 | 404.8 | 395.0 |
| XVI | C ₁₀ H ₁₇ Br ₃ O ₂ | 29.37 | 4.19 | 58.62 | 366.7 | 409.0 |

Таблица 13.

Данные спектров ПМР пероксидов (VII-XII, XV, XVI), δ, м.д.

| № | δ, м.д. |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| VII | 1.20 c (9H, Me ₃ C), 1.42 c и 1.54 c (6H, Me ₂ C), 6.60 c и 6.69 c (1H, =CHBr) |
| VIII | 0.86 т (3H, Me), 1.16 c (6H, Me ₂ COO), 1.44 c (6H, Me ₂ C), 1.54 c (2H, CH ₂), 6.60 c и 6.94 c (1H, =CHBr) |
| IX | 0.88 т (3H, Me), 1.16 c (6H, Me ₂ COO), 1.43 c (6H, Me ₂ C), 1.20-1.50 м [8H, (CH ₂) ₄], 6.60 c и 6.94 c (1H, =CHBr) |
| X | 1.54 c и 1.98 c (12H, 2Me ₂ C), 6.54 c и 6.94 c (2H, 2=CHBr) |
| XIa | 1.66 c (6H, Me ₂ C), 7.20 c (1H, =CHBr), 7.35-8.88 м (5H, Ph) |
| XII | 1.48 c и 1.60 c (6H, Me ₂ C), 6.66 c и 6.96 c (2H, 2=CHBr), 7.86 c (1H, OOH) |
| XV | 1.20 c (9H, Me ₃ C), 1.56 c (6H, Me ₂ C) |
| XVI | 0.85 т (3H, Me), 1.18 c (6H, Me ₂ COO), 1.44 c (6H, Me ₂ C), 1.50 к (2H, CH ₂) |

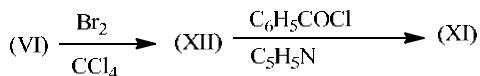
В ИК спектрах (VII-XII, XV, XVI) выявлен ряд полос, подтверждающих строение этих пероксидов [163]. Присутствуют полосы поглощения валентных колебаний C=C при $1595 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ (VII-XII), 1558 см^{-1} (XV) и 1560 см^{-1} (XVI); полосы поглощения валентных колебаний CH (=CHBr) для (VII-XII) располагались при 3085 см^{-1} . В ИК спектрах (XI) присутствовала полоса характеристическая поглощения валентных колебаний C=O пероксиэфирной группы при 1755 см^{-1} , для гидропероксида (XII) – полоса поглощения валентных колебаний ассоциированных OOH групп при 3420 см^{-1} . Полосы поглощения ацетиленовой группы исходных соединений (I-VI, XIII, XIV) отсутствовали в ИК спектрах бромпероксидов (VII-XII, XV, XVI).

С целью выявления влияния введения атомов брома в (VII-XII, XV, XVI) на термоустойчивость пероксидной группы, была изучена термическая устойчивость алкилпероксидов (II, VIII, XIV, XVI) методом дериватографии [192]. Процесс распада пероксидов с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом протекал при $90-175^\circ\text{C}$ с потерей массы 70-80%. Согласно полученным данным дериватографии, введение брома в молекулу пероксида оказывает стабилизирующее влияние на их термическую устойчивость, увеличивающуюся в ряду пероксидов: (II) < (XIV) < (VIII) ≈ (XVI). Введение одного атома брома в молекулу пероксида (XIV) повышает его термоустойчивость по сравнению с исходным соединением (II) [для бромпероксида (XIV) интервал интенсивного разложения $100-150^\circ\text{C}$ с максимумом 130°C , для исходного пероксида (II) – $90-135^\circ\text{C}$ с максимумом 120°C]. Введение двух атомов брома в молекулу пероксида (VIII) существенно повышает его термоустойчивость по сравнению с пероксидами (II, XIV) ($132-175^\circ\text{C}$ с максимумом 160°C). Возмозное отщепление HBr из группы CBr=CHBr пероксида (VIII), ускоряющего распад алкилпероксидов в жидкой фазе [199], в условиях дериватографии не оказывает влияния на распад пероксида (VIII) из-за удаления HBr из объема вещества.

Введение третьего атома брома в молекулу пероксида соединения (XVI) не сказывается на его термической устойчивости по сравнению с дибромпероксидом (VIII) ($120-170^\circ\text{C}$ с максимумом 155°C). Полученные данные согласуются с выводами работы [147], сделанными по аналогичным соединениям, о повышении устойчивости пероксидов при введении в молекулы атома брома в β -положение к пероксидной группе.

В индивидуальном состоянии гидропероксид (XII) является неустойчивым соединением и с заметной скоростью разлагается уже при $20-23^\circ\text{C}$. Представляет интерес оценка возможности использования этого соединения в обычных реакциях гидропероксидов, не содержащих фрагмент CBr=CHBr [131], в частности, в реакции ацилирования. Было найдено, что ацилирование гидропероксида (XII), без выделения его в индивидуальном состоянии, хлорангидридом бензойной кислоты в присутствии пиридина (молярное соотношение реагентов, соответственно, 1:1:1.15-1.4 в CCl_4 , $20-23^\circ\text{C}$) протекало аналогично известным гидропероксидам [131] с сохранением пероксидной

группы. При этом получался уже описанные выше пероксиэфир (XI) в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров (выходы 70-84%, чистота продукта 75-81%). Окончательную очистку (без разделения изомеров) проводили колоночной хроматографией на силикагеле Л 40/100 мкм, элюент – бензол.



1,2-Дибром-3-метил-3-мет.-бутилперокси-(VII), -3-(2-мет.-пентилперокси-(VIII), -3-(1,1-диметилгексилперокси)-(IX)-1-бутены. а) К раствору 0.01 моль пероксиалкинов (I-III) в 10 мл CCl_4 при перемешивании прибавляли в течение 10 мин при 20°C раствор 0.01 моль брома в 10 мл CCl_4 . Реакционную смесь выдерживали при 20°C до полного обесцвечивания раствора (3-11 ч). Растворитель удаляли, остаток перегоняли в вакууме. Получали пероксиды (VII-IX) с выходами 80-87%.

б) Количество реагентов и растворитель использовали аналогично примеру (а). Раствор брома прибавляли к перемешиваемому раствору соединений (I-III) при -15 - -20°C в течение 5 мин. Затем за 10-20 мин поднимали температуру реакционной смеси до 60-65°C и выдерживали при этой температуре до обесцвечивания реакционной смеси (15-45 мин). Обработывали аналогично примеру (а). Получали пероксиды (VII-IX) с выходами 76-80%.

Ди(3,4-дибром-2-метил-3-бутен-2-пероксид (X). К раствору 0.035 моль пероксида (IV) в 5 мл CCl_4 прибавляли при 20-23°C за 5 мин раствор 0.07 моль брома в 5 мл CCl_4 (наблюдался разогрев реакционной смеси до 35°C и частичное обесцвечивание). Реакционную смесь выдерживали 45 мин при 40°C и 1.5-2 ч при 60°C до полного обесцвечивания. Растворитель удаляли, остаток вакуумировали при 1 мм рт. ст. Получали 1.1 г (65% от теорет.) пероксида (X), представлявшего собой вязкую жидкость.

1,2-Дибром-3-метил-3-бензилперокси-1-бутен (XIa). К раствору 0.01 моль (V) в 10 мл CCl_4 прибавляли при 0°C за 1 мин раствор 0.01 моль брома в 10 мл CCl_4 . Реакционную смесь выдерживали без охлаждения до обесцвечивания (~10-15 мин). Обработывали аналогично синтезу соединения (X). Из остатка кристаллизацией из гексана получали 2.95 г (81%) индивидуального изомера (XIa).

1,2-Дибром-3-метил-3-гидроперокси-1-бутен (XII). а) К раствору 0.018 моль гидропероксида (VI) (использовали гидропероксид 85-90%-ной чистоты) в 10 мл CCl_4 прибавляли при 20-23°C за 10 мин раствор 0.01 моль брома в 10 мл CCl_4 . Выдерживали реакционную смесь при 20-23°C до ее обесцвечивания (~20 мин). Растворитель удаляли при 20-23°C и 15 мм рт. ст., остаток перегоняли в вакууме в присутствии гидрохинона. Получали 1.8 г (70% от теорет. в расчете на взятый в реакцию бром) пероксида (XII) 95.5%-ной чистоты.

б) К раствору 0.066 моль гидропероксида (VI) в 10 мл CCl_4 прибавляли за 1-2 мин при -10 – -15°C раствор 0.044 моль брома в 10 мл CCl_4 . Охлаждение убирали.

Наблюдался подъем температуры реакционной смеси до 35°C и ее обесцвечивание. Обработывали аналогично примеру (а). Получали 11.5 г (90% от теорет. в расчете на бром) пероксида (XII) 96%-ной чистоты.

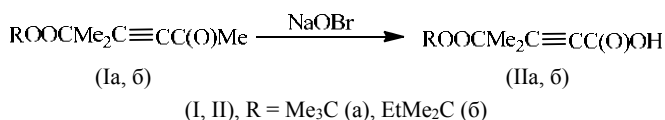
1,1,2-Трибром-3-метил-3-трет.-бутилперокси-1-бутен (XV). К раствору 0.058 моль гидропероксида (XIII) в 50 мл CCl₄ прибавляли при периодическом перемешивании при 20-23°C за 2-5 мин раствор 0.058 моль брома в 25 мл CCl₄. Наблюдался самопроизвольный подъем температуры реакционной смеси до 45-50°C и ее обесцвечивание. Растворитель удаляли, остаток перегоняли в вакууме. Получали 20.3 г (87.9% от теорет.) пероксида (XV).

1,1,2-Трибром-3-метил-3-(2-трет.-пентилперокси)-1-бутен (XVI). Получали аналогично синтезу пероксида (XV).

Более подробно материалы подглавы 1.6. изложены в работе [198].

1.7. Пероксисилкиновые кислоты и их производные

В работах [62, 63] описан синтез пероксисодержащих алкиновых кислот (IIa, б) и рассмотрены их реакции с первичными спиртами, алкоголятами щелочных металлов, аминами и аммиаком. Соединения (IIa, б) получали реакцией галоформного расщепления 2-метил-2-трет.-алкилперокси-3-гексин-5-онов (Ia, б) [86] в среде диоксана в условиях окисления непероксидных α-ацетиленовых кетонов [203-206].



В разработанных условиях [62, 63] реакция протекла с сохранением пероксидной группы и образованием соответствующих трет.-алкилперокси-α-ацетиленовых кетонов кислот (IIa, б). Эти кислоты являются реакционноспособными соединениями, позволяющие использовать их для синтеза ряда пероксисодержащих производных – сложных эфиров, азотсодержащих соединений, солей щелочных металлов и аминовых солей. Аминовые соли функционально замещенных органических кислот привлекают интерес исследователей из-за своей высокой специфической биологической активности [207-209].

Реакция пероксисилкиновых кислот (IIa, б) с первичными спиртами – метанолом и этанолом в среде пентана или гексана в присутствии N, N¹-дициклогексилкарбодиимида протекала аналогично реакции непероксидных карбоновых кислот [210] и приводила к одновременному образованию сложных эфиров (IIIa-г) и N-ацилмочевин, содержащих реакционноспособные пероксидные группы (IVa, б). Соединения (IVa, б) при попытке их очистки на хроматографической колонке с Al₂O₃ (нейтральный, II степени активности по Брокману) в среде гексана превращались в амиды кислот (Va, б) с выходами 53 и

60

(IIa, Va, б, VIa-г, VIIa-г). Кислоты (IIa, б), сложные эфиры (IIIa-г), N-ацилмочевины (IVa, б) и амиды растворимы в обычных органических растворителях и не растворимы в воде; циклогексиламмониевые соли (VIIa, б) растворимы в хлороформе; аммониевые (IVв, г), литиевые (VIIa, б) и натриевые соли (VIIв, г) растворимы в спиртах, хлороформе и воде. Соединения (IIa, б – VIa-г, VIIв, г) стабильны при хранении при 20-23°C и длительном хранении при 0-5°C. Литиевые соли (VIIa, б) гигроскопичны и расплываются на воздухе. Физико-химические константы, выходы пероксиалкиновых кислот и их производных (IIa, б – VIa-г, VIIв, г) представлены в Таблице 14, данные ПМР спектров этих соединений – в Таблице 15.

В ИК спектрах пероксиалкиновых кислот (IIa, б) карбоксильная группа характеризуется полосами поглощения валентных колебаний C=O и OH групп, соответственно, при 1695 ± 5 и $3550-2450$ см^{-1} , двумя полосами при 1405 и 1280 ± 5 см^{-1} , обусловленными деформационными плоскостными колебаниями группы OH и валентными колебаниями связи C-O, а также полосой деформационных внеплоскостных колебаний группы OH при 923 ± 5 см^{-1} [163]. Полосы 1162 , 1032 и 988 см^{-1} (IIa) и 1165 , 1065 и 1008 см^{-1} (IIб) относятся к фрагменту C-O-O-C *трет.*-бутил- и *трет.*-амилпероксигруппы, полоса 890 см^{-1} обусловлена скелетными колебаниями *трет.*-бутилпероксигруппы, C≡C характеризуется интенсивной полосой при 2245 ± 5 см^{-1} [163]. Наличие сопряженной группировки C≡C-C=O подтверждали также данные УФ спектров, характеризующихся наличием максимумов поглощения при 210 ± 1 нм (ϵ 5000) и 215 ± 1 нм (ϵ 4000) [9].

В ИК спектрах производных пероксиалкиновых кислот (IIa, б) отсутствовали полосы валентных и деформационных колебаний OH карбоксильных групп. У сложных эфиров (IIIa-г) имелись полосы поглощения валентных колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ при 1720 ± 5 см^{-1} . Ассиметричные и симметричные валентные колебания $\nu_{\text{C-O-C}}$ сложноэфирных групп обуславливают более широкую по сравнению с исходными соединениями (IIa, б), полосу поглощения в области $1275-1225$ см^{-1} . В ИК спектрах сложных эфиров (IIIв, г), содержащих *трет.*-амилпероксигруппы, появляется полоса высокой интенсивности при 1032 и 1042 см^{-1} . Для соединений с *трет.*-бутилпероксигруппами (IIIa, б) эта полоса поглощения накладывается на одну из полос колебаний фрагмента C-O-O-C. ИК спектры N-ацилмочевин (IVa, б) и амидов (Va, б) характеризуются полосами поглощения валентных колебаний групп NH в связанном состоянии при 3293 ± 2 см^{-1} (IVa, б), в свободном и связанном состоянии при 3424 , 3288 , 3198 и 3060 ± 2 см^{-1} (Va, б). Присутствуют также полосы «амид I» (карбонильное поглощение) для соединений (IVa, б) при 1703 ± 2 см^{-1} (фрагмент C=O у группы C≡C) и 1628 ± 2 см^{-1} (фрагмент C=O мочевины), для соединений (Va, б) – при 1653 ± 2 см^{-1} – полосы «амид II» и «амид III» проявляются, соответственно, при 1523 и 1305 ± 2 см^{-1} (IVa, б), 1498 и 1314 ± 2 см^{-1} (Va, б). В ИК спектрах солей пероксиалкиновых кислот (VIa-г, VIIa-г) были обнаружены характеристические полосы симметричных колебаний карбоксилат-ионов при 1595 ± 5 см^{-1} .

Таблица 14.

Свойства соединений (IIa, б – VIa-г, VIIв, г).

| № | Выход, % | Т. кип., или Т. пл. °C, (p, мм рт. ст.) | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | |
|------|-------------|-----------------------------------------------|---------------|------------|------------|-------|---------|
| | | | | | С | Н | Элемент |
| IIa | 77.2 | 56-57 | — | — | 59.93 | 8.14 | — |
| IIб | 51.0 | — | 1.0205 | 1.4535 | 61.35 | 8.57 | — |
| IIIa | 46.7 | 31-32 (0.02) | 0.9740 | 1.4420 | 61.78 | 8.58 | — |
| IIIб | 45.7 | 50-51 (0.02) | 0.9698 | 1.4425 | 62.37 | 8.92 | — |
| IIIв | 37.0 | 54-55 (0.02) | 0.9764 | 1.4450 | 63.52 | 8.16 | — |
| IIIг | 41.0 | 59-60 (0.02) | 0.9618 | 1.4455 | 64.49 | 9.24 | — |
| IVa | 17.2 | — | 1.0407 | 1.4970 | 67.73 | 9.65 | 6.02 |
| IVб | 35.7 | — | 1.0380 | 1.4975 | 68.74 | 9.16 | 6.46 |
| Va | 78.8 | 102-103 | — | — | 68.33 | 9.56 | 4.33 |
| Vб | 53.0 | 85-86 | — | — | 69.30 | 10.37 | 4.83 |
| VIa | 91.7 | 158-159 | — | — | 64.24 | 9.45 | 4.67 |
| VIб | 96.8 | 153-154 | — | — | 65.24 | 10.37 | 4.83 |
| VIв | 83.3 | 96-98 | — | — | 55.30 | 8.93 | 6.42 |
| VIг | 85.5 | 88-89 | — | — | 58.04 | 9.58 | 6.14 |
| VIIa | 87.0 | 162 (разл.) | — | — | 57.43 | 7.70 | — |
| VIIб | 82.1 | 47-48 | — | — | — | — | — |
| VIIв | 71.4 | 204 (разл.) | — | — | 54.01 | 7.11 | — |
| VIIг | 86.2 | 197 (разл.) | — | — | 54.83 | 7.58 | — |

Продолжение таблицы 14.

| № | Формула | Вычислено, % | | | M | |
|------|---------------------------------------------------------------|--------------|------|---------|---------|-----------|
| | | С | Н | Элемент | найдено | вычислено |
| IIa | C ₁₀ H ₁₆ O ₄ | 59.98 | 8.05 | — | 202.8 | 200.2 |
| IIб | C ₁₁ H ₁₈ O ₄ | 61.66 | 8.47 | — | 215.7 | 214.3 |
| IIIa | C ₁₁ H ₁₈ O ₄ | 61.66 | 8.47 | — | 206.3 | 214.3 |
| IIIб | C ₁₂ H ₂₀ O ₄ | 63.14 | 8.83 | — | 226.7 | 228.3 |
| IIIв | C ₁₂ H ₂₀ O ₄ | 63.14 | 8.83 | — | 212.9 | 228.3 |
| IIIг | C ₁₃ H ₂₂ O ₄ | 64.44 | 9.15 | — | 235.5 | 242.3 |
| IVa | C ₂₃ H ₃₈ N ₂ O ₄ | 67.94 | 9.42 | 6.89 | 395.1 | 406.6 |
| IVб | C ₂₄ H ₄₀ N ₂ O ₄ | 68.54 | 9.59 | 6.66 | 404.0 | 420.6 |
| Va | C ₁₆ H ₂₇ NO ₃ | 68.29 | 9.67 | 4.98 | 261.9 | 281.4 |
| Vб | C ₁₇ H ₂₉ NO ₃ | 69.12 | 9.89 | 4.74 | 284.9 | 295.4 |
| VIa | C ₁₆ H ₂₉ NO ₄ | 64.19 | 9.76 | 4.68 | — | 299.4 |
| VIб | C ₁₇ H ₃₁ NO ₄ | 65.14 | 9.97 | 4.47 | — | 313.4 |
| VIв | C ₁₀ H ₁₉ NO ₄ | 55.28 | 8.81 | 6.45 | — | 217.3 |
| VIг | C ₁₁ H ₂₁ NO ₄ | 57.12 | 9.15 | 6.06 | — | 231.3 |

| | | | | | | |
|------|--------------------------------------------------|-------|------|-------|---|-------|
| VIIa | C ₁₀ H ₁₅ LiO ₄ | 58.26 | 7.33 | 3.37 | — | 206.2 |
| VIIб | C ₁₁ H ₁₇ LiO ₄ | 60.00 | 7.78 | 3.15 | — | 220.2 |
| VIIв | C ₁₀ H ₁₅ NaO ₄ | 54.05 | 6.80 | 10.35 | — | 222.2 |
| VIIг | C ₁₁ H ₁₇ NaO ₄ | 55.93 | 7.25 | 9.73 | — | 236.2 |

Примечание. ^{a)} Определение элементного состава литиевых (VIIa, б) и натриевых (VIIв, г) солей затруднено из-за их взрывчатости при выполнении анализа. ^{б)} Молекулярная масса соединений (IIa, б) найдена алкалиметрическим определением карбоксильных групп, при титровании был использован 0.1 н водный раствор NaOH. Молекулярную массу соединений (IIa, б – VIa-г) определяли криоскопически в бензоле.

Таблица 15.

Спектры ПМР соединений (IIa, б – VIa-г, VIIв, г).

| № | δ, м.д. |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IIa | 1.20 с (9H, Me ₃ C), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 11.40 с (1H, COOH) |
| IIб | 0.84 т (3H, Me), 1.15 с (6H, Me ₂ COO), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 1.38-1.72 к (2H, CH ₂), 11.20 с (1H, COOH) |
| IIIa | 1.18 с (9H, Me ₃ C), 1.44 с (6H, Me ₂ C), 3.66 с (3H, Me) |
| IIIб | 1.18 с (9H, Me ₃ C), 1.24 т (3H, Me), 1.44 с (6H, Me ₂ C), 4.10 к (2H, CH ₂) |
| IIIв | 0.84 т (3H, Me), 1.16 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 1.38-1.60 к (2H, CH ₂), 3.66 с (3H, Me) |
| IIIг | 0.82 т (3H, <u>Me</u> CH ₂), 1.14 с (6H, Me ₂ COO), 1.24 т (3H, <u>Me</u> CH ₂ O), 1.446 с (6H, Me ₂ C), 1.38-1.620 к (2H, CH ₂), 4.00-4.22 к (3H, <u>Me</u> CH ₂ O) |
| IVa | 1.20 с (9H, Me ₃ C), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 1.08-2.00 м (20H, 10CH ₂ , 2C ₆ H ₁₁ -цикло), 3.45-3.75 м (1H, CH, C ₆ H ₁₁ -цикло), 4.15-4.55 м (1H, CH, C ₆ H ₁₁ -цикло), 8.45 д (1H, NH) |
| IVб | 0.84 т (3H, Me), 1.14 с (6H, Me ₂ COO), 1.48 с (6H, Me ₂ C), 1.08-1.56 к (2H, CH ₂), 1.10-1.93 м (20H, 10CH ₂ , 2C ₆ H ₁₁ -цикло), 3.38-3.64 м (1H, CH, C ₆ H ₁₁ -цикло), 4.12-4.48 м (1H, CH, C ₆ H ₁₁ -цикло), 8.44 д (1H, NH) |
| Va | 1.18 с (9H, Me ₃ C), 1.42 с (6H, Me ₂ C), 1.12-1.96 м (10H, 5CH ₂ , C ₆ H ₁₁ -цикло), 3.46-3.84 м (1H, CH, C ₆ H ₁₁ -цикло), 5.90 д (1H, NH) |
| Vб | 0.84 т (3H, Me), 1.14 с (6H, Me ₂ COO), 1.42 с (6H, Me ₂ C), 1.12-1.58 к (2H, CH ₂), 1.12-1.98 м (10H, 5CH ₂ , C ₆ H ₁₁ -цикло), 3.36-3.88 м (1H, CH, C ₆ H ₁₁ -цикло), 6.06 д (1H, NH) |
| VIa | 1.24 с (9H, Me ₃ C), 1.48 с (6H, Me ₂ C), 1.16-2.20 м (11H, C ₆ H ₁₁ -цикло), 8.00 с (3H, NH ₃ ⁺) |
| VIб | 0.82 т (3H, Me), 1.12 с (6H, Me ₂ COO), 1.40 с (6H, Me ₂ C), 1.10-2.12 м (13H, C ₆ H ₁₁ -цикло и CH ₂), 7.88 с (3H, NH ₃ ⁺) |
| VIв | 1.18 с (9H, Me ₃ C), 1.42 с (6H, Me ₂ C) |
| VIг | 0.80 т (3H, Me), 1.13 с (6H, Me ₂ COO), 1.40 с (6H, Me ₂ C), 1.38-1.98 к (2H, CH ₂) |
| VIIa | 1.18 с (9H, Me ₃ C), 1.42 с (6H, Me ₂ C) |
| VIIб | 0.80 т (3H, Me), 1.14 с (6H, Me ₂ COO), 1.42 с (6H, Me ₂ C), 1.38-1.56 к (2H, CH ₂) |
| VIIв | 1.18 с (9H, Me ₃ C), 1.42 с (6H, Me ₂ C) |
| VIIг | 0.80 т (3H, Me), 1.14 с (6H, Me ₂ COO), 1.41 с (6H, Me ₂ C), 1.40-1.56 к (2H, CH ₂) |

В случае аммониевых солей (VIa-г) полосы симметричных колебаний карбоксилат-ионов перекрываются с полосами $\delta(\text{NH}_4^+)$ и $\delta(\text{NH}_3^+)$ [163, 212]. Колебания ацетиленовой группы в соединениях (IIIa-г, IVa, б, Va, б) представлены полосами поглощения при $2240 \pm 10 \text{ см}^{-1}$. УФ спектры сложных эфиров (IIIa-г) характеризовались наличием полос поглощения в области 214 нм (ϵ 4000), N-ацилмочевины (IVa, б) имели две полосы при $220 \pm 1 \text{ нм}$ (ϵ 10000) и $237 \pm 1 \text{ нм}$ (ϵ 9000), амиды кислот (Va, б) – одну полосу при $214 \pm 1 \text{ нм}$ (ϵ 7000).

С целью оценки прочности О-О связей в синтезированных пероксидах были проведено квантово-химическое моделирование структуры пероксиалкиновых кислот (IIa, б), их сложных эфиров (IIIa-г) и литиевых солей (VIIa, б), а также проведены дериватографические исследования ряда синтезированных соединений. Для квантово-химических расчетов использовали полуэмпирический метод ССП МО ЛКАО в валентном приближении МПДП [213-215], успешно примененный для расчета ацетиленовых пероксидов [2, 3]. Проводилась полная оптимизация всех длин связей и ряда валентных и двугранных углов соединений (IIa, б, IIIa-г, VIIa, б). Для оценки прочности связи О-О пероксидов использовали значение порядка связи по Вибергу. По данным работы [216], эта величина хорошо коррелирует с экспериментально определенными энергиями диссоциации и несколько хуже – с заселенностью по Малликену. Оптимизированные длины связей, валентные и двугранные углы, заряды на атомах и порядки связей по Вибергу пероксидного фрагмента С-О-О-С, а также энергии верхних занятых и нижних вакантных молекулярных орбиталей (ВЗМО и НВМО), теплоты образования и дипольные моменты исследованных пероксидов приведены в Таблице 16.

Из данных квантово-химических расчетов следует, что замена карбоксильной группы в соединениях (IIa, б) на сложноэфирную группу (IIIa-г) не оказывает заметного влияния на прочность связи О-О, литиевые же соли кислот (VIIa, б) имеют несколько большую прочность связи О-О по сравнению с исходными кислотами (IIa, б). Практически одинаковые значения зарядов на атомах кислорода О-О группы пероксиалкинов указывают на ее способность к гомолитическому разрыву, в частности, при термическом воздействии (в отсутствии сольватирующих эффектов). Анализ значений энергий ВЗМО и НВМО изученных соединений (Таблица 16) с учетом основного вклада в заселенность ВЗМО и НВМО атомных орбиталей кислородной связи О-О [147], показывает, что устойчивость к нуклеофильным реагентам, определяемая энергией НВМО (чем она ниже, тем меньше энергия активации процесса [217]), выше у пероксиалкиновых кислот (IIa, б). Большей склонностью к гетеролитическому разрыву связей О-О под действием электрофильных реагентов, определяемой энергией ВЗМО (чем она выше, тем легче протекает реакция), обладают литиевые соли кислот (VIIa, б), они же имеют наибольшее значение дипольных моментов, что обусловлено их ионной природой [соединения (VIIa, б) хорошо растворяются в воде].

Таблица 16.

Геометрические и другие расчетные характеристики пероксидного фрагмента $C^1-O^2-O^3-C^4Me_2C\equiv CCOOR$ соединений (IIa, б, IIIa-г, VIIa, б).

| № | Длина связи, ангстрем | | | Валентные углы, ° | |
|------|-----------------------|-----------|-----------|-------------------|-------------|
| | C^1-O^2 | O^2-O^3 | O^3-C^4 | $C^1O^2O^3$ | $O^2O^3C^4$ |
| IIa | 1.427 | 1.295 | 1.438 | 119.464 | 114.667 |
| IIб | 1.413 | 1.296 | 1.437 | 119.876 | 114.907 |
| IIIa | 1.426 | 1.295 | 1.437 | 119.443 | 114.877 |
| IIIб | 1.413 | 1.296 | 1.437 | 119.830 | 114.821 |
| IIIв | 1.426 | 1.295 | 1.438 | 119.461 | 114.870 |
| IIIг | 1.413 | 1.296 | 1.437 | 119.815 | 114.690 |
| VIIa | 1.427 | 1.292 | 1.441 | 119.814 | 115.824 |
| VIIб | 1.413 | 1.295 | 1.440 | 120.014 | 115.301 |

Продолжение таблицы 16.

| № | Двугранный угол, ° $C^1O^2O^3C^4$ | Заряды на атомах, ед. электрона | | | |
|------|--------------------------------------|---------------------------------|--------|--------|-------|
| | | C^1 | O^2 | O^3 | C^4 |
| IIa | 155.086 | 0.020 | -0.188 | -0.173 | 0.160 |
| IIб | 153.689 | 0.027 | -0.183 | -0.172 | 0.160 |
| IIIa | 153.580 | 0.020 | -0.186 | -0.174 | 0.161 |
| IIIб | 155.549 | 0.028 | -0.184 | -0.174 | 0.162 |
| IIIв | 153.679 | 0.020 | -0.186 | -0.174 | 0.162 |
| IIIг | 158.019 | 0.029 | -0.184 | -0.174 | 0.163 |
| VIIa | 142.359 | 0.019 | -0.180 | -0.177 | 0.173 |
| VIIб | 148.492 | 0.031 | -0.179 | -0.179 | 0.175 |

Продолжение таблицы 16.

| № | Порядок связей по Вибергу | | | Энергия, эВ | | Теплота образования, кКал/моль | Дипольный момент, Д |
|------|------------------------------|-----------|-----------|-------------|-------|--------------------------------------|------------------------|
| | C^1-O^2 | O^2-O^3 | O^3-C^4 | ВЗМО | НВМО | | |
| IIa | 0.944 | 0.973 | 0.950 | -10.492 | 0.108 | -35.64 | 4.19 |
| IIб | 0.955 | 0.970 | 0.950 | -10.167 | 0.107 | 8.83 | 4.03 |
| IIIa | 0.945 | 0.973 | 0.949 | -10.458 | 0.201 | -25.17 | 4.22 |
| IIIб | 0.956 | 0.970 | 0.949 | -10.125 | 0.210 | 19.29 | 4.11 |
| IIIв | 0.945 | 0.973 | 0.948 | -10.446 | 0.226 | -28.39 | 4.21 |
| IIIг | 0.956 | 0.969 | 0.949 | -10.105 | 0.242 | 16.06 | 4.14 |
| VIIa | 0.947 | 0.977 | 0.942 | -9.890 | 0.213 | -47.20 | 8.33 |
| VIIб | 0.959 | 0.972 | 0.942 | -9.684 | 0.220 | -2.67 | 8.24 |

Данные по термической устойчивости ряда синтезированных пероксидов, полученные методом дериватографии [192] (Таблица 17), показывают, что разложение пероксиалкиновых кислот (IIa, б), их сложных эфиров (IIIa-г), N-ацилмочевин (IVa, б) и амидов (Va, б) представляет собой двухстадийный процесс, соли пероксиалкиновых кислот (VIa, б, VIIa-г) распадаются одностадийно. Пероксиалкиновые кислоты и их производные термически более стабильны, чем исходные кетоны (Ia, б). Сложные эфиры (IIIa-г) обладают термической устойчивостью на уровне пероксиалкиновых кислот (IIa, б), литиевые (VIIa, б) и натриевые соли (VIIб, г) – термически более устойчивые соединения, что согласуется с данными их квантово-химических расчетов (Таблица 16). Амиды (Va, б) и циклогексиламмониевые соли (VIa, б) также обладают большей термической устойчивостью по сравнению с пероксиалкиновыми кислотами (IIa, б).

Таблица 17.

Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксиалкиновых кислот (IIa, б), некоторых их производных (IIIa-г, IVa, б, Va, б, VIa, б, VIIa-г) и исходных кетонов (Ia, б).

| № | 1-я стадия разложения, °C | | | | 2-я стадия разложения, °C | | |
|-------------------|---------------------------|-----------|----------|-----------------|---------------------------|-----------|-----------------|
| | начало | окончание | максимум | потеря массы, % | начало | окончание | потеря массы, % |
| Ia | 110 | 162 | 145 | 74 | — | — | — |
| Iб | 105 | 165 | 140 | 70 | — | — | — |
| IIa | 130 | 172 | 155 | 54 | 180 | 340 | 28 |
| IIб | 125 | 168 | 152 | 49 | 175 | 360 | 34 |
| IIIa ^a | 118 | 195 | 156 | 71 | 275 | 345 | 15 |
| IIIб ^a | 120 | 196 | 155 | 69 | 210 | 342 | 17 |
| IIIв ^a | 115 | 205 | 155 | 67 | 215 | 332 | 19 |
| IIIг ^a | 120 | 202 | 152 | 65 | 225 | 328 | 21 |
| IVa | 125 | 203 | 162 | 44 | 238 | 468 | 43 |
| IVб | 120 | 200 | 165 | 42 | 215 | 440 | 47 |
| Va | 142 | 200 | 168 | 28 | 225 | 468 | 54 |
| Vб | 132 | 190 | 160 | 27 | 223 | 390 | 58 |
| VIa | 145 | 182 | 166 | 92 | — | — | — |
| VIб | 135 | 180 | 158 | 85 | — | — | — |
| VIIa ^б | 136 | 160 | 157 | 93 | — | — | — |
| VIIб ^б | 138 | 168 | 162 | 86 | — | — | — |
| VIIв ^б | 162 | 175 | 170 | 97 | — | — | — |
| VIIг ^б | 160 | 180 | 172 | | — | — | — |

Примечание. ^{a)} Для сложных эфиров (IIIa-г) до начала интенсивного разложения наблюдалась потеря массы до (8-10%), что связано с их летучестью.

^{б)} Соли (VIIa-г) при температурах максимального разложения взрываются.

4-Метил-4-*трет.*-бутилперокси-2-пентиновая кислота (IIa) и 4-метил-4-*трет.*-амилперокси-2-пентиновая кислота (IIб). К раствору NaOBr, полученному из 2 мл брома и 5.3 г NaOH в 50 мл воды, прибавляли по каплям 0.0135 моль пероксисалкинового кетона (Ia, б) в 15 мл диоксана при 5-10°C, смесь перемешивали 8 ч при 5-10°C и оставляли на 18 ч при 20-23°C, добавляли 100 мл воды, экстрагировали диэтиловым эфиром (3 x 100 мл) для удаления образовавшегося CHBr_3 , в водный раствор добавляли 5 г пиросульфита натрия, подкисляли 50 мл 10%-ной HCl. Целевые соединения (IIa, б) экстрагировали диэтиловым эфиром (3 x 50 мл), сушили MgSO_4 , растворитель удаляли. Соединение (IIa) очищали возгонкой в вакууме (0.02 мм рт. ст.), (IIб) – хроматографированием на колонке с силикагелем Л 100/400 мкм, элюент – гексан-эфир.

Метилловые и этиловые эфиры 4-метил-4-*трет.*-алкилперокси-2-пентиновых кислот (IIIa-г) и N, N¹-дициклогексил-N-(4-метил-4-*трет.*-бутилперокси-2-пентиноил)-, N, N¹-дициклогексил-N-(4-метил-4-*трет.*-амилперокси-2-пентиноил)мочевины (IVa, б). К раствору 0.01 моль N, N¹-дициклогексилкарбодимида в 50 мл безводного гексана при перемешивании при -20°C за 15 мин прибавляли по каплям раствор 0.01 моль пероксисалкиновой кислоты (IIa, б) и 0.02 моль абсолютных метанола или этанола в 20 мл безводного гексана. Температуру реакционной смеси за 1 ч поднимали до 20-23°C и перемешивали 3 ч. Осадок дициклогексилмочевины отфильтровывали и промывали гексаном, фильтрат обрабатывали 5%-ным водным раствором NaHCO_3 , водой и сушили MgSO_4 . Растворитель удаляли, остаток перегоняли в вакууме (0.02 мм рт. ст.). Получали сложные эфиры (IIIa-г) с выходами 41-47% в расчете на (IIa, б). Кубовые остатки представляли собой соединения (IVa, б), полученные с выходами 17.2% и 36% в расчете на дициклогексилкарбодимид.

Циклогексиламины 4-метил-4-*трет.*-алкилперокси-2-пентиновых кислот (Va, б). На хроматографическую колонку со 100 г Al_2O_3 (нейтральный, II степени активности по Брокману), заполненную гексаном, наносили раствор 0.009 моль соединений (IVa, б) в гексане. Вещества оставляли на колонке под слоем гексана на 24 ч. Продукт элюировали диэтиловым эфиром (300 мл), растворитель удаляли, остаток очищали кристаллизацией из гексана. Получали амиды кислот (Va, б) с выходами 53 и 79%.

Циклогексиламмониевые соли 4-метил-4-*трет.*-алкилперокси-2-пентиновых кислот (VIa, б). К раствору 0.001 моль пероксисалкиновой кислоты (IIa, б) в 5 мл безводного диэтилового эфира прибавляли при 20-23°C раствор 0.001 моль циклогексиламина в 5 мл диэтилового эфира. Осадок соли отфильтровывали, промывали 20 мл эфира, сушили в вакууме (1 мм рт. ст.). Получали соединения (VIa, б) с выходами 92-97%.

Аммониевые соли 4-метил-4-*трет.*-алкилперокси-2-пентиновых кислот (VIb, г). Через раствор 0.0025 моль пероксисалкиновой кислоты (IIa, б) в 5 мл безводного диэтилового эфира пропускали в течение 1 ч газообразный аммиак,

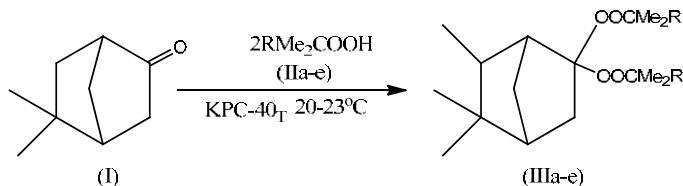
гастворитель удаляли, остаток выдерживали в вакууме (1 мм рт. ст.). Получали соединения (VIв, г) с выходами 83-86%.

Литиевые и натриевые соли 4-метил-4-*трет.*-алкилперокси-2-пентиновых кислот (VIIа-г). К раствору метилата щелочного металла в абсолютном метаноле, полученному из 0.05 моль лития или натрия в 10 мл MeOH, прибавляли в один прием раствор 0.05 моль пероксиалкиновой кислоты (IIа, б) в 5 мл метанола при 20-23°C. Реакционную смесь выдерживали 1 ч при 20-23°C, растворитель удаляли, твердый остаток выдерживали 1-2 ч в вакууме (1 мм рт. ст.) при 20-23°C. Остаток диспергировали в 50 мл гексана, осадок отфильтровывали и сушили 2-3 ч в вакууме. Получали соединения (VIIа-г) с выходами 71-87%.

4-*трет.*-Бутилперокси-4-метилпент-2-иноат натрия $\text{Me}_3\text{COOCMe}_2\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{Na}$ (VIIв) позволяет в 1.2-1.3 раза повысить адгезионную прочность металлополимерных изделий из медной фольги и термопластичного полиуретана [61]. Более подробно материалы подглавы 1.7. изложены в работах [61-63, 127-130].

1.8. Дипероксикетали – производные изокамфанона

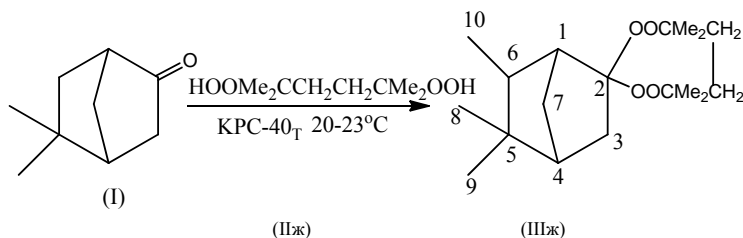
Достаточно подробно были изучены дипероксикетали алифатических и алициклических кетонов, используемых в качестве отверждающих агентов ненасыщенных полиэфирных смол и лаков [131]. В работе [218] описан синтез дипероксикеталей (IIIа-ж), полученных взаимодействием 5,5,6-эзо-триметилбикло[2.2.1]гептан-2-она (изокамфанона) (I) с третичными моно- и дигидропероксидами (IIа-е) и (IIж, з). Реакцию изокамфанона (I) с гидропероксидами *трет.*-бутила (IIа), *трет.*-амила (IIб), 2-циклогексил-2-пропила (IIв) и с 3-метил-3-гидроперокси-1-бутином (IIг) проводили в присутствии катионита КРС-40т (Н-форма) в среде гексана при температуре 20-23°C [молярное соотношение исходных соединений (I) и (IIа-г) равнялось 1 : 2-2.35, количество катионита ~40 г на 1 моль гидропероксида].



(II, III), R = Me (а), Et (б), *цикло*-C₆H₁₁ (г), C≡CH (д), CH₂CH₂Me₂COOMe (д), C≡CMe₂COOMe (е).

В аналогичных условиях из кетона (I) и пероксидов, содержащих одновременно гидропероксидную и алкилпероксидную группы [2,5-диметил-2-*трет.*-бутилперокси-5-гидропероксигексан (IIд) и 2,5-диметил-2-*трет.*-бутилперокси-5-гидроперокси-3-гексин (IIе)], были синтезированы

тетрапероксиды (IIIд, е). Реакция кетона (I) с 2,5-диметил-2,5-дигидропероксигексаном (IIж) (молярное соотношение 1 : 1-1.18) в вышеприведенных условиях приводила к образованию циклического дипероксикетала (IIIж).



Взаимодействие 1 моля изокамфанона (I) с 2 молями дигидропероксида (IIж) также приводило к преимущественному образованию циклического пероксида (IIIж). При реакции кетона (I) с ненасыщенным аналогом дигидропероксида (IIж) - 2,5-диметил-2,5-дигидроперокси-3-гексином (IIз) [молярное соотношение соединений (I) и (IIз) равнялось 1 : 2.35] – образовывалась смесь нескольких пероксидных соединений линейного строения и исходного дигидропероксида (IIз) [согласно данным тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol» и ИК спектров].

Синтезированные соединения представляют собой кристаллические вещества (IIIа, г, ж) или бесцветные жидкости (IIIб, в, д, е). Пероксиды (IIIа-ж) хорошо растворимы в органических растворителях и нерастворимы в воде, стабильны при хранении и не взрывчаты. Эти соединения очищали низкотемпературной кристаллизацией из метанола (IIIа, г, ж) или пропусканием через слой силикагеля Л1 100/400 мкм (IIIб, в, д, е). Индивидуальность и чистоту пероксидов устанавливали методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol» [219].

Состав и строение синтезированных соединений (IIIа-ж) были подтверждены данными элементного анализа, определением молекулярной массы криоскопией в бензоле [220, 221] и активного кислорода иодометрическим титрованием [162] (Таблица 18), данными ИК и ЯМР ¹³C спектров (Таблица 19).

В ИК спектрах дипероксикеталей дипероксикеталей (IIIа-ж) отсутствовали полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы исходного кетона (I) при 1750 см⁻¹ и гидропероксидных групп соединений (IIа-ж) в области 3400 см⁻¹ [163, 212].

Спектры ЯМР ¹H (360 МГц) дипероксикеталей (IIIа-ж) сложны и малоинформативны [218]. На фоне мультиплетной системы сигналов протонов бициклического фрагмента удалось идентифицировать лишь некоторые синглетные линии: для пероксида (IIIа) синглет протонов группы CMe₃ с химическим сдвигом δ_H 1.26 м.д., для соединения (IIIв) – группы CMe₂ с δ_H 1.15 м.д., для пероксида (IIIu) – группы C≡CH с δ_H 2.38 м.д.

Таблица 18.

Свойства пероксидов (IIIa-ж).

| № | Выход, % | Т. пл., °C или n_D^{20} | Найдено, % | | |
|------|----------|------------------------------|------------|-------|-------------------|
| | | | С | Н | O _{акт.} |
| IIIa | 75.0 | 50-51 | 68.67 | 10.98 | 10.17 |
| IIIб | 91.0 | 1.4577 | 70.48 | 11.55 | 9.40 |
| IIIв | 86.0 | 1.4831 | 74.42 | 11.09 | — |
| IIIг | 70.0 | 36-37 | 71.49 | 9.19 | 9.53 |
| IIIд | 79.0 | 1.4528 | 67.97 | 11.32 | 10.41 |
| IIIе | 52.0 | 1.4618 | 68.29 | 10.16 | — |
| IIIж | 59.5 | 99-100 | 69.43 | 10.54 | 10.12 |

Продолжение таблиц 18.

| № | Формула | Вычислено, % | | | M | |
|------|------------------------------------------------|--------------|-------|-------------------|---------|-----------|
| | | С | Н | O _{акт.} | найдено | вычислено |
| IIIa | C ₁₈ H ₃₄ O ₄ | 68.75 | 10.89 | 10.17 | 300.8 | 314.5 |
| IIIб | C ₂₀ H ₃₈ O ₄ | 70.13 | 11.18 | 9.34 | 330.0 | 342.5 |
| IIIв | C ₂₈ H ₅₀ O ₄ | 74.62 | 11.18 | 7.09 | 432.0 | 450.7 |
| IIIг | C ₂₀ H ₃₀ O ₄ | 71.83 | 9.04 | 9.56 | 311.8 | 334.5 |
| IIIд | C ₃₄ H ₆₆ O ₈ | 67.74 | 11.03 | 10.61 | 571.2 | 602.9 |
| IIIе | C ₃₄ H ₅₈ O ₈ | 68.65 | 9.83 | 10.76 | 547.1 | 594.8 |
| IIIж | C ₁₈ H ₃₂ O ₄ | 69.18 | 10.32 | 10.24 | 293.3 | 312.5 |

Таблица 19.

Химические сдвиги (δ_C , м.д.) ЯМР ¹³C пероксидов (IIIa, в-д, ж).

| № | C ¹ , д | C ² , с | C ³ , т | C ⁴ , д | C ⁵ , с | C ⁶ , д | C ⁷ , т | C ⁸ , кв | C ⁹ , кв | C ¹⁰ , кв |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| IIIa ¹⁾ | 53.0 | 115.3 | 34.37 | 49.0 | 39.33 | 39.27 | 34.67 | 26.27 | 25.27 | 15.67 |
| IIIв ²⁾ | 53.0 | 114.9 | 34.4 | 49.1 | 39.30 | 39.10 | 34.60 | 26.50 | 26.60 | 15.60 |
| IIIг ³⁾ | 52.8 | 116.1 | 34.30 | 48.9 | 39.10 | 38.70 | 34.70 | 26.60 | 25.10 | 15.60 |
| IIIд ⁴⁾ | 53.0 | 115.0 | 33.60 | 49.1 | 39.10 | 39.00 | 34.50 | 26.50 | 25.10 | 15.70 |
| IIIж ⁵⁾ | 52.6 | 115.3 | 34.80 | 49.1 | 39.40 | 38.90 | 35.00 | 26.50 | 25.30 | 15.90 |

Примечание. Боковая цепь. ¹⁾ 79.0 с (OOC), 27.0 кв (Me). ²⁾ 83.3 с и 83.4 с (OOC), 22.3 кв (Me), 45.7 д, 27.7 т, 27.0 т, 27.0 т, 27.0 т, 27.7 т (C₆H₁₁-цикло). ³⁾ 74.7 с (OOC), 27.3 кв (Me), 86.5 с, 86.2 с и 71.0 д (C≡CH). ⁴⁾ 76.8 с, 77.3 с, 77.5 с, 78.2 с, 81.2 с, 80.0 с (OOC), 24.0-27.7 м (7Me, 2CH₂). ⁵⁾ 81.5 с, 81.2 с (OOC), 27.1 кв, 23.3 кв (Me), 30.2 т (CH₂).

Строение пероксидов (IIIa-ж) однозначно было доказано на основании величин химических сдвигов (δ_C , м.д.) и мультиплетности линий в их внерезонансных ЯМР ¹³C спектрах (Таблица 19). Было установлено, что полученные пероксиды являлись производными бицикло[2.2.1]гептана с двумя

метильными группами при C⁵, метильной группой при C⁶ и двумя пероксидными группами в геминальном положении при C². Таким образом, единственным ассиметрическим атомом углерода в молекулах соединений (IIIа-ж) является атом C⁶, и пероксиды могут иметь *эндо*- или *экзо*-конфигурацию метильной группы при C⁶. Ассиметрические атомы C¹ и C⁴ в данном случае не учитываются из-за жесткости скелета бицикло[2.2.1]гептана.

Критерием для определения пространственного строения синтезированных соединений (IIIа-ж) методом ЯМР ¹³C служило сравнение экспериментальных и расчетных химических сдвигов ядер ¹³C. Расчетные химические сдвиги были получены на основании принципов структурной аддитивности [222, 223] с использованием химических сдвигов модельных соединений – производных бицикло[2.2.1]гептана [224, 225]. Для расчетов были использованы параметры заместителей Гранта [226]. Для достоверного отнесения сигналов синтезированных пероксидов (IIIа-ж), являющихся производными 5,5,6-экзо-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-она, были учтены химические сдвиги тех атомов углерода, пространственное окружение которых изменялось вследствие 1,4-несвязанных взаимодействий при переходе от одного изомера к другому, а именно, для определения конформации метильной группы при атоме C⁶ были рассмотрены химические сдвиги метильных групп при C⁵. Расчеты химических сдвигов атомов C⁸, C⁹ и C¹⁰, которые имеют различное пространственное окружение в разных диастереомерах, показали, что химические сдвиги этих атомов должны составлять около 27, 24.5 и 17 м.д. соответственно у 6-экзо-изомера и около 29, 23 и 12.5 м.д., соответственно, для 6-эндо-изомера. Поэтому на основании сравнения расчетных химических сдвигов с полученными экспериментально из спектров ЯМР ¹³C пероксидов (IIIа, в-д, ж) (Таблица 19), однозначно следует отнесение этих соединений к изомерам с метильной группой при атоме C⁶ в *экзо*-положении. Химические сдвиги атома C⁶ во всех полученных пероксидах составил ~39 м.д., а у атомов C², связанного с двумя атомами кислорода пероксидных групп ~115 м.д. Полученные данные свидетельствуют о сохранении скелета бициклического кетона изокамфанона (I) после его реакций с гидропероксидами (IIа-ж) в изученных в работе [218] условиях.

Пероксиды (IIIа-ж) – термически относительно устойчивые соединения. Согласно данных дериватографии [192] и оценки термического распада в декане (90-120°C), дипероксикетали (IIIа, г) по термической устойчивости аналогичны пероксидам алифатических и циклоалифатических кетонов [227] [интервал интенсивного разложения соединения (IIIа) – 90-125°C с максимумом при 115°C, соединения (IIIг) – 88-105°C с максимумом при 98°C]. Циклический дипероксикеталь (IIIж) обладает более высокой термической устойчивостью по сравнению с соединениями (IIIа, г) (он разлагался в интервале 120-150°C с максимумом при 130°C). Распад тетрапероксидов (IIIд, е) с заметной скоростью начинается протекать при температуре 130-140°C.

Было найдено, что дипероксикетали (IIIа, г) эффективно инициировали процесс отверждения олигоэфиракрилатов в процессе получения бетонополимеров и структурировали сополимеры этилена [228, 229].

2,2-Ди(*трет.*-бутилперокси)-5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гептан (IIIа). К раствору 0.021 моль изокамфанона (I) и 0.5 моль гидропероксида *трет.*-бутила в 20 мл гексана прибавляли 2 г катионита КРС-40т (Н-форма) при 20-23°C. Реакционную смесь перемешивали 6 ч и оставляли на 18 ч при той же температуре. Катионит отфильтровывали, промывали гексаном, полученный гексановый раствор промывали этиленгликолем и водой, сушили MgSO₄. Растворитель удаляли, остаток кристаллизовали из этанола или метанола. Получали 4.95 г (75% от теорет.) соединения (IIIа). Отделенный от реакционной смеси катионит легко может быть регенерирован и использован многократно.

2,2-Ди(*трет.*-амилперокси)- (IIIб), 2,2-ди(2-циклогексил-2-пропилперокси)- (IIIв), 2,2-ди(3-метил-1-бутин-3-илперокси)- (IIIг) -5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гептаны (IIIб-г). Синтезировали из изокамфанона (I) и соответствующих гидропероксидов (IIб-г) аналогично синтезу пероксида (IIIа). Пероксиды (IIIб, в) очищали пропусканием реакционной смеси после удаления катионита (без предварительной обработки этиленгликолем) через слой силикагеля Л 100/400 мкм, элюент – пентан. Пероксид (IIIг) кристаллизовали аналогично пероксиду (IIIа) из метанола.

2,2-Ди(2,5-диметил-5-*трет.*-бутилперокси-2-гексилперокси)- (IIIд), 2,2-ди(2,5-диметил-5-*трет.*-бутилперокси-3-гекси-2-илперокси)- (IIIе) -5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гептаны (IIIд, е). Смесь 0.01 моль гидропероксида (IIд, е) и 0.0043 моль изокамфанона (I) растворяли в 10 мл гексана, к раствору прибавляли 0.5 г катионита КРС-40т (Н-форма) при 20-23°C. Реакционную смесь перемешивали 20-23 ч, обрабатывали, как при получении соединений (IIIб, в). Выход 2.03 г (79.2% от теорет.) пероксида (IIIд) и 1.31 г (51.8% от теорет.) – (IIIе).

6,6,9,9-Тетраметил-3-(5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гептил)-1,2,4,5-тетраоксациклононан (IIIж). Смесь 0.01 моль дигидропероксида (IIж), 0.0085 моль изокамфанона (I), 10 мл абсолютного диэтилового эфира и 0.8 г катионита КРС-40т (Н-форма) перемешивали при 20-23°C 8 ч, обрабатывали, как описано для получения пероксида (IIIа). Пероксид (IIIж) очищали кристаллизацией из метанола. Выход 1.58 г (59.2% от теорет.).

Более подробно материалы подглавы 1.8. изложены в работе [218].

Глава 2.

Карборансодержащие ацетиленовые пероксиды

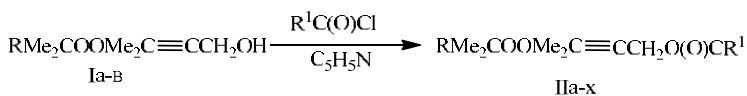
Применение соединений бора для борнейтронозахватывающей терапии опухолевых заболеваний было впервые предложено Locher G.L. еще в 1936 году [230]. Это бинарная радиотерапия, при которой тепловые нейтроны улавливаются ядрами ^{10}B . Захват нейтронов приводит к образованию возбужденного ядра ^{11}B , которое расщепляется до высокоэнергичных ионов $^4\text{He}^{2+}$ и $^7\text{Li}^{3+}$. Гибель опухолевых клеток вызывается высвобождением этих заряженных частиц, которые создают ионизированные треки вдоль своих траекторий, приводящие к повреждению клеток [231-235].

Одним из перспективных направлений поиска объектов для получения борных кластеров, специфически сорбирующихся и накапливающихся в опухолевых клетках, и необходимых для диагностики и лечения рака, является синтез производных карборанов, в том числе и азотсодержащих [235-243]. В этом отношении представляют определенный интерес и работы по синтезу производных карборанов и карборансодержащих пероксидов, выполненные в лаборатории элементоорганических соединений Института физико-органической химии НАН Беларуси [43, 54, 55, 244-277]. Интерес к производным карборанов особенно наглядно проявился в издании монографий, посвященных их синтезу и исследованию свойств [278-280].

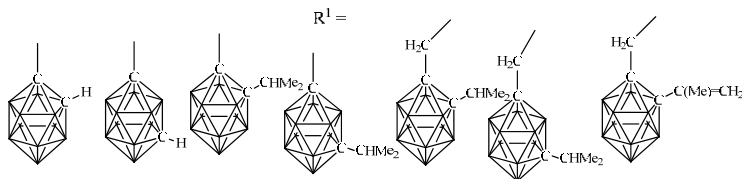
2.1. Пероксисодержащие сложные эфиры карборанкарбоновых и карборанилуксусных кислот

В работах [281-285] описан синтез насыщенных карборансодержащих монопероксидов и дипероксидов с пероксифирными и алкидпероксидными группами. В работе [43] описан синтез пероксисодержащих сложных эфиров (Па-м), полученных ацилированием ацетиленовых первичных пероксиспиртов (Ia-в) [31, 127-130] хлорангидридами *o*-(*m*-)карборан-1-карбоновых, C-замещенных *o*-(*m*-)карборан-1-карбоновых и *o*-(*m*-)карборанилуксусных кислот [279, 280] в среде диэтилового эфира в присутствии пиридина в качестве катализатора (молярное соотношение реагентов – 1:1.2:1.6). По аналогичной схеме, при взаимодействии пероксиспиртов (Ia-в) с хлорангидридами 2(7)-изопропил-*o*-(*m*-)карборанилуксусных кислот и 2-(α -метилвинил-*o*-карборанилуксусной кислоты [279, 280], были синтезированы сложные эфиры (Пн-х).

Синтезированные карборансодержащие ацетиленовые пероксиды (Па-х) – бесцветные жидкости (Пб-х) или твердое вещество (Па), они хорошо растворимы в обычных органических растворителях. Соединения (Па-х) стабильны при длительном хранении при 0-5°C. Физико-химические константы и выходы карборансодержащих ацетиленовых пероксидов (Па-х) приведены в Таблице 20.



(I, II), R = Me (а-г, н-п), Et (д-з, р-т), Pr (и-м, у-х);



(IIa, д, и) (IIб, е, к) (IIв, ж, л) (IIг, з, м) (IIн, р, у) (IIо, с, ф) (IIп, т, х)

В ИК спектрах пероксисодержащих сложных эфиров (IIa-x) имелись полосы поглощения валентных колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ при $1760 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ для производных *о*-(*м*)-карборан-1-карбоновых кислот и 2(7)-изопропил-*о*-(*м*)-карборан-1-карбоновых кислот (IIa-м), при $1745 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ – для производных 2(7)-изопропил-(α -метилвинил)-*о*-(*м*)-карборанилуксусных кислот (IIн-х) [для растворов в CCl_4 - $1740 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ (IIa, б, д, е, и, к); $1750 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ (IIв, г, ж, з, л-х)]. Полосы при $1110 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ (IIa, б, д, е, и, к) и $1127 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ (IIв, г, ж, з, л, м) относились к валентным колебаниям $\nu_{\text{C-O}}$ [163]. Наличие карбонильного фрагмента характеризовалось интенсивным поглощением при $2610 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ (IIa-х), обусловленным валентными колебаниями связей В-Н карборанового фрагмента [в ИК спектрах производных *о*-карборан-1-карбоновой кислоты (IIa, д, и) наблюдалось расщепление указанной полосы на два максимума]. Полосы при $930 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ и $955 \pm 5 \text{ см}^{-1}$, отсутствовавшие в ИК спектрах исходных пероксидов (Ia-в), относятся к деформационным колебаниям связи С-Н. Валентные колебания С-Н в карборановом фрагменте представлены для монозамещенных *о*-производных (IIa, д, и) одной полосой поглощения при $3076 \pm 1 \text{ см}^{-1}$, для *м*-производных (IIб, и, к) – двумя полосами поглощения при $3045 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ и $3075 \pm 1 \text{ см}^{-1}$. Полоса средней интенсивности при $735 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ характеризовала скелетные колебания карборанового фрагмента [286, 287]. Валентные колебания ацетиленовой группы проявлялись в виде полосы слабой интенсивности при $2260 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ (IIa-м, о, с, ф), для производных 2(7)-изопропил-*о*-(*м*)-карборанилуксусных кислот наблюдалось расщепление указанной полосы на две при $2220 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ и $2250 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ (IIн, о, р, с, у, ф) [163]. В ИК спектрах соединений (IIп, т, х) полоса валентных колебаний связи С-Н в группе $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ наблюдалась при $3100 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ [163].

В УФ спектрах соединений (IIa-х) присутствовали максимумы поглощения в области $210 \pm 1 \text{ нм}$ (ϵ 1000) (IIa, в, ж, л), 211 нм (ϵ 600) (IIб, е, к), $211 \pm 1 \text{ нм}$ (ϵ 800) (IIг, з, м, н, р, у), 211 нм (ϵ 900) (IIд, и), 210 нм (ϵ 700) (IIо, с, ф), 213 нм (ϵ 3000) (IIп, т, х).

Таблица 20.

Свойства пероксисодержащих сложных эфиров (Па-х).

| № | Выход, % | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | |
|----|-------------|----------------|------------|------------|-------|-------|
| | | | | С | Н | В |
| Па | 57.3 | Т. пл. 47-48°C | | 43.50 | 8.21 | 30.85 |
| Пб | 73.0 | 1.1661 | 1.5040 | 43.85 | 8.69 | 29.32 |
| Пв | 75.0 | 1.0842 | 1.5065 | 48.69 | 8.99 | 27.18 |
| Пг | 75.0 | 1.1280 | 1.5030 | 48.63 | 8.87 | 27.20 |
| Пд | 64.5 | 1.1316 | 1.5050 | 46.28 | 8.71 | 29.43 |
| Пе | 80.6 | 1.0842 | 1.5030 | 45.46 | 8.14 | 30.14 |
| Пж | 88.0 | 1.1248 | 1.5080 | 49.00 | 9.18 | 26.38 |
| Пз | 67.5 | 1.1012 | 1.5035 | 49.94 | 8.74 | 26.22 |
| Пи | 72.9 | 1.1813 | 1.5020 | 46.30 | 8.69 | 28.14 |
| Пк | 88.5 | 1.1115 | 1.5015 | 47.58 | 8.36 | 28.86 |
| Пл | 84.1 | 1.0680 | 1.5065 | 50.78 | 8.66 | 25.37 |
| Пм | 93.4 | 1.0439 | 1.5025 | 49.98 | 8.71 | 26.01 |
| Пн | 72.8 | 1.1218 | 1.5130 | 49.58 | 8.53 | 26.60 |
| По | 77.7 | 1.1652 | 1.5080 | 49.90 | 8.46 | 26.51 |
| Пп | 78.4 | 1.1356 | 1.5155 | 49.71 | 8.58 | 26.44 |
| Пр | 88.8 | 1.1620 | 1.5105 | 50.67 | 8.99 | 25.65 |
| Пс | 84.1 | 1.1605 | 1.5050 | 49.93 | 8.77 | 25.36 |
| Пт | 71.7 | 1.1168 | 1.5145 | 50.76 | 9.06 | 24.77 |
| Пу | 90.9 | 1.1638 | 1.5095 | 51.84 | 9.86 | 24.89 |
| Пф | 86.4 | 1.0985 | 1.5025 | 52.42 | 10.04 | 24.51 |
| Пх | 81.8 | 1.1339 | 1.5140 | 52.09 | 9.16 | 24.55 |

Продолжение таблицы 20.

| № | Формула | Вычислено, % | | | <i>М</i> | |
|----|-------------------------|--------------|------|-------|----------|-----------|
| | | С | Н | В | найдено | вычислено |
| Па | $C_{13}H_{28}B_{10}O_4$ | 43.80 | 7.92 | 30.33 | 341.0 | 356.5 |
| Пб | $C_{13}H_{28}B_{10}O_4$ | 43.80 | 7.92 | 30.33 | 345.8 | 356.5 |
| Пв | $C_{16}H_{34}B_{10}O_4$ | 48.22 | 8.60 | 27.13 | 380.2 | 398.6 |
| Пг | $C_{16}H_{34}B_{10}O_4$ | 48.22 | 8.60 | 27.13 | 382.3 | 398.6 |
| Пд | $C_{14}H_{30}B_{10}O_4$ | 45.39 | 8.16 | 29.18 | 358.1 | 370.5 |
| Пе | $C_{14}H_{30}B_{10}O_4$ | 45.39 | 8.16 | 29.18 | 358.3 | 370.5 |
| Пж | $C_{17}H_{36}B_{10}O_4$ | 49.49 | 8.79 | 26.20 | 391.6 | 412.6 |
| Пз | $C_{17}H_{36}B_{10}O_4$ | 49.49 | 8.79 | 26.20 | 401.2 | 412.6 |
| Пи | $C_{15}H_{32}B_{10}O_4$ | 46.85 | 8.39 | 28.12 | 370.5 | 384.5 |
| Пк | $C_{15}H_{32}B_{10}O_4$ | 46.85 | 8.39 | 28.12 | 359.8 | 384.5 |
| Пл | $C_{18}H_{38}B_{10}O_4$ | 50.68 | 8.98 | 25.34 | 408.4 | 426.6 |
| Пм | $C_{18}H_{38}B_{10}O_4$ | 50.68 | 8.98 | 25.34 | 412.5 | 426.6 |

| | | | | | | |
|----|----------------------------------------------------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| Пн | C ₁₇ H ₃₆ B ₁₀ O ₄ | 49.49 | 8.79 | 26.20 | 394.6 | 412.6 |
| По | C ₁₇ H ₃₆ B ₁₀ O ₄ | 49.49 | 8.79 | 26.20 | 402.3 | 412.6 |
| Пп | C ₁₇ H ₃₄ B ₁₀ O ₄ | 49.73 | 8.35 | 26.33 | 394.2 | 410.6 |
| Пр | C ₁₈ H ₃₈ B ₁₀ O ₄ | 50.68 | 8.98 | 25.34 | 408.9 | 426.6 |
| Пс | C ₁₈ H ₃₈ B ₁₀ O ₄ | 50.68 | 8.98 | 25.34 | 419.4 | 426.6 |
| Пт | C ₁₈ H ₃₆ B ₁₀ O ₄ | 50.92 | 8.55 | 25.46 | 408.8 | 424.6 |
| Пу | C ₁₉ H ₄₀ B ₁₀ O ₄ | 51.79 | 9.15 | 24.54 | 428.7 | 440.6 |
| Пф | C ₁₉ H ₄₀ B ₁₀ O ₄ | 51.79 | 9.15 | 24.54 | 420.7 | 440.6 |
| Пх | C ₁₉ H ₃₈ B ₁₀ O ₄ | 52.03 | 8.71 | 24.65 | 421.7 | 438.6 |

В ПМР спектрах синтезированных пероксидов (Па-х) присутствовал ряд сигналов, относящихся к углеводородной части молекул этих соединений (Таблица 21). В ряду *о*-производных изопропилкарборанкарбоновых (Пв, ж, л) и изопропилкарборанилуксусных кислот (Пн, р, у) имелись различия в значениях химических сдвигов протонов метиленовой группы, связанной с кислородом сложноэфирной группировки, а также в значениях химических сдвигов изопропильного радикала у карборанового ядра. Такие различия в ряду *м*-производных вышеперечисленных кислот (Пг, з, м, о, с, ф) практически отсутствовали.

Методом дериватографии [192] произведена оценка термической устойчивости ряда синтезированных пероксисодержащих сложных эфиров (Па-о, р, с, у-х). В отличие от исходных пероксиспиртов (Ia-в), распадавшихся одностадийно [31], разложение сложных эфиров (Па-о, р, с, у-х) представляло собой трехстадийный процесс с общей потерей массы 80-95%, а сложный эфир (Пх) с α -метилвинильной группой у карборанового фрагмента, распадался в две стадии с общей потерей массы 50%. Данные дериватографической оценки термической устойчивости (на первой стадии разложения) синтезированных соединений представлены в Таблице 22.

Как видно из Таблицы 22, сложные эфиры (Па-х) – относительно термически стабильные соединения, превышающие по термической устойчивости исходные пероксиспирты (Ia-в). Они начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом лишь при 132-146°C с температурой максимального разложения 166-185°C [исходные пероксиспирты (Ia-в) начинали разлагаться при 110-116°C с максимумом при 150-157°C]. Стабилизирующее влияние карборановых фрагментов на термоустойчивость пероксидов неоднократно отмечалось в работах [281-285, 287, 288]. В отличие от пероксисодержащих сложных эфиров (IIIa, б) – производных ацетиленовых третичных спиртов и *о*-(*м*-)карборан-1-карбоновых кислот (Таблица 22) [289], среди которых *о*-производное (IIIa) менее термически устойчиво, чем *м*-производное (IIIб), синтезированные сложные эфиры (Па-х) – производные первичных спиртов не различаются по термической стабильности в ряду *о*- и *м*-производных.

Таблица 21.
Спектры ПМР соединений (Па-х).

| № | δ, м.д. |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Па | 1.25 с (9H, Me ₃ C), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 4.82 с (2H, CH ₂ O) |
| Пб | 1.26 с (9H, Me ₃ C), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 4.72 с (2H, CH ₂ O) |
| Пв | 1.21 д (6H, <u>Me₂CH</u>), 1.25 с (9H, Me ₃ C), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 2.37 квинтет (1H, Me ₂ <u>CH</u>), 4.84 с (2H, CH ₂ O) |
| Пг | 1.05 д (6H, <u>Me₂CH</u>), 1.26 с (9H, Me ₃ C), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 2.20 квинтет (1H, Me ₂ <u>CH</u>), 4.72 с (2H, CH ₂ O) |
| Пд | 0.89 т (3H, Me), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 1.57 к (2H, <u>CH₂</u> Me), 4.82 с (2H, CH ₂ O) |
| Пе | 0.90 т (3H, Me), 1.19 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 1.57 к (2H, <u>CH₂</u> Me), 4.72 с (2H, CH ₂ O) |
| Пж | 0.88 т (3H, Me), 1.22 д (6H, <u>Me₂CH</u>), 1.19 с (6H, Me ₂ COO), 1.43 с (6H, Me ₂ C), 1.56 к (2H, <u>CH₂</u> Me), 2.39 квинтет (1H, Me ₂ <u>CH</u>), 4.84 с (2H, CH ₂ O) |
| Пз | 0.89 т (3H, Me), 1.06 д (6H, <u>Me₂CH</u>), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 1.58 к (2H, <u>CH₂</u> Me), 2.20 квинтет (1H, Me ₂ <u>CH</u>), 4.72 с (2H, CH ₂ O) |
| Пи | 0.91 т (3H, Me), 1.21 с (6H, Me ₂ COO), 1.30-1.67 м [4H, (<u>CH₂</u>) ₂ Me], 1.45 с (6H, Me ₂ C), 4.83 с (2H, CH ₂ O) |
| Пк | 0.91 т (3H, Me), 1.21 с (6H, Me ₂ COO), 1.30-1.71 м [4H, (<u>CH₂</u>) ₂ Me], 1.45 с (6H, Me ₂ C), 4.73 с (2H, CH ₂ O) |
| Пл | 0.91 т (3H, Me), 1.22 д (6H, <u>Me₂CH</u>), 1.21 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 1.30-1.67 м [4H, (<u>CH₂</u>) ₂ Me], 2.40 квинтет (1H, Me ₂ <u>CH</u>), 4.84 с (2H, CH ₂ O) |
| Пм | 0.92 т (3H, Me), 1.05 д (6H, <u>Me₂CH</u>), 1.23 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 1.30-1.60 м [4H, (<u>CH₂</u>) ₂ Me], 2.23 квинтет (1H, Me ₂ <u>CH</u>), 4.71 с (2H, CH ₂ O) |
| Пн | 1.21 д (6H, <u>Me₂CH</u>), 1.25 с (9H, Me ₃ C), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 2.47 квинтет (1H, Me ₂ <u>CH</u>), 3.18 с [2H, CH ₂ C(O)], 4.76 с (2H, CH ₂ O) |
| По | 1.04 д (6H, <u>Me₂CH</u>), 1.26 с (9H, Me ₃ C), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 2.19 квинтет (1H, Me ₂ <u>CH</u>), 2.90 с [2H, CH ₂ C(O)], 4.72 с (2H, CH ₂ O) |
| Пп | 1.26 с (9H, Me ₃ C), 1.48 с (6H, Me ₂ C), 2.00 с [3H, C(<u>Me</u>)=CH ₂], 3.04 с [2H, CH ₂ C(O)], 4.74 с (2H, CH ₂ O), 5.51 м и 5.61 м [2H, C(Me)= <u>CH₂</u>] |
| Пр | 0.89 т (3H, Me), 1.24 д (6H, <u>Me₂CH</u>), 1.21 с (6H, Me ₂ COO), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 1.61 к (2H, <u>CH₂</u> Me), 2.47 квинтет (1H, Me ₂ <u>CH</u>), 3.19 с [2H, CH ₂ C(O)], 4.75 с (2H, CH ₂ O) |
| Пс | 0.90 т (3H, Me), 1.04 д (6H, <u>Me₂CH</u>), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 1.62 к (2H, <u>CH₂</u> Me), 2.20 квинтет (1H, Me ₂ <u>CH</u>), 2.89 с [2H, CH ₂ C(O)], 4.71 с (2H, CH ₂ O) |
| Пт | 0.89 т (3H, Me), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 1.62 к (2H, <u>CH₂</u> Me), 1.89 с [3H, C(<u>Me</u>)=CH ₂], 3.04 с [2H, CH ₂ C(O)], 4.74 с (2H, CH ₂ O), |

| | |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | 5.52 м и 5.61 м [2H, C(Me)=CH ₂] |
| Пу | 0.91 т (3H, Me), 1.21 с (6H, Me ₂ COO), 1.23 д (6H, Me ₂ CH), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 1.30-1.61 м [4H, (CH ₂) ₂ Me], 2.47 квинтет (1H, Me ₂ CH), 3.20 с [2H, CH ₂ C(O)], 4.76 с (2H, CH ₂ O) |
| Пф | 0.91 т (3H, Me), 1.03 с (6H, Me ₂ COO), 1.22 д (6H, Me ₂ CH), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 1.30-1.61 м [4H, (CH ₂) ₂ Me], 2.20 квинтет (1H, Me ₂ CH), 2.89 с [2H, CH ₂ C(O)], 4.71 с (2H, CH ₂ O) |
| Пх | 0.92 т (3H, Me), 1.21 с (6H, Me ₂ COO), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 1.32-1.70 м [4H, (CH ₂) ₂ Me], 1.89 с [3H, C(Me)=CH ₂], 3.04 с [2H, CH ₂ C(O)], 4.74 с (2H, CH ₂ O), 5.52 м и 5.61 м [2H, C(Me)=CH ₂] |

По-видимому, на термическую устойчивость сложных эфиров (IIa-x) не оказывали заметного влияния более сильные электронно-акцепторные свойства *о*-карборановой системы по сравнению с *м*-карборановой [278-280]. Практически одинаковая термическая устойчивость сложных эфиров *о*-(*м*)-карборан-1-карбоновых и 2(7)-изопропил-*о*-(*м*)-карборан-1-карбоновых кислот (IIa-н) в ряду *о*- и *м*-производных обусловлена пространственными факторами. На существование некоей формы ассоциации сложных эфиров (IIa-н) в конденсированной фазе указывает значительный высокочастотный сдвиг полос поглощения валентных колебаний $\nu_{C=O}$ в ИК спектрах на величину более 20 см⁻¹ (IIa, б, д, е, и, к) и на ~15 см⁻¹ (IIв, г, ж, з, л, м) по сравнению с полосами поглощения валентных колебаний $\nu_{C=O}$ в растворах в CCl₄ [163]. В случае же сложных эфиров (IIIa, б) [Me₃COOCMe₂C≡CCMe₂OC(O)C₁₀H₁₀CH-*о* (IIIa) и -*м* (IIIб)] [289], смещения частот поглощения валентных колебаний $\nu_{C=O}$ в конденсированной фазе по сравнению с их растворами не наблюдалось. Следует отметить также несколько более высокую термическую устойчивость сложных эфиров на основе 2(7)-изопропил-*о*-(*м*)-карборанилуксусных кислот (Таблица 22).

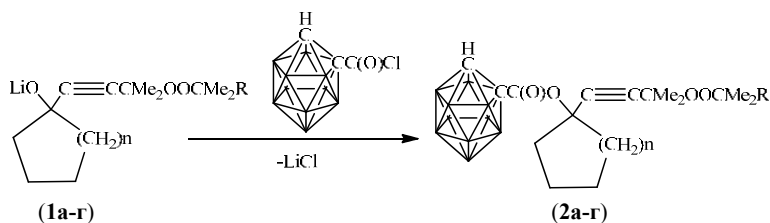
4-Метил-4-трет.-алкилперокси-1-(*о*- и *м*-карбораноилокси) (IIa, б, д, е, и, к), -1-(2-изопропил-*о*-карбораноилокси) (IIв, ж, л), -1-(7-изопропил-*м*-карбораноилокси) (IIг, з, м), -1-[(2-изопропил-*о*-карборан-1-ил)этаноиокси] (IIи, р, у), -1-[7-изопропил-*м*-карборан-1-ил)этаноиокси] (IIо, с, ф), -1-[2-α-метилвинил-*о*-карборан-1-ил)этаноиокси] (IIп, т, х) -2-пентины. К раствору 2.5 ммоль пероксиалкинов (Ia-в) в диэтиловом эфире прибавляли при 0-5°C раствор 3 ммоль соответствующего хлорангидрида карборанкарбоновой или карборанилуксусной кислоты, и к полученной смеси при энергичном перемешивании прибавляли раствор 4 ммоль пиридина. Реакционную смесь перемешивали при 20-30°C 3-4 ч и оставляли на 18 ч при 20-23°C. Выпавший осадок гидрохлорида пиридина отфильтровывали, фильтрат разбавляли петролейным эфиром (40-70°C), промывали водой и 5%-ным водным раствором NaHCO₃. Сушили CaCl₂. Растворитель удаляли, остаток вакуумировали. Сложные эфиры (IIa-x) очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 100/160 мкм, элюент – петролейный эфир (40-70°C) – диэтиловый эфир, 20-25 : 1.

Таблица 22.

Данные дериватографической оценки термической устойчивости карборансодержащих пероксидов (Па-о, р, с, у-х), (Ша, б) и исходных пероксиспиртов (Ia-в).

| № | Первая стадия разложения, °С | | | потеря массы, % |
|------|------------------------------|-----------|----------|-----------------|
| | начало | окончание | максимум | |
| Ia | 115 | 190 | 157 | 82 |
| Iб | 110 | 200 | 150 | 83 |
| Iв | 116 | 185 | 154 | 74 |
| IIa | 34 | 195 | 169 | 40 |
| IIб | 137 | 190 | 170 | 37 |
| IIв | 135 | 200 | 174 | 36 |
| IIг | 137 | 204 | 175 | 38 |
| IIд | 133 | 185 | 166 | 36 |
| IIе | 132 | 190 | 167 | 32 |
| IIж | 135 | 192 | 173 | 34 |
| IIз | 140 | 195 | 172 | 34 |
| IIи | 136 | 195 | 175 | 47 |
| IIк | 138 | 200 | 178 | 30 |
| IIл | 137 | 200 | 174 | 33 |
| IIм | 135 | 200 | 175 | 39 |
| IIн | 146 | 210 | 185 | 28 |
| IIо | 140 | 195 | 180 | 35 |
| IIр | 140 | 215 | 185 | 32 |
| IIс | 139 | 200 | 180 | 25 |
| IIу | 139 | 197 | 180 | 47 |
| IIф | 138 | 195 | 179 | 36 |
| IIх | 135 | 195 | 170 | 25 |
| IIIa | 102 | 148 | 117 | 28 |
| IIIб | 138 | 184 | 160 | 34 |

В работе [54] описан другой метод получения карборансодержащих пероксиалкинов (**2a-r**) – путем взаимодействия хлорангидрида *o*-карборан-1-карбоновой кислоты с пероксиалкоголями лития (**1a-r**), образующихся на промежуточной стадии получения третичных пероксиспиртов из 3-метил-3-*трет.*-алкилперокси-1-бутиллития и циклических кетонов – цикlopентанона или циклогексанона [33]. Кроме того, пероксиалкоголи лития (**1a-r**) могут быть легко приготовлены действием бутиллития на соответствующие исходные спирты [127-130].



(**1, 2**), $n = 1$, $\text{R} = \text{Me}$ (**a**), Et (**б**); $n = 2$, $\text{R} = \text{Me}$ (**в**), Et (**г**).

Синтезированные *o*-карборансодержащие сложные эфиры – производные третичных ацетиленовых пероксисодержащих спиртов (**2a-г**) представляют собой жидкости, растворимые в обычных органических растворителях и не растворимые в воде. Они достаточно стабильны при хранении при 0–5°C в течение 2–3 мес, малочувствительны к трению и удару. Индивидуальность соединений (**2a-г**) была установлена методом тонкослойной хроматографии на пластиках «Silufol-254» (проявитель – N , N' -диметил-*p*-фенилендиамин гидрохлорид). Строение пероксидов (**2a-г**) было подтверждено данными элементного анализа, ИК, УФ и ПМР спектрами.

В ИК спектрах соединений (**2a-г**) присутствовали полосы поглощения валентных колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ сложноэфирных групп при $1737 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ (**2a, в, г**) и 1750 см^{-1} (**2б**). Наличие карборанового фрагмента подтверждалось полосами поглощения валентных колебаний В-Н карборанового ядра при 2585 и 2615 см^{-1} и полосами поглощения валентных колебаний С-Н *o*-карборанового ядра при 3075 см^{-1} [286]. В УФ спектрах соединений (**2a-г**) имела полоса поглощения с максимумом в области 228 нм (ϵ 900) (**2a**), 229 нм (ϵ 900) (**2б**), 202 нм (ϵ 2500) (**2в**), 202 нм (ϵ 3000) (**2г**).

Методом дериватографии [192] было произведена оценка термической устойчивости сложных эфиров (**2a-г**). Процесс разложения соединений (**2a, в, г**) представлял собой трехстадийный процесс, соединение (**2б**) распадалось в четыре стадии. Пероксисодержащие сложные эфиры (**2a-г**) термически менее стабильны, чем пероксиспирты аналогичной структуры – 3-метил-3-*мет.*-бутил(амил)перокси-1-[1-гидроксициклопентил(циклогексил)]-1-бутины [33]. Соединения (**2a-г**) начинают разлагаться с заметной скоростью уже при температурах 80–115°C с максимумом на первой стадии разложения в 100–130°C, тогда как пероксиспирты – 3-метил-3-*мет.*-бутил(амил)перокси-1-[1-гидроксициклопентил(циклогексил)]-1-бутины [33] разлагаются лишь при 125–132°C с максимумом в 160–174°C. Снижение термоустойчивости пероксисодержащих сложных эфиров (**2a-г**) можно объяснить сильными электронноакцепторными свойствами *o*-карборанового ядра и стерическими напряжениями в замещенных циклоалканах. Производные цикlopentана и циклогексана (**2a-г**) при нагревании до 70–80°C проявляли склонность к отщеплению *o*-карборанкарбоновой кислоты с образованием соответствующих пероксисодержащих цикlopентенинов и циклогексенинов [94, 193].

3-Метил-3-трет.-бутил(амил)перокси-1-[1-*о*-карбораноилоксициклопентил- (2а, б), циклогексил- (2в, г)]-1-бутины. К 0.01 моль пероксиалкоголята лития (1а-г), {полученного взаимодействием 0.01 моль 3-метил-3-трет.-алкилперокси-1-бутиниллития с 0.01 моль циклопентанона или циклогексанона [33, 127-130]}, при -20°C прибавляли в один прием 0.012 моль хлорангидрида *о*-карборанкарбоновой кислоты [279, 280]. Температуру реакционной смеси поднимали за 2-3 ч до 20-23°C, перемешивали еще 3-4 ч и оставляли на 18 ч. Реакционную смесь разбавляли 50 мл пентана, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO₃, сушили CaCl₂. Растворитель осторожно удаляли, не допуская нагрева выше 25-30°C. Окончательную очистку соединений (2а-г) производили методом колоночной хроматографии на Al₂O₃ (II степень активности по Брокману, нейтральный [290]), элюент – пентан. Получали соединения (2а-г) с выходами 40.5-51.2% (Таблица 23).

Таблица 23.

Свойства пероксисодержащих сложных эфиров (2а-г).

| № | Выход, % | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | |
|-----------|-------------|---------------|------------|------------|------|-------|
| | | | | С | Н | В |
| 2а | 51.2 | 1.0035 | 1.5055 | 49.99 | 8.77 | 26.81 |
| 2б | 42.3 | 0.9886 | 1.4945 | 51.20 | 8.37 | 25.32 |
| 2в | 40.5 | 1.0328 | 1.5065 | 50.15 | 8.72 | 25.90 |
| 2г | 43.2 | 1.0030 | 1.5035 | 52.01 | 8.43 | 25.25 |

Продолжение таблицы 23.

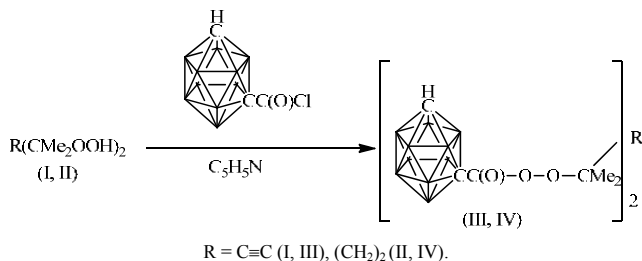
| № | Формула | Вычислено, % | | | <i>М</i> | |
|-----------|----------------------------------------------------------------|--------------|------|-------|----------|-----------|
| | | С | Н | В | найдено | вычислено |
| 2а | C ₁₇ H ₃₄ B ₁₀ O ₄ | 49.73 | 8.35 | 26.33 | 395.0 | 410.6 |
| 2б | C ₁₈ H ₃₆ B ₁₀ O ₄ | 50.92 | 8.55 | 25.46 | 396.0 | 424.6 |
| 2в | C ₁₈ H ₃₆ B ₁₀ O ₄ | 50.92 | 8.55 | 25.46 | 407.3 | 424.6 |
| 2г | C ₁₉ H ₃₈ B ₁₀ O ₄ | 52.03 | 8.73 | 24.65 | 423.3 | 438.6 |

Более подробно материалы подглавы 2.1. изложены в работах [43, 54].

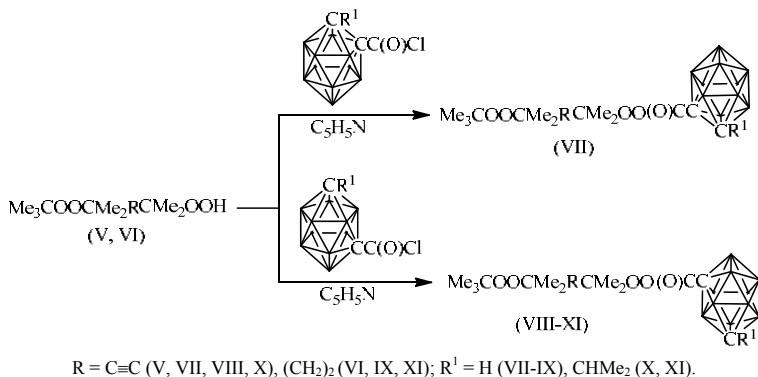
2.2. Ацетиленовые карборансодержащие пероксиды

Дальнейшим развитием исследований по синтезу карборансодержащих пероксидов явилось получение ди- и полипероксидов, а также соединений с различными по своей природе пероксидными группами [289]. Ацетиленовые карборансодержащие пероксиды и их насыщенные аналоги были получены при взаимодействии 2,5-диметил-2,5-дигидроперокси-3-гексина (I) или 2,5-диметил-2,5-дигидропероксигексана (II) с хлорангидридами *о*-(*м*)-карборан-1-карбоновых

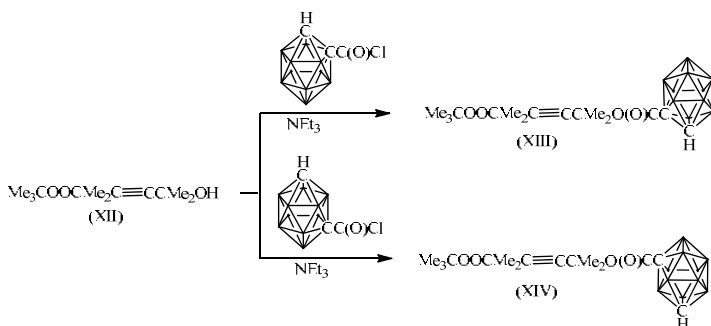
кислот в среде хлористого метилена в присутствии пиридина (молярное соотношение реагентов 1 : 2 : 2.2). В результате реакции были получены соответствующие дипероксиэфиры, однако в индивидуальном состоянии удалось выделить только пероксиды (III, IV) с *м*-карборановым фрагментом. *о*-Карборановые производные оказались неустойчивыми соединениями и разлагались при их выделении.



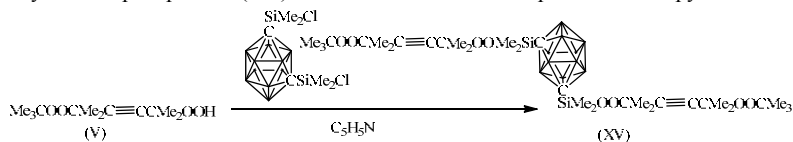
Реакцией 2,5-диметил-2-*мет*-бутилперокси-5-гидроперокси-3-гексина (V) и 2,5-диметил-2-*мет*-бутилперокси-5-гидропероксигексана (VI) с хлорангидридами *о*-(*м*)-карборан-1-карбоновых кислот и хлорангидридом C-замещенной 7-изопропил-*м*-карборан-1-карбоновой кислоты в вышеприведенных условиях были синтезированы дипероксиды (VII-XI), содержащие в своем составе одновременно алкилпероксидную и пероксизэфирную группы.



Взаимодействием гидроксипероксида 2,5-диметил-2-*мет*-бутилперокси-5-гидрокси-3-гексина (XII) с хлорангидридами *о*-(*м*)-карборан-1-карбоновых кислот протекало в более жестких условиях. Использование пиридина или попытки провести эту реакцию в условиях межфазного катализа в присутствии триэтилбкзилламмонийхлорида – катализатора межфазного переноса [291-293] – не привели к образованию соответствующих карборансодержащим алкилпероксидам (XIII, XIV). Соединения (XIII, XIV) с высоким выходом (до 80%) удалось синтезировать лишь при использовании триэтиламина и N, N-диметил-4-аминопиридина в качестве катализатора реакции ацилирования.



Реакцией гидропероксипероксида (V) в среде безводного диэтилового эфира с *m*-1,7-бис(диметилхлорсилил)карбораном в присутствии пиридина удалось получить тетрапероксид (XV) с C-O-O-C и C-O-O-Si пероксидными группами.



Синтезированные пероксиды представляют собой кристаллические вещества (III, IV, VII, VIII, XIII, XIV) или бесцветные жидкости (IX-XI, XV), их очищали методом колоночной хроматографии или вакуумированием (XV). Индивидуальность синтезированных пероксидов подтверждали методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol». Эти соединения хорошо растворимы в обычных органических растворителях. Наибольшей стабильностью при хранении обладали алкилпероксиды со сложноэфирными группами (XIII, XIV): они не изменяли своих характеристик при выдерживании при 20-23°C в течение нескольких месяцев. Пероксид (XV) обладал слабой устойчивостью к воздействию влаги и гидролизовался при контакте с воздухом.

Физико-химические константы и выходы синтезированных соединений (III, IV, VII-XI, XIII-XV) представлены в Таблице 24. В ИК спектрах пероксидов (III, IV, VII-XI, XIII-XV) присутствовали полосы поглощения, подтверждающие их строение. Наличие карборанового фрагмента характеризовалось рядом полос [286, 287]. Интенсивная полоса поглощения в области 2600 см^{-1} было обусловлено валентными колебаниями связи B-H карборанового фрагмента и проявлялось для *m*-карборансодержащих пероксидов (III, IV, VIII-XI, XIV, XV) одной широкой полосой поглощения (для 0.1 *M* растворов в CCl_4) при $2625\pm 3\text{ см}^{-1}$. В случае *o*-карборансодержащего дипероксида с пероксизфирной группой (VII) у карборанового фрагмента, в указанной области наблюдалась группа из 4 полос при 2655, 2625, 2605 и 2580 см^{-1} (для 0.1 *M* растворов в CCl_4). Для алкилпероксида (XIII) со сложноэфирной группой у карборанового фрагмента имела группа из трех полос поглощения при 2635, 2615 и 2575 см^{-1} и двух полос при 2600 и 2580 см^{-1} (для 0.1 *M* растворов в CCl_4).

Таблица 24.

Константы, выходы и данные элементного анализа пероксидов
(III, IV, VII-XI, XIII-XV).

| № | Выход, % | Т. пл. °C, или n_D^{20} | Найдено, % | | | |
|------------------|-------------|---------------------------|------------|------|-------|-------------------|
| | | | С | Н | В | O _{акт.} |
| III | 66 | 70-72 | 33.72 | 7.15 | 41.80 | 6.17 |
| IV | 54 | 86-87 | 32.17 | 7.19 | 41.35 | 6.29 |
| VII | 50 | 54-57 | 45.45 | 8.80 | 26.74 | 3.72 |
| VIII | 77 | 23-24 | 45.31 | 8.17 | 26.67 | 3.83 |
| IX | 62 | 1.4938 | 44.14 | 9.12 | 26.62 | 3.67 |
| X | 72 | 1.5011 | 48.78 | 8.64 | 24.10 | 3.27 |
| XI | 56 | 1.4970 | 48.51 | 9.51 | 25.02 | 3.16 |
| XIII | 52 | 37.5-39 | 47.79 | 8.73 | 27.90 | — |
| XIV | 81 | 56-56.5 | 47.63 | 9.01 | 27.69 | — |
| XV ^{a)} | 80 | — | 50.73 | 9.26 | 14.60 | — |

Продолжение таблицы 24.

| № | Формула | Вычислено, % | | | |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------------|------|-------|-------------------|
| | | С | Н | В | O _{акт.} |
| III | C ₁₄ H ₃₄ B ₂₀ O ₆ | 32.67 | 6.66 | 42.01 | 6.22 |
| IV | C ₁₄ H ₃₈ B ₂₀ O ₆ | 32.42 | 7.39 | 41.68 | 6.17 |
| VII | C ₁₅ H ₃₂ B ₁₀ O ₅ | 44.98 | 8.05 | 26.99 | 3.99 |
| VIII | C ₁₅ H ₃₂ B ₁₀ O ₅ | 44.98 | 8.05 | 26.99 | 3.99 |
| IX | C ₁₅ H ₃₆ B ₁₀ O ₅ | 44.53 | 8.96 | 26.72 | 3.95 |
| X | C ₁₈ H ₃₈ B ₁₀ O ₅ | 48.85 | 8.65 | 24.42 | 3.61 |
| XI | C ₁₈ H ₄₂ B ₁₀ O ₅ | 48.41 | 9.48 | 24.20 | 3.58 |
| XIII | C ₁₅ H ₃₂ B ₁₀ O ₄ | 46.85 | 8.39 | 28.11 | — |
| XIV | C ₁₅ H ₃₂ B ₁₀ O ₄ | 46.85 | 8.39 | 28.11 | — |
| XV ^{a)} | C ₃₀ H ₆₄ B ₁₀ O ₈ Si ₂ | 50.24 | 8.99 | 15.07 | — |

Примечание. а) Найдено, %: Si 7.22. Вычислено, %: Si 7.83.

Валентные колебания С-Н в карборановом фрагменте, свидетельствующие об его монозамещении, характеризовались для пероксидов (III, IV, VII-IX, XIII, XIV) полосой поглощения при 3068 ± 2 см⁻¹ (для растворов - 3075 ± 5 см⁻¹), причем для *о*-карборансодержащих пероксидов (VII, XIII) указанное поглощение значительно интенсивнее. Отсутствие полосы поглощения в области 3090-3070 см⁻¹ в спектрах пероксидов (X, XI, XV) доказывает факт замещения по обоим атомам углерода в карборановом фрагменте. Полоса средней интенсивности при 735 ± 5 см⁻¹ характеризует скелетные колебания карборанового ядра.

Пероксизэфирная группа характеризовалась наличием сильной полосы валентных колебаний С=О при 1798 ± 2 см⁻¹ (III, IV) и 1785 ± 5 см⁻¹ (VII-XI), полосой С-О пероксизэфирной группы при 1240-1220 см⁻¹ и колебаниями всей группировки ООС(О) при 1060-1050 см⁻¹ [294, 295]. Валентные колебания связи С-О у *гем*-диметильной группы как дипероксизэфиров (III, IV), так и соединений, содержащих одновременно пероксизэфирную и *трет*.-бутилпероксидную группы

(VII-XI), обусловлены полосой при $1160\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ [295]. Трет.-бутилпероксидная группа в соединениях (VII-XI, XIII, XIV) характеризуется полосой колебаний связи С-О у трет.-бутильной группы при 1200 см^{-1} и полосой колебаний скелета трет.-бутильной группы при 880 см^{-1} (указанные полосы поглощения в ИК спектрах дипероксиэфиров отсутствовали). Наличие трет.-бутильной группы подтверждалось также увеличением интенсивности одной из двух полос деформационных колебаний Ме-группы [163] при $1380\pm 5\text{ см}^{-1}$ и $1365\pm 5\text{ см}^{-1}$. Гем.-диметильные группы, поглощающие в этой же области спектра, имеют полосы одинаковой интенсивности [163], что и наблюдалось для пероксидов (III, IV), не имеющих в своем составе трет.-бутилпероксидных групп.

Методом дериватографии [192] была изучена термическая устойчивость синтезированных ацетиленовых пероксидов с карборановыми фрагментами, их насыщенных аналогов, исходных соединений и ряда синтезированных диалкилдипероксидов (Таблица 25). В отличие от исходных соединений (I, II, V, VI), которые распадались [за исключением насыщенного гидропероксипероксида (VI)] одностадийно, разложение ацетиленовых карборансодержащих пероксидов (III, VII, VIII, X, XIII, XIV) представляло собой двухстадийный процесс, а их насыщенные аналоги (IV, IX, XI) характеризовались тремя стадиями разложения. Как и в случае ацетиленового диалкилдипероксида ($\text{Me}_3\text{COOCMe}_2\text{C}\equiv$)₂ (XVI), и его насыщенного аналога ($\text{Me}_3\text{COOCMe}_2\text{CCH}_2\text{--}$)₂ (XVII) [154], дипероксиэфир (III), дипероксиды с пероксиэфирной и алкилпероксидной группами (VII, VIII, X) – более термически устойчивые соединения и распадаются при температурах на $30\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$ выше, чем их насыщенные аналоги (IV, IX, XI). Такое же различие термической устойчивости наблюдалось и для *м*- (VIII, XIV) и *о*- (VII, XIII) карборансодержащих пероксидных соединений, что соответствует литературным данным о большей устойчивости производных *м*-карборанов по сравнению с их *о*-изомерами [283, 284]. Влияние заместителя у второго С-атома в карборановом фрагменте на повышение термической устойчивости монопероксидов [238] в случае дипероксидов (VIII-XI) практически не наблюдалось.

2,5-Диметил-2,5-ди(м-карбораноилперокси)-3-гексин (III) и 2,5-диметил-2,5-ди(м-карбораноилперокси)гексан (IV). К смеси 2.5 ммоль дигидропероксида (I, II) и 5.5 ммоль пиридина в 20 мл безводного хлористого метилена прибавляли при температуре $-5\text{--}0\text{ }^\circ\text{C}$ раствор 5 ммоль хлорангидрида *м*-карборан-1-карбоновой кислоты в 10 мл хлористого метилена. Медленно поднимали температуру до комнатной и перемешивали при этой температуре 12-14 ч. Разбавляли гексаном и промывали 5%-ным раствором винной кислоты, водой, 5%-ным водным раствором NaHCO_3 и снова водой до нейтральной реакции промывных вод. Сушили MgSO_4 . Очищали колоночной хроматографией (силикагель Л 100/160 мкм, элюент – бензол или смесь гексан-эфир, 10:3). Получали 0.85 г (66% от теорет.) соединения (III) или 0.70 г (54% от теорет.) – (IV).

Таблица 25.

Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксидов (I-XVII).

| № | Стадии разложения | Температура, °С | | | Потеря массы, % |
|------|-----------------------|-----------------|----------|--------------|-----------------|
| | | начальная | конечная | максимальная | |
| I | одностадийный процесс | 150 | 180 | 160 | 91 |
| II | то же | 130 | 170 | 150 | 94 |
| III | первая | 128 | 155 | 145 | 33 |
| | вторая | 195 | 292 | 255 | 54 |
| IV | первая | 100 | 123 | 105 | 27 |
| | вторая | 170 | 300 | 260 | 52 |
| V | одностадийный процесс | 105 | 158 | 135 | 88 |
| VI | первая | 85 | 138 | 122 | 54 |
| | вторая | 138 | 180 | 157 | 28 |
| VII | первая | 90 | 115 | 100 | 63 |
| | вторая | 140 | 252 | 212 | 23 |
| VIII | первая | 125 | 165 | 147 | 69 |
| | вторая | 185 | 345 | 252 | 20 |
| IX | первая | 80 | 107 | 90 | 7 |
| | вторая | 120 | 172 | 145 | 31 |
| | третья | 180 | 267 | 235 | 38 |
| X | первая | 122 | 155 | 140 | 32 |
| | вторая | 174 | 285 | 265 | 46 |
| XI | первая | 90 | 117 | 102 | 6 |
| | вторая | 120 | 180 | 150 | 25 |
| | третья | 205 | 290 | 265 | 43 |
| XII | одностадийный процесс | 110 | 192 | 165 | 87 |
| XIII | первая | 102 | 148 | 117 | 28 |
| | вторая | 160 | 275 | 200 | 47 |
| XIV | первая | 138 | 184 | 160 | 34 |
| | вторая | 200 | 303 | 262 | 37 |
| XVI | одностадийный процесс | 115 | 180 | 162 | 92 |
| XVII | одностадийный процесс | 100 | 175 | 150 | 95 |

2,5-Диметил-2-трет.-бутилперокси-5-(*о*-карбораноилперокси)-3-гексин (VII), 2,5-диметил-2-трет.-бутилперокси-5-(*м*-карбораноилперокси)-3-гексин (VIII), 2,5-диметил-2-трет.-бутилперокси-5-(*м*-карбораноилперокси)гексан (IX), 5-диметил-2-трет.-бутилперокси-5-(7-изопропил-*м*-карбораноилперокси)-3-гексин (X), 5-диметил-2-трет.-бутилперокси-5-(7-изопропил-*м*-карбораноилперокси)гексан (XI). К раствору 5 ммоль гидропероксипероксида (V, VI) в 15 мл хлористого метилена или эфира, охлажденному до -10°C, прибавляли по камлям раствор 5.5 ммоль пиридина в 5 мл хлористого метилена, и к полученной реакционной смеси при интенсивном перемешивании прибавляли раствор 5 ммоль соответствующего хлорангидрида карборанкарбоновой кислоты в 10-15 мл хлористого метилена. Смесь перемешивали 3-4 ч при постепенном повышении ее температуры до комнатной и оставляли на 18 ч. Обработывали аналогично получению пероксидов (III, IV). Сушили MgSO₄. Выделяли пероксиды (VII-XI) в индивидуальном состоянии методом колоночной хроматографии (силикагель Л 100/160 мкм, элюент – бензол) с выходами 50-77%.

2,5-Диметил-2-трет.-бутилперокси-5-(*о*-карбораноилокси)-3-гексин (XIII), 2,5-диметил-2-трет.-бутилперокси-5-(*м*-карбораноилокси)-3-гексин (XIV). К раствору 0.25 моль N, N-диметил-4-аминопиридина и 2.5 ммоль гидропероксида (XII) в 10 мл хлористого метилена, охлажденному до 0°C, быстро прибавляли 4.3 ммоль триэтиламина. К полученной реакционной смеси медленно при энергичном перемешивании прибавляли раствор 2.5 ммоль соответствующего хлорангидрида карборан-1-карбоновой кислоты в 10 мл хлористого метилена. Перемешивали реакционную смесь 3.5-4 ч, медленно поднимая температуру до комнатной. Отфильтровывали осадок на стеклянном пористом фильтре, фильтрат разбавляли эфиром и промывали холодной водой, 5%-ным водным раствором винной кислоты, 5%-ным раствором NaHCO₃ и водой, сушили MgSO₄. Выделяли пероксиды (XII, XIV) в индивидуальном состоянии методом колоночной хроматографии (силикагель Л 100/160 мкм, элюент – бензол) с выходами 52-81%.

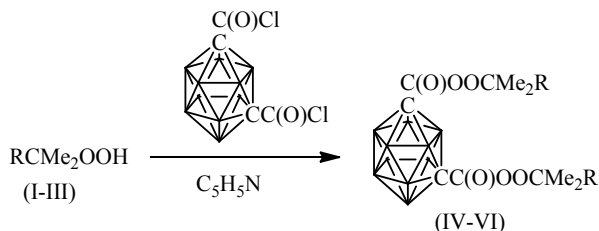
1,7-бис(2,5-Диметил-2-трет.-бутилперокси-5-диметилсилперокси)-*м*-карборан (XV). К раствору гидропероксипероксида (V) в 15 мл абсолютного диэтилового эфира прибавляли раствор 5.2 ммоль пиридина в 5 мл эфира. Затем к полученной реакционной смеси прибавляли раствор 2.5 ммоль 1,7-бис(диметилхлорсил)-*м*-карборана в 10 мл эфира. Перемешивали 12 ч при комнатной температуре, фильтровали, растворитель удаляли. Остаток растворяли в CCl₄ и помещали раствор в холодильник. После отфильтровывания выпавших кристаллов гидрохлорида пиридина, удаления растворителя и выдерживания остатка в течение 1-2 ч в вакууме, получали 1.43 г (80% от теорет.) тетрапероксида (XV).

Более подробно материалы подглавы 2.2. изложены в работе [289].

2.3. Ацетиленовые пероксиды – производные *м*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты и хлорсиланов

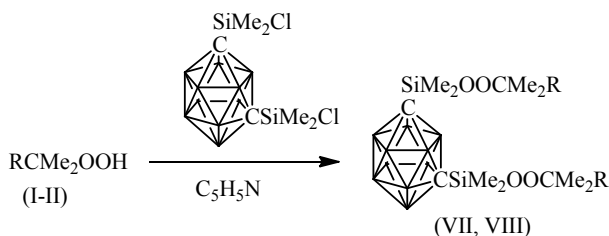
Бор- и кремнийсодержащие пероксиды могут служить инициаторами полимеризации стирола и метилметакрилата, придающими полученным полимерам более высокую стабильность к термоокислительному старению и действию УФ- и γ -излучения [282, 285, 296-300].

В работе [301] описан синтез ацетиленовых пероксидов на основе *м*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты, хлорсилкарборанов и пероксисодержащих хлорсиланов. Реакция хлорангидрида *м*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты с алкилгидропероксидом (I) в среде хлористого метилена в присутствии пиридина (молярное соотношение – 2-4 : 1 : 2), гладко протекала за 3-5 ч при 20-23°C с образованием дпероксиэфира (IV). Взаимодействие ацетиленового гидропероксипероксида (II) или его насыщенного аналога – пероксида (III) с хлорангидридом *м*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты в вышеприведенных условиях протекало значительно медленнее и завершалось для соединения (II) за 15-18 ч, а для соединения (III) – за 40 ч (согласно данным тонкослойной хроматографии на «Silufol UV-254»). При этом образовывались тетрапероксиды (V, VI), содержащие в своем составе по две алкилпероксидные и пероксизэфирные группы.

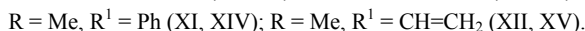
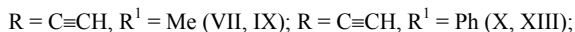
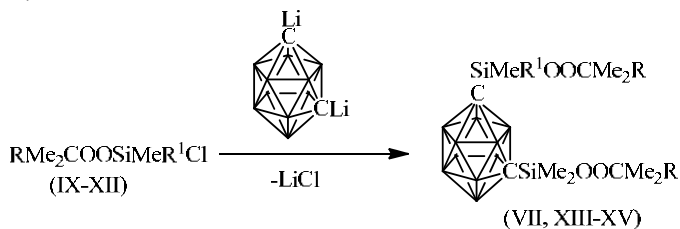


R = C≡CH (I, IV), C≡CCMe₂OOCMe₃ (II, V), (CH₂)₂CMe₂OOCMe₃ (III, VI).

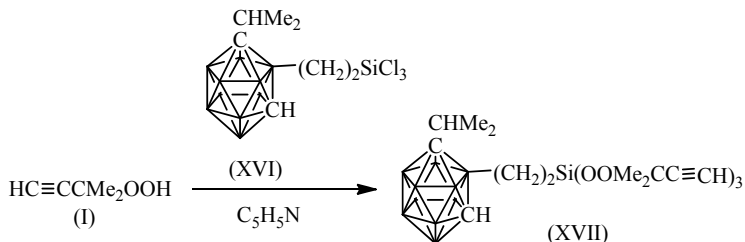
Ацетиленовые пероксидные производные силкарбонатов получали реакцией алкилгидропероксидов с соответствующими хлорсилкарборанами или взаимодействием пероксисодержащих хлорсиланов с дилин-*м*-карбораном. Так, при реакции соединений (I, II) с 1,7-бис(хлордиметилсил)карбораном в присутствии пиридина (молярное соотношение 2 : 1 : 2, температура 20-23°C, время реакции 10-12 ч) образовывались дпероксид (VII) или трипероксид (VIII) с C-O-O-C и C-O-O-Si пероксигруппами.



Дипероксид (VII) с высоким выходом (до 65%) получали также взаимодействием пероксихлорсилана (IX) с дилитий-*м*-карбораном (мольное соотношение 2 : 1, растворитель – диэтиловый эфир, температура $-5 - 0^\circ\text{C}$, время реакции 2-3 ч (этот путь более предпочтителен, так как исключает использование пиридина, что практически предотвращает гидролиз конечного продукта (VII) при его очистке. Подобным образом, реакцией ацетиленового пероксихлорсилана (X) и его насыщенного аналога (XI), а также алкенилпероксихлорсилана (XII) с дилитий-*м*-карбораном, были синтезированы соответствующие дипероксиды (XIII-XV).



Взаимодействие В-замещенного 7-изопропилтрихлорсилилэтил-*м*-карборана (XVI) с алкилгидропероксидом (I) (мольное соотношение 1 : 3, сухой пентан или гексан, $20-25^\circ\text{C}$, 3-5 ч) протекало с образованием с высоким выходом (до 94% от теорет.) трипероксида (XVII).



Синтезированные пероксиды (IV-VII, XIII-XVII) представляют собой бесцветные кристаллические (IV) или жидкие соединения (V-VII, XIII-XVII), их очищали методом колоночной хроматографии, кристаллизацией, вакуумной перегонкой или простым вакуумированием. Индивидуальность пероксидов (IV-

VII, XIII-XVII) подтверждали методом тонкослойной хроматографии на «Silufol UV-254». Эти пероксиды хорошо растворимы в обычных органических растворителях, относительно устойчивы при хранении при 5-0°C. Из соединений с пероксиэфирными группами наибольшей устойчивостью при длительном хранении при 5°C обладал дипероксиэфир (IV), наименьшей – тетрапероксид (VI) (в течение 3-4 месяцев при 5°C разлагался с потемнением). Заметной устойчивостью при хранении обладали пероксиды (XIV, XV) с C-O-O-Si пероксигруппами. Содержание активного кислотода в их образцах практически не снижалось при хранении при 5°C в течение 3 лет.

Физико-химические константы и выходы синтезированных пероксидов (IV-VII, XIII-XVII) представлены в Таблице 26, пероксида (VIII) – в Таблице 24 [289].

В ИК спектрах пероксидов (IV-VII, XIII-XVII) присутствовали полосы поглощения, подтверждающие их строение. Наличие карборанового фрагмента характеризовалось интенсивным поглощением при $2626 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ [соединения (IV-VI)], $2605 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ [соединения (VII, VIII, XIII-XV, XVII)], обусловленным валентными колебаниями B-H связи карборанового ядра [в ИК спектре кристаллического соединения (IV) в агрегатном состоянии наблюдалось расщепление указанной полосы на ряд полос]. Для монозамещенного пероксисодержащего *m*-карборана имеется полоса поглощения валентных колебаний C-H в карборановом ядре при 3065 см^{-1} , отсутствующая у замещенных по двум атомам углерода карборанового фрагмента соединений (IV-VIII, XIII-XV) [286, 287]. Полосы 3260 см^{-1} (IV) [для 0.1 *M* раствора соединения (IV) в CCl_4 – 3300 см^{-1}], $3306 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ (VII, XIII, XVII) и $2130 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями $\equiv\text{CH}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ этинильной группы [163, 302]. Пероксиэфирная группа соединений (IV-VI) характеризуется полосой валентных колебаний C=O при 1775 см^{-1} [для 0.1 *M* раствора соединения (IV) в CCl_4 – 1785 см^{-1}], 1780 см^{-1} (V) и 1778 см^{-1} (VI) [302]. *трет.*-Бутилпероксигруппу в пероксидах (V, VI, VIII) характеризует полоса поглощения колебаний скелета *трет.*-бутилпероксигруппы при 880 см^{-1} . Наличие *трет.*-бутильной группы подтверждалось также увеличением интенсивности одной из двух полос деформационных колебаний Me [163] при $1374 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ и $1360 \pm 2 \text{ см}^{-1}$. Пероксидную группу C-O-O-Si обуславливает наличие в ИК спектрах соединений (VII, VIII, XIII-XV, XVII) полос поглощения при $815 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ и $916\text{-}908 \text{ см}^{-1}$ [297].

Наблюдаемое в ИК спектре дипероксиэфира (IV) смещение частот валентных колебаний C=O и C \equiv CH в агрегатном состоянии и в растворе указывало на возможность межмолекулярной ассоциации карбонильного кислорода с термиеальным водородом этинильной группы. Более высокая температура плавления дипероксиэфира (IV) ($69\text{-}71^\circ\text{C}$) по сравнению с его насыщенным аналогом – ди(*трет.*-бутиловым) пероксиэфиром *m*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты ($55\text{-}56^\circ\text{C}$) [282], также свидетельствует о наличии водородной связи [303-305].

Таблица 26.

Физико-химические константы и выходы пероксидов (IV-VII, XIII-XVII).

| № | Выход, % | Т. пл. или Т. кип., °C, (<i>p</i> , мм рт. ст.) | n_D^{20} | Найдено, % | | | | |
|------|-------------|-----------------------------------------------------|------------|------------|------|-------|-------|-------------------|
| | | | | C | H | B | Si | O _{акт.} |
| IV | 56 | 69-71 | — | 42.91 | 6.90 | 27.14 | — | 7.57 |
| V | 87 | — | 1.4885 | 52.40 | 8.26 | 17.27 | — | 4.61 |
| VI | 68 | — | 1.4786 | 51.55 | 9.02 | 16.28 | — | 4.44 |
| VII | 65 | — | 1.4810 | 41.84 | 8.26 | 23.76 | 12.35 | 6.85 |
| XIII | 80 | — | 1.5340 | 54.11 | 7.21 | 16.98 | 8.83 | 5.15 |
| XIV | 98 | 58.5-59.5 (0.004) | 1.5351 | 50.77 | 8.71 | 19.64 | 10.06 | 5.67 |
| XV | 68 | 68.5-70.5 (0.002) | 1.4996 | 41.89 | 9.52 | 23.29 | 12.10 | 6.32 |
| XVII | 93 | — | 1.5001 | 49.18 | 7.96 | 20.46 | 5.21 | 8.11 |

Продолжение таблицы 26.

| № | Формула | Вычислено, % | | | | |
|------|--------------------------------------------------------------------------------|--------------|------|-------|-------|-------------------|
| | | C | H | B | Si | O _{акт.} |
| IV | C ₁₄ H ₂₄ B ₁₀ O ₆ | 42.42 | 6.10 | 27.27 | — | 8.07 |
| V | C ₂₈ H ₅₂ B ₁₀ O ₁₀ | 51.20 | 7.98 | 16.46 | — | 4.87 |
| VI | C ₂₈ H ₆₀ B ₁₀ O ₁₀ | 50.58 | 9.10 | 16.26 | — | 4.81 |
| VII | C ₁₆ H ₃₆ B ₁₀ O ₄ Si ₂ | 42.08 | 7.95 | 23.67 | 12.30 | 7.01 |
| XIII | C ₂₆ H ₄₀ B ₁₀ O ₄ Si ₂ | 53.76 | 6.94 | 18.61 | 9.67 | 5.51 |
| XIV | C ₂₄ H ₄₄ B ₁₀ O ₄ Si ₂ | 51.39 | 7.90 | 19.27 | 10.01 | 5.70 |
| XV | C ₁₆ H ₄₀ B ₁₀ O ₄ Si ₂ | 41.71 | 8.75 | 23.46 | 12.19 | 6.94 |
| XVII | C ₂₂ H ₄₃ B ₁₀ O ₆ Si | 49.05 | 7.86 | 20.06 | 5.21 | 8.91 |

Методом дериватографии [192] была произведена оценка термической устойчивости пероксидов (IV-VI) – производных *m*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты. Эти соединения являются относительно термостабильными, температурный интервал их интенсивного разложения составлял от 100 до 145°C с максимумом в 120-140°C и потерей массы около 80-82%. Следует отметить более высокую термическую стабильность ацетиленового дипероксиэфира (IV) (125-145°C с максимумом 140°C и потерей массы 82%) по сравнению с его насыщенным аналогом – ди(*мет.*-бутиловым) эфиром *m*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты (110-120°C с максимумом 115°C и потерей массы 76%). Это может быть связано с молекулярной ассоциацией карбонила пероксизфирной группы с протоном этинильной группы и более выгодным по сравнению с насыщенным аналогом, пространственным расположением карборанового фрагмента и заместителей в карборановом ядре относительно пероксидных групп [100, 101].

1,1-Диметил-2-пропин-1-иловый дипероксиэфир *м*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты (IV). К раствору 1.0 г (10 ммоль) гидропероксида (I) в 20 мл хлористого метилена при -10 - -5°C прибавляли раствор 0.67 г (2,5 ммоль) дихлорангидрида *м*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты в 10 мл хлористого метилена и раствор 0.40 г (5 ммоль) пиридина в 10 мл хлористого метилена. Температуру реакционной смеси за 2 ч поднимали до 20-23°C и перемешивали 3 ч, разбавляли 50 мл гексана, промывали водой, 5%-ным водным раствором винной кислоты, снова водой до нейтральной реакции, сушили сульфатом магния. После удаления растворителя остаток очищали методом колоночной хроматографии (силикагель Л 100/160 мкм, элюент – бензол). Получали 0.55 г (55.6% от теорет.) пероксида (IV). Окончательную очистку проводили низкотемпературной кристаллизацией из гексана.

1,1,4,4-Тетраметил-4-трет.-бутилперокси-2-бутин-1-иловый дипероксиэфир *м*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты (V). К смеси 1.74 г (7.6 ммоль) гидропероксида (II) и 0.60 г (7.6 ммоль) пиридина в 30 мл хлористого метилена при -5 - 0°C прибавляли по каплям раствор 1.0 г (3.7 ммоль) дихлорангидрида *м*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты в 20 мл хлористого метилена. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при 20-23°C и оставляли на 18 ч при этой же температуре (за протеканием реакции следили методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol UV-254» [219]. Реакционную смесь разбавляли 50 мл гексана, промывали этиленгликолем для удаления непрореагировавшего соединения (II), дальнейшую обработку проводили аналогично синтезу пероксида (IV). Получали 1.55 г (86.6% от теорет.) пероксида (V).

1,1,4,4-Тетраметил-4-трет.-бутилперокси-2-бутиловый дипероксиэфир *м*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты (VI). Получали из 1.15 г (4.8 ммоль) гидропероксида (III) и 0.65 г (2.4 ммоль) дихлорангидрида *м*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты в присутствии 0.39 г (4.9 ммоль) пиридина, аналогично синтезу пероксида (V) (время реакции 40 ч). После очистки реакционного продукта методом колоночной хроматографии получали 1.1 г (68% от теорет.) пероксида (VI).

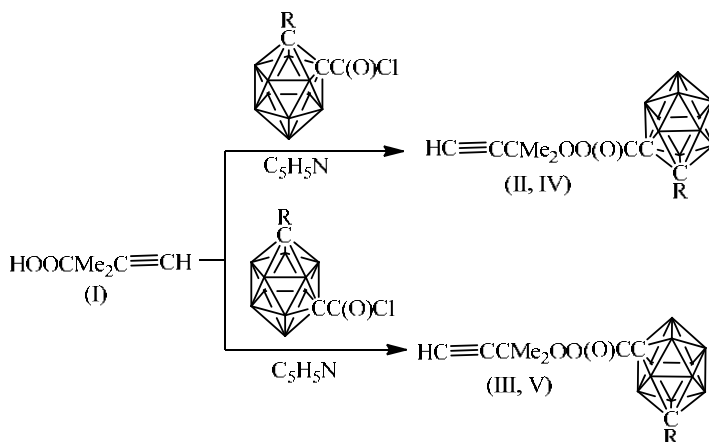
1,7-бис(1,1-Диметил-2-пропин-1-илпероксидиметилсилил)-*м*-карборан (VII), 1,7-бис(1,1-диметил-2-пропин-1-илпероксиметилфенилсилил)-*м*-карборан (XIII), 1,7-бис(трет.-бутилпероксиметилфенилсилил)-*м*-карборан (XIV) и 1,7-бис(трет.-бутилпероксиметилвинилсилил)-*м*-карборан (XV). К раствору дилитий-*м*-карборана в смеси эфира с бензолом, полученному из 10 ммоль *м*-карборана и 20 ммоль *н*-бутиллития [306], прибавляли по каплям при температуре -5 - 0°C раствор 20 ммоль соответствующего пероксихлорсилана (IX-XII) в диэтиловом эфире. Реакционную смесь перемешивали 2-3 ч при -2 - 0°C и оставляли на 18 ч при +5°C (в холодильнике), отфильтровывали от осадка хлорида лития в токе аргона через бумажный фильтр. Целевые пероксиды (VII, XIII-XV) очищали выдерживанием в вакууме (0.02 мм рт. ст.) в течение 2-3 ч.

В- β -трис(1,1-Диметил-2-пропин-1-илперокси)силилэтил]-7-изопропил-*м*-карборан (XVII). К раствору 0.55 г (1.58 ммоль) В-замещенного 7-изопропилтрихлорсилилэтил-*м*-карборана (XVI) в 20 мл пентана при 0°C прибавляли по каплям смесь 0.48 г (4.8 ммоль) гидропероксида (I) и 0.38 г (4.8 ммоль) пиридина, растворенную в 20 мл пентана. За 0.5-1 ч температуру реакционной смеси поднимали до 20-23°C, перемешивали 3 ч и оставляли на 18 ч при +5°C. Реакционный продукт отделяли от осадка гидрохлорида пиридина, растворитель удаляли, очищали вакуумированием (0.02 мм рт. ст.) в течение 2-3 ч. Получали 0.8 г (93% от теорет.) трипероксида (XVII).

Более подробно материалы подглавы 2.3. изложены в работе [301].

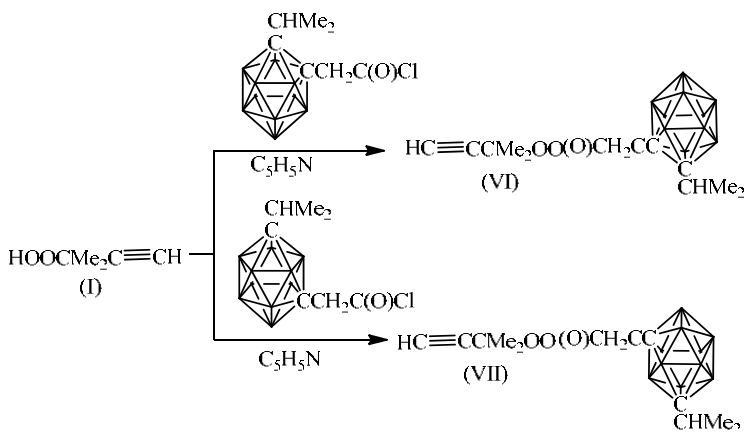
2.4. Ацетиленовые пероксифиры – производные функционально замещенных *о(м)*-карборанов

В работе [307] описан синтез монозамещенных ацетиленовых пероксифиры – производных 3-метил-3-гидроперокси-1-бутина (I) и функционально замещенных *о(м)*-карборанов. Реакцией гидропероксида (I) с хлорангидридами *о(м)*-карборан-1-карбоновых кислот и С-замещенных изопропил-*о(м)*-карборан-1-карбоновых и -карборанилуксусных кислот в среде хлористого метилена или гексана в присутствии пиридина (мольное соотношение 1.1 : 1 : 1.1) были получены соответствующие пероксифиры (II-V).



R = H (II, III), CHMe₂ (IV, V).

В вышеприведенных условиях взаимодействие гидропероксида (I) с хлорангидридами С-замещенных *о(м)*-карборанилуксусных кислот приводило к образованию пероксифиры (VI, VII).



Синтезированные соединения представляли собой кристаллические вещества (II-IV) или бесцветные жидкости (V-VII), их очищали низкотемпературной кристаллизацией или колоночной хроматографией. Индивидуальность и чистоту синтезированных пероксиэфиров контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol UV-254» [219]. Соединения (II-VII) хорошо растворимы в диэтиловом эфире, хлороформе, ароматических углеводородах и нерастворимы в воде.

Пероксиэфиры (II-VII) относительно устойчивы при длительном хранении при 5°C и кратковременном – при 20-23°C. В отличие от насыщенных аналогов соединений (II-VII), у которых *o*-производные заметно менее устойчивы при хранении при приведенных температурах по сравнению с изомерными им *m*-производными, ацетиленовые пероксиэфиры на основе функционально замещенных *o*- и *m*-карборанов, обладают практически одинаковой устойчивостью. В ряду пероксиэфиров (II-VII), соединения (IV, V) на основе *S*-замещенных изопропил-*o*(*m*)-карборан-1-карбоновых кислот, обладают наибольшей устойчивостью при длительном хранении. Для пероксиэфиров (IV, V) не наблюдалось потери активного кислорода в образцах при их выдерживании в течение более 6 мес при 20-23°C.

Синтезированные соединения (II-VII) достаточно влагустойчивы (по данным ИК спектроскопии, после 120 ч выдерживания во влажном бензоле при 25°C продуктов гидролиза обнаружено не было).

В ИК спектрах пероксиэфиров (II-VII) имелись полосы поглощения, подтверждающие их строение [163, 212]. Пероксиэфирную группу характеризовали полосы валентных колебаний C=O при 1777 ± 1 (II, V-VII), 1762 (III) и 1767 см^{-1} (IV) (для 0.1 *M* растворов в CCl₄ – при $1780\pm 2\text{ см}^{-1}$), связи C-O у карбонильного атома углерода при $1240-1220\text{ см}^{-1}$ и связи C-O у димитилэтилниметильной группы при $1160-1150\text{ см}^{-1}$; валентных колебаний всей цепочки OOC(O) при $1070-1050\text{ см}^{-1}$ [294, 295]. Полосы 3288 (II), 3250 (III), 3282 (IV), 3302 (V), 3300 см^{-1} (VI, VII) (для растворов в CCl₄ – $3305\pm 5\text{ см}^{-1}$) и 2128 ± 2

см^{-1} обусловлены валентными колебаниями связей $\equiv\text{C-H}$ и $\text{C}\equiv\text{CH}$ [163, 212]. Наличие карборанового фрагмента в пероксизифирах (II-VII) подтверждалось интенсивным поглощением в области $2615\pm 5 \text{ см}^{-1}$, обусловленным валентными колебаниями связей B-H карборанового ядра [в ИК спектрах кристаллических соединений (II-IV) в агрегатном состоянии наблюдалось расщепление указанной полосы на ряд полос, а для соединения (II) такое расщепление при 2615 и 2590 см^{-1} сохранялось и при записи в растворе]. Полосы при 940, 925 и $880\pm 10 \text{ см}^{-1}$ относились к деформационным колебаниям связей B-H. Для монозамещенных *о*- и *м*-карборанов (II, III) присутствовали полосы поглощения C-H карборанового фрагмента при $3066\pm 1 \text{ см}^{-1}$, отсутствующие у замещенных по двум атомам углерода производных карборанов (VI-VII) [286, 287].

Смещение частот валентных колебаний связей C=O и $\equiv\text{C-H}$, наблюдавшееся в ИК спектрах пероксизифиров (II-V) в агрегатном состоянии и в растворах, указывало на возможность межмолекулярной ассоциации карбонила с водородом этинильной группы. Это относится в первую очередь к соединениям (III, IV), где наблюдалось значительное уменьшение частот валентных колебаний C=O и $\equiv\text{C-H}$ в агрегатном состоянии по сравнению с их растворами, соответственно, примерно на 20 и 10 см^{-1} для C=O и на 50 и 20 см^{-1} для $\equiv\text{C-H}$. О наличии водородной связи [302-305] свидетельствует также существенное повышение температуры плавления соединения (III) ($87-89^\circ\text{C}$) по сравнению с его насыщенным аналогом – *трет.*-бутиловым пероксизифиrom *м*-карборан-1-карбоновой кислоты (т. пл. $39.5-41^\circ\text{C}$) [281]. Соединение (IV) также является кристаллическим веществом (Таблица 27) в отличие от *трет.*-бутиловым пероксизифира 2-изопропил-*о*-карборан-1-карбоновой кислоты – некристаллизующегося вязкого маслообразного вещества [283].

Методом дериватографии [192] была сделана оценка термической устойчивости синтезированных соединений (Таблица 28). Карборансодержащие ацетиленовые пероксизифиры (II-VII) – достаточно стабильные соединения, не проявлявшие различий по термической устойчивости в ряду *о*- и *м*-производных. Наибольшей устойчивостью обладали пероксизифиры (IV, V) на основе 2(7)-изопропил-*о*(*м*)-карборан-1-карбоновых кислот. По-видимому, более сильные электроноакцепторные свойства *о*-карборановой системы по сравнению с *м*-карборановой [279, 280], проявляются в меньшей стабильности насыщенных аналогов ацетиленовых пероксизифиров на основе функционально замещенных *о*-карборанов [283, 284], не оказывая заметного влияния на устойчивость аналогичных пероксизифиров с этинильной группой (II, IV). Этот эффект может быть связан с межмолекулярной ассоциацией карбонила пероксизифирной группы с протоном этинильной группы [302-305] и, следовательно, иным по сравнению с насыщенными аналогами, пространственным расположением карборанового фрагмента и заместителей в нем относительно пероксидной группы.

Таблица 27.

Константы, выходы и данные элементного анализа пероксизэфиров
(II-VII, VIIIa).

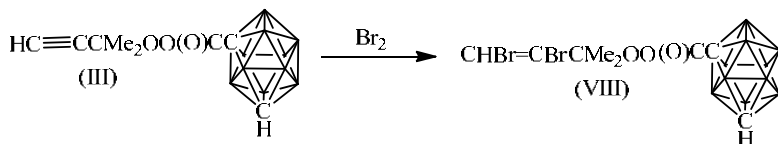
| № | Выход, % | Т. пл., °C | n_D^{20} | Найдено, % | | | |
|---------------------|----------|------------|------------|------------|------|-------|-------------------|
| | | | | С | Н | В | O _{акт.} |
| II | 59 | 92-94 | — | 35.26 | 7.03 | 39.90 | 5.66 |
| III | 72 | 87-89 | — | 36.03 | 7.42 | 40.04 | 5.62 |
| IV | 72 | 90-92 | — | 42.50 | 8.07 | 34.69 | 4.68 |
| V | 80 | — | 1.5166 | 42.43 | 8.20 | 34.33 | 4.48 |
| VI | 65 | — | 1.5271 | 43.94 | 8.24 | 33.71 | 4.33 |
| VII | 61 | — | 1.5262 | 43.96 | 8.43 | 33.32 | 4.74 |
| VIIIa ^{a)} | 57 | 88-90 | — | 23.01 | 4.73 | 24.63 | 3.71 |

Продолжение таблицы 27.

| № | Формула | Вычислено, % | | | |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------|--------------|------|-------|-------------------|
| | | С | Н | В | O _{акт.} |
| II | C ₈ H ₁₈ B ₁₀ O ₃ | 35.54 | 6.71 | 39.99 | 5.92 |
| III | C ₈ H ₁₈ B ₁₀ O ₃ | 35.54 | 6.71 | 39.99 | 5.92 |
| IV | C ₁₁ H ₂₄ B ₁₀ O ₃ | 42.29 | 7.74 | 34.60 | 5.12 |
| V | C ₁₁ H ₂₄ B ₁₀ O ₃ | 42.29 | 7.74 | 34.60 | 5.12 |
| VI | C ₁₂ H ₂₆ B ₁₀ O ₃ | 44.15 | 7.96 | 33.11 | 4.90 |
| VII | C ₁₂ H ₂₆ B ₁₀ O ₃ | 44.15 | 7.96 | 33.11 | 4.90 |
| VIIIa ^{a)} | C ₈ H ₁₈ B ₁₀ Br ₂ O ₃ | 22.34 | 4.22 | 25.19 | 3.72 |

Примечание. ^{a)} Найдено, %: Br 36.93. Вычислено, %: Br 37.15.

Наличие в синтезированных пероксидах (II-VII) этильной группы давало возможность изучения реакционной способности этой группы в реакциях с сохранением пероксидной группы. В частности, бромирование пероксидов (II, III) в среде CHCl₃ или CCl₄ протекло с сохранением пероксидной группы при присоединении по C≡CH только одной молекулы брома [198]. При этом образовывались соответствующие бромалкенилпероксиды, однако в индивидуальном состоянии удалось выделить только *м*-карборановый пероксизфир (VIII), изомерный ему *о*-карборановый пероксизфир оказался неустойчивым и разлагался при выделении и очистке.



Как и в случае монозамещенных пероксисиланов [198], скорость бромирования *м*-карборансодержащего ацетиленового пероксизэфира (III) зависила от скорости прибавления брома и температуры проведения реакции.

Таблица 28.

Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксидов (II-VIII).

| № | Стадии разложения | Температура, °С | | | Потеря массы, % |
|------|-------------------|-----------------|----------|--------------|-----------------|
| | | начальная | конечная | максимальная | |
| II | первая | 118 | 150 | 132 | 55 |
| | вторая | 175 | 225 | 192 | 13 |
| III | первая | 120 | 158 | 141 | 20 |
| | вторая | 178 | 287 | 245 | 40 |
| IV | первая | 130 | 160 | 150 | 27 |
| | вторая | 190 | 245 | 232 | 34 |
| V | первая | 128 | 165 | 147 | 20 |
| | вторая | 185 | 290 | 265 | 35 |
| VI | первая | 110 | 155 | 140 | 20 |
| | вторая | 170 | 295 | 255 | 30 |
| | третья | 317 | 390 | 360 | 15 |
| VII | первая | 112 | 148 | 135 | 20 |
| | вторая | 180 | 305 | 260 | 30 |
| | третья | 315 | 400 | 355 | 13 |
| VIII | первая | 85 | 100 | 92 | 5 |
| | вторая | 102 | 160 | 120 | 35 |
| | третья | 178 | 260 | 235 | 55 |

При 20°C на солнечном свете и при прибавлении брома в течение 5-10 мин (при 20°C) реакция протекала за 3-3.5 ч, более быстрое прибавление брома в течение 1-2 мин при -15 - -10°C и последующем выдерживании реакционной смеси без охлаждения приводило к завершению реакции за 5-10 мин. Соединение (VIII) представляло собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров (по данным ПМР спектроскопии). При проведении реакции бромирования пероксиэфира (III) при 20°C с выходом 57% был выделен индивидуальный кристаллический изомер *цис*-(VIII) (Таблица 27). Олефиновый протон в этом соединении присутствует на ПМР спектрах в виде синглета с химическим сдвигом 7.04 м.д. На основании литературных данных [202], согласно которым сигнал *цис*-олефиновых протонов у 1,2-дибромалкенов располагается в более слабом поле, то можно считать, что кристаллическое соединение (VIII) является *цис*-изомером (Таблицы 27 и 28).

Авторами работы [307] были предприняты попытки присоединить диазометан по ацетиленовой группе пероксиэфиров (II, III) с целью получения пероксидных производных пиразолов, по аналогии с ранее осуществленным присоединением диазометана к *трет*.-бутиловому пероксиэфиру фенилпропиоловой кислоты [308]. Однако, для карборансодержащих ацетиленовых пероксиэфиров (II, III), вместо ожидаемого присоединения

дiazометана по группе $C\equiv CH$ (мольное соотношение реагентов 1 : 1.2 : 1.5, температура $-5 - 0^{\circ}C$, время проведения реакции от 5-7 до 48 ч, diaзометан использовали в виде эфирно-спиртового раствора [309]), происходило их полное разложение с образованием высокомолекулярного полимерного ни в чем не растворимого продукта (элементный анализ, найдено, %: C 76.56; H 14.29; B 6.88; N в образце отсутствовал). Интенсивное разложение diaзометана наблюдалось и в присутствии насыщенных аналогов пероксифиридов (II, III), в то же время *о*- и *м*-карбораны, *о*- и *м*-карборан-1-карбоновые кислоты разлагают diaзометан в незначительной степени. По-видимому, карборановое ядро с пероксифиридной группой у C-углеродного атома катализирует разложение diaзометана наподобие соединений R_3B [310] с образованием полиметилена.

3-Метил-3-(*о*- и *м*-карбораноилперокси)-1-бутин (II, III), 3-метил-3-(2-изопропил-*о*-карбораноилперокси)- и 3-метил-3-(7-изопропил-*м*-карбораноилперокси)-1-бутины (IV, V). К раствору 5.5 ммоль 3-метил-3-гидроперокси-1-бутина в хлористом метиле прибавляли при температуре $-5 - 0^{\circ}C$ раствор 5 ммоль соответствующего хлорангидрида карборанкарбоновой кислоты, и к полученной реакционной смеси при энергичном перемешивании прибавляли раствор 5.5 ммоль пиридина. Перемешивали 2-4 ч, разбавляли гексаном и промывали 5%-ным водным раствором винной кислоты, водой, 5%-ным водным раствором $NaHCO_3$ и снова водой до нейтральной реакции промывных вод. Сушили $MgSO_4$. Растворитель удаляли, продукт очищали перекристаллизацией из пентана [пероксифириды (II, III)] или методом колоночной хроматографии (силикагель Л 100/160 мкм, элюент – бензол) [пероксифириды (IV, V)]. Выделяли пероксифириды (II-V) с выходами 59-80% от теорет.

3-Метил-3-[(2-изопропил-*о*-карборан-1-ил)этанойлперокси]- и 3-метил-3-[(7-изопропил-*м*-карборан-1-ил)этанойлперокси]-1-бутины (VI, VII). К раствору 5.5 ммоль 3-метил-3-гидроперокси-1-бутина при температуре $-5^{\circ}C$ прибавляли раствор 5.5 ммоль пиридина в хлористом метиле. К полученной реакционной смеси при энергичном перемешивании прибавляли раствор 5 ммоль соответствующего хлорангидрида карборанилуксусной кислоты. Температуру реакционной смеси медленно поднимали до комнатной и перемешивали 20-24 ч. Обработывали аналогично получению пероксифиридов (II-V) и очищали методом колоночной хроматографии. Выделяли пероксифириды (VI, VII) с выходами 61-65% от теорет.

1,2-Дибром-3-метил-3-(*м*-карбораноилперокси)-1-бутен (VIII). а) К 3.7 ммоль пероксифирида (III) в 5 мл CCl_4 прибавляли за 1-2 мин при $-15 - -10^{\circ}C$ раствор 3.7 ммоль брома в 5 мл CCl_4 , охлаждение убрали. Обесцвечивание реакционной смеси наступало через 5-10 мин. Продукт реакции представлял собой соединение (VIII) в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 1 : 4.5-5. Многократным вымораживанием раствора в пентане при $-70^{\circ}C$ и перекристаллизацией получали 0.65 г соединения (VIII) с соотношением изомеров 1 : 12, 0.6 г – (1 : 6) и 0.17 г в виде кристаллов с т. пл. $34-36^{\circ}C - (1 : 1.5)$.

б) К раствору 1.48 ммоль пероксиэфира (III) в 5 мл CCl_4 при 20°C прибавляли в течение 10 мин раствор 1.48 моль брома в 5 мл CCl_4 . Реакционную смесь выдерживали при 20°C до полного обесцвечивания (3 ч). После двукратной кристаллизации из пентана получали индивидуальный *цис*-изомер (VIII) (Таблицы 27 и 28). Выход (VIII) – 0.36 г (57% от теорет.) (дан после первой кристаллизации).

Установление молекулярной и кристаллической структуры карборансодержащих пероксидов имеет важное значение для выяснения их химической активности и определения оптимальных режимов их эффективного использования [117, 300, 311, 312]. В работе [113] методом рентгеноструктурного анализа была определена структура 3-метил-3-(*м*-карбораноилперокси)-1-бутина {3-метил-3-[1,7-дикарба-*клозо*-додекаборан(12)-1-оилперокси]бут-1-ина} (III). Кристаллы для рентгеноструктурного анализа были получены кристаллизацией (III) из 70%-ного водного раствора этанола. Для съемки был отобран кристалл размером 0.5 x 0.22 x 0.12 мм. Трехмерный набор рентгеновских дифракционных данных собран на автоматическом четырехкружном дифрактометре Nicolet R3m с использованием MoK_α -излучения (графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$). Количество измеренных отражений 2182, независимых – 2113 ($R_{\text{int}} = 0.0061$).

Было установлено, что (III) кристаллизуется в ромбической сингонии [313-321], пространственная группа $P2_12_12_1$, $a = 7.355(2)$, $b = 9.773(3)$, $c = 21.938(7)$ Å, $V = 1576.9(8)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{рент}} = 1.139$ г/см³, $\mu = 0.68$ см⁻¹. Структура расшифрована прямым методом «SIR97» [322]. Положение атома водорода этинильной группы определено из разностного синтеза Фурье, положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически. Уточнение произведено полноматричным МНК с учетом анизотропии тепловых колебаний неводородных атомов «SHELXL97» [323]. Атом водорода этинильной группы уточнен в изотропном приближении, остальные атомы водорода уточнены в рамках модели наездника. Факторы недоверности имели следующие значения: $R1 = 0.0658$, $wR2 = 0.1558$ [для отражений с $I > 2\sigma(I)$]; $R1 = 0.1064$, $wR2 = 0.2036$ (все данные); $GOOF = 1.065$. Иллюстрации (Рис. 1. и Рис. 2.) выполнены с помощью программы «ORTEP III» [324]. Координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов представлены в Таблице 29.

На Рисунке 1 представлено строение молекулы (III) и нумерация атомов в ней. Длины связей C-B лежат в интервале 1.671(9)-1.722(8) Å, при этом самой короткой является связь C(7)-B(2), а самой длинной – C(7)-B(12). Расстояния B-B варьируются от 1.73(1) Å для B(5)-B(11) до 1.780(9) Å для B(4)-B(5). Эти параметры, а также валентные углы икосаэдрического фрагмента $\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}$ близки к значениям, найденным в аналогичных соединениях [325]. Длина мостиковой связи C(1)-C(13) 1.518(6) Å. Длины связей и валентные углы в остальных фрагментах молекулы (III) имеют обычные значения [325].

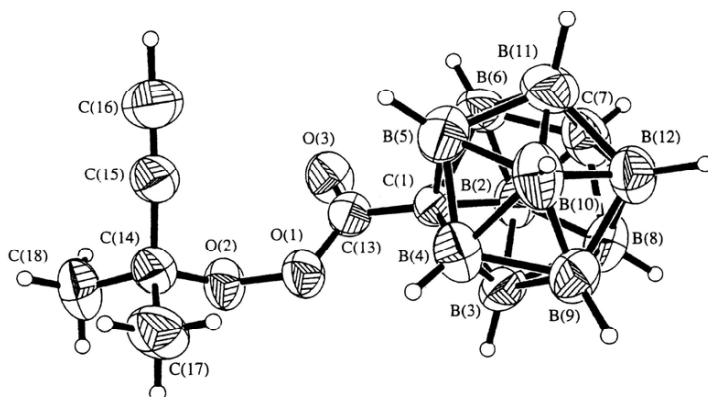


Рис. 1. Структура молекулы 3-метил-3-(*m*-карбораноилперокси)-1-бутена (III).

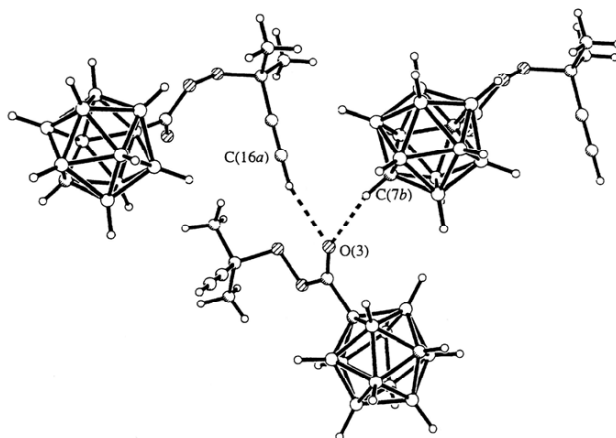


Рис. 2. Фрагмент структуры 3-метил-3-(*m*-карбораноилперокси)-1-бутена (III), включающий межмолекулярные взаимодействия C-H...O (обозначены пунктирными линиями).

Классические водородные связи в структуре (III) отсутствуют. Тем не менее, следует указать на межмолекулярные взаимодействия типа C-H...O [303-305] атомов кислорода карбонильной группы O(3) с двумя атомами водорода - этинильной группы H(16) и *m*-карборанового фрагмента H(7) (связан с атомом C(7)). Указанные контакты, изображенные на Рисунке 2, имеют следующие геометрические характеристики.

Для цепочки атомов D-H...A расстояния D-H, H...A и D...A, равны соответственно, 1.00(5), 2.36(4), 3.320(7) Å в случае C(16)-H(16)...O(3) и 0.99(4), 2.48(3), 3.406(6) Å для C(7)-H(7)...O(3). При этом углы C(16)-P(16)...O(3) и C(7)-P(7)...O(3) составляют 162(2)° и 154(3)° соответственно.

Таблица 29.

Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) атомов в структуре 3-метил-3-(*м*-карбораноилперокси)-1-бутина (III).

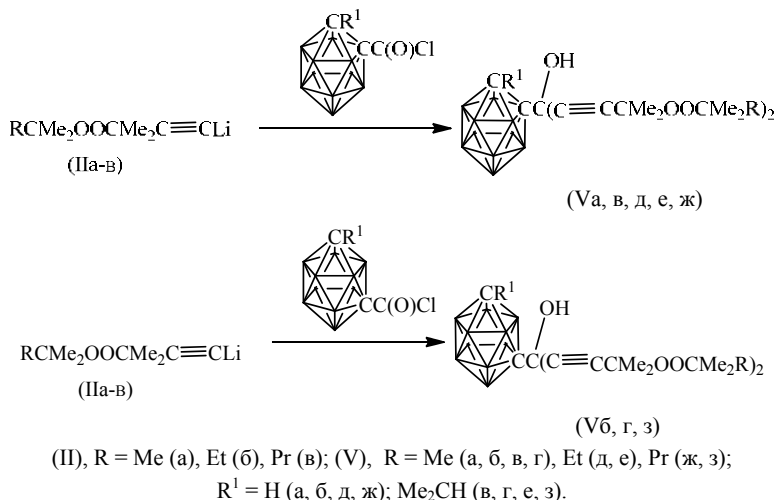
| Атом | x/a | y/b | z/c | $U_{\text{экв}}$ |
|-------|----------|----------|---------|------------------|
| C(1) | 3130(6) | 889(4) | 3880(2) | 45(1) |
| B(2) | 3132(9) | 2586(6) | 4050(3) | 61(2) |
| B(3) | 2692(8) | 1986(6) | 3301(2) | 62(2) |
| B(4) | 4010(9) | 501(6) | 3181(3) | 65(2) |
| B(5) | 5248(8) | 168(7) | 3863(3) | 69(2) |
| B(6) | 4709(8) | 1453(7) | 4384(2) | 67(2) |
| C(7) | 5357(8) | 2928(6) | 4056(2) | 72(2) |
| B(8) | 4200(9) | 3354(6) | 3418(3) | 69(2) |
| B(9) | 4745(9) | 2072(7) | 2884(2) | 69(2) |
| B(10) | 6334(9) | 942(7) | 3231(3) | 71(2) |
| B(11) | 6723(8) | 1531(8) | 3973(3) | 77(2) |
| B(12) | 6435(9) | 2717(6) | 3365(3) | 68(2) |
| C(13) | 1602(6) | 62(5) | 4164(2) | 51(1) |
| C(14) | -67(7) | -3019(5) | 3873(2) | 56(1) |
| C(15) | 1500(8) | -3343(5) | 4257(2) | 61(1) |
| C(16) | 2733(9) | -3636(6) | 4570(3) | 83(2) |
| C(17) | 309(8) | -3301(6) | 3209(2) | 81(2) |
| C(18) | -1786(8) | -3728(6) | 4100(3) | 80(2) |
| O(1) | 921(4) | -770(3) | 3727(1) | 59(1) |
| O(2) | -572(4) | -1583(3) | 3970(1) | 59(1) |
| O(3) | 1100(5) | 141(4) | 4678(1) | 70(1) |

Наличие взаимодействия атомов кислорода карбонильной группы с атомом водорода этинильной группы подтверждалось и результатами исследований ИК спектров поглощения 3-метил-3-(*м*-карбораноилперокси)-1-бутина (III) [307], согласно которых частоты валентных колебаний этих групп в кристалле существенно смещены в низкочастотную область спектра по сравнению с таковыми в растворах. Указанные взаимодействия, наряду с Ван-дер-Ваальсовыми, определяют упаковку молекул в кристалле [302, 326-332].

Более подробно материалы подглавы 2.4. изложены в работах [113, 307].

2.5. Пероксисодержащие карборановые спирты

В работе [333] представлен метод синтеза пероксисодержащих третичных *o*(*m*)-карбораниловых спиртов (Va-з), полученных при взаимодействии хлорангидридов *o*(*m*)-карборан-1-карбоновых кислот с пероксиацетилендами лития (IIa-в), полученными из бутиллития и 3-метил-3-*трет.*-алкилперокси-1-бутинов [127-130]. При этом хлорангидриды *o*(*m*)-карборан-1-карбоновых кислот прибавляли к пероксиацетилендам лития (IIa-в) при -40°C (мольное соотношение реагентов 1 : 2). *o*(*m*)-Карбораниловые спирты (Va-з) были получены с выходами 40-85%.



В присутствии избытка хлорангидридов *o*(*m*)-карборан-1-карбоновых кислот в условиях синтеза *o*(*m*)-карбораниловых спиртов (Va-з) практически не образовывалось соответствующих сложных эфиров, в отличие от взаимодействия пероксиацетилендов лития (IIa-в) с хлорангидридами уксусной, монохлоруксусной и бензойной кислот, где выходы соответствующих сложных эфиров достигали 70-95% [37]. При взаимодействии 3 ммоль хлорангидридов *o*(*m*)-карборан-1-карбоновых кислот с 2 ммоль пероксиацетилендов лития (IIa-в) с препаративными выходами (до 66%) были получены лишь третичные *o*(*m*)-карбораниловые спирты (Va-з). Сложные эфиры образовывались только в незначительных количествах (согласно данным ИК спектроскопии), и в индивидуальном состоянии их выделить не удалось.

Соединения (Va-з) представляли собой кристаллические вещества (Va-г, е, з) или бесцветные жидкости (Vд, ж), растворимые в обычных органических растворителях и не растворимые в воде. Их очищали методом колоночной хроматографии. Индивидуальность и чистоту соединений (Va-з) контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластиках «Silufol UV-254»

(проявитель – N, N¹-диметил-*p*-фенилендиамин гидрохлорид). Соединения (Va-з) стабильны при длительном хранении при 0-5°C. Физико-химические константы и выходы пероксидов (Va-з) представлены в Таблице 30.

Таблица 30.
Константы и выходы *o*(*м*)-карбораниловых спиртов (Va-з).

| № | Выход, % | Т. пл., °C | n_D^{20} | Найдено, % | | |
|----|----------|------------|------------|------------|-------|-------|
| | | | | С | Н | В |
| Va | 86.0 | 81.5-82.5 | — | 52.42 | 9.14 | 22.64 |
| Vб | 45.6 | 47-49 | — | 52.65 | 8.79 | 22.01 |
| Vв | 40.0 | 99.5-100.5 | — | 54.52 | 9.44 | 20.50 |
| Vг | 68.7 | 36-38 | — | 54.86 | 9.87 | 20.63 |
| Vд | 54.0 | — | 1.5012 | 54.17 | 9.65 | 21.43 |
| Ve | 75.0 | 51-52 | — | 57.12 | 10.48 | 19.56 |
| Vж | 40.5 | — | 1.4996 | 55.80 | 9.71 | 19.90 |
| Vз | 42.7 | 38-38.5 | — | 57.97 | 10.04 | 19.00 |

Продолжение таблицы 30.

| № | Формула | Вычислено, % | | |
|----|----------------------------------------------------------------|--------------|------|-------|
| | | С | Н | В |
| Va | C ₂₁ H ₄₂ B ₁₀ O ₅ | 52.26 | 8.77 | 22.40 |
| Vб | C ₂₁ H ₄₂ B ₁₀ O ₅ | 52.26 | 8.77 | 22.40 |
| Vв | C ₂₄ H ₄₈ B ₁₀ O ₅ | 54.93 | 9.22 | 20.60 |
| Vг | C ₂₄ H ₄₈ B ₁₀ O ₅ | 54.93 | 9.22 | 20.60 |
| Vд | C ₂₃ H ₄₆ B ₁₀ O ₅ | 54.09 | 9.08 | 21.17 |
| Ve | C ₂₆ H ₅₂ B ₁₀ O ₅ | 56.49 | 9.48 | 19.55 |
| Vж | C ₂₅ H ₅₀ B ₁₀ O ₅ | 55.73 | 9.35 | 20.06 |
| Vз | C ₂₈ H ₅₆ B ₁₀ O ₅ | 57.90 | 9.72 | 18.61 |

В ИК спектрах пероксисодержащих *o*(*м*)-карбораниловых спиртов (Va-з) имеются полосы поглощения валентных колебаний ассоциированных групп OH при 3430±10 см⁻¹ (в KBr) и свободных групп OH при 3580±5 см⁻¹ (в спектрах 0.1 М растворов в CCl₄) [163]. Полосы поглощения при 2263±2 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями группы C≡C. Карборановый фрагмент характеризуется интенсивным поглощением в области 2610±10 см⁻¹, обусловленным валентными колебаниями связей B-H карборанового ядра, и проявляется для *м*-производных (Vб, г) одной широкой полосой поглощения (как в KBr, так и в CCl₄). В ИК спектрах растворов незамещенных *o*-производных (Va, д, ж) наблюдалась полоса поглощения при 2595±5 см⁻¹. Эта полоса имеет ряд максимумов при съемке спектров в KBr, а также в спектрах растворов соединений (Vв, е, з) в CCl₄. Полосы поглощения при 940, 925 и 880±10 см⁻¹ отнесены к деформационным колебаниям связей B-H. Валентные колебания C-H в карборановом фрагменте монозамещенных *o*- и *м*-карборанов характеризовались двумя полосами поглощения при 3097±3 и 3048±2 см⁻¹ (для 0.1 М растворов в CCl₄). У

замещенных по двум атомам углерода в карборановых фрагментах соединений (Vв, г, е, з) такие полосы поглощения отсутствовали [286, 287].

Методом дериватографии [192] была дана оценка термической устойчивости синтезированных соединений. Пероксисодержащие *о(м)*-карбораниловые спирты (Va-з) – достаточно стабильные соединения, не имеющие различий по термической устойчивости между *о*- и *м*-производными. Разложение соединений (Va-з) представляло собой двухстадийный процесс. Температурный интервал их интенсивного разложения на первой стадии составлял от 125-135 до 175-190°C с максимумом 155-168°C и потерей массы 30-47%. Вторая стадия (215-475°C с потерей массы 20-50%) обусловлена, по-видимому, разложением карборанового фрагмента. Следует отметить несколько более высокую термическую стабильность *о*-карбораниловых спиртов (Vж, з), содержащих 2-метил-2-пентилпероксигруппу. Эти спирты начинали разлагаться с заметной скоростью лишь при 135°C, температурой максимального разложения на первой стадии 167-168°C и потерей массы 38-39%.

Ди(3-метил-3-*трет.*-алкилперкси-1-бутинил)-1-*о(м)*-карборанилметанола (Va, б, д, ж) и ди(3-метил-3-*трет.*-алкилперкси-1-бутинил)-1-[2(7)-изопропил-*о(м)*-карборанил]метанола (Vв, г, е, з). К раствору 12.8 ммоль пероксиалкинов (Iа-в) в 15 мл абсолютного эфира, охлажденному до -50 - -40°C, при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона прибавляли в течение 30 мин раствор 10.1 ммоль бутиллития в гексане. Реакционную смесь перемешивали 15-30 мин. К образовавшимся пероксиацетиленидам лития (IIа-в) при -50 - -40°C прибавляли в течение 30 мин раствор 5 ммоль соответствующего хлорангидрида *о(м)*-карборан-1-карбоновой кислоты или 2(7)-изопропил-*о(м)*-карборан-1-карбоновой кислоты в 10 мл абсолютного эфира. После прибавления всего хлорангидрида, охлаждение убирали, реакционную смесь перемешивали 2-3 ч при 20-23°C и оставляли на 18 ч. Реакционную смесь выливали в смесь воды со льдом, добавляли 50-60 мл гексана или петролейного эфира (40-70°C), органический слой отделяли, водный обрабатывали гексаном или петролейным эфиром 2 x 25 мл, объединенные органические вытяжки промывали водой до нейтральной реакции. Сушили MgSO₄. Растворитель удаляли, остатки вакуумировали. Соединения (Va-з) очищали методом колоночной хроматографии (силикагель Л 100/250 мкм, элюент – гексан-диэтиловый эфир, 10 : 1). *о(м)*-Карбораниловые спирты (Va-з) после очистки хроматографией представляли собой бесцветные маслообразные вещества, из них соединения (Va, б, г, е, з) медленно (в течение 2-5 сут) кристаллизовались при выдерживании при 0-5°C. *о*-Карбораниловый спирт (Vв) был выделен в чистом виде перекристаллизацией сырого продукта из гексана при 0-5°C.

Более подробно материалы подглавы 2.5. изложены в работе [333].

Глава 3.

Синтез ацетиленовых спиртов с помощью моноацетиленида лития

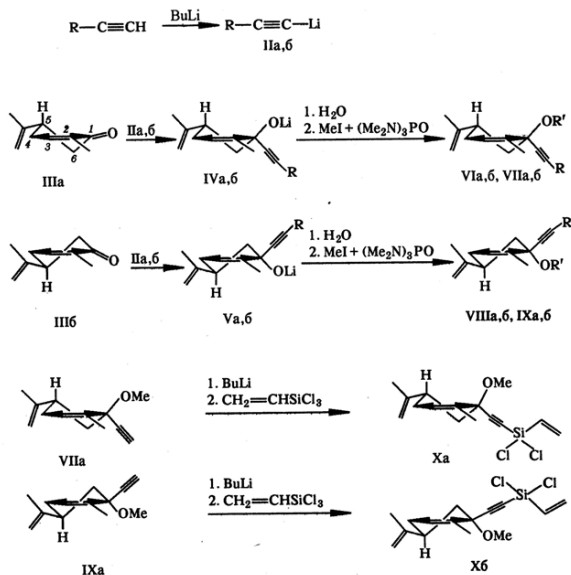
Ацетиленовые спирты широко используются в органическом синтезе в качестве синтонов вследствие их высокой реакционной способности [6-9]. Для их получения был разработан удобный препаративный метод синтеза моноацетиленида лития ($\text{HC}\equiv\text{CLi}$), проводимый в лабораторных условиях и заключающийся в медленном прибавлении гексанового или бензольного раствора бутиллития к охлажденному до -20°C абсолютному эфиру или тетрагидрофурану, через который барботировался сухой, предварительно очищенный ацетилен [334]. Полученный моноацетиленид лития легко взаимодействует с альдегидами и кетонами с образованием соответствующих вторичных и третичных ацетиленовых спиртов [129]. Ацетиленовые спирты – производные природных соединений, карбоциклических и полициклических систем представляют интерес для изучения их биологической активности, а третичные спирты – могут служить доступными исходными соединениями для получения на их основе пероксиалкинов [84, 157].

3.1. *R(-)*- и *S(+)*-Карвон в синтезе оптически активных ацетиленовых спиртов, простых эфиров и дихлоркремнийсодержащих производных

Синтез производных ряда *n*-ментена различного типа привлекает исследователей с целью изучения их реакционной способности и получения веществ, обладающих биологической активностью из возобновляемого лесохимического сырья. Наиболее часто используемым в качестве исходного соединения для таких синтезов является 2,6,6-триметилбicyclo[3.1.1]гепт-2-ен (α -пинен), содержание которого в скипидаре, добываемом из сосны *Pinus Silvestris* L. составляет 40-70% [335]. α -Пинен стал основой для синтеза целого ряда препаратов с различными видами биологической активности: антивирусной, противоопухолевой, цитостатической, анальгетической и др. [336-338]. Поиски альтернативных природных исходных соединений для получения лекарственных препаратов остаются актуальной задачей. Ацетиленсодержащие терпеновые производные в природе пока еще не найдены [339, 340]. Однако известно, что многие лекарственные препараты содержат ацетиленовые фрагменты, в частности, замещенные ацетиленовые спирты обладают широким спектром биологической активности [341].

В работе [10] описан синтез многоцелевых синтонов, позволяющих селективно получать индивидуальные третичные ацетиленовые спирты и простые эфиры, включающих в свою структуру фармакофорный *n*-ментеновый фрагмент, получаемых из оптически активных и широко распространенных в природе карвонов (*n*-мента-6,8-диен-2-она), которые являются основными компонентами эфирных масел укропа *Anethum Graveolens* L. и тмина *Carum Carui* L. С этой

целью был осуществлен стереоспецифический синтез *R*(-)- (IVa, б) и *S*(+)- (Va, б) –(1-этинил- или 1-гексинил)-1-литийокси-2-метил-5-изопропенилциклогекс-2-енов реакцией ацетиленидов лития (IIa, б), полученных действием бутиллития на ацетилен (Ia) или 1-гексин (Iб) в тетрагидрофуране, на *R*(-)- (IIIa) или *S*(+)- (IIIб) карбоны. Алкоголяты (IVa, б) и (Va, б) без выделения из реакционной смеси гидролизовали водой и с выходом 78-90% получали индивидуальные оптически активные третичные спирты (VIa, б) и (VIIa, б) соответственно, содержащие ацетиленовый фрагмент в псевдоэкваториальном положении циклогексенового кольца, находящегося в конформации «полукресло».



(I, II, IV-IX), R = H (a), (CH₂)₃Me (б), R¹ = H (VI, VIII), Me (VII, IX).

Строение полученных спиртов доказано методами ИК и ПМР спектроскопии. В их ИК спектрах отсутствовали полосы поглощения карбонила и были идентифицированы характеристические валентные колебания связи C≡C при 2220 см⁻¹ и ассоциированного гидроксила при 3455 см⁻¹. В спектрах ПМР спиртов (VIa, б, VIIa, б) наблюдались сигналы протонов как *n*-ментенового фрагмента, так и заместителей в боковой цепи (Таблица 31), причем спектры имели вид, характерный для индивидуальных изомеров, что свидетельствует о селективности протекания реакции. При анализе химических сдвигов в спектрах видно, что сигнал метильной группы при атоме C² сдвиген в сторону слабого поля по сравнению с таковыми в исходных кетонах (IIIa, б), а сигналы протонов при атоме C⁶ практически совпадают. Такой результат возможен в случае 1,3-несвязанного взаимодействия между метильной и гидроксильной группами, при этом последняя должна находиться в псевдоаксиальном положении.

Таблица 31.
Спектры ПМР соединений (VIa, б – Ха, б).

| № соеди- нения | δ , м.д. |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| VIa | 1.60–2.55 м (6H, CH, OH и 2CH ₃), 1.73 с и 1.84 (6H, 2MeC=C), 2.54 с (1H, C≡CH), 4.74 с (2H, C=CH ₂), 5.50 уш.с (1H, MeCH=C) |
| VIб | 0.91 т [3H, Me(CH ₂) ₃], 1.20–2.70 м [10H, OH, CH, 2CH ₂ и (CH ₂) ₂ Me], 1.75 с и 1.85 с (6H, 2MeC=C), 2.21 т (2H, CH ₂ C≡C), 4.74 с (2H, C=CH ₂), 5.44 уш.с (1H, MeCH=C) |
| VIIa | 1.73 с и 1.75 с (6H, 2MeC=C), 1.83–2.65 м (5H, CH и 2CH ₂), 2.54 с (1H, C≡CH), 3.37 с (3H, MeO), 4.75 с (2H, C=CH ₂), 5.57 уш.с (1H, MeCH=C) |
| VIIб | 0.91 т [3H, Me(CH ₂) ₃], 1.25–2.60 м [9H, CH, 2CH ₂ и (CH ₂) ₂ Me], 1.77 с (6H, 2MeC=C), 2.24 т (2H, CH ₂ C≡C), 3.34 с (3H, MeO) 4.74 с (2H, C=CH ₂), 5.52 уш.с (1H, MeCH=C) |
| VIIIa | 1.56–2.54 м (6H, CH, OH и 2CH ₂), 1.74 с и 1.83 (6H, 2MeC=C), 2.54 с (1H, C≡CH), 4.74 с (2H, C=CH ₂), 5.51 уш.с (1H, MeCH=C) |
| VIIIб | 0.92 т [3H, Me(CH ₂) ₃], 1.20–2.75 м [10H, OH, CH, 2CH ₂ и (CH ₂) ₂ Me], 1.75 с и 1.82 с (6H, 2MeC=C), 2.21 т (2H, CH ₂ C≡C), 4.74 с (2H, C=CH ₂), 5.46 уш.с (1H, MeCH=C) |
| IXa | 1.76 с и 1.80 с (6H, 2MeC=C), 1.85–2.70 м (5H, CH и 2CH ₂), 2.54 с (1H, C≡CH), 3.37 с (3H, MeO), 4.75 с (2H, C=CH ₂), 5.58 уш.с (1H, MeCH=C) |
| IXб | 0.92 т [3H, Me(CH ₂) ₃], 1.30–2.60 м [9H, CH, 2CH ₂ и (CH ₂) ₂ Me], 1.78 с (6H, 2MeC=C), 2.25 т (2H, CH ₂ C≡C), 3.35 с (3H, MeO) 4.75 с (2H, C=CH ₂), 5.53 уш.с (1H, MeCH=C) |
| Ха | 1.75 с (3H, MeCH=CH ₂), 2.03 с (3H, MeC=CH), 1.70–2.70 м (5H, CH и 2CH ₂), 3.37 с (3H, MeO), 4.60 уш.с (1H, SiCH=CH ₂), 4.77 с (2H, CC=CH ₂), 5.62 уш.с (1H, MeCCH=C), 6.05–6.55 м (2H, SiCH=CH ₂) |
| Хб | 1.80 с (3H, MeCH=CH ₂), 2.03 с (3H, MeC=CH), 1.70–2.70 м (5H, CH и 2CH ₂), 3.41 с (3H, MeO), 4.65 уш.с (1H, SiCH=CH ₂), 4.80 с (2H, CC=CH ₂), 5.65 уш.с (1H, MeCCH=C), 6.05–6.45 м (2H, SiCH=CH ₂) |

Таблица 32.
Свойства соединений (VIa, б – Ха, б).

| № сое- динения | Выход, % | Т.кип., °C (р, мм рт.ст.) | d_{20}^{20} | n_D^{20} | $[\alpha]_D^{20}$ | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | M | |
|-------------------|-------------|------------------------------|---------------|------------|-------------------|------------|-------|-----------------------------------------------------|--------------|-------|-------|-------|
| | | | | | | С | Н | | С | Н | найд. | выч. |
| VIa | 87 | 53–54 (5·10 ⁻²) | 1.0602 | 1.5075 | –225 | 81.91 | 9.22 | C ₁₂ H ₁₆ O | 81.77 | 9.15 | 171.4 | 176.3 |
| VIб | 78 | 92–93 (5·10 ⁻²) | 0.9178 | 1.5015 | –108 | 82.81 | 10.44 | C ₁₆ H ₂₀ O | 82.70 | 10.41 | 226.4 | 232.4 |
| VIIa | 76 | 99–100 (25) | 1.0738 | 1.4945 | –206 | 82.34 | 9.71 | C ₁₃ H ₁₈ O | 82.06 | 9.53 | 181.9 | 190.3 |
| VIIб | 76 | 79–80 (5·10 ⁻²) | 0.9851 | 1.4900 | –189 | 83.03 | 10.69 | C ₁₇ H ₂₀ O | 82.87 | 10.64 | 240.3 | 246.4 |
| VIIIa | 90 | 66–67 (5·10 ⁻²) | 1.0831 | 1.5070 | +220 | 81.93 | 9.18 | C ₁₂ H ₁₆ O | 81.77 | 9.15 | 170.8 | 176.3 |
| VIIIб | 78 | 96–97 (5·10 ⁻²) | 0.9213 | 1.4995 | +116 | 82.85 | 10.47 | C ₁₆ H ₂₀ O | 82.70 | 10.41 | 224.7 | 232.4 |
| IXa | 83 | 120–121 (25) | 1.0087 | 1.4945 | +197 | 82.41 | 9.66 | C ₁₃ H ₁₈ O | 82.06 | 9.53 | 184.1 | 190.3 |
| IXб | 72 | 88–89 (5·10 ⁻²) | 0.9613 | 1.4890 | +208 | 82.94 | 10.77 | C ₁₇ H ₂₀ O | 82.87 | 10.64 | 239.0 | 246.4 |
| Ха* | 57 | 83–84 (5·10 ⁻²) | 1.1677 | 1.5100 | –170 | 57.21 | 6.44 | C ₁₅ H ₂₀ Cl ₂ SiO | 57.14 | 6.39 | 293.6 | 315.3 |
| Хб* | 51 | 90–91 (5·10 ⁻²) | 1.1552 | 1.5055 | +133 | 57.30 | 6.48 | C ₁₅ H ₂₀ Cl ₂ SiO | 57.14 | 6.39 | 296.0 | 315.3 |

Примечание. а) Найдено, %: Cl 22.20 (Ха), 22.03 (Хб); Si 8.79 (Ха), 8.61 (Хб).
Вычислено, %: Cl 22.49; Si 8.91.

Псевдоаксиальное положение гидроксильных групп в соединениях (VIa, б, VIIa, б) хорошо согласуется с данными работы [15], согласно которых присоединение литийорганических соединений к группе C=O протекает стереоспецифично и под жестким стерическим контролем, с наименее пространственно затрудненной стороны молекулы.

Алкоголяты лития (IVa, б, Va, б) легко реагируют с иодистым метилом в присутствии гексаметилтриамида фосфорной кислоты с образованием соответствующих простых метиловых эфиров (VIIa, б, IXa, б) с выходом 72-83%. В отсутствие гексаметилтриамида фосфорной кислоты реакция не идет. В ИК спектрах простых эфиров присутствует полоса поглощения валентных колебаний связи C-O-C при 1090 см⁻¹ [163, 212, 302].

В спектрах ПМР метиловых эфиров (VIIa, б, IXa, б), в отличие от спектров исходных соединений (IIIa, б, VIa, б, VIIa, б), появляются сигналы группы ОМе при 3.3 м.д. Поскольку, как было показано в работах [14, 35], в ходе этой реакции расположение заместителей не изменяется, простым эфирам (VIIa, б, IXa, б) было приписано псевдоаксиальное расположение метокси-групп.

R(-)- и *S(+)*-5-Изопропенил-1-метокси-1-этинилциклогекс-2-ены (VIIa, IXa) способны реагировать с бутиллитием с образованием соответствующих метоксиацетиленидов лития. Последние взаимодействуют с винилтрихлорсиланом [69], и образуют оптически активные дихлоркремнийсодержащие ацетиленовые соединения (Ха, б) с выходом 51-57%. В ИК спектрах производных дихлорвинилсилана присутствовали полосы поглощения, подтверждавшие наличие группы $C\equiv SiCl_2(CH=CH_2)$: 3075 ($CH_{\text{Алкен}}$), 2155 ($C\equiv C$), 1650 ($C=C$) и 580 см^{-1} ($Si-Cl$) [163, 212, 302].

Соединения (VIa, б – Ха, б) обладали высокой оптической чистотой [1, 342-347] (см. Таблицу 32) и представляют интерес в качестве потенциально биологически активных субстанций, а дихлоркремнийсодержащие соединения (Ха, б) – могут найти применение в качестве мономеров для получения оптически активных хроматографических фаз [219-223, 290]. Физико-химические константы, величины оптической активности и выходы соединений (VIa, б – Ха, б) представлены в Таблице 32, данные спектров ПМР этих соединений – в Таблице 31. В УФ спектрах полученных соединений присутствовали следующие максимумы поглощения, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 206 ± 2 (5000 ± 1000 – (VIa, б – IXa, б); 210 (6000), 242 (9000) – (Ха, б).

[5-*R(-)*-(IVa) или 5-*S(+)*-(Va)]-Литий-5-изопропенил-2-метил-1-этинил-2-циклогексен-1-оксиды (IVa, Va). К раствору 0.4 моль моноацетиленда лития $HC\equiv CLi$ (IIa) {полученному путем прибавления по каплям в течение 0.5 ч при $-70^\circ C$ 0.4 моль гексанового раствора бутиллития [306] к 300 мл безводного тетрагидрофурана, через который барботировался сухой ацетилен (Ia) [334]} прибавляли в один прием 0.3 моль кетона (IIIa, б), реакционную смесь перемешивали 4 ч при $20-23^\circ C$ и оставляли на 18 ч. Соединения (IVa, Va) использовали в виде растворов без выделения в чистом виде.

Литий-[5-*R(-)*-(IVб) или 5-*S(+)*-(Vб)]-1-гексинил-5-изопропенил-2-метил-1-этинил-2-циклогексен-1-оксиды (IVб, Vб). 0.011 Моль бутиллития (гексановый раствор) прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до $-40 - -20^\circ C$ и интенсивно перемешиваемому раствору 0.013 моль 1-гексина (Iб) в 20 мл абсолютного тетрагидрофурана. Смесь перемешивали 1 ч и прибавляли к ней 0.01 моль кетона (IIIa, б), поднимали температуру до $20-23^\circ C$ в течение 1-2 ч, перемешивали еще 3-4 ч и оставляли на 18 ч. Соединения (IVб, Vб) использовали в виде растворов без выделения в чистом виде.

[5-*R(-)*-(VIa, б) или 5-*S(+)*-(VIIIa, б)]-5-изопропенил-2-метил-1-[этинил-(VIa, VIIIa) или 1-гексинил- (VIб, VIIIб)]-2-циклогексен-1-олы. К раствору, содержащему 0.01 моль алкоголята лития (IVa, б, Va, б) добавляли 100 мл воды.

Спирты (VIa, б, VIIIa, б) экстрагировали гексаном, экстракт сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли. Продукты очищали вакуумной перегонкой [220, 221].

[5-*R*(-)(VIIa) или 5-*S*(+)-(IXa)]-5-изопропенил-2-метил-1-метокси-1-этинил-2-циклогексен. 0.3 Моль бутиллития (гексановый раствор) прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до -40 - -20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.3 моль спирта (VIa, VIIIa) в 200 мл абсолютного тетрагидрофурана. Смесь продолжали перемешивать 1 ч и прибавляли к образовавшимся алкоголятам лития (IVa, Va) 0.33 моль иодистого метила и 100 мл гексаметилтриамида фософрной кислоты. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при $20-23^\circ\text{C}$ и оставляли на 18 ч. К реакционной смеси добавляли 200 мл гексана и 200 мл воды, органический слой отделяли, промывали водой и 30%-ным раствором NaOH , сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли. Остаток вакуумировали, затем очищали методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, элюент – гексан. Соединения (VIIa, IXa) перегоняли в вакууме.

[5-*R*(-)(VIIб) или 5-*S*(+)-(IXб)]-1-(1-гексинил)-5-изопропенил-2-метил-1-метокси-2-циклогексен. К раствору, содержащему 0.01 моль алкоголятов лития (IVб, Vб), прибавляли 0.01 моль иодистого метила и 3 мл гексаметилтриамида фософрной кислоты. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при $20-23^\circ\text{C}$ и оставляли на 18 ч. К реакционной смеси добавляли 100 мл гексана и 100 мл воды, органический слой отделяли, промывали водой и 30%-ным раствором NaOH , сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли. Остаток вакуумировали, затем очищали методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, элюент – гексан. Соединения (VIIб, IXб) перегоняли в вакууме.

[5-*R*(-)(Xa) или 5-*S*(+)-(Xб)]-1-[2-(винилдихлорсилил)этинил]-5-изопропенил-2-метил-1-метокси-2-циклогексен. 0.2 Моль бутиллития (гексановый раствор) прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до -40 - -20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.2 моль метоксиалкинов (VIIa, IXa) в 100 мл абсолютного тетрагидрофурана. Смесь перемешивали 1 ч, переносили в капельную воронку и прибавляли в токе аргона за 1 ч к охлажденному до 0 - -5°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.4 моль винилтрихлорсилана в 100 мл абсолютного тетрагидрофурана. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при $20-23^\circ\text{C}$ и оставляли на 18 ч. Растворитель быстро отделяли от осадка LiCl декантацией, растворитель удаляли. Соединения (Xa, б) перегоняли в вакууме. Соединения (Xa, б) подвержены гидролизу при контакте с влажным воздухом и подлежат хранению в запаянных стеклянных ампулах в темноте.

Более подробно материалы подглавы 3.1. изложены в работе [10].

3.2. Синтез и реакции этинильных производных адамантанона, вербанона и вербенона

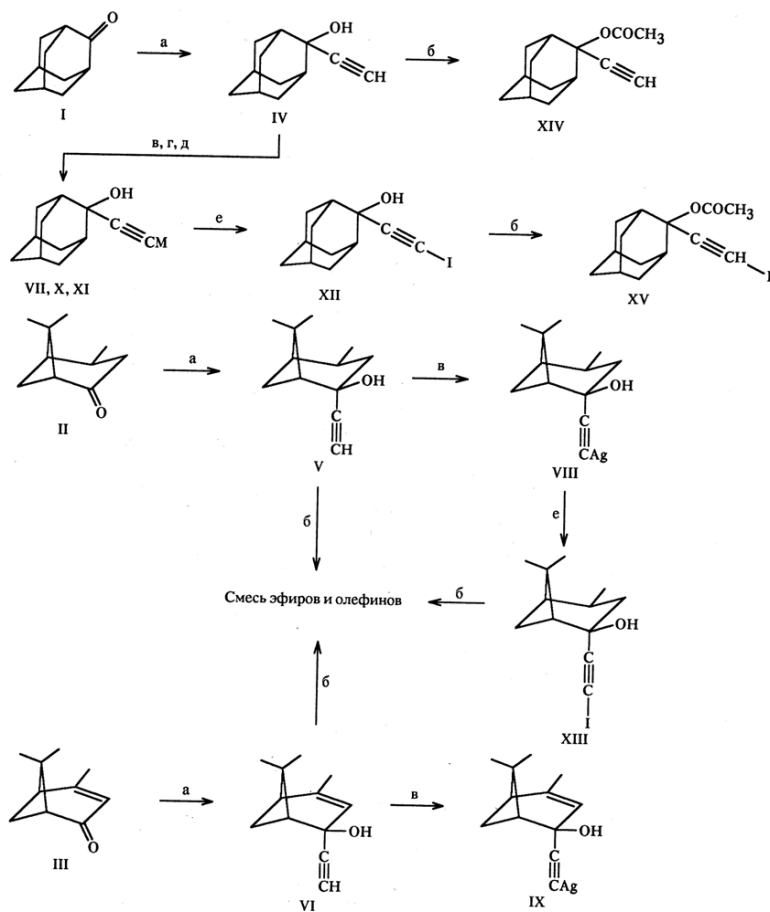
В работе [12] описан способ получения 2-гидрокси-2-этиниладамантана (IV), *цис*-2,6,6-триметил-4-*транс*-этинилбицикло[3.1.1]гептан-4-ола (V) и *цис*-2,6,6-триметил-4-*транс*-этинилбицикло[3.1.1]гепт-2-ен-4-ола (VI) реакцией ацетиленида лития с адамантаном (I), (\pm)-{2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гептан-4-оном} (II) (вербаном) и (*1R*)-(+)-{2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ен-4-оном} (III) (вербеном). Реакции проводили по методикам, аналогичным использованным для синтеза этинильных производных *R*(-)- и *S*(+)-карвонов [10]. При этом были получены соединения гидроксисилкины (IV-VI) с выходами 71-82%.

Соединения (IV-VI) легко реагируют с $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ в водно-аммиачно-диоксановой среде [85, 86] с образованием не требующих дальнейшей очистки ацетиленидов серебра (VII-IX) с выходами 88-91%. Ацетилениды серебра на основе адамантанона и вербанона (VII, VIII), как и аналогичные соединения, описанные в работе [72], представляют собой белые кристаллические соединения, не растворимые в воде и обычных органических растворителях, достаточно устойчивы к трению и безопасны в работе. Ацетиленид серебра на основе вербенона (IX) чрезвычайно чувствителен к трению даже во влажном состоянии и разлагался со вспышкой, что, по-видимому, обусловлено наличием в молекуле группы $\text{C}\equiv\text{C}$, сопряженной с циклобутановым циклом, определяющим лабильность углеродного скелета этого соединения.

Реакцией соединения (IV) с CuCl и $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ были получены адамантансодержащие ацетилениды меди (X) и ртути (XI) с выходами 88 и 90% соответственно. Соединение (X) – кристаллическое вещество ярко-желтого цвета, растворимое в бензоле и хлороформе, не растворимое в воде, метаноле и гексане; (XI) – кристаллическое вещество белого цвета, растворимое в обычных органических растворителях и нерастворимое в воде. Соединения (X, XI) устойчивы при хранении при 0-5°C в темноте.

Ацетилениды серебра (VII, VIII) легко реагируют с иодом в хлороформе с образованием иодэтинилпроизводных (XII, XIII) с выходами около 90%. Соединения (XII, XIII) – белые кристаллические вещества, устойчивые при хранении при -19°C в темноте. При более высоких температурах и не свету (XII, XIII) медленно разлагаются с выделением иода.

При ацилировании адамантансодержащих спиртов (IV, XII) уксусным ангидридом в присутствии 57%-ной HClO_4 [94] были получены соответствующие ацетаты (XIV, XV). Попытки ацилирования спиртов на основе вербанона и вербенона (V, VI, XIII) вместо ожидаемых ацетатов привели к образованию сложной смеси продуктов дегидратации и изомеризации, не поддающейся разделению и идентификации.



а – $\text{HC}\equiv\text{Li}$, б – Ac_2O , в – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, г – CuCl , д – $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, е – I_2 ;
 М = Ag (VII), Cu (X), $\frac{1}{2}\text{Hg}$ (XI).

Состав и строение синтезированных соединений было подтверждено данными элементного анализа и определения молекулярной массы методом криоскопии в бензоле (Таблица 33). Завышение молекулярной массы ацетиленида меди (X) обусловлено образованием ассоциатов [72]. Молекулярная масса ацетиленидов серебра (VII, VIII) не определялась из-за их нерастворимости в бензоле. Для соединения (IX) из-за его взрывчатости была определена только температура плавления. Данные спектров ПМР ряда полученных соединений с приемлемой для записи спектров растворимостью в применяемых для этих целей растворителях [183, 302], приведены в Таблице 34, УФ спектров – в Таблице 35.

Таблица 33.
Свойства соединений (IV-XV).

| № | Выход, % | Т. пл., °С | Найдено, % | | | Формула | Вычислено, % | | | М | |
|------|----------|-------------|------------|-------|-------|--------------------------------------------------|--------------|-------|-------|---------|-----------|
| | | | С | Н | Э | | С | Н | Э | найдено | вычислено |
| IV | 71 | 107–108 | 82.15 | 9.22 | – | C ₁₂ H ₁₆ O | 81.77 | 9.15 | – | 173.1 | 176.3 |
| V | 77 | 36–37 | 81.09 | 10.22 | – | C ₁₂ H ₁₈ O | 80.85 | 10.18 | – | 170.4 | 178.3 |
| VI | 82 | 28–29 | 82.03 | 9.18 | – | C ₁₂ H ₁₆ O | 81.77 | 9.15 | – | 175.3 | 176.3 |
| VII | 91 | 177 (раал.) | 51.18 | 5.40 | 38.00 | C ₁₂ H ₁₅ AgO | 50.91 | 5.34 | 38.10 | – | 283.1 |
| VIII | 88 | 256 (раал.) | 51.04 | 6.22 | 37.10 | C ₁₂ H ₁₇ AgO | 50.55 | 6.01 | 37.83 | – | 285.1 |
| IX | – | 170 (раал.) | – | – | – | C ₁₂ H ₁₅ AgO | 50.91 | 5.34 | 38.10 | – | 283.1 |
| X | 88 | 120 (раал.) | 60.28 | 6.45 | 26.70 | C ₁₂ H ₁₅ CuO | 60.36 | 6.33 | 26.61 | 3551.4 | 238.8 |
| XI | 90 | 255–256 | – | – | 35.88 | C ₂₄ H ₃₀ HgO ₂ | 52.31 | 5.49 | 36.40 | 530.2 | 551.1 |
| XII | 89 | 176–177 | 48.35 | 5.29 | 41.20 | C ₁₂ H ₁₅ IO | 47.70 | 5.00 | 42.00 | 284.2 | 302.2 |
| XIII | 91 | 123–124 | 47.59 | 5.89 | 41.18 | C ₁₂ H ₁₇ IO | 47.39 | 5.63 | 41.72 | 289.9 | 304.2 |
| XIV | 69 | 62–63 | 77.48 | 8.55 | – | C ₁₄ H ₁₈ O ₂ | 77.03 | 8.31 | – | 212.2 | 218.3 |
| XV | 81 | 133–134 | 49.07 | 5.04 | 36.18 | C ₁₄ H ₁₇ IO ₂ | 48.85 | 4.98 | 36.87 | 329.3 | 344.2 |

Таблица 34.
ПМР спектры соединений (IV-VI, XI-XV).

| № | δ, м. д. |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IV | 1.48 с, 1.57 с, 1.64 с, 1.76 с, 1.95 с, 2.10 с (15H, Ad и OH), 2.52 с (1H, C≡CH) |
| V | 1.03 д (3H, C ² -Me, J 7.5 Гц), 1.17 с (3H, C ⁶ -Me анти), 1.26 с (3H, C ⁶ -Me син), 2.38 с (1H, C≡CH), 1.20–2.70 м (8H, 3CH, OH и 2CH ₂) |
| VI | 1.04 с (3H, C ⁶ -Me син), 1.36 с (3H, C ⁶ -Me анти), 1.60–2.65 м (5H, 2CH, OH и CH ₂), 1.74 д (3H, C ² -Me, J 1.7 Гц), 2.47 с (1H, C≡CH), 5.35 к (1H, C≡CH, J 1.7 Гц) |
| X | 1.00–2.70 м (15H, Ad и OH) |
| XI | 1.42–2.30 м (30H, 2Ad и OH) |
| XII | 1.45–2.20 м (15H, Ad и OH) |
| XIII | 1.03 д (3H, C ² -Me, J 7.0 Гц), 1.14 с (3H, C ⁶ -Me анти), 1.26 с (3H, C ⁶ -Me син), 1.25–2.80 м (8H, 3CH, OH и 2CH ₂) |
| XIV | 1.30–2.07 м (14H, Ad), 2.09 с [3H, MeC(O)], 2.66 с (1H, C≡CH) |
| XV | 1.48–2.60 м (14H, Ad), 2.06 с [3H, MeC(O)] |

Таблица 35.
УФ спектры соединений (IV-VI, XI-XV).

| № | λ _{макс} , нм (ε) |
|------|----------------------------|
| IV | 206 (120) |
| V | 210 (1000) |
| VI | 211 (7000) |
| XI | 204 (13000) |
| XII | 206 (800), 238 (400) |
| XIII | 205 (1000), 235 (500) |
| XIV | 205 (150) |
| XV | 205 (2000), 238 (900) |

В ИК спектрах ацетиленовых спиртов (IV-VI) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний $\equiv\text{C-H}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ при 3325 ± 5 и 2100 ± 5 см⁻¹, а у соединения (VI) – полосы поглощения валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ и $=\text{C-H}$ соответственно при 1655 и 3045, 825 см⁻¹ [163]. В ИК спектрах ацетиленидов серебра, меди и ртути (VII, VIII, X, XI) отсутствуют полосы поглощения $\equiv\text{C-H}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ исходных соединений (IV-VI). Колебаний связи $\text{C}\equiv\text{C}$ у ацетиленида меди (X)

также не обнаружено, у ацетиленидов серебра (VII, VIII) они проявляются в виде слабой полосы при $2045 \pm 5 \text{ см}^{-1}$, у ацетиленида ртути (XI) – при 2145 см^{-1} , у этинилиодидов (XII, XIV, XV) – 2175 см^{-1} [72]. В ИК спектрах ацетатов (XIV, XV) наблюдается полоса поглощения валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ сложноэфирной группы при $1730 \pm 10 \text{ см}^{-1}$. В ИК спектрах 0.1 М растворов гидроксилсодержащих соединений (IV-VI, X-XIII) в CCl_4 присутствовали две полосы поглощения валентных колебаний ассоциированных и свободных гидроксильных групп в области 3400 ± 50 и $3625 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ [163].

Гидроксизтинильные производные адамантанона, вербанона и вербенона (IV-VI). К раствору 0.4 моль ацетиленида лития $\text{HC}\equiv\text{CLi}$ [10] прибавляли в один прием 0.3 моль кетонов (I-III) [348-351], реакционную смесь перемешивали 4 ч при $20\text{-}23^\circ\text{C}$ и оставляли на 18 ч. Образовавшиеся алкоголяты лития разлагали водой, продукты (IV-VI) экстрагировали диэтиловым эфиром. Эфирные вытяжки промывали водой, сушили MgSO_4 . Растворитель удаляли, остаток сушили в вакууме. Соединение (IV) очищали перекристаллизацией из гексана, соединения (V, VI) – перегонкой в вакууме. Соединение (V) – т. кип. $45\text{-}46^\circ\text{C}$ (0.02 мм рт. ст.); соединение (VI) – т. кип. $66\text{-}67^\circ\text{C}$ (4 мм рт. ст.). При стоянии соединения (V, VI) закристаллизовались.

Гидроксиполициклоацеилениды серебра (VII-IX). К раствору 0.6 г AgNO_3 в 20 г воды и 5 г 25% водного NH_4OH прибавляли в один прием 0.003 моль раствора соединений (IV-VI) в 10 г диоксана. Смесь перемешивали 3 ч при $20\text{-}23^\circ\text{C}$, разбавляли 100 мл воды. Продукты фильтровали на стеклянном пористом фильтре, промывали большим количеством воды, сушили в вакууме в темноте.

2-Гидроксиадамантил-2-ацетиленид меди (X). К раствору 0.4 г CuCl , 0.5 г солянокислого гидроксилamina в смеси 1 г воды, 3 мл моноэтаноламина и 20 мл метанола прибавляли в один прием 0.003 моль соединения (IV). Смесь перемешивали 3 ч при $20\text{-}23^\circ\text{C}$, разбавляли 100 мл воды. Продукт фильтровали на стеклянном пористом фильтре, промывали большим количеством воды, сушили в вакууме в темноте.

Ди(2-гидроксиадамантил-2-ацетиленид) ртути (XI). К смеси 2.5 мл раствора Туле (насыщенный водный раствор $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ [72]) и раствора 4 г KOH в 35 г воды прибавляли в один прием раствор 0.003 моль соединения (IV) в 10 мл диоксана. Дальнейшая обработка проводилась аналогично синтезу соединений (VII-IX).

Гидроксидэтинильные производные адамантанона и вербенона (XII, XIII). К суспензии 0.003 моль соединения (VII, VIII) в 20 мл хлороформа при $20\text{-}23^\circ\text{C}$ и перемешивании прибавляли в один прием 0.0031 моль кристаллического иода. Смесь перемешивали при $20\text{-}23^\circ\text{C}$ 5 ч и оставляли на 15-18 ч, фильтровали от осадка AgI , разбавляли 50 мл гексана, промывали водным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, сушили над MgSO_4 . Растворитель удаляли, остаток сушили в вакууме. Продукты (XII, XIII) перекристаллизовывали из гексана.

2-Ацетилокси-2-этиниладамантан (XIV) и 2-ацетилокси-2-иодэтиниладамантан (XV). К смеси 0.005 моль соединения (IV, XII), 2 мл уксусного ангидрида и 5 мл абсолютного диэтилового эфира при перемешивании и охлаждении до $-10 - -5^{\circ}\text{C}$ прибавляли по каплям 0.5 мл раствора, приготовленного из 0.01 мл 57%-ной HClO_4 и 5 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь выдерживали при $20-23^{\circ}\text{C}$ 18 ч, добавляли 50 мл гексана, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO_3 , водой, сушили CaCl_2 и растворитель удаляли. Ацетаты (XIV, XV) очищали перекристаллизацией из гексана.

Более подробно материалы подглавы 3.2. изложены в работе [12].

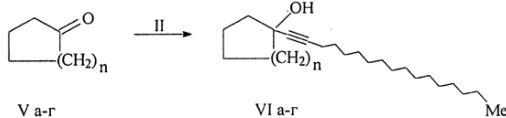
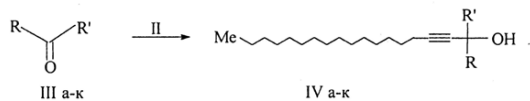
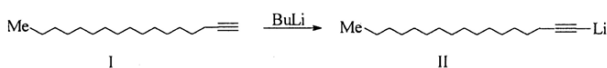
3.3. Третичные ацетиленовые спирты – производные 1-гептадецина

Органические соединения, содержащие в своем составе длинноцепной углеводородный радикал и гидроксильную группу, обладают амфифильными свойствами и находят применение в качестве тонкопленочных материалов и поверхностно-активных веществ [352]. Известно также, что ацетиленовые спирты обладают высокой биологической активностью [341]. Поэтому синтез соединений, содержащих указанные структурные и функциональные особенности, является актуальным.

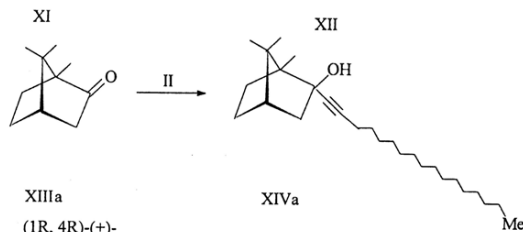
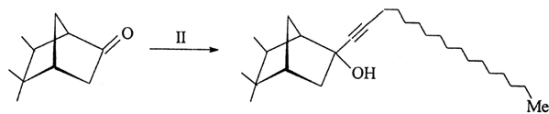
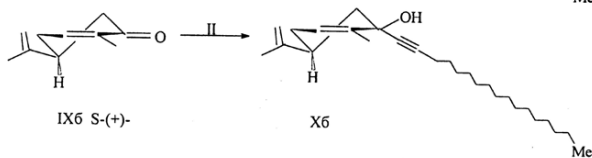
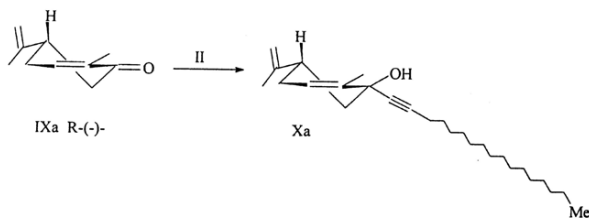
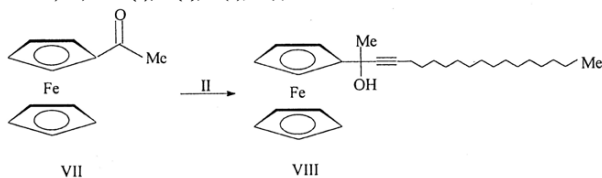
В работе [22] описан способ получения различных ацетиленовых спиртов (IVa-к, VIa-г, VIII, Xa, б, XII, XIVa, б, XVI, XVIII, XX) реакцией 1-гептадецина (I) с бутиллитием [306] и последующим взаимодействием образующегося 1-гептадециллития (II) с алифатическими (IIIa-е), ароматическими (IIIж-к), алициклическими (Va-г) кетонами, ацетилферроценом (VII), *R*(-) и *S*(+)-карвоном (IXa, б), изокамфаноном (XI), (1*R*, 4*R*)-(+)- и (1*S*, 4*S*)-(-)-камфарой (XIIIa, б), (1*S*)-(+)-фенхоном (XV), адамантаном (XVII) и 1-ацетиладамантаном (XIX).

Было установлено, что в случае использования терпновых кетонов (IXa, б, XI, XIIIa, б, XV) реакция протекала стереоспецифично, с образованием только одного изомера спиртов, которым на основании ранее выполненных детальных исследований ЯМР ^{13}C спектров модельных ацетиленовых спиртов, полученных на основе такого типа кетонов [14, 35], приписана структура с *эндо*-положением группы OH для продукта (XII) и *экзо*-положением для веществ (XIVa, б, XVI). Третичные ацетиленовые спирты (IVa-к, VIa-г, VIII, Xa, б, XII, XIVa, б, XVI, XVIII, XX) после очистки методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия были выделены с препаративными выходами 62-86%.

Состав и строение синтезированных соединений установлены на основе данных элементного анализа, ИК, УФ и ПМР спектров, представлены в Таблицах 36-38. В ИК спектрах полученных веществ наблюдаются полосы поглощения связей О-Н и С-О в интервалах $3475-3330$ и $1070-920\text{ см}^{-1}$ соответственно, полосы поглощения в области $2245-2225\text{ см}^{-1}$, характеризующие $\text{C}\equiv\text{C}$ группы [163].



III, IV, R = R' = Me (a); R = R' = CH₂CH₂CH₃ (б); R = Me, R' = Et (в), t-Bu (r),
(CH₂)₅Me (д), (CH₂)₂CH=CH₂ (е), Ph (ж), α-C₁₀H₇ (з), β-C₁₀H₇ (и);
R = Ph, R' = C₆H₄-OMe-*n* (к);
V, VI, *n* = 1 (a), 2 (б), 3 (в), 8 (r)



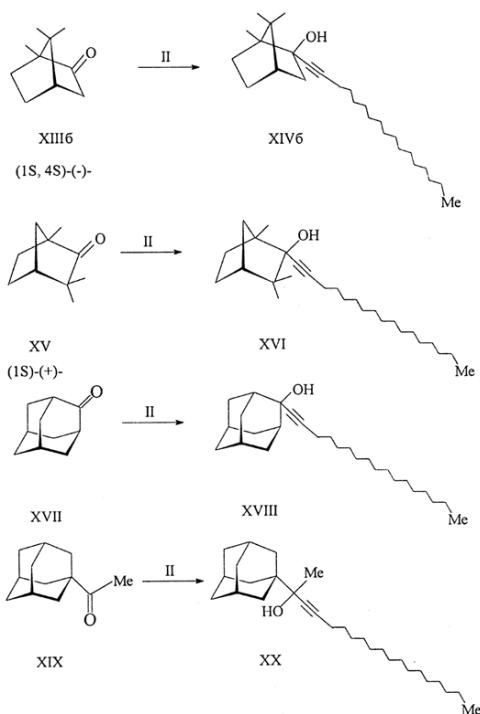


Таблица 36.

Свойства соединений (I, IVa-к, VIa-г, VIII, Ха, б, XII, XIVa, б, XVI, XVIII, XX).

| Номер соединения | Выход, % | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | М | |
|--------------------|----------|---------------|------------|------------|-------|-------------------|--------------|-------|---------|-----------|
| | | | | С | Н | | С | Н | найдено | вычислено |
| I ^{a)} | 89 | — | — | 86,41 | 13,70 | $C_{17}H_{32}$ | 86,36 | 13,64 | 229,7 | 236,4 |
| IVa | 75 | 0,8236 | 1,4675 | 81,80 | 13,14 | $C_{20}H_{38}O$ | 81,56 | 12,97 | 283,7 | 294,5 |
| IVб | 81 | 0,8980 | 1,4625 | 82,36 | 13,29 | $C_{24}H_{46}O$ | 82,21 | 13,23 | 341,6 | 350,6 |
| IVв | 69 | 0,8268 | 1,4635 | 82,08 | 13,32 | $C_{21}H_{40}O$ | 81,75 | 13,07 | 295,7 | 308,5 |
| IVг | 71 | 0,8448 | 1,4635 | 82,36 | 13,44 | $C_{23}H_{44}O$ | 82,07 | 13,18 | 345,1 | 366,6 |
| IVд | 77 | 0,8716 | 1,4635 | 82,56 | 13,64 | $C_{25}H_{48}O$ | 82,35 | 13,27 | 351,7 | 364,7 |
| IVе | 80 | 0,8519 | 1,4700 | 82,67 | 12,79 | $C_{23}H_{42}O$ | 82,57 | 12,65 | 321,0 | 334,6 |
| IVж | 73 | 0,8848 | 1,4945 | 84,77 | 11,56 | $C_{25}H_{40}O$ | 84,21 | 11,31 | 344,6 | 356,6 |
| IVз | 77 | 0,9231 | 1,5420 | 86,11 | 10,71 | $C_{29}H_{42}O$ | 85,67 | 10,41 | 398,3 | 406,7 |
| IVи | 81 | 0,9327 | 1,5400 | 86,03 | 10,55 | $C_{29}H_{42}O$ | 85,67 | 10,41 | 396,4 | 406,7 |
| IVк | 70 | 0,8998 | 1,5290 | 83,45 | 10,12 | $C_{31}H_{44}O_2$ | 82,98 | 9,88 | 429,0 | 448,7 |
| VIa ^{a)} | 72 | — | — | 82,64 | 12,87 | $C_{22}H_{40}O$ | 82,43 | 12,58 | 311,8 | 320,6 |
| VIб ^{a)} | 83 | — | — | 82,79 | 12,83 | $C_{23}H_{42}O$ | 82,57 | 12,65 | 319,6 | 334,6 |
| VIв ^{a)} | 79 | — | — | 83,04 | 13,92 | $C_{24}H_{44}O$ | 82,69 | 12,72 | 335,9 | 348,6 |
| VIг ^{a)} | 86 | 0,8334 | 1,4930 | 83,34 | 13,18 | $C_{29}H_{54}O$ | 83,18 | 13,00 | 402,5 | 418,7 |
| VIII ^{b)} | 65 | 1,0176 | 1,5380 | 75,16 | 9,84 | $C_{29}H_{44}FeO$ | 74,99 | 9,55 | 440,3 | 464,5 |
| Ха | 82 | 0,9041 | 1,4890 | 84,25 | 12,14 | $C_{27}H_{46}O$ | 83,87 | 11,99 | 367,4 | 386,7 |
| Xб | 79 | 0,8800 | 1,4890 | 84,19 | 12,11 | $C_{27}H_{46}O$ | 83,87 | 11,99 | 368,0 | 386,7 |
| XII | 81 | 0,9358 | 1,4835 | 83,79 | 12,67 | $C_{27}H_{48}O$ | 83,36 | 12,45 | 373,5 | 388,7 |
| XIVa | 73 | 0,8695 | 1,4850 | 83,84 | 12,56 | $C_{27}H_{48}O$ | 83,36 | 12,45 | 375,1 | 388,7 |
| XIVб | 75 | 0,8713 | 1,4850 | 83,61 | 12,52 | $C_{27}H_{48}O$ | 83,36 | 12,45 | 376,4 | 388,7 |
| XVI | 71 | 0,9275 | 1,4840 | 84,66 | 12,61 | $C_{27}H_{48}O$ | 83,36 | 12,45 | 372,9 | 388,7 |
| XVIII | 76 | 1,0105 | 1,5010 | 84,17 | 12,31 | $C_{27}H_{46}O$ | 83,87 | 11,99 | 357,8 | 386,7 |
| XX | 79 | 0,9235 | 1,4965 | 84,22 | 12,19 | $C_{29}H_{50}O$ | 83,99 | 12,15 | 396,2 | 414,7 |

Примечание. ^{a)} I: Т. пл. 42–43 °С; VIa: Т. пл. 25–26 °С; VIб: Т. пл. 34–35 °С; VIв: Т. пл. 18–19 °С; ^{b)} VIII, Fe, %: найдено 11,71, вычислено 12,02.

Таблица 37.
Данные ПМР спектров соединений
(I, IVa-к, VIa-г, VIII, Ха, б, XII, XIVa, б, XVI, XVIII, XX).

| Номер соединения | Спектры ЯМР ¹ H, б, м. д. |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I | 0,89 т (3H, Me), 1,17—1,65 м [26H, (CH ₂) ₁₃], 1,93 т (1H, =CH), 2,18 т (2H, CH ₂ C≡C) |
| IVa | 0,88 т (3H, Me), 1,14—1,70 м [26H, (CH ₂) ₁₃], 1,49 с (6H, Me ₂ C), 1,94 с (1H, OH), 2,17 т (2H, CH ₂ C≡C) |
| IVб | 0,80—1,03 м (9H, 3Me), 1,15—1,70 м [34H, 2(CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₁₃], 1,84 с (1H, OH), 2,19 т (2H, CH ₂ C≡C) |
| IVв | 0,87 т [3H, Me(CH ₂) ₄], 1,02 т (3H, MeCH ₂), 1,20—1,55 м [26H, (CH ₂) ₁₃], 1,45 с (3H, MeCC≡C), 1,62 к (2H, CH ₂ Me), 1,94 с (1H, OH), 2,19 т (2H, CH ₂ C≡C) |
| IVг | 0,89 т [3H, Me(CH ₂) ₄], 1,04 с (9H, Me ₃ C), 1,17—1,67 м [26H, (CH ₂) ₁₃], 1,41 с (3H, MeCC≡C), 1,80 с (1H, OH), 2,19 т (2H, CH ₂ C≡C) |
| IVд | 0,89 т (6H, 2MeCH ₂), 1,15—1,65 м [36H, (CH ₂) ₅ и (CH ₂) ₁₃], 1,45 с (3H, MeCC≡C), 2,00 с (1H, OH), 2,17 т (2H, CH ₂ C≡C) |
| IVе | 0,89 т (3H, Me(CH ₂) ₄), 1,15—2,45 м [30H, (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₁₃], 1,47 с (3H, MeCC≡C), 1,95 с (1H, OH), 2,20 т (2H, CH ₂ C≡C), 4,90—5,20 м (2H, C = CH), 5,67—6,10 м (1H, CH = C) |
| IVж | 0,89 т (3H, Me(CH ₂) ₄), 1,10—1,70 м [26H, (CH ₂) ₁₃], 1,74 с (3H, MeCC≡C), 2,15 с (1H, OH), 2,29 т (2H, CH ₂ C≡C), 7,23—7,72 м (5H, Ph) |
| IVз | 0,88 т (3H, Me(CH ₂) ₄), 1,00—1,60 м [26H, (CH ₂) ₁₃], 2,05 с (3H, MeCC≡C), 2,23 т (2H, CH ₂ C≡C), 2,60 с (1H, OH), 7,35—8,00 м, 8,55—8,95 м (7H, C ₁₀ H ₇) |
| IVи | 0,88 т (3H, Me(CH ₂) ₄), 1,10—1,65 м [26H, (CH ₂) ₁₃], 1,81 с (3H, MeCC≡C), 2,30 т (2H, CH ₂ C≡C), 2,48 с (1H, OH), 7,40—8,20 м (7H, C ₁₀ H ₇) |

Продолжение таблицы 37.

| Номер соединения | Спектры ЯМР ¹ H, б, м. д. |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IVк | 0,88 т (3H, Me(CH ₂) ₄), 1,15—1,75 м [26H, (CH ₂) ₁₃], 2,31 т (2H, CH ₂ C≡C), 2,69 с (1H, OH), 3,77 с (3H, MeO), 6,72—7,75 м (9H, C ₆ H ₄ и Ph) |
| VIa | 0,89 т (3H, Me(CH ₂) ₄), 1,15—2,00 м [34H, (CH ₂) ₄ и (CH ₂) ₁₃], 1,88 с (1H, OH), 2,20 т (2H, CH ₂ C≡C) |
| VIб | 0,89 т (3H, Me(CH ₂) ₄), 1,15—1,90 м [36H, (CH ₂) ₅ и (CH ₂) ₁₃], 1,94 с (1H, OH), 2,21 т (2H, CH ₂ C≡C) |
| VIв | 0,89 т (3H, Me(CH ₂) ₄), 1,10—2,00 м [38H, (CH ₂) ₆ и (CH ₂) ₁₃], 1,85 с (1H, OH), 2,23 т (2H, CH ₂ C≡C) |
| VIг | 0,89 т (3H, Me(CH ₂) ₄), 1,10—2,00 м [48H, (CH ₂) ₁₁ и (CH ₂) ₁₃], 1,75 с (1H, OH), 2,19 т (2H, CH ₂ C≡C) |
| VIII | 0,88 т (3H, Me(CH ₂) ₄), 1,10—1,65 м [26H, (CH ₂) ₁₃], 1,70 с (3H, MeCC≡C), 2,28 т (2H, CH ₂ C≡C), 2,47 с (1H, OH), 4,05—4,40 м (4H, C ₃ H ₄), 4,21 с (5H, C ₃ H ₃) |
| Ха | 0,89 т [3H, Me(CH ₂) ₄], 1,15—2,30 м [31H, CH, 2CH ₂ и (CH ₂) ₁₃], 1,74 с и 1,85 с (6H, 2MeC = C), 2,15 с (1H, OH), 2,20 т (2H, CH ₂ C≡C), 4,74 с (2H, C = CH ₂), 5,46 уш. с (1H, MeCH = C) |
| Хб | 0,88 т [3H, Me(CH ₂) ₄], 1,17—2,30 м [31H, CH, 2CH ₂ и (CH ₂) ₁₃], 1,74 с и 1,85 с (6H, 2MeC = C), 2,05 с (1H, OH), 2,21 т (2H, CH ₂ C≡C), 4,74 с (2H, C = CH ₂), 5,46 уш. с (1H, MeCH = C) |
| XII | 0,86 д (3H, J = 7,0 Гц, C ⁶ Me), 0,88 с (3H, C ³ Me эндо), 0,90 т [3H, Me(CH ₂) ₄], 1,01 с (3H, C ³ Me экзо), 1,11—2,14 м [34H, OH, 3CH, 2CH ₂ и (CH ₂) ₁₃], 2,18 т (2H, CH ₂ C≡C) |
| XIVa | 0,86 с (3H, C ¹ Me), 0,92 с (3H, C ⁷ Me эндо), 0,90 т [3H, Me(CH ₂) ₄], 1,05 с (3H, C ⁷ Me экзо), 1,15—2,16 м [34H, OH, CH, CH ₂ , (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₁₃], 2,19 т (2H, CH ₂ C≡C) |
| XIVб | 0,86 с (3H, C ¹ Me), 0,92 с (3H, C ⁷ Me эндо), 0,91 т [3H, Me(CH ₂) ₄], 1,05 с (3H, C ⁷ Me экзо), 1,12—2,00 м [34H, OH, CH, CH ₂ , (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₁₃], 2,20 т (2H, CH ₂ C≡C) |
| XVI | 0,91 т [3H, Me(CH ₂) ₄], 0,93 с (3H, C ¹ Me), 1,00—1,82 м [34H, OH, CH, CH ₂ , (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₁₃], 1,10 с (3H, C ³ Me эндо), 1,16 с (3H, C ³ Me экзо), 2,21 т (2H, CH ₂ C≡C) |
| XVIII | 0,90 т [3H, Me(CH ₂) ₄], 1,05—2,07 м [40H, (CH ₂) ₁₃ , 4CH Ad и 5CH ₂ Ad], 2,09 с (1H, OH), 2,24 с (2H, CH ₂ C≡C) |
| XX | 0,88 т [3H, Me(CH ₂) ₄], 1,13—1,51 м [26H, (CH ₂) ₁₃], 1,34 с (3H, MeCC≡C), 1,55—1,76 м (13H, OH и 6CH ₂ Ad), 1,89—2,06 м (3H, 3CH Ad), 2,19 т (2H, CH ₂ C≡C) |

Таблица 38.
Данные ИК и УФ спектров соединений
(I, IVa-к, VIa-г, VIII, Ха, б, XII, XIVa, б, XVI, XVIII, XX).

| Номер соединения | ИК спектр, ν , см^{-1} | УФ спектр, λ_{max} (ε) |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| I | 3295 (=C-H); 2960, 2925, 2855 (CH_{Alk}); 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1470 (CH_2) | 203 (60) |
| IVa | 3420 (OH); 2980, 2960, 2930, 2855 (CH_{Alk}); 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1470 (CH_2); 955 (C-O) | 202 (200), 245 (250) |
| IVб | 3410 (OH); 2960, 2930, 2875, 2855 (CH_{Alk}); 2235 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1470 (CH_2); 1010 (C-O) | 202 (300), 232 (200) |
| IVв | 3375 (OH); 2970, 2930, 2860 (CH_{Alk}); 2245 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1470 (CH_2); 920 (C-O) | 203 (200), 236 (200) |
| IVг | 3475 (OH); 2960, 2930, 2855 (CH_{Alk}); 2245 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1470 (CH_2); 1000 (C-O) | 202 (200), 232 (150) |
| IVд | 3390 (OH); 2955, 2930, 2855 (CH_{Alk}); 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1470 (CH_2); 1065 (C-O) | 202 (250), 240 (300) |
| IVе | 3375 (OH); 3080 (=CH); 2980, 2955, 2930, 2855 (CH_{Alk}); 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1645 (C=C); 1470 (CH_2); 1000 (C-O) | 202 (1000), 242 (800) |
| IVж | 3415 (OH); 3090, 3060, 3030 (CH_{Ar}); 2960, 2980, 2855 (CH_{Alk}); 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1600, 1490 (Ar); 1470 (CH_2); 1005 (C-O); 765, 700 (CH_{Ar}) | 208 (5000) |
| IVз | 3425 (OH); 3050 (CH_{Ar}); 2960, 2925, 2850 (CH_{Alk}); 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1595, 1505 (Ar); 1470 (CH_2); 1025 (C-O); 800, 775 (CH_{Ar}) | 223 (81000) |
| IVи | 3400 (OH); 3055 (CH_{Ar}); 2955, 2925, 2855 (CH_{Alk}); 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1600, 1500 (Ar); 1470 (CH_2); 1090 (C-O); 855, 820, 745 (CH_{Ar}) | 222 (81000) |
| IVк | 3455 (OH); 3060, 3025, 3000 (CH_{Ar}); 2950, 2925, 2850 (CH_{Alk}); 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1605, 1505 (Ar); 1470 (CH_2); 1040 (C-O); 830, 755, 700 (CH_{Ar}) | 206 (18000), 231 (12000) |
| VIa | 3350 (OH); 2960, 2925, 2855, (CH_{Alk}); 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1470 (CH_2); 995 (C-O) | 202 (200) |
| VIб | 3270 (OH); 2960, 2925, 2850 (CH_{Alk}); 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1470 (CH_2); 1070 (C-O) | 202 (200) |
| VIв | 3360 (OH); 2975, 2850 (CH_{Alk}); 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1470 (CH_2); 1025 (C-O) | 203 (200) |
| VIг | 3390 (OH); 2925, 2855 (CH_{Alk}); 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1470 (CH_2); 1005 (C-O) | 203 (200) |
| VIII | 3450 (OH); 3100 (CH Cp); 2960, 2930, 2855 (CH_{Alk}); 2245 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1470 (CH_2); 1025 (C-O); 820 (CH Cp) | 207 (27000) |

Продолжение таблицы 38.

| Номер соединения | ИК спектр, ν , см^{-1} | УФ спектр, λ_{max} (ε) |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| Ха | 3370 (OH); 3080, 3020 (=CH); 2950, 2925, 2850 (CH_{Alk}); 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1645 (C=C); 1470 (CH_2); 1025 (C-O); 890 (=C-H) | 204 (6000) |
| Хб | 3375 (OH); 3080, 3025 (=CH); 2955, 2920, 2850 (CH_{Alk}); 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1645 (C=C); 1470 (CH_2); 1025 (C-O); 890 (=C-H) | 204 (6000) |
| XII | 3440 (OH); 2955, 2925, 2850 (CH_{Alk}); 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1470 (CH_2); 1040 (C-O) | 203 (300) |
| XIVa | 3480 (OH); 3020, 2955, 2925, 2855 (CH_{Alk}); 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1470 (CH_2); 1055 (C-O) | 203 (300) |
| XIVб | 3470 (OH); 3020, 2955, 2920, 2850 (CH_{Alk}); 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1470 (CH_2); 1050 (C-O) | 203 (300) |
| XVI | 3490 (OH); 2955, 2925, 2855 (CH_{Alk}); 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1470 (CH_2); 1045 (C-O) | 203 (300) |
| XVIII | 3620, 3475 (OH); 2925, 2905, 2850 (CH_{Alk}); 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1470 (CH_2); 1080 (C-O) | 202 (250) |
| XX | 3460 (OH); 2955, 2925, 2855 (CH_{Alk}); 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1470 (CH_2); 1080 (C-O) | 203 (250) |

Полосы поглощения карбонильных групп исходных кетонов в области 1700 см^{-1} у соединений (IVa-к, VIa-г, VIII, Ха, б, XII, XIVa, б, XVI, XVIII, XX) отсутствовали [163] (Таблица 38). В УФ спектрах спиртов имеется максимум поглощения в области 201-225 нм, интенсивность которого меняется в широких пределах, в зависимости от типа радикалов, связанных с группой OH (Таблица 38). Наибольшие значения молекулярной экстинкции (ϵ 80000) наблюдались для производных нафталина (IVз, и).

В ПМР спектрах синтезированных соединений, помимо сигналов функциональных групп, имевшихся в исходных кетонах (IIIa-к, Va-г, IIIa-к, VII, IXa, б, XI, XIIIa, б, XV, XVII, XIX), присутствуют сигналы октадецинового остатка и уширенные синглеты группы OH с δ 1.79-2.72 м.д., которые в случае продуктов (VIa-г, Ха, б, XII, XIVa, б, XVI, XVIII и XX), перекрываются с мультиплетами CH_2 групп октадецинового радикала и алициклического

фрагмента. Поскольку реакция кетонов (IIIa-к, Va-г, IIIa-к, VII, IXa, б, XI, XIIIa, б, XV, XVII, XIX) с 1-гептадециллитием (II) протекала с участием только карбонильной группы и не затрагивала другие реакционные центры молекул исходных кетонов, то отнесение сигналов метильных групп в *экзо*- и *эндо*-положениях в соединениях (XII, XIVa, б, XVI) проведены по аналогии с известными данными для производных изокамфанона, камфары и фенхона: сигнал в более сильном поле отнесен к метильной группе в *эндо*-положении цикла, а слабополюсный сигнал – соответственно к группе Me в *экзо*-положении [15]. Интегральные интенсивности соответствовали сделанным отнесениям (Таблица 37).

Третичные ацетиленовые спирты, полученные на основе карвона, камфары и фенхона (IXa, б, XIIIa, б, XV), являются оптически активными соединениями: $[\alpha]_D^{20}$, град.: -134 (Xa), +110 (Xб), +51 (XIVa), -44 (XIVб), -10 (XVI).

Соединения (IVa-к, VIa-г, VIII, Xa, б, XII, XIVa, б, XVI, XVIII, XX) устойчивы при хранении в запаянных ампулах в темноте. Третичные спирты на основе циклопентанона и ацетилферроцена (VIa, VIII) чувствительны к нагреванию и при температурах выше 60-70°C подвергались дегидратации с образованием соответствующих енинов, как это было показано для ряда других алициклических ацетиленовых спиртов [94]. В ИК спектрах этих соединений (VIa, VIII) при термовоздействии появлялись характерные полосы колебаний группировки C=C=C в области $1620 \pm 5 \text{ см}^{-1}$, а в спектрах ПМР – сигналы олефиновых протонов с химическими сдвигами в области 5.8 м.д. [94].

2-Гидроксид-2-метилнонадец-3-ин (IVa), 4-гидроксид-4-пропилгенэйкоз-5-ин (IVб), 3-гидроксид-3-метилэйкоз-4-ин (IVв), 3-гидроксид-2,2,3-триметилэйкоз-4-ин (IVг), 7-гидроксид-7-метилтетразкоз-8-ин (IVд), 5-гидроксид-5-метилдокоз-1-ен-6-ин (IVе), 2-гидроксид-2-фенилнонадец-3-ин (IVж), 2-гидроксид-2-(1-нафтил)-нонадец-3-ин (IVз), 2-гидроксид-2-(2-нафтил)-нонадец-3-ин (IVи), 1-гидроксид-1-фенил-1-(4-метоксифенил)-октадец-2-ин (IVк), 1-гидроксид-1-гептадецилциклопентан (VIa), 1-гидроксид-1-гептадецилциклогексан (VIб), 1-гидроксид-1-гептадецилциклогептан (VIв), 1-гидроксид-1-гептадецилциклооктан (VIг), 2-гидроксид-2-ферроценилнонадец-3-ин (VIII), 1-гидроксид-5-(*R*)-(-)-изопропенил-2-метил-1-гептадецилциклогекс-2-ен (Xa), 1-гидроксид-5-(*S*)-(+)-изопропенил-2-метил-1-гептадецилциклогекс-2-ен (Xб), 2-*эндо*-гидроксид-2-*экзо*-гептадецил-5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гептан (XII), (1*R*,2*R*,4*R*)-(+)-2-*экзо*-гидроксид-2-*эндо*-гептадецил-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан (XIVa), (1*S*,2*S*,4*S*)-(-)-2-*экзо*-гидроксид-2-*эндо*-гептадецил-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан (XIVб), (1*S*)-(-)-2-*экзо*-гидроксид-2-*эндо*-гептадецил-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гептан (XVI), 2-(1-гептадецил)-2-гидроксидадмантан (XVIII), 1-(2-гидроксид-2-нонадец-3-инил)-адмантан (XX). 0.11 Моль бутиллития (гексановый раствор) прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до -40 - -20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.013

моль 1-гептадецина (I) в 30 мл абсолютного тетрагидрофурана. Смесь продолжали перемешивать 1 ч и прибавляли к ней 0.01 моль кетона (IIIa-к, Va-г, IIIa-к, VII, IXa, б, XI, XIIIa, б, XV, XVII, XIX), поднимали температуру до 20-23°C в течение 1.2 ч, перемешивали еще 3-4 ч и оставляли на 18 ч. К образовавшимся алкоголям лития добавляли 100 мл воды, спирты (IVa-к, VIa-г, VIII, Xa, б, XII, XIVa, б, XVI, XVIII, XX) экстрагировали гексаном, сушили CaCl_2 . Растворили удаляли. Остаток вакуумировали, наносили на хроматографическую колонку с Al_2O_3 (нейтральный, II степени активности по Брокману, $h = 15$ см, $d = 2$ см), непрореагировавший 1-гептадецин (I) элюировали 150 мл гексана, продукты (IVa-к, VIa-г, VIII, Xa, б, XII, XIVa, б, XVI, XVIII, XX) элюировали смесью 200 мл гексана и 50 мл диэтилового эфира, растворитель удаляли, продукты вакуумировали.

Более подробно материалы подглавы 3.3. изложены в работе [22].

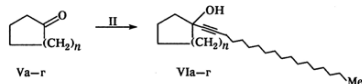
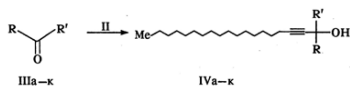
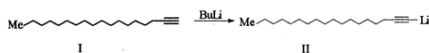
3.4. Третичные ацетиленовые спирты – производные 1-октадецина

В работе [23] описан способ получения различных ацетиленовых спиртов (IVa-к, VIa-г, VIII, Xa, б, XII, XIVa, б, XVI, XVIII) реакцией 1-октадецина (I) с бутиллитием [306] и последующим взаимодействием образующегося 1-октадециллития (II) с алифатическими (IIIa-e), ароматическими (IIIж-к), алициклическими (Va-г) кетонами, ацетилферроценом (VII), *R*-(+)- и *S*-(+)-карвоном (IXa, б), изокамфаноном (XI), (*1R*, 4*R*)-(+)- и (*1S*, 4*S*)-(-)-камфарой (XIIIa, б), (*1S*)-(+)-фенхоном (XV) и изофенхоном (XVII).

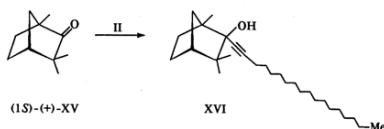
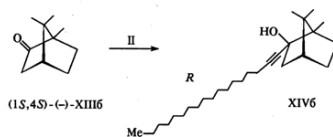
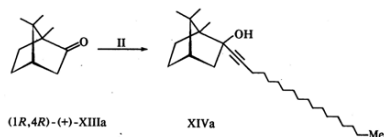
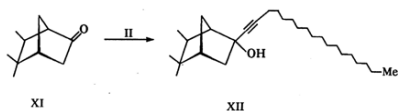
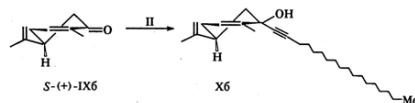
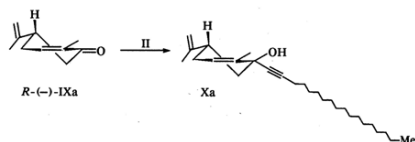
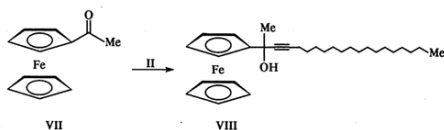
Было установлено, что в случае использования терпновых кетонов (IXa, б, XI, XIIIa, б, XV, XVII) реакция протекала стереоспецифично, с образованием только одного изомера спиртов, которым на основании ранее выполненных детальных исследований ЯМР ^{13}C спектров модельных ацетиленовых спиртов, полученных на основе такого типа кетонов [14, 35], приписана структура с *эндо*-положением группы OH для продукта (XII) и *экзо*-положением для веществ (XIVa, б, XVI, XVIII). Третичные ацетиленовые спирты (IVa-к, VIa-г, VIII, Xa, б, XII, XIVa, б, XVI, XVIII) после очистки методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия были выделены с препаративными выходами 62-75%.

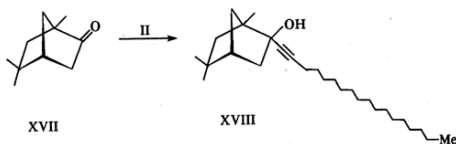
Состав и строение синтезированных соединений установлены на основе данных элементного анализа, ИК, УФ и ПМР спектров, представлены в Таблицах 39-41. В ИК спектрах полученных веществ наблюдаются полосы поглощения связей О-Н и С-О в интервалах 3475-3330 и 1070-920 cm^{-1} соответственно, полосы поглощения в области 2245-2225 cm^{-1} , характеризующие $\text{C}\equiv\text{C}$ группы [163].

Полосы поглощения карбонильных групп исходных кетонов в области 1700 cm^{-1} у соединений (IVa-к, VIa-г, VIII, Xa, б, XII, XIVa, б, XVI, XVIII) отсутствовали [163] (Таблица 41).



III, IV, R = R' = Me (a); R = R' = CH₂CH₂CH₂ (6); R = Me, R' = Et (a), *t*-Bu (r), (CH₂)₃Me (a), (CH₂)₂CH=CH₂ (e), Ph (ж), α -C₁₀H₇ (a), β -C₁₀H₇ (u); R = Ph, R' = C₆H₄-OMe-*n* (κ); V, VI, *n* = 1 (a), 2 (6), 3 (u), 8 (r).





В УФ спектрах спиртов имеется максимум поглощения в области 201-225 нм, интенсивность которого меняется в широких пределах, в зависимости от типа радикалов, связанных с группой OH (Таблица 41). Наибольшие значения молекулярной экстинкции (ϵ 80000) наблюдались для производных нафталина (IVз, и).

Таблица 39.

Свойства соединений (IVa-к, VIa-г, VIII, Ха, б, XII, XIVa, б, XVI, XVIII).

| № соединения | Выход, % | d_{20}^{20} | d_D^{20} | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | M | |
|-------------------|----------|---------------|------------|------------|-------|------------------------------------------------|--------------|-------|----------|-----------|
| | | | | С | Н | | С | Н | найденно | вычислено |
| IVa ^a | 69 | — | — | 81.93 | 13.10 | C ₂₁ H ₄₀ O | 81.75 | 13.07 | 296.3 | 308.5 |
| IVб | 68 | 0.8119 | 1.4640 | 82.51 | 13.43 | C ₂₅ H ₄₈ O | 82.35 | 13.27 | 350.1 | 364.7 |
| IVв | 62 | 0.8409 | 1.4040 | 82.11 | 13.31 | C ₂₂ H ₄₂ O | 81.92 | 13.12 | 306.7 | 322.6 |
| IVг | 73 | 0.8185 | 1.4655 | 82.54 | 13.46 | C ₂₄ H ₄₆ O | 82.21 | 13.22 | 338.8 | 350.6 |
| IVд | 72 | 0.8229 | 1.4640 | 82.71 | 13.44 | C ₂₆ H ₅₀ O | 82.47 | 13.31 | 366.2 | 378.7 |
| IVе | 62 | 0.8356 | 1.4710 | 82.93 | 12.79 | C ₂₄ H ₄₄ O | 82.69 | 12.72 | 330.4 | 348.6 |
| IVж | 68 | 0.9446 | 1.4965 | 84.56 | 11.51 | C ₂₆ H ₄₂ O | 84.26 | 11.42 | 355.8 | 370.6 |
| IVз | 73 | 0.9451 | 1.5375 | 86.04 | 10.83 | C ₃₀ H ₄₄ O | 85.65 | 10.54 | 398.1 | 420.7 |
| IVи | 71 | 0.8154 | 1.5325 | 85.94 | 10.77 | C ₃₀ H ₄₄ O | 85.65 | 10.54 | 408.5 | 420.7 |
| IVк | 75 | 0.9121 | 1.5285 | 83.38 | 10.24 | C ₃₂ H ₄₆ O ₂ | 83.06 | 10.02 | 449.6 | 462.7 |
| VIa ^a | 68 | — | — | 82.81 | 12.83 | C ₂₂ H ₄₂ O | 82.57 | 12.65 | 306.9 | 324.6 |
| VIб ^a | 72 | — | — | 82.85 | 12.79 | C ₂₄ H ₄₄ O | 82.69 | 12.72 | 330.4 | 348.6 |
| VIв ^a | 66 | — | — | 83.07 | 12.91 | C ₂₅ H ₄₆ O | 82.80 | 12.79 | 349.1 | 362.6 |
| VIг ^a | 71 | — | — | 83.64 | 13.23 | C ₃₀ H ₅₀ O | 83.26 | 13.04 | 419.0 | 432.8 |
| VIII ^б | 69 | 0.8963 | 1.5325 | 75.48 | 9.91 | C ₃₀ H ₄₆ FeO | 75.30 | 9.69 | 460.3 | 478.5 |
| Ха | 65 | 0.8787 | 1.4935 | 84.11 | 12.15 | C ₂₈ H ₄₈ O | 83.93 | 12.07 | 389.4 | 400.7 |
| Хб | 69 | 0.8589 | 1.4885 | 84.06 | 12.21 | C ₂₈ H ₄₈ O | 83.93 | 12.07 | 388.7 | 400.7 |
| XII | 68 | 0.9216 | 1.4830 | 83.91 | 12.65 | C ₂₈ H ₅₀ O | 83.51 | 12.51 | 390.3 | 402.7 |
| XIVa | 70 | 0.9046 | 1.4870 | 83.81 | 12.71 | C ₂₈ H ₅₀ O | 83.51 | 12.51 | 389.4 | 402.7 |
| XIVб | 66 | 0.906 | 11.4880 | 83.78 | 12.73 | C ₂₈ H ₅₀ O | 83.51 | 12.51 | 391.6 | 402.7 |
| XVI | 68 | 0.8492 | 1.4840 | 83.96 | 12.81 | C ₂₈ H ₅₀ O | 83.51 | 12.51 | 388.0 | 402.7 |
| XVIII | 67 | 0.8863 | 1.4855 | 83.71 | 12.75 | C ₂₈ H ₅₀ O | 83.51 | 12.51 | 390.5 | 402.7 |

Примечание. ^a) Т. пл., °C: 24-25 (IVa), 28-29 (VIa), 34-35 (VIб), 24-25 (VIв), 33-34 (VIг); ^б) Найдено, %: Fe 10.98. Вычислено, %: Fe 11.67.

В ПМР спектрах синтезированных соединений, помимо сигналов функциональных групп, имевшихся в исходных кетонах (IIIa-к, Va-г, IIIa-к, VII, IXa, б, XI, XIIIa, б, XV, XVII), присутствуют сигналы октадецинового остатка и уширенные синглеты группы OH с δ 1.79-2.72 м.д., которые в случае продуктов (VIa-г, Ха, б, XII, XIVa, б, XVI, XVIII), перекрываются с мультиплетами CH₂ групп октадецинового радикала и алициклического фрагмента. Поскольку реакция кетонов (IIIa-к, Va-г, IIIa-к, VII, IXa, б, XI, XIIIa, б, XV, XVII) с 1-октадециллитием (II) протекала с участием только карбонильной группы и не затрагивала другие реакционные центры молекул исходных кетонов, то отнесение сигналов метильных групп в *экзо*- и *эндо*-поождениях в соединениях (XII, XIVa, б,

XVI, XVIII) проведены по аналогии с известными данными для производных изокамфанона, камфары, фенхона и изофенхона: сигнал в более сильном поле отнесен к метильной группе в *эндо*-положении цикла, а слабополярный сигнал – соответственно к группе Me в *экзо*-положении [15]. Интегральные интенсивности соответствовали сделанным отнесениям (Таблица 40). Третичные ацетиленовые спирты, полученные на основе карвона, камфары и фенхона (IXa, б, XIIIa, б, XV), являются оптически активными соединениями: $[\alpha]_D^{20}$, град.: -107 (Xa), +112 (Xб), +23 (XIVa), -18 (XIVб), -9 (XVI). Соединения (IVa-к, VIa-г, VIII, Xa, б, XII, XIVa, б, XVI, XVIII) устойчивы при хранении в запаянных ампулах в темноте. Третичные спирты на основе циклопентанона и ацетилферроцена (VIa, VIII) чувствительны к нагреванию и при температурах выше 60-70°C подвергались дегидратации с образованием соответствующих енинов, как это было показано для ряда других алициклических ацетиленовых спиртов [94]. В ИК спектрах этих соединений (VIa, VIII) при термовоздействии появлялись характерные полосы колебаний группировки C=C=C в области 1620±5 см⁻¹, а в спектрах ПМР – сигналы олефиновых протонов с химическими сдвигами в области 5.8 м.д. [94].

Таблица 40.

ПМР спектры соединений (IVa-к, VIa-г, VIII, Xa, б, XII, XIVa, б, XVI, XVIII).

| № соединения | Спектры ЯМР ¹ H, δ, м.д. |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IVa | 0.88 τ (3H, Me), 1.15–1.70 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 1.50 с (6H, Me ₂ C), 1.94 с (1H, OH), 2.17 τ (2H, CH ₂ C≡C) |
| IVб | 0.80–1.03 м (9H, 3Me), 1.15–1.70 м [36H, 2(CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₁₄], 1.81 с (1H, OH), 2.19 τ (2H, CH ₂ C≡C) |
| IVв | 0.87 τ [3H, Me(CH ₂) ₁₅], 1.02 τ (3H, MeCH ₂), 1.20–1.80 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 1.44 с (3H, MeCC≡C), 1.66 κ (2H, CH ₂ Me), 1.89 с (1H, OH), 2.18 τ (2H, CH ₂ C≡C) |
| IVг | 0.88 τ [3H, Me(CH ₂) ₁₅], 1.03 с (9H, Me ₂ C), 1.20–1.60 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 1.41 с (3H, MeCC≡C), 1.79 с (1H, OH), 2.19 τ (2H, CH ₂ C≡C) |
| IVд | 0.90 τ (6H, 2MeCH ₂), 1.15–1.70 м [38H, (CH ₂) ₅ и (CH ₂) ₁₄], 1.45 с (3H, MeCC≡C), 2.04 с (1H, OH), 2.17 τ (2H, CH ₂ C≡C) |
| IVе | 0.90 τ (3H, Me), 1.15–2.45 м [32H, (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₁₄], 1.47 с (3H, MeCC≡C), 1.97 с (1H, OH), 2.20 τ (2H, CH ₂ C≡C), 4.90–5.18 м (2H, C=CH ₂), 5.68–6.10 м (1H, CH=C) |
| IVж | 0.89 τ (3H, Me), 1.15–1.65 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 1.73 с (3H, MeCC≡C), 2.28 τ (2H, CH ₂ C≡C), 2.33 с (1H, OH), 7.25–7.73 м (5H, Ph) |
| IVз | 0.89 τ (3H, Me), 1.10–1.70 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 2.02 с (3H, MeCC≡C), 2.25 τ (2H, CH ₂ C≡C), 2.55 с (1H, OH), 7.35–7.95 м, 8.65–8.85 м (7H, C ₁₀ H ₇) |
| IVи | 0.89 τ (3H, Me), 1.15–1.70 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 1.81 с (3H, MeCC≡C), 2.31 τ (2H, CH ₂ C≡C), 2.46 с (1H, OH), 7.38–8.15 м (7H, C ₁₀ H ₇) |
| IVк | 0.89 τ (3H, Me), 1.15–1.70 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 2.31 τ (2H, CH ₂ C≡C), 2.72 с (1H, OH), 3.76 с (3H, MeO), 6.74–7.62 м (9H, C ₆ H ₅ и Ph) |
| VIa | 0.89 τ (3H, Me), 1.10–2.05 м [37H, OH, (CH ₂) ₄ и (CH ₂) ₁₄], 2.20 τ (2H, CH ₂ C≡C) |
| VIб | 0.88 τ (3H, Me), 1.10–2.00 м [39H, OH, (CH ₂) ₅ и (CH ₂) ₁₄], 2.21 τ (2H, CH ₂ C≡C) |
| VIв | 0.89 τ (3H, Me), 1.15–2.05 м [41H, OH, (CH ₂) ₅ и (CH ₂) ₁₄], 2.20 τ (2H, CH ₂ C≡C) |
| VIг | 0.89 τ (3H, Me), 1.10–2.00 м [51H, OH, (CH ₂) ₁₁ и (CH ₂) ₁₄], 2.19 τ (2H, CH ₂ C≡C) |
| VIII | 0.88 τ (3H, Me), 1.15–1.65 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 1.68 с (3H, MeCC≡C), 2.29 τ (2H, CH ₂ C≡C), 2.45 с (1H, OH), 4.07–4.37 м (4H, C ₅ H ₄), 4.21 с (5H, C ₅ H ₃) |
| Xa | 0.89 τ [3H, Me(CH ₂) ₁₅], 1.10–2.70 м [34H, OH, CH, 2CH ₂ и (CH ₂) ₁₄], 1.73 с и 1.85 с (6H, 2MeC=C), 2.22 τ (2H, CH ₂ C≡C), 4.74 с (2H, C=CH ₂), 5.46 ум.с (1H, MeCH=C) |
| Xб | 0.88 τ [3H, Me(CH ₂) ₁₅], 1.15–2.70 м [34H, OH, CH, 2CH ₂ и (CH ₂) ₁₄], 1.74 с и 1.86 с (6H, 2MeC=C), 2.22 τ (2H, CH ₂ C≡C), 4.74 с (2H, C=CH ₂), 5.46 ум.с (1H, MeCH=C) |
| XII | 0.86 д (3H, C ⁶ Me, J 7.0 Гц), 0.89 с (3H, C ⁶ Me-эндо), 0.90 τ [3H, Me(CH ₂) ₁₅], 1.02 с (3H, C ⁶ Me-экзо), 1.10–2.15 м [36H, OH, 3CH, 2CH ₂ и (CH ₂) ₁₄], 2.18 τ (2H, CH ₂ C≡C) |
| XIVa | 0.86 с (3H, C ⁶ Me), 0.93 с (3H, C ⁷ Me-эндо), 0.94 τ [3H, Me(CH ₂) ₁₅], 1.06 с (3H, C ⁷ Me-экзо), 1.16–2.15 м [36H, OH, CH, CH ₂ , (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₁₄], 2.19 τ (2H, CH ₂ C≡C) |
| XIVб | 0.87 с (3H, C ⁶ Me), 0.93 с (3H, C ⁷ Me-эндо), 0.94 τ [3H, Me(CH ₂) ₁₅], 1.05 с (3H, C ⁷ Me-экзо), 1.10–2.00 м [36H, OH, CH, CH ₂ , (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₁₄], 2.20 τ (2H, CH ₂ C≡C) |
| XVI | 0.92 τ [3H, Me(CH ₂) ₁₅], 0.94 с (3H, C ⁶ Me), 1.00–1.84 м [36H, OH, CH, CH ₂ , (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₁₄], 1.11 с (3H, C ⁹ Me-эндо), 1.17 с (3H, C ⁹ Me-экзо), 2.22 τ (2H, CH ₂ C=C) |
| XVIII | 0.85 с (3H, C ⁶ Me), 0.93 с (3H, C ⁷ Me-эндо), 0.94 τ [3H, Me(CH ₂) ₁₅], 1.13 с (3H, C ⁹ Me-экзо), 1.15–2.15 м [36H, OH, CH, 3CH ₂ и (CH ₂) ₁₄], 2.20 τ (2H, CH ₂ C≡C) |

Таблица 41.
Данные ИК и УФ спектров соединений
(IVa-к, VIa-г, VIII, Ха, б, XII, XIVa, б, XVI, XVIII).

| № соединения | ИК спектр, ν , см^{-1} | УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, (ε) |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| IVa | 3360 (ОН), 2980, 2960, 2925, 2855 (СН алкил.), 2240 (С≡С), 1470 (CH ₂), 950 (C—O) | 208 (300), 232 (170) |
| IVб | 3420 (ОН), 2960, 2925, 2875, 2855 (СН алкил.), 2235 (С≡С), 1470 (CH ₂), 1010 (C—O) | 204 (300), 230 (200) |
| IVв | 3375 (ОН), 2960, 2925, 2855 (СН алкил.), 2240 (С≡С), 1470 (CH ₂), 920 (C—O) | 203 (250), 234 (170) |
| IVг | 3475 (ОН), 2970, 2925, 2855 (СН алкил.), 2240 (С≡С), 1470 (CH ₂), 1005 (C—O) | 203 (300), 231 (150) |
| IVд | 3380 (ОН), 2960, 2875, 2860 (СН алкил.), 2240 (С≡С), 1470 (CH ₂), 1025 (C—O) | 204 (250), 235 (230) |
| IVе | 3405 (ОН), 3080 (=CH), 2960, 2880, 2810 (СН алкил.), 2240 (С≡С), 1645 (C—C), 1470 (CH ₂), 1025 (C—O) | 201 (800), 240 (900) |
| IVж | 3380 (ОН), 3090, 3060, 3030 (СН аром.), 2980, 2960, 2925, 2855 (СН алкил.), 2240 (С≡С), 1600, 1490 (аром.), 1470 (CH ₂), 1025 (C—O), 765, 700 (СН аром.) | 206 (7000) |
| IVз | 3425 (ОН), 3055 (СН аром.), 2955, 2925, 2855 (СН алкил.), 2240 (С≡С), 1595, 1505 (СН аром.), 1470 (CH ₂), 1025 (C—O), 805, 780 (СН аром.) | 221 (80000) |
| IVи | 3425 (ОН), 3060 (СН аром.), 2980, 2955, 2930, 2855 (СН алкил.), 2245 (С≡С), 1600, 1505 (СН аром.), 1470 (CH ₂), 1025 (C—O), 855, 820, 750, 725 (СН аром.) | 225 (80000) |
| IVк | 3470 (ОН), 3090, 3070, 3040, 3005 (СН аром.), 2925, 2855 (СН алкил.), 2230 (С≡С), 1605, 1585, 1505 (СН аром.), 1470 (CH ₂), 1040 (C—O—Me), 1055 (C—ОН), 830, 755, 725, 700 (СН аром.) | 203 (17000), 230 (9000) 203 (300), 258 (500) |
| VIa | 3330 (ОН), 2960, 2980, 2855, (СН алкил.), 2230 (С≡С), 1470 (CH ₂), 1000 (C—O) | 203 (300), 258 (500) |
| VIб | 3360 (ОН), 2925, 2855 (СН алкил.), 2230 (С≡С), 1470 (CH ₂), 1070 (C—O) | 203 (250), 220 (170) |
| VIв | 3375 (ОН), 2980, 2855 (СН алкил.), 2240 (С≡С), 1470 (CH ₂), 1025 (C—O) | 208 (300), 232 (170) |
| VIг | 3450 (ОН), 2955, 2980, 2960, 2850 (СН алкил.), 2235 (С≡С), 1470 (CH ₂), 1005 (C—O) | 204 (250), 222 (130) |
| VIII | 3450 (ОН), 3100 (СН Сp), 2980, 2955, 2925, 2855 (СН алкил.), 2245 (С≡С), 1470 (CH ₂), 1025 (C—O), 820 (СН Сp) | 207 (24000) |
| Ха | 3425 (ОН), 3080, 3025 (=CH), 2925, 2855 (СН алкил.), 2225 (С≡С), 1645 (C—C), 1470 (CH ₂), 1025 (C—O) | 204 (7000) |
| Хб | 3425 (ОН), 3080, 3025 (=CH), 2925, 2855 (СН алкил.), 2225 (С≡С), 1645 C—C), 1470 (CH ₂), 1025 (C—O) | 204 (6000) |
| XII | 3440 (ОН), 2955, 2925, 2855 (СН алкил.), 2240 (С≡С), 1470 (CH ₂), 1025 (C—O) | 203 (200) |
| XIVa | 3475 (ОН), 2955, 2925, 2850 (СН алкил.), 2225 (С≡С), 1470 (CH ₂), 1060 (C—O) | 204 (600), 261 (800) |
| XIVб | 3455 (ОН), 2955, 2925, 2855 (СН алкил.), 2230 (С≡С), 1470 (CH ₂), 1065 (C—O) | 204 (600), 259 (700) |
| XVI | 3475 (ОН), 2960, 2930, 2875, 2855 (СН алкил.), 2230 (С≡С), 1470 (CH ₂), 1050 (C—O) | 204 (250), 227 (100) |
| XVIII | 3470 (ОН), 2955, 2930, 2855 (СН алкил.), 2235 (С≡С), 1470 (CH ₂), 1050 (C—O) | 204 (500), 251 (300) |

2-Гидроксн-2-метилэйкоз-3-ин (IVa), 4-гидроксн-4-пропидкоз-5-ин (IVб), 3-гидроксн-3-метилгенэйкоз-4-ин (IVв), 3-гидроксн-2,2,3-триметилгенэйкоз-4-ин (IVг), 7-гидроксн-7-метилпентакоз-8-ин (IVд), 5-гидроксн-5-метилтрикоз-1-ен-6-ин (IVе), 2-гидроксн-2-фенилэйкоз-3-ин (IVж), 2-гидроксн-2-(1-нафтил)эйкоз-3-ин (IVз), 2-гидроксн-2-(2-нафтил)эйкоз-3-ин (IVи), 1-гидроксн-1-фенил-1-(4-метоксифенил)нонадец-2-ин (IVк), 1-гидроксн-1-октадецилциклопентан (VIa), 1-гидроксн-1-октадецилциклогексан (VIб), 1-гидроксн-1-октадецилциклогептан (VIв), 1-гидроксн-1-октадецилциклододекан (IVг), 2-гидроксн-2-ферроценилэйкоз-3-ин (VIII), (5*R*)-(-)-1-гидроксн-5-изопропенил-2-метил-1-октадецилциклогекс-2-ен (Ха), (5*S*)-(+)-1-гидроксн-5-изопропенил-2-метил-1-октадецилциклогекс-2-ен (Хб), 2-эндо-гидроксн-2-экзо-октадецинил-5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гептан (XII), (1*R*,2*R*,4*R*)-(+)-2-экзо-гидроксн-2-эндо-октадецинил-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан (XIVa), (1*S*,2*S*,4*S*)-(-)-2-экзо-гидроксн-2-эндо-октадецинил-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан (XIVб), (1*S*)-(-)-2-экзо-гидроксн-2-эндо-октадецинил-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гептан (XVI), 2-экзо-гидроксн-2-эндо-октадецинил-1,5,5-триметилбицикло[2.2.1]гептан (XVIII). 0.11 Моль бутиллития (гексановый раствор) прибавляли в токе

аргона за 0.5 ч к охлажденному до -40 - -20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.013 моль 1-октадецина (I) в 30 мл абсолютного тетрагидрофурана. Смесь продолжали перемешивать 1 ч и прибавляли к ней 0.01 моль кетона (IIIа-к, Va-г, IIIа-к, VII, IXа, б, XI, XIIIа, б, XV, XVII), поднимали температуру до $20-23^{\circ}\text{C}$ в течение 1.2 ч, перемешивали еще 3-4 ч и оставляли на 18 ч. К образовавшимся алкоголятам лития добавляли 100 мл воды, спирты (IVа-к, VIа-г, VIII, Xа, б, XII, XIVа, б, XVI, XVIII) экстрагировали гексаном, сушили CaCl_2 . Растворили удаляли. Остаток вакуумировали, наносили на хроматографическую колонку с Al_2O_3 (нейтральный, II степени активности по Брокману, $h = 15$ см, $d = 2$ см), непрореагировавший 1-гептадецин (I) элюировали 150 мл гексана, продукты (IVа-к, VIа-г, VIII, Xа, б, XII, XIVа, б, XVI, XVIII) элюировали смесью 200 мл гексана и 50 мл диэтилового эфира, растворитель удаляли, продукты вакуумировали.

Более подробно материалы подглавы 3.4. изложены в работе [23].

3.5. Ацетиленовые спирты, их простые и сложные эфиры – производные камфары и изокамфанона

Интерес исследователей к химическим превращениям и модификации терпеновых соединений обусловлен доступностью и химической лабильностью этого класса веществ, что позволяет получать на их основе продукты самого разнообразного строения и практического назначения [339, 340, 353, 354].

В работе [24] описан метод получения индивидуальных изомеров дизамещенных ацетиленовых спиртов, простых и сложных эфиров, имеющих в своем составе бициклический терпеновый фрагмент известного лекарственного препарата – камфары [354] и его ближайшего аналога – изокамфанона [355]. Представлен стереоспецифический синтез 2-эзо-(1- октинил- или 2-фенил-1-этинил)-2-эндо-литийокси-5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гептана (IVа, б) и 2-эндо-(1-октинил- или 2-фенил-1-этинил)-2-эзо-литийокси-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептана (VIIIа, б) – высокореакционноспособных синтонов, которые используются без выделения в индивидуальном состоянии для дальнейших химических превращений и модификаций без изменения их конфигурации [14, 15, 35, 73]. Соединения (IVа, б, VIIIа, б) были получены действием бутиллития на 1-октин (Iа) или фенилацетилен (Iб) в тетрагидрофуране и последующим взаимодействием полученных 1-октинил- или 2-фенил-1-этиниллития (IIа, б) с изокамфаномом (IIIа) и камфарой (IIIб).

Образовавшиеся алкоголяты (IVа, б) и (VIIIа, б) без выделения их из реакционной смеси, гидролизовали водой и с выходом 68-84% получали были получены индивидуальные изомерные терпеновые спирты, содержащие ацетиленовый фрагмент: эндо- (Va, б) – производные изокамфанона и экзо- (IXа, б) – камфары.

Строение полученных соединений было доказано данными ИК и ПМР спектроскопии (Таблица 42).

В ИК спектрах соединений (Va, б, VIa-e, VIIa, б, IXa, б, Xa-e, XIa, б) отсутствовали полосы поглощения карбонильных групп и связи $C_{sp}-H$ исходных соединений (Ia, б, IIIa, б) и были идентифицированы характеристические валентные колебания связи $C\equiv C$ при 2220 см^{-1} и ассоциированного гидроксила при 3455 см^{-1} . В спектрах ПМР спиртов (Va, б, IXa, б) наблюдались сигналы протонов как бициклического фрагмента, так и заместителей в боковой цепи (Таблица 42), причем спектры этих соединений имели вид, характерный для индивидуальных изомеров (отсутствовало удвоение и расщепление сигналов [183]), что свидетельствовало о селективности протекания реакции. Однако, по спектрам ПМР нельзя однозначно определить положение третичной гидроксильной группы. Критерием определения пространственного строения ацетиленовых спиртов (V, IX) методом ЯМР ^{13}C служит сравнение экспериментальных и расчетных химических сдвигов ядер ^{13}C . Расчет проводили на основании химических сдвигов ядер ^{13}C модельных соединений – производных бицикло[[2.2.2]гептана [224-226]. Химический сдвиг атома C^2 в синтезированных третичных спиртах составлял 80 м.д. На основании сравнения спектров спиртов борнеола, изоборнеола, 2-экзо- и 2-эндо-метилборнеолов [356], 2-метил- и 2-фенилизоборнеолов [357] было установлена *эндо*-ориентация гидроксильной группы при атоме C^2 и, следовательно, *экзо*-положение ацетиленового фрагмента для спиртов изокамфанового строения (V) и *экзо*-положение гидроксильной группы для спиртов камфанового строения (IX). Критерием определения конфигурации заместителей при атоме C^2 являются величины химических сдвигов атомов C^3 , C^6 , C^{8-10} , которые существенно изменяются при переходе от *эндо*- к *экзо*-изомерам вследствие изменения 1,4-пространственного взаимодействия [358-360].

Алкоголяты лития (IVa, б, VIIa, б) легко реагируют с иодистым метилом, этилом и бутилом в присутствии гексаметилтриамида фосфорной кислоты с образованием соответствующих простых эфиров (VIa-e, Xa-e) с выходом 65-82% (Таблица 43). В отсутствии гексатетилтриамида фосфорной кислоты эта реакция не идет. В ИК спектрах простых эфиров присутствовала полоса поглощения валентных колебаний связей $C-O-C$ при 1090 см^{-1} [163, 361, 362]. В спектрах ПМР простых эфиров, в отличие от спектров исходных соединений, появлялись сигналы алкильных заместителей OAlk [183, 363, 364]. Поскольку в ходе реакции алкилирования конфигурация заместителей не изменялась, простым эфирам (VIa-e) была приписана *эндо*-, а простым эфирам (Xa-e) – *экзо*-конфигурация.

При взаимодействии алкоголятов лития (IVa, б, VIIa, б) с хлорангидридом бензойной кислоты были получены сложные эфиры (VIIa, б, XIa, б) с выходом 63-78%. В ИК спектрах сложных эфиров присутствовали полосы валентных колебаний группы $C=O$ при 1730 см^{-1} . Фенильные группы в ИК спектрах этих соединений проявлялись в виде трех полос поглощения валентных колебаний связей $C_{Ar}-H$ бензольного кольца при 3080, 3060 и 3030 см^{-1} и полос деформационных колебаний $C=C$ бензольного кольца при 1600, 1580, 1500 см^{-1}

[364]. В спектрах ПМР сложных эфиров сигналы ароматических заместителей проявлялись в слабом поле при 7-8 м.д. [183, 363].

Производные камфары и изокамфанона – бесцветные жидкости (Va, Via-e, VIIa, IXa, Xa-e, XIб) или кристаллические вещества (Vб, VIIб, XIб), они хорошо растворимы в обычных органических растворителях и нерастворимы в воде. Спектры ПМР этих соединений представлены в Таблице 42, а их выходы и физико-химические константы – в Таблице 43.

УФ спектры полученных соединений содержали следующие максимумы поглощения, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 \pm 2 (300 \pm 100) – (Va, IXa, Xa); 204 \pm 3 (25000 \pm 2000), 241 \pm 1 (2300 \pm 3000), 252 \pm 1 (12000 \pm 2000) – (Vб, VIг-e, VIIб, IXб, Xг-e); 204 \pm 1 (200 \pm 100), 235 \pm 5 (200 \pm 150) – (VIa-в, Xa, б); 203 (12000), 231 (24000) – (XIa); 204 (30000), 237 (29000), 242 (28000), 253 (22000) – (XIб) [365-367].

2-экто-[1-Октинил- (IVa) или 2-фенил-1-этинил- (IVб)]-2-эндо-литийокси-5,5,6- или (\pm)-2-эндо-[1-октинил- (VIIIa) или 2-фенил-1-этинил- (VIIIб)]-2-экто-литийокси-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептаны. 0.011 Моль бутиллития (гексановый раствор) [306] прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до -40 - -20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.013 моль алкина (Ia, б) в 20 мл абсолютного тетрагидрофурана. Смесь продолжали перемешивать 1 ч и прибавляли к ней 0.01 моль кетона (IIIa, б), поднимали температуру до 20°C в течение 1 ч, перемешивали еще 3 ч и оставляли на 18 ч. Соединения (IVa, б, VIIIa, б) использовали в виде растворов без выделения в чистом виде.

2-экто-[1-Октинил- (Va) или 2-фенил-1-этинил- (Vб)]-2-эндо-гидрокси-5,5,6- или (\pm)-2-эндо-[1-октинил- (IXa) или 2-фенил-1-этинил- (IXб)]-2-экто-гидрокси-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептаны. К раствору, содержащему 0.01 моль алкоголята лития (IVa, б, VIIIa, б), добавляли 100 мл воды, спирты (Va, б, IXa, б) экстрагировали гексаном, экстракт сушили CaCl_2 , растворитель удаляли. Продукты реакции очищали вакуумной перегонкой (Va, IXa, б) или перекристаллизацией из гексана (Vб).

2-экто-[1-Октинил- (VIa-в) или 2-фенил-1-этинил- (VIг-e)]-2-эндо-[метокси (VIa, г), этокси (VIб, д) или бутокси (VIв, е)]-5,5,6- или (\pm)-2-эндо-[1-октинил- (Xa-в) или 2-фенил-1-этинил- (Xг-e)]-2-экто-[метокси (Xa, г), этокси (Xб, д) или бутокси (Xв, е)]-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептаны. К раствору, содержащему 0.01 моль алкоголятов лития (IVa, б, VIIIa, б), прибавляли 0.01 моль иодистых алкилов или бромистого бутила и 3 мл гесаметилтриамида фосфорной кислоты. В случае иодистых метила и этила реакция завершалась за 18 ч при 20°C. При использовании бромистого бутила реакционную смесь кипятили 50 ч в атмосфере аргона. К реакционной смеси добавляли 100 мл гексана, органический слой промывали водой и 30%-ным раствором NaOH, сушили CaCl_2 , растворитель удаляли. Целевые соединения перегоняли в вакууме.

2-экзо-[1-Октинил- (VIIa) или 2-фенил-1-этинил- (VIIб)]-2-эндо-бензоилокси-5,5,6- или (±)-2-эндо-[1-октинил- (XIa) или 2-фенил-1-этинил- (XIб)]-2-экзо-бензоилокси-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептаны. К раствору, содержащему 0.01 моль алкоголятов лития (IVa, б, VIIa, б), прибавляли в один прием 0.012 моль хлористого бензоила, перемешивали 3 ч и оставляли на 18 ч. Добавляли 100 мл воды, продукты реакции экстрагировали гексаном, органический слой промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO_3 , сушили CaCl_2 , растворитель удаляли. Бензоаты (VIIa, XIa) очищали вакуумной перегонкой, (VIIб, XIб) – перекристаллизацией из гексана.

Более подробно материалы подглавы 3.5. изложены в работе [24].

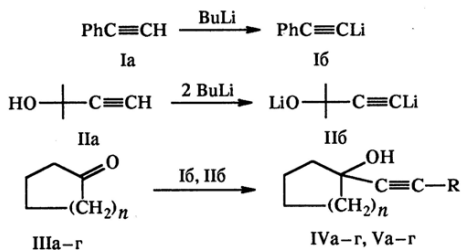
3.6. Третичные ацетиленовые спирты и диолы – производные фенилацетилена и 2-метил-3-бутин-2-ола

В работе [21] описан синтез ацетиленовых третичных спиртов и диолов, содержащих алифатический и фенильный фрагмент. Было установлено, что реакция фенилацетилена (Ia) и 2-метилбут-3-ин-2-ола (IIa), соответственно, с 1 или 2 моль бутиллития и последующим взаимодействием фенилацетиленида лития (Iб) или 2-литийокси-2-метилбут-3-ин-4-иллития (IIб) с алициклическими (IIIa-г), ароматическими (VIa-д) кетонами, *R*(-) и *S*(+)-карвоном (VIIIa, б), изокамфаном (X), (±)-камфарой (XII), (*IS*)-(+)-фенхоном (XIV) и адамантаном (XVI) приводила к соответствующим третичным ацетиленовым спиртам (IVa-г, VIIa-д, IXa, б, XVa, XVIIa) и диолам (Va-г, XI, XIII, XVб, XVIIб), которые были получены с выходами 68-88%.

Физико-химические константы и выходы синтезированных соединений представлены в Таблице 44, данные ПМР спектров – в Таблице 45, данные ИК и УФ спектров – в Таблице 46.

Наличие гидроксильных групп в молекулах полученных продуктов (IVa-г, Va-г, VIIa-д, IXa, б, XI, XIII, XVa, б, XVIIa, б) подтверждалось присутствием характерных полос поглощения в ИК спектрах в области 3225-3600 (ОН) и 995-1085 cm^{-1} (C-O). Ацетиленовой группе соответствовала полоса поглощения слабой интенсивности с частотой 2220-2245 cm^{-1} (Таблица 46) [163, 361].

В спектрах ПМР синтезированных третичных спиртов и диолов (IVa-г, Va-г, VIIa-д, IXa, б, XI, XIII, XVa, б, XVIIa, б) (Таблица 45), наряду с сигналами, имевшимися в спектрах исходных соединений, присутствуют уширенные синглеты групп ОН с δ 1.85-3.08 м.д., которые в случае производных карвона, изокамфана, каифары и фенхона (IXa, б, XI, XIII, XVa, б), перекрываются с сигналами атомов водорода алициклических фрагментов молекул. Отнесение сигналов метильных групп к *экзо*- и *эндо*-положениям циклов в спектрах веществ (XI, XIII, XVa, б) сделано в соответствии с литературными данными для родственных соединений [15], так как взаимодействие исходных кетонов протекало только по карбонильной группе и не изменяло их конфигурацию [24].



III-V, $n = 1$ (a), 2 (6), 3 (b), 8 (r); R = Ph (IV), Me₂COH (V)

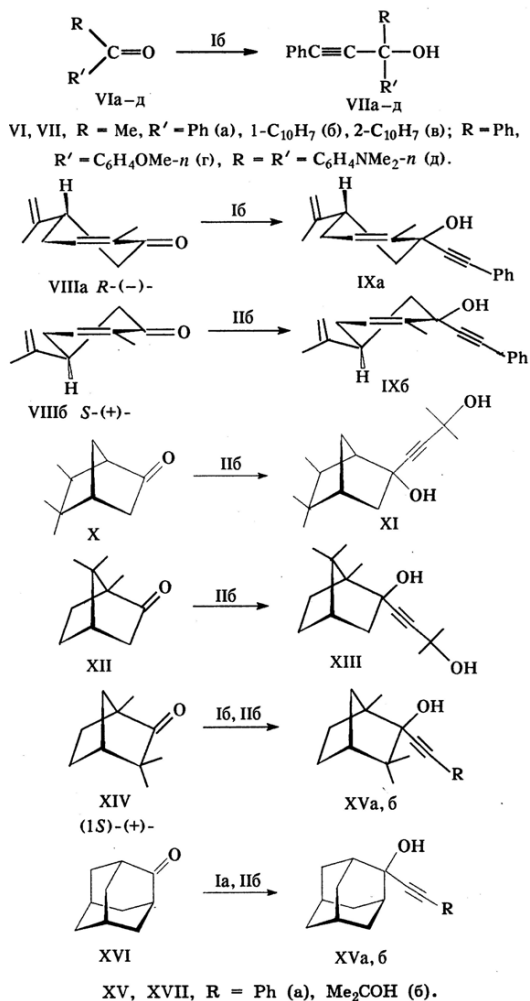


Таблица 44.

Выходы, константы и данные элементного анализа соединений
 (IVa-г, Va-г, VIIa-д, IXa, б, XI, XIII, XVa, б, XVIIa, б).

| № соединения | Выход, % | Т. кип., °С (р, мм рт.ст.), т.пл., °С | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | М | |
|--------------|----------|---------------------------------------------|---------------|------------|------------|-------|---------------------------------------------------------------|--------------|-------|---------|-----------|
| | | | | | С | Н | | С | Н | найдено | вычислено |
| IVa | 75 | 100–101 (5·10 ⁻²) | 1.0681 | 1.5790 | 84.07 | 7.84 | C ₁₃ H ₁₄ O | 83.83 | 7.58 | 176 | 186.3 |
| IVб | 80 | 54–55 | – | – | 84.18 | 8.30 | C ₁₄ H ₁₆ O | 83.96 | 8.05 | 198 | 200.3 |
| IVв | 80 | 41–42 | – | – | 84.25 | 8.64 | C ₁₄ H ₁₆ O | 84.07 | 8.47 | 209 | 214.3 |
| IVг | 73 | 88–89 | – | – | 84.91 | 10.32 | C ₂₀ H ₂₆ O | 84.45 | 9.92 | 274 | 284.4 |
| Va | 53 | 57–58 | – | – | 71.68 | 9.84 | C ₁₀ H ₁₄ O ₂ | 71.39 | 9.59 | 163 | 168.2 |
| Vб | 69 | 102–103 | – | – | 72.81 | 10.11 | C ₁₁ H ₁₆ O ₂ | 72.49 | 9.95 | 177 | 182.3 |
| Vв | 85 | 122–123 (5·10 ⁻²) | – | – | 73.58 | 10.33 | C ₁₂ H ₂₀ O ₂ | 73.43 | 10.27 | 190 | 196.3 |
| Vг | 82 | 110–111 | – | – | 77.03 | 11.51 | C ₁₇ H ₂₆ O ₂ | 76.64 | 11.35 | 252 | 266.4 |
| VIIa | 78 | 130–131 (5·10 ⁻²) | 1.1130 | – | 73.58 | 10.33 | C ₁₂ H ₂₀ O ₂ | 73.43 | 10.27 | 190 | 196.3 |
| VIIб | 74 | 69–70 | – | – | 88.31 | 6.28 | C ₂₀ H ₁₆ O | 88.20 | 5.92 | 265 | 272.3 |
| VIIв | 71 | – | – | – | 88.39 | 6.11 | C ₂₀ H ₁₆ O | 88.20 | 5.92 | 262 | 272.3 |
| VIIг | 71 | 90–91 | – | – | 84.18 | 5.84 | C ₂₂ H ₁₈ O | 84.05 | 5.77 | 304 | 314.4 |
| VIIIa | 65 | 166–167 | – | – | 81.17 | 7.27 | C ₂₅ H ₂₈ N ₂ O ₂ | 81.05 | 7.07 | 360 | 370.5 |
| IXa | 77 | 133–134 (5·10 ⁻²) | 1.1525 | 1.5740 | 85.91 | 8.13 | C ₁₈ H ₂₀ O | 85.67 | 7.99 | 244 | 252.4 |
| IXб | 74 | 123–124 (5·10 ⁻²) | 1.1318 | 1.5755 | 85.94 | 8.08 | C ₁₈ H ₂₀ O | 85.67 | 7.99 | 243 | 252.4 |
| XI | 86 | 125–126 (5·10 ⁻²) | – | – | 76.61 | 10.44 | C ₁₅ H ₂₄ O ₂ | 76.23 | 10.23 | 226 | 236.4 |
| XIII | 81 | 107–108 (5·10 ⁻²) | 0.9930 | 1.5025 | 76.38 | 10.25 | C ₁₅ H ₂₄ O ₂ | 76.23 | 10.23 | 226 | 236.4 |
| XVa | 74 | 111–112 (5·10 ⁻²) | 1.9749 | 1.5620 | 85.35 | 8.91 | C ₁₈ H ₂₂ O | 84.99 | 8.82 | 244 | 254.4 |
| XVб | 71 | 88–89 | – | – | 76.44 | 10.31 | C ₁₅ H ₂₄ O ₂ | 76.23 | 10.23 | 233 | 236.4 |
| XVIIa | 88 | 144–145 (5·10 ⁻²) | – | – | 85.91 | 8.16 | C ₁₈ H ₂₀ O | 85.67 | 7.99 | 246 | 252.4 |
| XVIIб | 83 | 148–149 | – | – | 76.84 | 10.01 | C ₁₅ H ₂₂ O ₂ | 76.88 | 9.46 | 229 | 234.3 |

Примечание. *Найдено N, %: 7.54. Вычислено N, %: 7.56.

Таблица 45.

Данные ПМР спектров соединений
 (IVa-г, Va-г, VIIa-д, IXa, б, XI, XIII, XVa, б, XVIIa, б).

| № соединения | Химический сдвиг, δ, м.д. |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IVa | 1.55–3.10 м [8H, (CH ₂) ₄], 2.34 уш.с (1H, OH), 7.15–7.60 м (5H, Ph) |
| IVб | 1.00–2.20 м [10H, (CH ₂) ₆], 2.40 уш.с (1H, OH), 7.15–7.47 м (5H, Ph) |
| IVв | 1.10–2.55 м [12H, (CH ₂) ₆], 2.30 уш.с (1H, OH), 7.12–7.80 м (5H, Ph) |
| IVг | 1.10–1.95 м [22H, (CH ₂) ₁₁], 2.00 уш.с (1H, OH), 7.15–7.52 м (5H, Ph) |
| Va | 1.53 с (6H, Me ₂ C), 1.51–2.20 м [8H, (CH ₂) ₄], 2.59 уш.с (2H, 2OH) |
| Vб | 0.90–2.50 м [10H, (CH ₂) ₅], 1.54 с (6H, Me ₂ C), 3.08 уш.с (2H, 2OH) |
| Vв | 1.40–2.20 м [12H, (CH ₂) ₆], 1.52 с (6H, Me ₂ C), 3.00 уш.с (2H, 2OH) |
| Vг | 1.20–1.95 м [22H, (CH ₂) ₁₁], 1.51 с (6H, Me ₂ C), 2.17 с и 2.44 уш.с (2H, 2OH) |
| VIIa | 1.86 с (3H, Me), 2.59 уш.с (1H, OH), 7.15–7.78 м (10H, 2Ph) |
| VIIб | 2.13 с (3H, Me), 2.75 уш.с (1H, OH), 7.15–8.95 м (12H, C ₁₀ H ₇ и Ph) |
| VIIв | 1.94 с (3H, Me), 2.69 уш.с (1H, OH), 7.15–8.22 м (12H, C ₁₀ H ₇ и Ph) |
| VIIг | 2.94 уш.с (1H, OH), 3.75 с (3H, MeO), 6.70–7.75 м (14H, C ₆ H ₄ и 2Ph) |
| VIIд | 2.78 уш.с (1H, OH), 2.92 с (12H, 2Me ₂ N), 6.57–6.80 м, 7.17–7.65 м (13H, 2C ₆ H ₄ и Ph) |
| IXa | 1.16–1.85 м (6H, OH, CH, 2CH ₂), 1.78 с, 1.91 с (6H, 2Me), 4.70–4.85 м (2H, C=CH ₂), 5.40–5.75 м (1H, C=CH), 7.15–7.45 с (5H, Ph) |
| IXб | 1.60–1.85 м (6H, OH, CH, 2CH ₂), 1.78 с, 1.92 с (6H, 2Me), 4.62–4.80 м (2H, C=CH ₂), 5.40–5.80 м (1H, C=CH), 7.12–7.45 м (5H, Ph) |
| XI | 0.85 д (3H, J 7.0 Гц, C ⁶ Me), 0.90 с (3H, C ⁵ Me эндо), 1.02 с (3H, C ⁵ Me экзо), 1.50 с (6H, Me ₂ CC≡C), 1.55–2.35 м (9H, 2OH, 3CH, 2CH ₂) |
| XIII | 0.86 с (3H, C ¹ Me), 0.94 с (3H, C ⁷ Me эндо), 1.06 с (3H, C ⁷ Me экзо), 1.10–2.40 м (9H, 2OH, CH, 3CH ₂), 1.52 с (6H, Me ₂ C) |
| XVa | 1.01 с (3H, C ¹ Me), 1.10–2.20 м [8H, OH, CH, CH ₂ , (CH ₂) ₂], 1.22 с (3H, C ³ Me эндо), 1.27 с (3H, C ³ Me экзо), 7.15–7.45 м (5H, Ph) |
| XVб | 0.96 с (3H, C ¹ Me), 1.12 с (3H, C ³ Me эндо), 1.17 с (3H, C ³ Me экзо), 1.20–2.00 м [6H, CH ₂ , (CH ₂) ₂], 1.52 с (6H, Me ₂ C), 1.73 уш.с, 2.17 уш.с (2H, 2OH) |
| XVIIa | 1.35–2.15 м (14H, Ad), 2.08 уш.с (1H, OH), 7.15–7.45 м (5H, Ph) |
| XVIIб | 1.34–2.15 м [14H, Ad], 1.51 с (6H, Me ₂ C), 2.03 уш.с (2H, 2OH) |

Таблица 46.

Данные ИК и УФ спектров соединений
(IVa-г, Va-г, VIIa-д, IXa, б, XI, XIII, XVa, б, XVIIa, б).

| № соединения | ИК спектр, ν , см ⁻¹ | УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ) |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| IVa | 3360 (OH); 3080, 3055, 3030 (CH _{Ar}); 2960, 2870 (CH _{Alk}); 2220 (C≡C); 1595, 1570, 1480 (Ar); 1440 (CH ₂); 995 (C-OH); 755, 690 (CH _{Ar}) | 204 (21000), 241 (20000), 252 (18000) |
| IVб | 3225 (OH); 3080, 3055, 3020 (CH _{Ar}); 2930, 2855 (CH _{Alk}); 2240 (C≡C); 1595, 1565, 1480 (Ar); 1445 (CH ₂); 1070 (C-OH); 755, 690 (CH _{Ar}) | 205 (20000), 241 (20000), 252 (18000) |
| IVв | 3370 (OH); 3080, 3055, 3030, 3020 (CH _{Ar}); 2925, 2855 (CH _{Alk}); 2225 (C≡C); 1595, 1570, 1480 (Ar); 1450, 1440 (CH ₂); 1020 (C-OH); 750, 690 (CH _{Ar}) | 206 (24000), 241 (22000), 251 (20000) |
| IVг | 3325 (OH); 3100, 3075, 3060, 3045, 3030, 3020 (CH _{Ar}); 2940, 2910, 2860, 2845 (CH _{Alk}); 2225 (C≡C); 1600, 1575, 1490 (Ar); 1470, 1445 (CH ₂); 1060 (C-OH); 755, 695 (CH _{Ar}) | 206 (24000), 241 (22000), 251 (20000) |
| Va | 3275 (OH); 2980, 2940, 2870 (CH _{Alk}); 2240 (C≡C); 1460 (CH ₂); 1170, 995 (C-OH) | 203 (150) |
| Vб | 3350 (OH); 2980, 2855 (CH _{Alk}); 2230 (C≡C); 1450 (CH ₂); 1180, 1070 (C-OH) | 203 (150) |
| Vв | 3340 (OH); 2975, 2930, 2855 (CH _{Alk}); 2230 (C≡C); 1455 (CH ₂); 1170, 1025 (C-OH) | 203 (200) |
| Vг | 3320 (OH); 2935, 2855, 2845 (CH _{Alk}); 2230 (C≡C); 1470 (CH ₂); 1160, 1005 (C-OH) | 202 (200) |
| VIIa | 3540, 3370 (OH); 3080, 3055, 3030 (CH _{Ar}); 2985, 2930, 2860 (CH _{Alk}); 2230 (C≡C), 1595, 1570, 1485, 1445 (Ar); 1085 (C-OH); 755, 700, 685 (CH _{Ar}) | 252 (17000) |
| VIIб | 3600, 3390 (OH); 3080, 3055, 3025 (CH _{Ar}); 2985, 2930, 2870 (CH _{Alk}); 2230 (C≡C); 1595, 1520, 1505, 1480, 1440 (Ar); 1025 (C-OH); 800, 775, 755, 690 (CH _{Ar}) | 241 (30000), 252 (28000) |
| VIIв | 3590, 3370 (OH); 3080, 3055, 3020 (CH _{Ar}); 2980, 2930, 2855 (CH _{Alk}); 2230 (C≡C); 1595, 1500, 1485, 1440 (Ar); 1075 (C-OH); 810, 755, 690 (CH _{Ar}) | 241 (31000), 252 (28000) |
| VIIг | 3500 (OH); 3080, 3065, 3040, 3010 (CH _{Ar}); 2960, 2940, 2840 (CH _{Alk}); 2230 (C≡C); 1605, 1585, 1505, 1490 (Ar); 1025 (C-OH); 835, 755, 745, 695 (CH _{Ar}) | 242 (25000), 252 (20000) |
| VIIд | 3425 (OH); 3100, 3080, 3030 (CH _{Ar}); 2980, 2960, 2880, 2840 (CH _{Alk}); 2230 (C≡C), 1605, 1590, 1520, 1505 (Ar); 1050 (C-OH); 840, 820, 805, 790, 755, 690 (CH _{Ar}) | 205 (66000), 252 (34000) |
| IXa | 3355 (OH); 3080, 3020 (C-H); 3080, 3055, 3030 (CH _{Ar}); 2965, 2945, 2915, 2880, 2850, 2835 (CH _{Alk}); 2220 (C≡C); 1645 (C=C); 1595, 1570, 1480 (Ar); 1440 (CH ₂); 1025 (C-OH); 755, 690 (CH _{Ar}) | 254 (13000) |
| IXб | 3350 (OH); 3080, 3020 (C-H); 3060, 3030 (CH _{Ar}); 2965, 2945, 2915, 2880, 2855, 2835 (CH _{Alk}); 2220 (C≡C); 1640 (C=C); 1595, 1560, 1485 (Ar); 1440 (CH ₂); 1030 (C-OH); 755, 690 (CH _{Ar}) | 205 (20000), 242 (15000), 253 (14000) |
| XI | 3390 (OH); 2980, 2960, 2945, 2875 (CH _{Alk}); 2240 (C≡C); 1475, 1450 (CH ₂); 1155, 1045 (C-OH) | 204 (200) |
| XIII | 3400 (OH); 3025, 2955, 2940, 2875 (CH _{Alk}); 2235 (C≡C); 1470 (CH ₂); 1150, 1055 (C-OH) | 203 (400), 237 (450) |
| XVa | 3475 (OH); 3080, 3055, 3030, 3020 (CH _{Ar}); 2995, 2960, 2925, 2870 (CH _{Ar}); 2220 (C≡C); 1595, 1565, 1490 (Ar); 1055 (C-OH); 755, 690 (CH _{Ar}) | 205 (26000), 243 (24000), 252 (20000) |
| XVб | 3350 (OH); 2975, 2955, 2930, 2875 (CH _{Alk}); 2240 (C≡C); 1470, 1450 (CH ₂); 1160, 1045 (C-OH) | 204 (200) |
| XVIIa | 3450 (OH); 3080, 3055, 3025 (CH _{Ar}); 2990, 2930, 2900, 2850 (CH _{Alk}); 2225 (C≡C); 1595, 1570, 1485 (Ar); 1450 (CH ₂); 1075 (C-OH); 755, 690 (CH _{Ar}) | 206 (23000), 241 (21000), 252 (18000) |
| XVIIб | 3240 (OH); 2975, 2900, 2850 (CH _{Alk}); 2245 (C≡C); 1445 (CH ₂); 1150, 1080 (C-OH) | 204 (150) |

Спектральными методами [356-364] и тонкослойной хроматографией [219, 368, 369] было установлено, что третичные ацетиленовые спирты и диолы, полученные на основе терпеновых кетонов (XI, XIII, XVa, б), образуются в виде одного изомера, которому на основании ранее выполненных детальных спектральных исследований для родственных соединений [14, 35] была приписана структура с *эндо*-положением гидроксильной группы для продукта (XI) и *экзо*-положением для веществ (IXa, б, XIII, XV). Третичные ацетиленовые спирты, полученные на основе природных оптически активных терпеновых кетонов – карвона и фенхона (VIIa, б, XIV), также являются оптически активными соединениями и обладали следующими величинами удельного вращения, $[\alpha]_D^{20}$, град: -335 (IXa), +347 (IXб), -8 (XVб) [370].

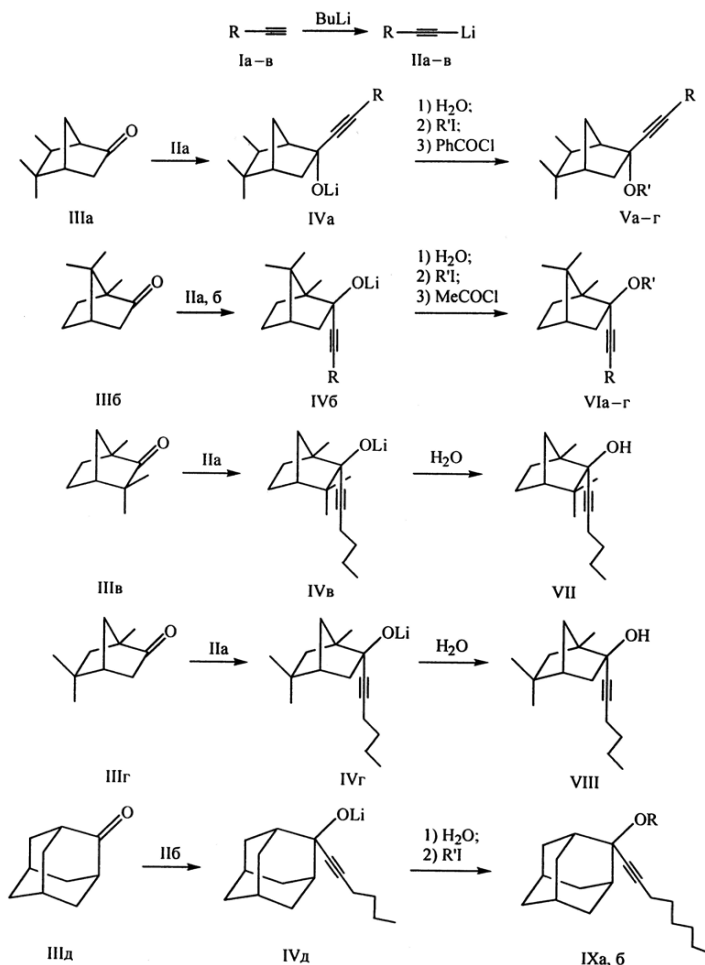
1-Гидрокси-1-[2-фенилэтинил (IVa-г) или 2-гидрокси-2-метилбут-3-ин-4-ил (Va-г)]цикло[пентан (IVa, Va) или гексан (IVб, Vб), гептан (IVв, Vв), додекан (IVг, Vг)], 2-гидрокси-2,4-дифенилбут-3-ин (VIIa), 2-гидрокси-2-[1-нафтил (VIIб) или 2-нафтил (VIIв)]-4-фенилбут-3-ин, 1-гидрокси-1-(4-метоксифенил)-3-фенилпроп-2-ин (VIIг), 1-гидрокси-1,1-(4-диметиламинофенил)-3-фенилпроп-2-ин (VIIд), 1-гидрокси-5-(*R*)-(-)-изопропенил-2-метил-1-(2-фенилэфтинил)-2-ен (IXa), 1-гидрокси-5-(*S*)-(+)-изопропенил-2-метил-1-(2-фенилэфтинил)-2-ен (IXб), 2-эндо-гидрокси-2-экзо-(2-гидрокси-2-метилбут-3-ин-4-ил)-5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гептан (XI), (\pm)-2-экзо-гидрокси-2-эндо-(2-гидрокси-2-метилбут-3-ин-4-ил)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан (XIII), (*IS*)-(-)-2-экзо-гидрокси-2-эндо-[2-фенилэтинил (XVa) или 2-гидрокси-2-метилбут-3-ин-4-ил (XVб)]-1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гептан, 2-[2-фенилэтинил (XVIIa) или 2-гидрокси-2-метилбут-3-ин-4-ил (XVIIб)]-2-гидроксиадамантан. 0.03 Моль бутиллития (гексановый раствор) [306] прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до -40 – 20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.035 моль фенилацетилена (Ia) в 50 мл абсолютного тетрагидрофурана или 0.07 моль бутиллития к 0.035 моль безводного 2-метил-3-бутин-2-ола (IIa) в 100 мл тетрагидрофурана. Смесь продолжали перемешивать 1 ч и прибавляли к ней 0.025 моль кетонов (IIIa-г, VIa-д, VIIa, б, X, XII, XIV, XVI), нагревали до 20-23°C в течение 1-2 ч, перемешивали еще 3-4 ч и оставляли на 18 ч. Образовавшиеся алкоголяты и диалкоголяты лития гидролизovali 300 мл воды, целевые продукты экстрагировали эфиром, промывали водой, сушили CaCl₂, растворитель удаляли, остатки вакуумировали. Соединения (IVa, Vв, VIIa, VIIa, IXa, б, XI, XIII, XVa, XVIIa) очищали перегонкой в вакууме, (IVб-г, Va, б, г, VIIг, д, XVб, XVIIб) – перекристаллизацией из гексана, (VIIб, в) – методом молекулярной дистилляции в вакууме [220] и последующей перекристаллизацией из гексана (VIIб). Соединения (Vв, VIIв, XI, XVIIa) – представляют собой вязкие, бесцветные стекловидные вещества.

Более подробно материалы подглавы 3.6. изложены в работе [21].

3.7. Третичные ацетиленовые спирты, простые и сложные эфиры – производные изокамфанона, камфары, фенхона, изофенхона и адамантанона и их конфигурация

Многие ацетиленсодержащие спирты и их производные обладают высокой биологической, в том числе, антивирусной активностью, что стимулирует исследования по их синтезу [341, 354, 355, 371, 372].

В работе [20] описан синтез третичных ацетиленовых спиртов (Va, VIa, VII, VIII, IXa), метиловых (Vб, VIб, IXб) и этиловых (Vв, VIв) простых эфиров, ацетатов (VIг, д) и бензоатов (Vг) – производных изокамфанона (IIIa), рацемической (\pm)-камфары (IIIб), оптически активного (*IS*)-(+)-фенхона с $[\alpha]_D^{20} +57^\circ$ (IIIв), рацемического изофенхона (IIIг) и адамантанона (IIIд) [373].



(I, II), R = (CH₂)₃Me (a), (CH₂)₅Me (б), Ph (в); (V), R = (CH₂)₃Me, R' = H (a), Me (б), Et (в); R = Ph, R' = PhC(O) (г); VI, R = (CH₂)₃Me, R' = H (a), Me (б), Et (в), PhC(O) (г); R = Ph, R' = MeC(O) (д); (IX), R = H (a), Me (б).

Процесс синтеза спиртов (Va, VIa, VII, VIII, IXa), метиловых (Vб, VIб, IXб) и этиловых (Vв, VIв) простых эфиров, ацетатов (VIг, д) и бензоатов (Vг) протекал стереоспецифично с образованием индивидуальных изомеров и проводился без выделения промежуточно образующихся ацетилидов (IIa-в) и алкоглятов (IVa-д) лития. Соединения (Va-г, VIa-д, VII, VIII, IXa, б) были получены с выходами 67-80% (Таблица 47).

Таблица 47.
 Свойства соединений (Va-г, VIa-д, VII, VIII, IXa, б).

| № | Выход, % | Т. кип., °С (0.05 мм рт. ст.) | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | М | |
|------------------|----------|----------------------------------|---------------|------------|------------|-------|------------------------------------------------|--------------|-------|----------|----------|
| | | | | | С | Н | | С | Н | найденно | вычислен |
| Va | 74 | 86–87 | 1.0242 | 1.4905 | 82.12 | 11.27 | C ₁₆ H ₃₀ O | 81.99 | 11.18 | 226.1 | 234.4 |
| Vб | 80 | 78–79 | 0.9758 | 1.4775 | 82.33 | 11.44 | C ₁₇ H ₃₀ O | 82.20 | 11.36 | 238.5 | 248.4 |
| Vв | 69 | 81–82 | 0.9591 | 1.4760 | 82.51 | 11.66 | C ₁₈ H ₃₀ O | 82.38 | 11.52 | 250.0 | 262.4 |
| Vг | 64 | 95–96* | – | – | 83.91 | 7.43 | C ₂₅ H ₃₀ O ₂ | 83.76 | 7.31 | 347.1 | 358.5 |
| VIa | 70 | 84–85 | 0.9459 | 1.4900 | 82.09 | 11.26 | C ₁₆ H ₃₀ O | 81.99 | 11.18 | 228.4 | 234.4 |
| VIб | 73 | 80–81 | 0.9844 | 1.4820 | 82.29 | 11.43 | C ₁₇ H ₃₀ O | 82.20 | 11.36 | 236.6 | 248.4 |
| VIв | 67 | 66–67 | 0.8927 | 1.4780 | 82.53 | 11.69 | C ₁₈ H ₃₀ O | 82.38 | 11.52 | 253.6 | 262.4 |
| VIг | 71 | 86–87 | 0.9925 | 1.4790 | 78.44 | 10.36 | C ₁₈ H ₃₂ O ₂ | 78.21 | 10.21 | 267.3 | 276.4 |
| VIд | 67 | 113–114 | 1.0404 | 1.5430 | 81.34 | 8.43 | C ₂₀ H ₃₄ O ₂ | 81.04 | 8.16 | 288.6 | 297.4 |
| VII ^б | 74 | 77–78 | 1.0541 | 1.4935 | 82.15 | 11.37 | C ₁₆ H ₃₀ O | 81.99 | 11.18 | 222.1 | 234.4 |
| VIII | 81 | 77–78 | 0.9754 | 1.4885 | 82.21 | 11.44 | C ₁₈ H ₃₀ O | 81.99 | 11.18 | 222.6 | 234.4 |
| IXa | 77 | 118–119 | 1.1130 | 1.5025 | 83.18 | 10.86 | C ₁₈ H ₃₀ O | 83.02 | 10.84 | 251.6 | 260.4 |
| IXб | 78 | 105–106 | 0.9802 | 1.5040 | 83.23 | 11.10 | C ₁₈ H ₃₀ O | 83.15 | 11.02 | 264.6 | 274.4 |

Примечания. а) Температура плавления, °С. б) $[\alpha]_D^{20}$ –34°.

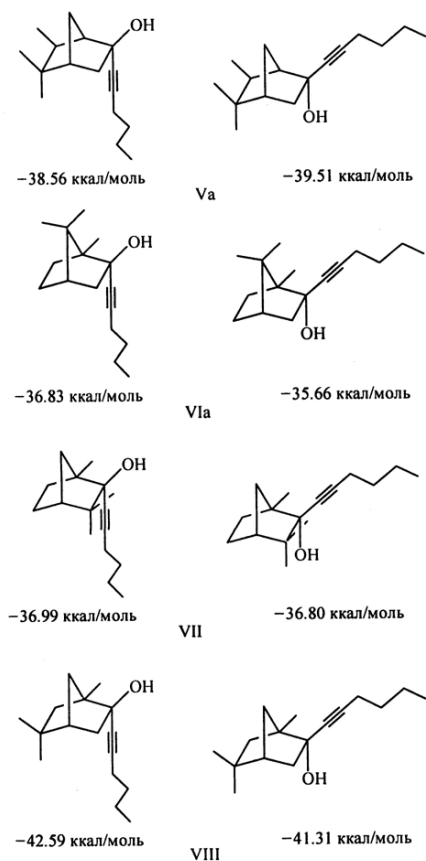
Таблица 48.
 Данные ПМР спектров соединений (Va-г, VIa-д, VII, VIII, IXa, б).

| № | Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д. |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Va | 0.77–1.07 м (12H, 4Me), 1.07–2.12 м [12H, OH, 3CH, 2CH ₂ и (CH ₂) ₂], 2.17 т (2H, CH ₂ C≡C) |
| Vб | 0.78–1.03 м (12H, 4Me), 1.03–2.05 м [11H, 3CH, 2CH ₂ и (CH ₂) ₂], 2.22 т (2H, CH ₂ C≡C), 3.27 с (3H, MeO) |
| Vв | 0.77–1.05 м (12H, 4Me), 1.19 т (3H, MeCH ₂ O), 1.20–2.05 м [12H, OH, 3CH, 2CH ₂ и (CH ₂) ₂], 2.21 т (2H, CH ₂ C≡C), 3.15–3.80 м (2H, CH ₂ O) |
| Vг | 0.89 д (3H, MeC ^б , ¹ J 7.0 Гц), 0.91 с (3H, C ^б Me-эндо), 1.03 с (3H, C ^б Me-экзо), 1.60–2.40 м (6H, 2CH и 2CH ₂), 2.75 уш. с (1H, HC ¹), 7.15–8.12 м (10H, 2Ph) |
| VIa | 0.86 с, 0.88 т, 0.92 с [9H, Me ₂ C ⁷ и Me(CH ₂) ₃], 1.05 с (3H, MeC ¹), 1.10–2.15 м [12H, OH, CH, 3CH ₂ и (CH ₂) ₂], 2.21 т (2H, CH ₂ C≡C) |
| VIб | 0.86 с, 0.90 с, 0.91 т, 0.98 с [12H, Me ₂ C ⁷ , Me(CH ₂) ₃ и MeC ¹], 1.07–2.15 м [11H, CH, 3CH ₂ и (CH ₂) ₂], 2.24 т (2H, CH ₂ C≡C), 3.24 с (3H, MeO) |
| VIв | 0.84 с, 0.89 т, 0.90 с, 0.99 с [12H, Me ₂ C ⁷ , Me(CH ₂) ₃ и MeC ¹], 1.00–2.05 м [11H, CH, 3CH ₂ и (CH ₂) ₂], 1.14 т (3H, MeCH ₂ O), 2.22 т (2H, CH ₂ C≡C), 3.25–3.75 м (2H, CH ₂ O) |
| VIг | 0.85–1.10 м [12H, Me ₂ C ⁷ , Me(CH ₂) ₃ и MeC ¹], 1.10–2.35 м [11H, CH, 3CH ₂ и (CH ₂) ₂], 2.05 с [3H, MeC(O)], 2.21 т (2H, CH ₂ C≡C) |
| VIд | 0.94 с, 1.01 с, 1.06 с (9H, Me ₂ C ⁷ и MeC ¹), 1.29–2.70 м (7H, CH и 3CH ₂), 2.03 с [3H, MeC(O)], 7.20–7.50 м (5H, Ph) |
| VII | 0.91 т [3H, Me(CH ₂) ₃], 0.96 с (3H, MeC ¹), 1.05–2.05 м [12H, OH, CH, CH ₂ и 2(CH ₂) ₂], 1.11 с (3H, C ^б Me-эндо), 1.17 с (3H, C ^б Me-экзо), 2.23 т (2H, CH ₂ C≡C) |
| VIII | 0.85 с (3H, MeC ¹), 0.90 т [3H, Me(CH ₂) ₃], 0.93 с (3H, C ^б Me-эндо), 1.12 с (3H, C ^б Me-экзо), 1.10–2.05 м [12H, OH, CH, 3CH ₂ и (CH ₂) ₂], 2.19 т (2H, CH ₂ C≡C) |
| IXa | 0.89 т [3H, Me(CH ₂) ₃], 1.12–2.32 м [25H, OH, (CH ₂) ₂ и Ad] |
| IXб | 0.94 т [3H, Me(CH ₂) ₃], 1.07–2.37 м [24H, (CH ₂) ₂ и Ad], 3.38 с (3H, MeO) |

Таблица 49.
 Данные ИК и УФ спектров соединений (Va-г, VIa-д, VII, VIII, IXa, б).

| № | ИК спектр, см ⁻¹ | УФ спектр, λ _{max} , нм (ε) |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| Va | 3430 (OH); 2960, 2935, 2870 (CH ₂ Ab); 2240 (C≡C); 1470 (CH ₂); 1090 (C–O) | 204 (150) |
| Vб | 2960, 2935, 2870, 2820 (CH ₂ Ab); 2225 (C≡C); 1470 (CH ₂); 1080 (COC) | 204 (250), 235 (150) |
| Vв | 2960, 2925, 2870 (CH ₂ Ab); 2230 (C≡C); 1470 (CH ₂); 1080 (COC) | 204 (450), 238 (600) |
| Vг | 3095, 3060, 3040 (CH ₂), 2990, 2975, 2960, 2930, 2890, 2870 (CH ₂ Ab); 2230 (C≡C); 1730 (C=O); 1600, 1580, 1495 (Ar); 1470 (CH ₂); 770, 720, 710, 695 (CH ₂ Ar) | 203 (27000), 242 (26000), 252 (18000) |
| VIa | 3470 (OH); 3020, 2960, 2935, 2870 (CH ₂ Ab); 2230 (C≡C); 1470 (CH ₂); 1055 (C–O) | 204 (200) |
| VIб | 3020, 2970, 2935, 2870 (CH ₂ Ab); 2230 (C≡C); 1470 (CH ₂); 1075 (COC) | 204 (250), 234 (150) |
| VIв | 3025, 2965, 2935, 2875 (CH ₂ Ab); 2230 (C≡C); 1470 (CH ₂); 1080 (COC) | 203 (600), 232 (300) |
| VIг | 3020, 2960, 2940, 2875 (CH ₂ Ab); 2240 (C≡C); 1745 (C=O); 1470 (CH ₂); 1050 (C–O) | 208 (350) |
| VIд | 3080, 3060, 3020 (CH ₂ Ar); 2980, 2960, 2930, 2875 (CH ₂ Ab); 2230 (C≡C); 1745 (C=O); 1595, 1480 (Ar); 1470 (CH ₂); 1050 (C–O); 755, 690 (CH ₂ Ar) | 207 (21000), 242 (20000), 254 (17000) |
| VII | 3490 (OH); 2965, 2930, 2875 (CH ₂ Ar); 2230 (C≡C); 1470 (CH ₂); 1050 (C–O) | 204 (200) |
| /III | 3325 (OH); 2960, 2935, 2875 (CH ₂ Ar); 2240 (C≡C); 1470 (CH ₂); 1050 (C–O) | 208 (250) |
| IXa | 3420 (OH); 2960, 2935, 2915, 2855 (CH ₂ Ar); 2235 (C≡C); 1470 (CH ₂); 1055 (C–O) | 206 (600), 285 (150) |
| IXб | 2960, 2940, 2920, 2860, 2825 (CH ₂ Ar); 2230 (C≡C); 1470 (CH ₂); 1090 (COC) | 203 (600), 235 (300) |

Строение соединений (Va-г, VIa-д, VII, VIII, IXa, б) было подтверждено данными элементного анализа, определения молекулярной массы криоскопией в бензоле [220, 221] (Таблица 47), данными ПМР (Таблица 48), ИК и УФ спектров (Таблица 49).



С целью определения пространственной структуры соединений на основе изокамфанона, камфары, фенхона и изофенхона (Va-г, VIa-д, VII, VIII) были проведены квантово-химические расчеты значений теплот образования (H_f) для всех возможных изомеров тритичных ацетиленовых спиртов (Va, VIa, VII, VIII) в рамках полуэмпирического приближения МПДП ПМ3 с использованием программы «GAMESS» [213-215]. Проводили полную оптимизацию всех длин связей, валентных и двугранных углов исследованных соединений. Были проведены расчеты вариантов структур как с *эндо*-, так и с *экзо*-расположением объемной 1-гексинильной группы. В результате проделанных квантово-химических расчетов было установлено, что *эндо*-конфигурация 1-гексинильной группы $[\text{Me}(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{C}]$ на 0.19-1.28 ккал/моль энергетически более

предпочтительна, чем *экзо*-конфигурация [для соединений (VIa, VII, VIII)], в то время, как для производных изокамфана более предпочтительной (на 1 ккал/моль) является *экзо*-конфигурация, что согласуется с данными спектров ЯМР ^{13}C модельных соединений [14, 35].

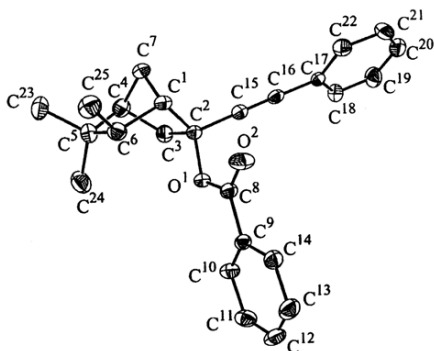


Рис. 3. Молекулярная структура соединения (Vг) с 50%-ми вероятностными эллипсоидами анизотропных смещений.

Методом рентгеноструктурного анализа было проведено определение абсолютной конфигурации сложного эфира на основе изокамфана – соединения (Vг). Соединение (Vг) является диастереомером и представляет собой производное бицикло[2.2.1]гептана (Рис. 3). Кристалл (Vг) является рацематом. Относительная конфигурация асимметрических центров: $\text{C}^1 - S$, $\text{C}^2 - S$, $\text{C}^6 - R$. Длины связей и валентные углы в молекуле (Vг) имеют обычные среднестатистические значения [325] (Таблицы 50 и 51). Молекулы в кристалле расположены на Ван-дер-Ваальсовых расстояниях [302, 326-332].

Кристаллы соединения (Vг) ($\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_2$, M 358.46) моноклинные [313-321], пространственная группа $P2_1/n$, при 173 К: $a = 10.227(2)$, $b = 16.136(3)$, $c = 12.895(3)$ Å, β 106.04(3)°, $V = 2045.2(7)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1.164$ г/см³, $F(000)$ 768, $\mu = 0.072$ см⁻¹. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 4643 отражений измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Syntex P2₁» (при 173 К, λMoK_α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$). Структура определена прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении с фиксированными позиционными (модель «наездника») и тепловыми [$U_{\text{изо.}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экв.}}(\text{C})$ для групп Me и $U_{\text{изо.}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв.}}(\text{C})$ для всех остальных групп] параметрами (Таблица 52). Окончательные факторы расходимости R_I 0.0764 для 2539 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ и wR_2 0.2319 для всех 4406 независимых отражений. Все расчеты были проведены с использованием комплекса программ «SHELXTL PLUS» (Version 5.10) [323].

Таблица 50.

Основные длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град) в молекуле (Vг).

| Связь | d | Связь | d |
|-------------------------------------------------|----------|-------------------------------------------------|----------|
| O ¹ —C ⁸ | 1.349(3) | C ⁸ —C ⁹ | 1.491(4) |
| O ¹ —C ² | 1.465(3) | C ⁹ —C ¹⁰ | 1.368(4) |
| O ² —C ⁸ | 1.196(3) | C ⁹ —C ¹⁴ | 1.395(4) |
| C ¹ —C ² | 1.534(4) | C ¹⁰ —C ¹¹ | 1.409(4) |
| C ¹ —C ⁶ | 1.551(4) | C ¹¹ —C ¹² | 1.370(5) |
| C ¹ —C ⁷ | 1.559(4) | C ¹² —C ¹³ | 1.352(5) |
| C ² —C ¹⁵ | 1.470(4) | C ¹³ —C ¹⁴ | 1.366(4) |
| C ² —C ³ | 1.569(4) | C ¹⁵ —C ¹⁶ | 1.197(4) |
| C ³ —C ⁴ | 1.519(4) | C ¹⁶ —C ¹⁷ | 1.427(4) |
| C ⁴ —C ⁷ | 1.505(4) | C ¹⁷ —C ²² | 1.388(4) |
| C ⁴ —C ⁵ | 1.558(5) | C ¹⁷ —C ¹⁸ | 1.394(4) |
| C ⁵ —C ²⁴ | 1.534(5) | C ¹⁸ —C ¹⁹ | 1.376(4) |
| C ⁵ —C ²³ | 1.540(5) | C ¹⁹ —C ²⁰ | 1.345(5) |
| C ⁵ —C ⁶ | 1.558(5) | C ²⁰ —C ²¹ | 1.370(5) |
| C ⁶ —C ²⁵ | 1.533(4) | C ²¹ —C ²² | 1.413(5) |
| Угол | ω | Угол | ω |
| C ⁸ O ¹ C ² | 118.3(2) | C ²⁵ C ⁶ C ¹ | 109.0(3) |
| C ² C ¹ C ⁶ | 109.6(2) | C ²⁵ C ⁶ C ⁵ | 116.5(3) |
| C ² C ¹ C ⁷ | 98.5(2) | C ¹ C ⁶ C ⁵ | 104.2(2) |
| C ⁶ C ¹ C ⁷ | 101.3(2) | C ⁴ C ⁷ C ¹ | 95.3(2) |
| O ¹ C ² C ¹⁵ | 107.4(2) | O ² C ⁸ O ¹ | 123.7(3) |
| O ¹ C ² C ¹ | 115.7(2) | O ² C ⁸ C ⁹ | 124.0(3) |
| C ¹⁵ C ² C ¹ | 112.2(2) | O ¹ C ⁸ C ⁹ | 112.3(2) |
| O ¹ C ² C ³ | 106.5(2) | C ¹⁰ C ⁹ C ¹⁴ | 120.0(3) |
| C ¹⁵ C ² C ³ | 112.0(2) | C ¹⁰ C ⁹ C ⁸ | 122.9(2) |
| C ¹ C ² C ³ | 103.0(2) | C ¹⁴ C ⁹ C ⁸ | 117.1(3) |
| C ⁴ C ³ C ² | 103.4(2) | C ⁹ C ¹⁰ C ¹¹ | 119.2(3) |
| C ⁷ C ⁴ C ³ | 99.2(2) | C ¹² C ¹¹ C ¹⁰ | 119.1(3) |
| C ⁷ C ⁴ C ⁵ | 102.8(2) | C ¹³ C ¹² C ¹¹ | 121.7(3) |
| C ³ C ⁴ C ⁵ | 112.1(3) | C ¹² C ¹³ C ¹⁴ | 119.8(3) |
| C ²⁴ C ⁵ C ²³ | 107.4(3) | C ¹³ C ¹⁴ C ⁹ | 120.3(3) |
| C ²⁴ C ⁵ C ⁴ | 113.3(3) | C ¹⁶ C ¹⁵ C ² | 178.9(3) |
| C ²³ C ⁵ C ⁴ | 107.8(3) | C ¹⁵ C ¹⁶ C ¹⁷ | 178.9(3) |
| C ²⁴ C ⁵ C ⁶ | 110.8(3) | C ²² C ¹⁷ C ¹⁸ | 118.5(3) |
| C ²³ C ⁵ C ⁶ | 115.7(3) | C ²² C ¹⁷ C ¹⁶ | 121.3(3) |
| C ⁴ C ⁵ C ⁶ | 102.0(2) | C ¹⁸ C ¹⁷ C ¹⁶ | 120.2(3) |
| C ¹⁹ C ¹⁸ C ¹⁷ | 121.2(3) | C ²⁰ C ²¹ C ²² | 120.0(3) |
| C ²⁰ C ¹⁹ C ¹⁸ | 120.2(3) | C ¹⁷ C ²² C ²¹ | 119.1(3) |
| C ¹⁹ C ²⁰ C ²¹ | 121.0(3) | | |

Таблица 51.

Основные торсионные углы (τ , град) в молекуле (Vr).

| Угол | τ | Угол | τ |
|---------------------------------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| C ⁸ O ¹ C ² C ¹⁵ | 61.0(3) | C ⁵ C ⁴ C ⁷ C ¹ | 55.5(3) |
| C ⁸ O ¹ C ² C ¹ | -65.1(3) | C ² C ¹ C ⁷ C ⁴ | 58.5(2) |
| C ⁸ O ¹ C ² C ³ | -178.8(2) | C ⁶ C ¹ C ⁷ C ⁴ | -53.6(3) |
| C ⁶ C ¹ C ² O ¹ | -44.9(3) | C ² O ¹ C ⁸ O ² | 10.5(4) |
| C ⁷ C ¹ C ² O ¹ | -150.2(2) | C ² O ¹ C ⁸ C ⁹ | -168.4(2) |
| C ⁶ C ¹ C ² C ¹⁵ | -168.5(2) | O ² C ⁸ C ⁹ C ¹⁰ | -177.7(3) |
| C ⁷ C ¹ C ² C ¹⁵ | 86.2(3) | O ¹ C ⁸ C ⁹ C ¹⁰ | 1.2(4) |
| C ⁶ C ¹ C ² C ³ | 70.9(3) | O ² C ⁸ C ⁹ C ¹⁴ | 1.1(4) |
| C ⁷ C ¹ C ² C ³ | -34.5(2) | O ¹ C ⁸ C ⁹ C ¹⁴ | 180.0(2) |
| O ¹ C ² C ³ C ⁴ | 120.7(2) | C ¹⁴ C ⁹ C ¹⁰ C ¹¹ | 0.6(4) |
| C ¹⁵ C ² C ³ C ⁴ | -122.1(3) | C ⁸ C ⁹ C ¹⁰ C ¹¹ | 178.2(3) |
| C ¹ C ² C ³ C ⁴ | -1.4(3) | C ⁹ C ¹⁰ C ¹¹ C ¹² | 0.4(4) |
| C ² C ³ C ⁴ C ⁷ | 38.4(3) | C ¹⁰ C ¹¹ C ¹² C ¹³ | 0.2(5) |
| C ² C ³ C ⁴ C ⁵ | -69.5(3) | C ¹¹ C ¹² C ¹³ C ¹⁴ | -0.6(5) |
| C ⁷ C ⁴ C ⁵ C ²⁴ | -155.6(3) | C ¹² C ¹³ C ¹⁴ C ⁹ | 0.4(5) |
| C ³ C ⁴ C ⁵ C ²⁴ | -50.0(4) | C ¹⁰ C ⁹ C ¹⁴ C ¹³ | 0.2(4) |
| C ⁷ C ⁴ C ⁵ C ²³ | 85.7(3) | C ⁸ C ⁹ C ¹⁴ C ¹³ | -178.7(3) |
| C ³ C ⁴ C ⁵ C ²³ | -168.7(3) | O ¹ C ² C ¹⁵ C ¹⁶ | 56(17) |
| C ⁷ C ⁴ C ⁵ C ⁶ | -36.5(3) | C ¹ C ² C ¹⁵ C ¹⁶ | -175(100) |
| C ³ C ⁴ C ⁵ C ⁶ | 69.1(3) | C ³ C ² C ¹⁵ C ¹⁶ | -60(17) |
| C ² C ¹ C ⁶ C ²⁵ | 163.6(2) | C ² C ¹⁵ C ¹⁶ C ¹⁷ | 10(30) |
| C ⁷ C ¹ C ⁶ C ²⁵ | -93.0(3) | C ¹⁵ C ¹⁶ C ¹⁷ C ²² | -172(100) |
| C ² C ¹ C ⁶ C ⁵ | -71.3(3) | C ¹⁵ C ¹⁶ C ¹⁷ C ¹⁸ | 7(16) |
| C ⁷ C ¹ C ⁶ C ⁵ | 32.1(3) | C ²² C ¹⁷ C ¹⁸ C ¹⁹ | -0.6(5) |
| C ²⁴ C ⁵ C ⁶ C ²⁵ | -117.3(3) | C ¹⁶ C ¹⁷ C ¹⁸ C ¹⁹ | 179.8(3) |
| C ²³ C ⁵ C ⁶ C ²⁵ | 5.2(4) | C ¹⁷ C ¹⁸ C ¹⁹ C ²⁰ | -0.4(5) |
| C ⁴ C ⁵ C ⁶ C ²⁵ | 121.8(3) | C ¹⁸ C ¹⁹ C ²⁰ C ²¹ | 0.9(6) |
| C ²⁴ C ⁵ C ⁶ C ¹ | 122.5(3) | C ¹⁹ C ²⁰ C ²¹ C ²² | -0.5(6) |
| C ²³ C ⁵ C ⁶ C ¹ | -115.0(3) | C ¹⁸ C ¹⁷ C ²² C ²¹ | 0.9(4) |
| C ⁴ C ⁵ C ⁶ C ¹ | 1.6(3) | C ¹⁶ C ¹⁷ C ²² C ²¹ | -179.4(3) |
| C ³ C ⁴ C ⁷ C ¹ | -59.8(3) | C ²⁰ C ²¹ C ²² C ¹⁷ | 0.4(5) |

Таблица 52.

Координаты атомов ($\times 10^4$) и их эквивалентные изотропные тепловые параметры $U_{\text{экв.}} (\text{\AA}^2 \times 10^3)$ в молекуле соединения (Vг).

| Атом | x | y | z | $U_{\text{экв}}$ |
|-----------------|----------|----------|---------|------------------|
| O ¹ | 7003(2) | 1378(1) | 6226(2) | 37(1) |
| O ² | 7033(2) | 1292(2) | 7970(2) | 56(1) |
| C ¹ | 8994(3) | 2293(2) | 7173(2) | 41(1) |
| C ² | 8474(3) | 1518(2) | 6497(2) | 38(1) |
| C ³ | 8816(3) | 1706(2) | 5407(2) | 44(1) |
| C ⁴ | 9447(3) | 2565(2) | 5585(2) | 48(1) |
| C ⁵ | 8382(3) | 3244(2) | 5629(3) | 51(1) |
| C ⁶ | 8057(3) | 3039(2) | 6713(2) | 46(1) |
| C ⁷ | 10250(3) | 2481(2) | 6748(2) | 45(1) |
| C ⁸ | 6440(3) | 1217(2) | 7036(2) | 37(1) |
| C ⁹ | 5008(3) | 921(2) | 6632(2) | 36(1) |
| C ¹⁰ | 4366(3) | 814(2) | 5560(2) | 44(1) |
| C ¹¹ | 3023(3) | 510(2) | 5252(3) | 53(1) |
| C ¹² | 2391(3) | 334(2) | 6034(3) | 55(1) |
| C ¹³ | 3021(3) | 446(2) | 7093(3) | 56(1) |
| C ¹⁴ | 4327(3) | 737(2) | 7403(3) | 47(1) |
| C ¹⁵ | 9144(3) | 759(2) | 7014(2) | 40(1) |
| C ¹⁶ | 9678(3) | 134(2) | 7419(2) | 39(1) |
| C ¹⁷ | 10304(3) | -620(2) | 7883(2) | 36(1) |
| C ¹⁸ | 10299(3) | -1312(2) | 7234(3) | 48(1) |
| C ¹⁹ | 10901(4) | -2044(2) | 7664(3) | 60(1) |
| C ²⁰ | 11517(4) | -2102(2) | 8727(3) | 61(1) |
| C ²¹ | 11542(4) | -1443(3) | 9402(3) | 67(1) |
| C ²² | 10923(3) | -686(2) | 8983(3) | 55(1) |
| C ²³ | 9045(4) | 4094(2) | 5578(3) | 64(1) |
| C ²⁴ | 7090(4) | 3200(3) | 4681(3) | 71(1) |
| C ²⁵ | 8315(4) | 3731(2) | 7560(3) | 61(1) |

2-эзо-(1-Гексенил)-2-эндо-гидроксид-5,5,6- (Va) или (\pm)-2-эндо-(1-гексенил)-2-эзо-гидроксид-1,7,7- (VIa), или (-)-(1S)-2-эндо-(1-гексенил)-2-эзо-гидроксид-1,3,3- (VII) или 2-эндо-(1-гексенил)-2-эзо-гидроксид-1,5,5- (VIII) – триметилбикло[2.2.1]гептаны, 2-(1-октинил)-2-гидроксиадамantan (IXa). 0.011 Моль бутиллития (гексановый раствор) [306] прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до $-40 - 20^\circ\text{C}$ и интенсивно перемешиваемому раствору 0.013 моль алкина (Ia-в) в 20 мл абсолютного тетрагидрофурана. Смесь продолжали перемешивать 1 ч и прибавляли к ней 0.01 моль кетонов (IIIa-д), нагревали до $20-23^\circ\text{C}$ в течение 1-2 ч, перемешивали еще 3-4 ч и оставляли на 18 ч. К раствору, содержащему 0.01 моль алколюлятов лития (IV), добавляли 100 мл воды, спирты (Va, VIa, VII, VIII, IXa), экстрагировали гексаном, промывали водой, сушили CaCl_2 , растворитель удаляли, остатки очищали перегонкой в вакууме.

2-экзо-(1-Гексенил)-2-эндо-метокси- (Vб), или этокси- (Vв) -5,5,6-, или 2-эндо-(1-гексенил)-2-экзо-метокси- (Vб), или этокси- (VIв) –(±)-1,7,7- (VIб, в) –триметилбицикло[2.2.1]гептаны, 2-(1-октинил)-2-метоксиадамантан (IXб). К раствору, содержащему 0.01 моль соответствующих алкоголятов лития (IV), прибавляли 0.01 моль иодистых метила или этила и 3 мл гексаметилтриамида фосфорной кислоты. Реакция завершалась за 18 ч при 20-23°C. К реакционной смеси добавляли 100 мл гексана, органический слой промывали водой и 30%-ным водным раствором NaOH, сушили CaCl₂. Растворитель удаляли. Соединения (Va, б, VIa, б, IXб) очищали вакуумной перегонкой.

2-эндо-Бензоилокси-2-экзо-(2-фенилэтинил)-5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гептан (Vг), (±)-2-экзо-ацетилокси-2-эндо-[(1-гексенил)- (VIг)- или (2-фенилэтинил)- (VIд)]-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептаны. К раствору, содержащему 0.01 моль соответствующих алкоголятов лития (IV), прибавляли в один прием 0.012 моль хлористого ацетила или бензоила, перемешивали 3-4 ч и оставляли на 18 ч. Добавляли 100 мл воды, сложные эфиры экстрагировали гексаном, органический слой промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO₃, сушили CaCl₂. Растворитель удаляли. Бензоат (Vг) очищали перекристаллизацией из гексана, ацетаты (VIг, д) – вакуумной перегонкой.

Более подробно материалы подглавы 3.7. изложены в работе [20].

Глава 4.

Синтез пероксисодержащих ацетиленовых спиртов с помощью ацетиленида лития

Металлированием 1-пероксиалкинов гексановым раствором бутиллития, путем замещения терминального атома водорода 1-пероксиалкинов на литий в среде диэтилового эфира, были получены (без выделения в чистом виде) пероксиацетилениды лития [14, 31-56, 59-62, 65-67, 71, 72].

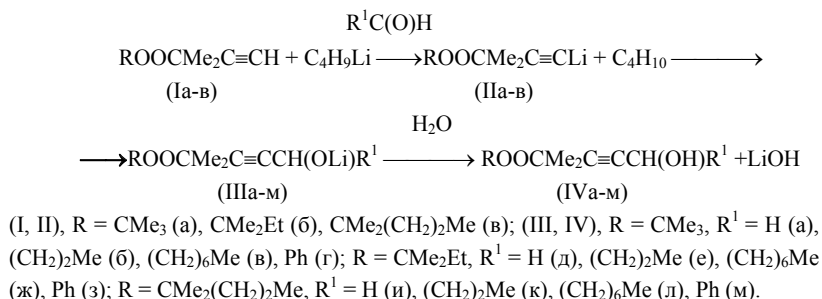
Необходимым условием сохранения О-О связей пероксиалкинов при действии на них бутиллития является молярное соотношение реагентов 1:1 и температура -40-20°C. При этом протекает только реакция замещения протона этинильной группы соединений на литий с образованием пероксиацетиленидов лития. При температуре выше 0 °С происходит реакция бутиллития также по связи О-О пероксиалкинов с ее разрывом. Избыток бутиллития при металлизировании пероксиалкинов приводил к снижению выхода пероксисодержащих продуктов и увеличению количества непероксидных ацетиленидов лития даже при оптимальных температурах (-40-20°C) проведения реакции металлизирования [36]. Следует подчеркнуть, что сами пероксиацетилениды лития являются достаточно стабильными соединениями и могут храниться длительное время (5-10 суток) в виде растворов в апротонных растворителях при 20-25°C (при условии отсутствия доступа кислорода воздуха и паров воды).

Пероксиацетилениды лития в виде их эфирно-гексановых растворов являются новыми удобными реагентами для получения функциональных органических и элементсодержащих ацетиленовых пероксидов [14, 31-38, 97, 98, 127-130, 394-396].

4.1. Ацетиленовые пероксисодержащие первичные и вторичные спирты и их производные

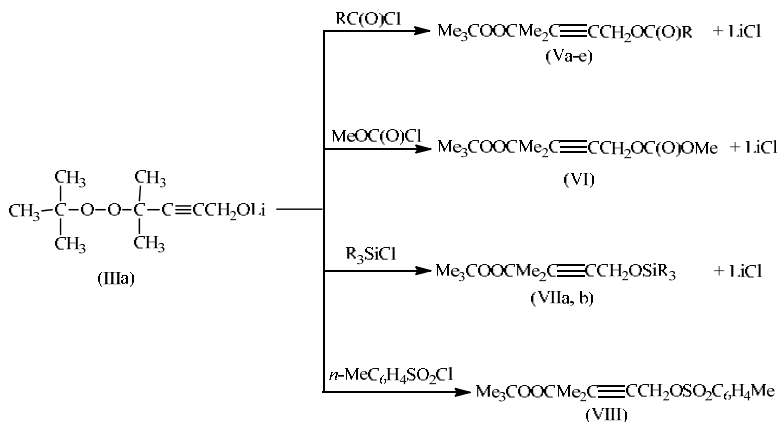
Реакцией пероксиацетиленидов лития (IIa-в) с алифатическими и ароматическими альдегидами (формальдегидом, масляным, каприловым альдегидами и бензальдегидом) при 0°C были получены ацетиленовые первичные (IVa, д, и) и вторичные пероксиспирты (IVб-г, е-з, к-м) с выходом 50-65% [31].

Реакцию пероксиацетиленидов лития (IIa-в) с формальдегидом (в виде триоксиметилена) проводили при избытке альдегида в видоизмененных условиях реакции непероксидных ацетиленидов лития с формальдегидом [377]. Реакцию проводили в атмосфере аргона, при охлаждении и интенсивном перемешивании. При взаимодействии пероксиацетиленидов лития (IIa-в) 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 (IIIa-m), образующиеся в качестве промежуточных продуктов при синтезе пероксиспиртов, являются реакционноспособными соединениями. С использованием пероксиалкоголята лития (IIIa), образующегося при синтезе пероксиспирта (IVa), синтезирован ряд производных этого первичного пероксиспирта – сложных эфиров (Va-e), метилкарбоната (VI), силиловых эфиров (VIIa, б), тозилата (VIII).

Взаимодействие пероксиалкоголята лития (IIIa) с хлорангидридами карбоновых кислот протекало 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 (Va-e) с выходами до ~70%.



(V), R = Me (a), CH₂Cl (б), (CH₂)₆Me (в), C(Me)=CH₂ (г), Ph (д),
C₆H₄NO₂-n (е); (VII), R = Me (a), Ph (б).

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

Триметилхлорсилан гладко реагирует с пероксиалкоголятом лития (IIIa)

(молярное соотношение 1.25:1, температура 5-10°C, 3-5 ч) с образованием триметилсилилового эфира (VIIa) с выходом ~59%. Взаимодействие трифенилхлорсилана с алкоголятом лития (IIIa) в этих же условиях требовало более длительного выдерживания реакционной смеси (до 40-48 ч). Трифенилсилиловый эфир (VIIб) был получен с выходом 45%.

Синтезированные соединения (IVa-м, Va-д, VI-VIII) - бесцветные жидкости, или твердые вещества (Ve), хорошо растворимые в обычных органических растворителях. Соединения (IVa-м, Va-д, VI-VIII) стабильны при длительном хранении при 0-5°C. Физико-химические константы, выходы пероксидов и данные спектров ЯМР ^1H представлены в таблицах в Таблицах 53 и 54.

В ИК спектрах пероксиспиртов (IVa-м, Va-д, VI-VIII) имеются полосы поглощения валентных колебаний ассоциированных OH-групп при $3370 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ (IVa-в, д-ж, и-л) и $3400 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ (IVг, з, м). Для сложных эфиров (Va-e) и метилкарбоната (VI) характерна полоса поглощения валентных колебаний $\nu(\text{C=O})$ при $1765 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ (Va-в, VI), $1723 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ (Vг, д), 1718 см^{-1} (Ve). В ИК спектрах сложного эфира (Vг) имела полоса поглощения валентных колебаний C=C при 1638 см^{-1} . Фенильные группы в соединениях (IVг, з, м, Vд, е, VIIб, VIII) характеризуются группой полос валентных колебаний C-H бензольного кольца в интервале $3090\text{-}3030 \text{ см}^{-1}$ и полосой колебаний скелета бензольного кольца при $1600 \pm 5 \text{ см}^{-1}$. Группа NO_2 в ИК спектре сложного эфира (Ve) проявляется в виде двух полос при 1532 и 1351 см^{-1} . Для силиловых эфиров (VIIa, б) характерна полоса поглощения валентных колебаний $\nu(\text{Si-O-C})$ при $1042 \pm 2 \text{ см}^{-1}$, полосы группы SiMe_3 при 1260 , 840 и 760 см^{-1} ; SiPh_3 при 1430 и 1120 см^{-1} . Полосы колебаний SO_2 группы при $1375\text{-}1350 \text{ см}^{-1}$ и $1192\text{-}1170 \text{ см}^{-1}$ [163] в ИК спектре тозилата (VIII) накладываются на полосы колебаний групп CMe_2 и CMe_3 , что приводит к увеличению интенсивности полос в указанных областях по сравнению с исходным пероксиспиртом (IVa). Валентные колебания тройной связи в ИК спектрах синтезированных соединений слабо выражены.

УФ спектры соединений (IVг, з, м), содержащих фенильную группу, имеют полосу при 209 нм ($\epsilon = 7000 \pm 1000$). УФ спектры сложных эфиров на основе бензойной и п-нитробензойной кислоты характеризуется наличием полос при 229 нм ($\epsilon = 12000$) (Vд), 207 ($\epsilon 7000$) и 254 нм ($\epsilon 12000$) (Ve). Силиловый эфир (VIIб) имеет две полосы при 210 ($\epsilon 23000$) и 221 нм ($\epsilon 21000$). Метакрилат (Vг) имел максимум поглощения в области 208 нм ($\epsilon 7000$). В УФ спектре тозилата (VIII) присутствует полоса поглощения при 224 нм ($\epsilon = 10000$).

Таблица 53.
Свойства соединений (IVa-м, Va-e, VI-VIII).

| № | Выход, % ^а | Т. кип., °С (р, мм рт. ст.), т. пл., °С | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % ^б | | Формула | Вычислено, % ^б | | M ^в | |
|------|-----------------------|-----------------------------------------|---------------|------------|-------------------------|-------|---------------------------------------------------|---------------------------|-------|----------------|------------|
| | | | | | С | Н | | С | Н | най-дено | вычи-слено |
| IVa | 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 |
| IVb | 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 | 228.3 |
| IVc | 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 |
| IVr | 62.8 | 93-94 (0.06) | 1.0084 | 1.5020 | 72.92 | 8.70 | C ₁₆ H ₂₂ O ₃ | 73.25 | 8.45 | 260.2 | 262.4 |
| IVd | 63.5 | 54-55 (0.06) | 0.9644 | 1.4520 | 65.83 | 9.87 | C ₁₁ H ₂₀ O ₃ | 65.97 | 10.06 | 190.0 | 200.3 |
| IVe | 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 |
| IVж | 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 |
| IVз | 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 |
| IVи | 63.6 | 65-66 (0.06) | 0.9879 | 1.4528 | 68.07 | 10.43 | C ₁₂ H ₂₂ O ₃ | 67.25 | 10.35 | 213.1 | 214.3 |
| IVк | 61.2 | 78-74 (0.03) | 0.9111 | 1.4495 | 71.06 | 11.07 | C ₁₅ H ₂₈ O ₃ | 70.27 | 11.01 | 255.7 | 256.4 |
| IVл | 54.6 | 96-98 (0.03) | 0.8986 | 1.4525 | 72.97 | 11.55 | C ₁₉ H ₃₈ O ₃ | 73.03 | 11.61 | 302.9 | 312.5 |
| IVм | 55.1 | 112-113 (0.03) | 1.0098 | 1.5010 | 74.68 | 9.50 | C ₁₈ H ₂₆ O ₃ | 74.45 | 9.02 | 287.9 | 290.4 |
| Va | 47.6 | 61 (1) | 0.9809 | 1.4400 | 68.12 | 8.70 | C ₁₂ H ₂₀ O ₄ | 68.14 | 8.83 | 221.5 | 228.3 |
| Vb | 36.8 | 65-66 (0.03) | 1.0585 | 1.4565 | 55.82 | 7.86 | C ₁₂ H ₁₉ O ₄ Cl | 54.86 | 7.29 | 251.2 | 262.7 |
| Vc | 67.2 | — | 0.9269 | 1.4408 | 69.17 | 10.72 | C ₁₈ H ₃₂ O ₄ | 69.19 | 10.32 | 287.6 | 312.5 |
| Vr | 59.0 | — | 0.9684 | 1.4470 | 66.07 | 9.33 | C ₁₄ H ₂₂ O ₄ | 66.12 | 8.72 | 240.0 | 254.3 |
| Vd | 79.7 | — | 1.0636 | 1.4975 | 70.27 | 7.96 | C ₁₇ H ₂₂ O ₄ | 70.22 | 7.64 | 282.6 | 290.4 |
| Ve | 62.6 | 47-48 | — | — | 60.65 | 6.82 | C ₁₇ H ₂₁ O ₄ N | 60.89 | 6.81 | 317.9 | 335.4 |
| VI | 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 |
| VIIa | 58.6 | 51-52 (0.03) | 0.9159 | 1.4350 | 59.39 | 10.32 | C ₁₈ H ₂₆ O ₃ Si | 60.42 | 10.14 | 255.5 | 258.4 |
| VIIb | 45.0 | — | 1.0714 | 1.5595 | 75.94 | 7.42 | C ₂₈ H ₃₂ O ₃ Si | 75.64 | 7.25 | 442.8 | 444.6 |
| VIII | 47.0 | — | 1.1019 | 1.4975 | 60.14 | 7.50 | C ₁₇ H ₂₄ O ₅ Si | 59.98 | 7.10 | 323.0 | 340.4 |

Примечание. а) Выходы соединений (IV-VIII) приведены после соответствующей очистки в расчете на исходные пероксиды (Ia-з). б) Найдено, %: Cl 18.46 (Va), N 4.08 (Ve), Si 9.52 (VIIa), 6.56 (Vb), S 9.07 (VIII). Вычислено, %: Cl 18.49 (Va), N 4.18 (Ve), Si 9.87 (VIIa), 6.32 (VIIb), S 9.42 (VIII). в) Молекулярная масса соединений (IV-VIII) определена криоскопически в бензоле.

Таблица 54.
ПМР спектры соединений (IVa-м, Va-e, VI-VIII).

| № | Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д. |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IVa | 1.23 c (9H, Me ₃ COO), 1.47 c (6H, Me ₂ C), 2.70 c (1H, OH), 4.29 (2H, CH ₂) |
| IVb | 0.93 τ (3H, Me), 1.25 c (9H, Me ₃ COO), 1.35-1.79 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.46 c (6H, Me ₂ C), 2.34 c (1H, OH), 4.40 τ (1H, CH) |
| IVc | 0.89 τ (3H, Me), 1.25 c (9H, Me ₃ COO), 1.47 c (6H, Me ₂ C), 1.20-1.76 м [12H, (CH ₂) ₆], 2.20 c (1H, OH), 4.39 (1H, CH) |
| IVr | 1.24 c (9H, Me ₃ COO), 1.50 c (6H, Me ₂ C), 2.58 c (1H, OH), 5.48 c (1H, CH), 7.18-7.58 м (5H, Ph) |
| IVd | 0.90 τ (3H, Me), 1.21 c (Me ₃ COO), 1.48 c (6H, Me ₂ C), 1.58 c (2H, CH ₂), 2.58 c (1H, OH), 4.28 c (CH ₂ OH) |
| IVe | 0.90 τ и 0.96 τ [6H, MeCH ₂ и Me(CH ₂) ₂], 1.20 c (6H, Me ₂ COO), 1.46 c (6H, Me ₂ C), 1.34-1.86 м [6H, CH ₂ Me и (CH ₂) ₂ Me], 2.26 c (1H, OH), 4.40 τ (1H, CH) |
| IVж | 0.90 τ [6H, MeCH ₂ и Me(CH ₂) ₂], 1.20 c (6H, Me ₂ COO), 1.17-1.85 м [14H, CH ₂ Me и (CH ₂) ₂ Me], 1.47 c (6H, Me ₂ C), 2.13 c (1H, OH), 4.39 τ (1H, CH) |
| IVз | 0.86 τ (3H, Me), 1.20 c (6H, Me ₃ COO), 1.50 c (6H, Me ₂ C), 1.54 c (2H, CH ₂), 2.62 c (1H, OH), 5.44 c (1H, CH), 7.23-7.65 м (5H, Ph) |
| IVи | 0.91 τ (3H, Me), 1.22 c (6H, Me ₃ COO), 1.34-1.59 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.47 c (6H, Me ₂ C), 2.60 c (1H, OH), 4.27 c (2H, CH ₂ OH) |
| IVк | 0.91 τ и 0.98 τ [8H, Me(CH ₂) ₂ Me ₂ COO и Me(CH ₂) ₂ CHON], 1.22 c (6H, Me ₂ COO), 1.34-1.86 м [8H, Me(CH ₂) ₂ Me ₂ COO и Me(CH ₂) ₂ CHON], 2.22 c (1H, OH), 4.40 τ (1H, CH) |
| IVл | 0.89 τ и 0.93 τ [6H, Me(CH ₂) ₂ и Me(CH ₂) ₂], 1.20-1.72 м [16H, (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₆], 1.22 c (6H, Me ₂ COO), 1.45 c (6H, Me ₂ C), 2.31 c (1H, OH), 4.38 τ (1H, CH) |
| IVм | 0.87 τ (3H, Me), 1.17 c (6H, Me ₃ COO), 1.32-1.68 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.45 c (6H, Me ₂ C), 2.48 c (1H, OH), 5.48 c (1H, CH), 7.23-7.67 м (5H, Ph) |
| Va | 1.23 c (9H, Me ₃ COO), 1.48 c (6H, Me ₂ C), 2.08 c [3H, MeCO], 4.70 c (2H, CH ₂ O) |
| Vb | 1.25 c (9H, Me ₃ COO), 1.47 c (6H, Me ₂ C), 4.09 c (2H, ClCH ₂), 4.81 c (2H, CH ₂ O) |
| Vc | 0.89 τ (3H, Me), 1.26 c (9H, Me ₃ COO), 1.18-1.80 м [10H, (CH ₂) ₂ Me], 2.34 τ [2H, OCOKCH ₂ (CH ₂) ₅ Me], 4.71 c (2H, CH ₂ O) |
| Vr | 1.23 c (9H, Me ₃ COO), 1.47 c (6H, Me ₂ C), 1.95 c [3H, CH ₂ =C(Me)], 4.77 c (2H, CH ₂ O), 5.59 c и 6.17 c [2H, CH ₂ =C(Me)] |
| Vd | 1.24 c (9H, Me ₃ COO), 1.50 c (6H, Me ₂ C), 4.95 c (2H, CH ₂ O), 7.28-8.11 м (5H, Ph) |
| Ve | 1.23 c (9H, Me ₃ COO), 1.51 c (6H, Me ₂ C), 5.02 c (2H, CH ₂ O), 8.20-8.40 м (4H, C ₆ H ₄ NO ₂ -p) |
| VI | 1.25 c (9H, Me ₃ COO), 1.48 c (6H, Me ₂ C), 3.80 c (3H, MeO), 4.76 c (2H, CH ₂ O) |
| VIIa | 0.107 c (9H, Me ₃ Si), 1.26 c (9H, Me ₃ COO), 1.47 c (6H, Me ₂ C), 4.81 c (2H, CH ₂ O) |
| VIIb | 1.22 c (9H, Me ₃ COO), 1.36 c (6H, Me ₂ C), 4.48 c (2H, CH ₂ O), 7.81-7.74 м (15H, Ph ₃ Si) |
| VIII | 1.18 c (9H, Me ₃ COO), 1.32 c (6H, Me ₂ C), 2.41 c (3H, MeC ₆ H ₄ -p), 4.74 c (2H, CH ₂ O), 7.28-7.98 м (4H, MeC ₆ H ₄ -p) |

Методом дериватографии [192] произведена оценка термической устойчивости синтезированных пероксиспиртов (IVa-м) и ряда производных пероксиспирта (IVa) – соединений (Va-в, д, е, VI-VIII). Разложение первичных (IVa, д, и) и вторичных пероксиспиртов (IVб, е, к) представляет собой одностадийный процесс, вторичные пероксиспирты (IVв, г, ж, з, л, м) распадаются в три стадии, сложные эфиры (Va-в, е), метилкарбонат (VI), силиловый эфир (VIIa), тозилат (VIII) – распадаются в две стадии; сложный эфир (Vд) и трифенилсилиловый эфир (VIIб) распадаются в три стадии. Данные дериватографической оценки термической устойчивости синтезированных соединений (на первой стадии разложения) представлены в Таблице 55. Как видно из Таблицы 55, соединения (IVa-м, Va-е, VI-VIII) относительно термически стабильны. В ряду первичных и вторичных пероксиспиртов наибольшей термической устойчивостью обладают вторичные пероксиспирты на основе каприлового альдегида и бензальдегида (IVв, г, ж, з, л, м). 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 (IVa, д, и) и вторичные пероксиспирты на основе масляного альдегида (IVб, е, к) менее устойчивы и разлагаются в интервале температур от 110-115°C до 180-215°C с максимумом 150-157°C.

Различие в термической устойчивости вторичных спиртов на основе алифатических альдегидов – масляного (IVб, е, к) и каприлового (IVв, ж, л), 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 данными, приведенными в работе [100], где также наблюдается повышение термической устойчивости у третичных пероксиспиртов с увеличением длины углеводородного радикала у атома углерода, связанного с гидроксигруппой. Следует отметить, что синтезированные пероксиспирты (IVд-з) с *трет.*-пентилпероксигруппами термически менее устойчивы по сравнению с аналогичными соединениями с *трет.*-бутилпероксигруппами (IVa-г), что согласуется с данными, приведенными в работах [33, 100].

Как видно из Таблицы 55, производные пероксиспирта (IVa) – несколько более термически устойчивы по сравнению с исходным пероксиспиртом. Наибольшей термической устойчивостью обладают сложные эфиры на основе каприловой (Vв) и бензойной (Vд) кислот и трифенилсилиловый эфир (VIIб). Они начинают разлагаться с заметной скоростью лишь при температурах 133-137°C с максимумом 170-175°C, что на ~20°C выше, чем исходный пероксиспирт (IVa).

Таблица 55.

Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксидов (IVa-м, Va-e, VI, VIIa, б, VIII).

| № | Первая стадия разложения, °C | | | |
|------|------------------------------|-----------|----------|-----------------|
| | начало | окончание | максимум | потеря массы, % |
| IVa | 115 | 190 | 157 | 82 |
| IVб | 115 | 198 | 156 | 88 |
| IVв | 130 | 195 | 165 | 40 |
| IVг | 130 | 190 | 167 | 45 |
| IVд | 110 | 200 | 150 | 83 |
| IVе | 110 | 215 | 152 | 87 |
| IVж | 120 | 185 | 154 | 42 |
| IVз | 122 | 185 | 155 | 41 |
| IVи | 116 | 185 | 154 | 74 |
| IVк | 112 | 190 | 155 | 84 |
| IVл | 128 | 180 | 160 | 42 |
| IVм | 126 | 185 | 165 | 42 |
| Va | 122 | 192 | 165 | 70 |
| Vб | 135 | 190 | 169 | 57 |
| Vв | 133 | 190 | 170 | 43 |
| Vд | 136 | 195 | 170 | 36 |
| Ve | 125 | 180 | 158 | 42 |
| VI | 130 | 200 | 175 | 72 |
| VIIa | 120 | 178 | 160 | 73 |
| VIIб | 137 | 195 | 175 | 22 |
| VIII | 125 | 170 | 150 | 40 |

4-Метил-4-*трет.*-бутилперокси-2-пентил-1-ол (IVa), 4-*трет.*-пентилперокси-2-пентил-1-ол (IVд), 4-(2-метил-2-пентилперокси)-2-пентил-1-ол (IVи). К раствору 0.02 моль пероксиалки-1-нов (Ia-в) 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°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 MgSO_4 . Растворитель удаляли. Полученные первичные пероксиспирты (IVa, д, и) очищали двукратной перегонкой в вакууме.

7-Метил-7-*трет.*-бутилперокси-5-октин-4-ол (IVб), 7-метил-7-*трет.*-пентилперокси-5-октин-4-ол (IVе), 7-метил-7-(2-метил-2-пентилперокси)-5-октин-4-ол (IVк), 2-метил-2-*трет.*-бутилперокси-3-додецин-5-ол (IVв), 2-метил-2-*трет.*-пентилперокси-3-додецин-5-ол (IVж), 2-метил-2-(2-метил-2-пентилперокси)-3-додецин-5-ол (IVл), 4-метил-1-фенил-4-*трет.*-бутилперокси-2-пентин-1-ол (IVг), 4-метил-1-фенил-4-*трет.*-

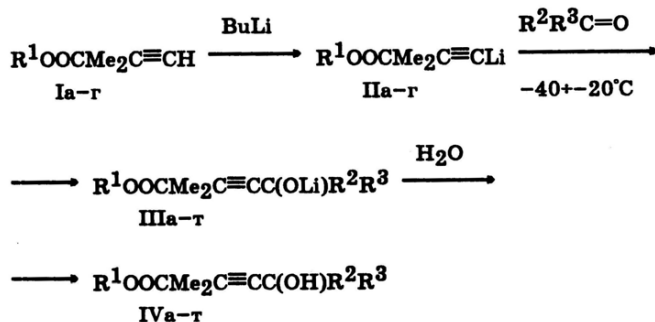
пентилперокси-2-пентин-1-ол (IVз), 4-метил-1-фенил-4-(2-метил-2-пентилперокси)-2-пентин-1-ол (IVм). К пероксиацетилендам лития (IIa-в), полученным из 0.025 моль пероксиалк-1-инов (Ia-в) и 0.025 моль бутиллития, при 0°C прибавляли за 20 мин 0.02 моля масляного, каприлового альдегида или 0.017 моля бензальдегида. 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 (IVa, д, и). Вторичные пероксиспирты (IVб-г, е-з, к-м) очищали перегонкой в вакууме.

4-Метил-4-*трет.*-бутилперокси-2-пентинил-1-ацетат (Va), 4-метил-4-*трет.*-бутилперокси-2-пентинил-1-хлорацетат (Vб), 4-метил-4-*трет.*-бутилперокси-2-пентинил-1-каприлат (Vв), 4-метил-4-*трет.*-бутилперокси-2-пентинил-1-итакрилат (Vг), 4-метил-4-*трет.*-бутилперокси-2-пентинил-1-бензоат (Vд), 4-метил-4-*трет.*-бутилперокси-2-пентинил-1-(4-нитробензоат) (Ve), 4-метил-4-*трет.*-бутилперокси-2-пентинил-1-метилкарбонат (VI), 4-метил-4-*трет.*-бутилперокси-1-триметилсилокси-2-пентин (VIIa), 4-метил-4-*трет.*-бутилперокси-1-трифенилсилокси-2-пентин (VIIб), 4-метил-4-*трет.*-бутилперокси-2-пентинил-1-п-тозилат (VIII). К раствору пероксиалкоголята лития (IIIa), образующегося при синтезе пероксиспирта (IVa) из 0.02 моль пероксиацетиленда лития (IIa) и 0.8 г триоксиметилена, при 5-10°C прибавляли за 0.5 ч соответственно 0.025 моль хлорангидрида соответствующей кислоты, или 0.04 моль метилхлоркарбоната, или 0.03 моль триметил- или трифенилхлорсилана, или 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 (IVa), за исключением силиловых эфиров (VIIa, б), разбавляли 100 мл пентана, промывали водой 2 x 50 мл, насыщенным раствором NaHCO₃, сушили MgSO₄. Растворитель отгоняли. Остатки вакуумировали при 25-30°C и $p = 3 \cdot 5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Сложные эфиры (Va-е), метилкарбонат (VI) пропускали через колонку с Al₂O₃ (активность II по Брокману, нейтральный) [290], элюент - петролейный эфир 40-70°C. Окончательную очистку соединений (Va, б, VI) производили перегонкой в вакууме, соединение (Ve) очищали перекристаллизацией из гексана, тозилат (VIII) - дополнительным выдерживанием в вакууме при 60°C и $p = 3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. в течение 2-3 ч и колоночной хроматографией на силикагеле L 100/400 мк, элюент - пентан, с последующим выдерживанием в вакууме при 20-23°C и $p = 3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. в течение 5 ч. Реакционные смеси силиловых эфиров (VIIa, б) разбавляли 100 мл сухого пентана, раствор отделяли от осадка LiCl и пропускали через колонку с Al₂O₃ (активность II по Брокману, нейтральный), элюент - пентан). Соединение (VIIa) очищали перегонкой в вакууме. Трифенилсилиловый эфир - хроматографией на силикагеле L 100/400 мк, элюент - пентан, с выдерживанием в вакууме при 20-23°C и $p = 3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. в течение 3-5 ч.

Более подробно материалы подглавы 4.1. изложены в работе [31].

4.2. Ацетиленовые третичные гидроксипероксиды

В работе [32] описан синтез ацетиленовых третичных гидроксипероксидов с различными алкил- и циклоалкилпероксигруппами (IVa-г) взаимодействием пероксиацетиленов лития (IIa-г) (без выделения в чистом виде) [127] с алифатическими кетонами — ацетон, метилэтилкетон, в том числе дейтерированных (ацетон- d_6), а также циклоалифатических (циклопентанон и циклогексанон) и алкилароматических кетонов (ацетофенон).



I, II, $\text{R}^1 = \text{CMe}_3$ (а), CMe_2Et (б), $\text{CMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{Me}$ (в), $\text{CMe}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$ -цикло (г). III, IV, $\text{R}^1 = \text{CMe}_3$ (а-в), CMe_2Et (г-е), $\text{CMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{Me}$ (ж-м), $\text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ -цикло (н-т); $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CD}_3$ (а, г, з, о), Me (ж, н); $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{Et}$ (б, д, и, п); $\text{R}^2 + \text{R}^3 = -(\text{CH}_2)_4-$ (к, р), $-(\text{CH}_2)_5-$ (л, с); $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{Ph}$ (в, е, м, т).

Ацетиленовые гидроксипероксиды (IVa-г) представляют собой бесцветные жидкости, хорошо растворимые в обычных органических растворителях и не растворимы в воде. Соединения (IVa-г) стабильны при длительном хранении при $0 \div 5^\circ\text{C}$. Физико-химические константы, выходы пероксидов (IVa-г) и данные спектров ЯМР ^1H представлены в Таблицах 56 и 57.

В ИК спектрах гидроксипероксидов (IVa-г) имеются полосы поглощения валентных колебаний ассоциированных групп OH при $3370 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ [соединения (IVa, б, г, д, ж-л, н-с)] и $3410 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ [соединения (IVв, е, м, т)]. На присутствие в соединениях (IVв, е, м, т) ароматических групп указывает наличие групп полос валентных колебаний $\text{C}=\text{H}$ в области $3090\text{--}3030 \text{ см}^{-1}$ и плоскостных колебаний скелета $\text{C}=\text{C}$ при $1595 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ [163]. В ИК спектрах дейтерированных соединений (IVa, г, з, о) присутствовала полоса поглощения ассиметричных валентных колебаний связи C-D в области $2242 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ [302].

В УФ спектрах пероксиспиртов (IVв, е, м, т) имеется полоса поглощения при $215 \pm 1 \text{ нм}$ ($\epsilon 6000$) [364-367].

Таблица 56.
Свойства соединений (IVa-т).

| № | Выход, % | Т. кип., °С (р, мм рт. ст.) | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | M ^a | |
|-----|-------------|--------------------------------|---------------|------------|------------|-------|---------------------------------------------------------------|--------------|-------|----------------|-----------|
| | | | | | С | Н | | С | Н | найдено | вычислено |
| IVa | 56.7 | 53–54 (1) | 0.9467 | 1.4415 | 66.38 | 13.06 | C ₁₂ H ₁₆ D ₆ O ₃ | 65.41 | 12.80 | 212.3 | 220.3 |
| IVб | 83.2 | 45–46 (0.02) | 0.9063 | 1.4425 | 68.30 | 10.84 | C ₁₃ H ₂₄ O ₃ | 68.38 | 10.59 | 211.4 | 228.3 |
| IVв | 71.4 | 86–87 (0.02) | 0.9950 | 1.4960 | 73.38 | 8.89 | C ₁₇ H ₂₄ O ₃ | 73.88 | 8.75 | 260.5 | 276.4 |
| IVг | 68.6 | 64–65 (1) | 0.9547 | 1.4460 | 66.21 | 12.79 | C ₁₃ H ₁₈ D ₆ O ₃ | 66.62 | 12.90 | 221.9 | 234.4 |
| IVд | 69.1 | 54–55 (0.02) | 0.9137 | 1.4455 | 69.63 | 10.74 | C ₁₄ H ₂₆ O ₃ | 69.38 | 10.81 | 240.1 | 242.4 |
| IVе | 63.7 | 92–93 (0.02) | 0.9969 | 1.4965 | 74.41 | 9.48 | C ₁₈ H ₂₆ O ₃ | 74.45 | 9.02 | 289.3 | 290.4 |
| IVж | 43.7 | 68–69 (1) | 0.9249 | 1.4440 | 69.81 | 11.02 | C ₁₄ H ₂₆ O ₃ | 69.38 | 10.81 | 231.1 | 242.4 |
| IVз | 64.4 | 71–72 (1) | 0.9533 | 1.4455 | 68.34 | 13.13 | C ₁₄ H ₂₀ D ₆ O ₃ | 67.70 | 12.98 | 237.2 | 248.4 |
| IVи | 62.4 | 58–59 (0.02) | 0.9044 | 1.4460 | 70.25 | 10.85 | C ₁₅ H ₂₈ O ₃ | 70.27 | 11.01 | 249.7 | 256.4 |
| IVк | 51.2 | 82–83 (0.02) | 0.9551 | 1.4655 | 71.41 | 10.70 | C ₁₆ H ₂₈ O ₃ | 71.60 | 10.51 | 254.5 | 268.4 |
| IVл | 68.1 | 92–93 (0.02) | 0.9535 | 1.4670 | 72.33 | 11.10 | C ₁₇ H ₃₀ O ₃ | 72.30 | 10.71 | 266.7 | 282.4 |
| IVм | 67.4 | 103–104 (0.02) | 0.9826 | 1.4950 | 75.08 | 9.25 | C ₁₉ H ₂₈ O ₃ | 74.96 | 9.27 | 294.0 | 304.4 |
| IVн | 57.5 | 80–81 (0.1) | 0.9677 | 1.4700 | 72.07 | 10.65 | C ₁₇ H ₃₀ O ₃ | 72.30 | 10.71 | 270.3 | 282.4 |
| IVо | 48.8 | 75–76 (0.02) | 0.9895 | 1.4695 | 71.63 | 12.53 | C ₁₇ H ₂₄ D ₆ O ₃ | 70.78 | 12.57 | 266.9 | 288.5 |
| IVп | 70.1 | 78–79 (0.02) | 0.9477 | 1.4700 | 73.13 | 11.08 | C ₁₈ H ₃₂ O ₃ | 72.93 | 10.88 | 276.6 | 296.4 |
| IVр | 47.5 | 103–104 (0.02) | 0.9954 | 1.4870 | 73.65 | 10.51 | C ₁₉ H ₃₂ O ₃ | 73.98 | 10.46 | 290.4 | 308.5 |
| IVс | 43.5 | 111–112 (0.02) | 0.9855 | 1.4870 | 75.17 | 10.87 | C ₂₀ H ₃₄ O ₃ | 74.49 | 10.63 | 305.5 | 322.5 |
| IVт | 59.6 | – | 1.0066 | 1.5125 | 76.86 | 9.30 | C ₂₂ H ₃₂ O ₃ | 76.70 | 9.36 | 331.4 | 344.5 |

Примечание. а) Молекулярная масса соединений (IVa–т) определена методом криоскопии в бензоле.

Таблица 57.
ПМР спектры соединений (IVa-т).

| № | δ, м. д. |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IVa | 1.27 с (9H, MeCOO), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 2.36 с (1H, OH) |
| IVб | 1.03 т (3H, MeCH ₂), 1.25 с (9H, Me ₂ COO), 1.45 с (3H, Me), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 1.58 κ (2H, CH ₂), 2.18 с (1H, OH) |
| IVв | 1.26 с (9H, MeCOO), 1.51 с (6H, Me ₂ C), 1.74 с (3H, Me), 2.63 с (1H, OH), 7.20–7.75 м (5H, Ph) |
| IVг | 0.90 т (3H, Me), 1.21 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 1.57 κ (2H, CH ₂), 2.23 с (OH) |
| IVд | 0.89 т (3H, MeCH ₂ MeCOO), 1.04 т (3H, MeCH ₂ MeCOH), 1.19 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (9H, Me ₂ C и Me), 2.17 с (1H, OH), 1.57 κ (2H, MeCH ₂ MeCOO), 1.68 κ (2H, MeCH ₂ MeCOH) |
| IVе | 0.89 т (MeCH ₂), 1.20 с (Me ₂ COO), 1.60 κ (2H, CH ₂), 1.50 с (6H, Me ₂ C), 1.76 с (3H, MeCOH), 2.50 с (1H, OH), 7.22–7.77 м (5H, Ph) |
| IVж | 0.92 т (3H, Me), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.41 с и 1.43 с (12H, 2Me ₂ C), 1.28–1.50 м [4H, (CH ₂) ₂], 2.10 с (1H, OH) |
| IVз | 0.90 т (3H, Me), 1.21 с (Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 1.37–1.60 м [4H, (CH ₂) ₂], 2.30 с (1H, OH) |
| IVи | 0.91 т [Me(CH ₂) ₂], 1.03 т (MeCH ₂), 1.22 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (9H, Me ₂ C и Me), 1.57 κ [4H, Me(CH ₂) ₂], 1.68 κ (2H, MeCH ₂ MeCOH), 2.16 с (1H, OH) |
| IVк | 0.91 т (3H, Me), 1.22 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 1.27–2.02 м [12H, (CH ₂) ₄ и (CH ₂) ₂], 2.16 с (1H, OH) |
| IVл | 0.89 т (3H, Me), 1.25–1.84 м [14H, (CH ₂) ₅ и (CH ₂) ₂], 1.19 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 1.91 с (1H, OH) |
| IVм | 0.90 т (3H, Me), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.34–1.60 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.48 с (6H, Me ₂ C), 1.76 с (3H, MeCOH), 2.46 с (1H, OH), 7.24–7.84 м (5H, Ph) |
| IVн | 1.14 с (6H, Me ₂ COO), 1.42 с и 1.44 с (12H, 2Me ₂ C), 0.97–1.90 м (11H, C ₆ H ₁₁ -цикло), 2.08 с (1H, OH) |
| IVо | 1.17 с (6H, Me ₂ COO), 1.43 с (6H, Me ₂ C), 0.85–1.93 м (11H, C ₆ H ₁₁ -цикло), 2.00 с (1H, OH) |
| IVп | 1.03 т (3H, MeCH ₂), 1.15 с (6H, Me ₂ COO), 0.85–1.94 м (11H, C ₆ H ₁₁ -цикло), 1.58 κ (2H, CH ₂), 1.43 с (9H, Me ₂ C и MeC), 2.07 с (1H, OH) |
| IVр | 0.8–1.99 м [19H, C ₆ H ₁₁ -цикло и (CH ₂) ₄], 1.17 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 2.03 с (1H, OH) |
| IVс | 0.75–1.98 м [21H, C ₆ H ₁₁ -цикло и (CH ₂) ₅], 1.17 с (6H, Me ₂ COO), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 2.02 с (1H, OH) |
| IVт | 0.85–1.95 м (11H, C ₆ H ₁₁ -цикло), 1.17 с (6H, Me ₂ COO), 1.51 с (6H, Me ₂ C), 1.76 с (3H, Me), 2.37 с (1H, OH), 7.20–7.78 м (5H, Ph) |

Методом дериватографии [192] была произведена оценка термической устойчивости синтезированных гидроксипероксидов (IVa-т). Разложение соединений (IVб, д, ж, и-л, н, п) представляет собой двухстадийный процесс, пероксиды (IVв, е, м, т, р, с) распадаются в три стадии, пероксиды (IVa, г, з, о) распадаются одностадийно. Данные по дериватографической оценке соединений (IVa-т) на 1-й стадии разложения представлены в Таблице 58.

Таблица 58.

Данные дериватографической оценки термической устойчивости ацетиленовых гидроксипероксидов (IVa-т) на I-й стадии разложения.

| № | Т. нач., °C | Т. оконч., °C | Т. макс., °C | Потеря массы, % |
|------------|------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------|
| IVa | 120 | 200 | 178 | 81 |
| IVб | 110 | 205 | 170 | 72 |
| IVв | 140 | 192 | 175 | 42 |
| IVг | 110 | 185 | 165 | 85 |
| IVд | 110 | 190 | 168 | 75 |
| IVе | 145 | 197 | 182 | 37 |
| IVж | 105 | 192 | 161 | 74 |
| IVз | 110 | 190 | 170 | 82 |
| IVи | 125 | 205 | 175 | 73 |
| IVк | 133 | 203 | 172 | 61 |
| IVл | 130 | 185 | 165 | 50 |
| IVм | 138 | 195 | 175 | 40 |
| IVн | 122 | 200 | 162 | 69 |
| IVо | 120 | 185 | 155 | 71 |
| IVп | 124 | 205 | 173 | 68 |
| IVр | 132 | 190 | 175 | 55 |
| IVс | 125 | 188 | 166 | 45 |
| IVт | 135 | 195 | 165 | 34 |

Гидроксипероксиды (IVa-т) – относительно термически стабильные соединения. Пероксиды с разными заместителями у углерода, связанного с гидроксильной группой [метил и этил (IVи, п), метил и фенил (IVм, т)], термически более устойчивы по сравнению с пероксидами с двумя метильными группами у аналогичного атома углерода (IVж, н). Наибольшей термической стабильностью обладают гидроксипероксиды (IVв, е, м, т), полученные из пероксиацетиленидов лития (IIa-г) и ацетофенона. Они начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом лишь при температурах 135-145°C, что на 30-40°C выше, чем известные диалкилпероксиды [227]. Пероксидциклоалканолы (IVк, л, р, с) имеют достаточно высокую термическую стабильность и распадаются в интервале температур от 125-133 до 190-205°C с температурой максимального разложения 166-175°C.

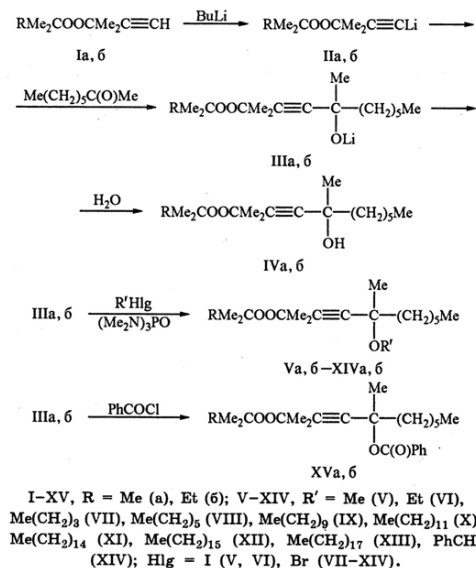
2-Гидроксн-5-[*трет.*-бутил- (IVа), или *трет.*-пентил- (IVг), или 2-метил-2-пентил- (IVз), или 2-циклогексил-2-бутил- (IVо)]перокси-5-метил-2-тридейтерометил-1,1,1-тридейтеро-3-гексин; 2-гидроксн-5-[2-метил-2-пентил- (IVж), или 2-циклогексил-2-бутил- (IVн)]перокси-2,5-диметил-3-гексин; 2-гидроксн-5-[*трет.*-бутил- (IVв), или *трет.*-пентил- (IVе), или 2-метил-2-пентил- (IVм), или 2-циклогексил-2-бутил- (IVт)]перокси-5-метил-2-фенил-3-гексин; 5-гидроксн-2-[*трет.*-бутил- (IVб), или *трет.*-пентил- (IVд), или 2-метил-2-пентил- (IVи), 2-циклогексил-2-бутил- (IVп)]перокси-2,5-диметил-3-гептин; 3-метил-1-(1-гидроксициклопентил)-3-[2-метил-2-пентил- (IVк) или 2-циклогексил-2-бутил- (IVр)]перокси-1-бутин; 3-метил-1-(1-гидроксициклогексил)-3-[2-метил-2-пентил- (IVл) или 2-циклогексил-2-бутил- (IVс)]перокси-1-бутин. К раствору 0.02 моль пероксиалки-1-нов (Iа-г) 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 1 ч при $-40 \div -20^{\circ}\text{C}$, затем в течение 0.5 ч температуру поднимали до 0°C и прибавляли в один прием раствор 0.02 моль соответствующего кетона в 10 мл сухого диэтилового эфира. 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 MgSO_4 . Растворитель удаляли. Полученные третичные пероксиспирты (IVа-с) очищали перегонкой в вакууме или молекулярной дистилляцией в вакууме (IVт) (при 80°C и 0.02 мм рт. ст.)

Более подробно материалы подглавы 4.2. изложены в работе [32].

4.3. Ацетиленовые пероксиспирты, их простые и сложные эфиры – производные октан-2-она

В работе [44] представлен способ получения простых ацетиленовых первично-третичных эфиров (Va, б-XVa, б), разработанный на примерах получения пероксисодержащих соединений. Эфиры (Va, б-XVa, б) были получены на основе октан-2-она с использованием растворов пероксиацетиленидов лития (IIа, б) в тетрагидрофуране в присутствии гесаметилтриамида фосфорной кислоты в качестве катализатора, аналогично синтезу непероксидных простых эфиров – производных камфары и изокамфанона [24]. Синтез проводился без выделения и дополнительной очистки промежуточно образующихся соединений (IIа, б, IIIа, б).

2,5-Диметил-2-*трет.*-алкилперокси-5-литийоксиундец-3-ины (IIIа, б) были синтезированы реакцией пероксиацетиленидов лития (IIа, б), полученных действием бутиллития на 3-метил-3-*трет.*-алкилперокси-1-бутины (Iа, б) [127-130], с октан-2-оном. Образующиеся на промежуточной стадии и используемые без выделения в чистом виде растворы пероксиалкоголятов лития (IIIа, б) являются реакционноспособными соединениями [127].



При гидролизе соединений (IIIa, б) водой были получены пероксиспирты (IVa, б) с выходом 70%. Растворы пероксиалкоголятов лития (IIIa, б) взаимодействуют с иодистыми метилом и этилом, бромистыми алкилами и бромистым бензилом в присутствии гесаметилтриамида фосфорной кислоты в качестве катализатора с образованием соответствующих 2,5-диметил-2-*трет.*-алкилперокси-5-алкил(бензил)оксиундец-3-инов (Va, б-XVa, б) с выходом 61-78%. В отсутствие гесаметилтриамида фосфорной кислоты реакция гесаметилтриамида фосфорной кислоты не идет. При использовании 1-бром-2-фенилэтана вместо пероксисодержащих простых эфиров наблюдалось образование стирола, пероксиспиртов (IVa, б) и LiBr.

Пероксиалкоголяты лития (IIIa, б) реагируют с хлорангидридом бензойной кислоты с образованием пероксисодержащих сложных эфиров бензойной кислоты (XVa, б) с выходом 65-73%.

Синтезированные соединения (IVa, б-XVa, б) – бесцветные или слабоокрашенные жидкости, хорошо растворимые в обычных органических растворителях и не растворимые в воде. Соединения (IVa, б-XVa, б) стабильны при хранении при 0-5°C. Физико-химические константы и выходы пероксидов (IVa, б-XVa, б) представлены в Таблице 59, данные ПМР спектров – в Таблице 60.

В ИК спектрах соединений (IVa, б-XVa, б) идентифицированы полосы поглощения, подтверждающие их строение [163]. В ИК спектрах пероксидов (IVa, б-XVa, б) отсутствуют полосы поглощения групп C=O и C≡CH исходных соединений – октан-2-она и 3-метил-3-*трет.*-алкилперокси-1-бутинов (Ia, б). В ИК спектрах пероксиспиртов (IVa, б) наблюдалась пооса поглощения ассоциированных групп OH при 3395±5 см⁻¹.

Таблица 59.
 Свойства соединений (IVa, б-XVa, б).

| № соедине- ния | Выход, % | Т. кип., °С (р. мм рт.ст.) | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | М | |
|-------------------|----------|-------------------------------|---------------|------------|------------|-------|------------------------------------------------|--------------|-------|-------|-------|
| | | | | | С | Н | | С | Н | найд. | высч. |
| IVa | 70 | 70-71 (0.03) | 0.9846 | 1.4390 | 71.94 | 11.40 | C ₁₇ H ₁₈ O ₂ | 71.79 | 11.34 | 278 | 284.4 |
| IVб | 70 | 81-82 (0.03) | 0.9210 | 1.4510 | 72.47 | 11.53 | C ₁₈ H ₂₀ O ₂ | 72.44 | 11.49 | 298 | 298.5 |
| Va | 67 | 78-79 (0.03) | 0.8527 | 1.4390 | 72.51 | 11.55 | C ₁₈ H ₂₀ O ₂ | 72.44 | 11.48 | 294 | 298.5 |
| Vб | 71 | 86-87 (0.03) | 0.8448 | 1.4420 | 73.23 | 11.73 | C ₁₉ H ₂₂ O ₂ | 73.03 | 11.61 | 310 | 312.5 |
| VIa | 77 | 82-83 (0.03) | 0.9292 | 1.4380 | 73.14 | 11.74 | C ₁₉ H ₂₂ O ₂ | 73.03 | 11.61 | 306 | 312.5 |
| VIб | 78 | 87-88 (0.03) | 0.9002 | 1.4435 | 73.74 | 11.89 | C ₂₀ H ₂₄ O ₂ | 73.57 | 11.73 | 319 | 326.5 |
| VIIa | 65 | 92-93 (0.03) | 0.9304 | 1.4440 | 74.28 | 12.03 | C ₂₀ H ₂₄ O ₂ | 74.07 | 11.84 | 323 | 340.5 |
| VIIб | 66 | 97-98 (0.03) | 0.9055 | 1.4415 | 74.68 | 12.11 | C ₂₁ H ₂₆ O ₂ | 74.52 | 11.94 | 346 | 354.6 |
| VIIIa | 64 | 104-105 (0.03) | 0.9260 | 1.4420 | 75.12 | 12.81 | C ₂₂ H ₂₈ O ₂ | 74.95 | 12.08 | 350 | 369.6 |
| VIIIб | 74 | 108-109 (0.03) | 0.8281 | 1.4515 | 75.61 | 12.24 | C ₂₂ H ₂₈ O ₂ | 75.34 | 12.12 | 370 | 382.6 |
| IXa | 72 | - | 0.9859 | 1.4570 | 76.84 | 12.50 | C ₂₇ H ₃₀ O ₂ | 76.36 | 12.34 | 412 | 424.7 |
| IXб | 74 | - | 0.8774 | 1.4560 | 76.91 | 12.53 | C ₂₈ H ₃₂ O ₂ | 76.65 | 12.41 | 414 | 436.7 |
| Xa | 61 | - | 0.9829 | 1.4505 | 77.26 | 12.84 | C ₂₈ H ₃₂ O ₂ | 76.93 | 12.47 | 433 | 452.8 |
| Xб | 62 | - | 0.9743 | 1.4560 | 77.24 | 12.61 | C ₂₉ H ₃₄ O ₂ | 77.19 | 12.52 | 450 | 466.8 |
| XIa | 66 | - | 0.9327 | 1.4525 | 78.03 | 12.78 | C ₂₉ H ₃₄ O ₂ | 77.67 | 12.63 | 470 | 494.8 |
| XIб | 76 | - | 0.8949 | 1.4550 | 78.11 | 12.84 | C ₃₀ H ₃₆ O ₂ | 77.89 | 12.68 | 490 | 508.9 |
| XIIa | 66 | - | 0.8760 | 1.4555 | 78.14 | 12.79 | C ₃₀ H ₃₆ O ₂ | 77.89 | 12.68 | 494 | 508.9 |
| XIIб | 69 | - | 0.9029 | 1.4550 | 78.44 | 12.83 | C ₃₁ H ₃₈ O ₂ | 78.10 | 12.72 | 498 | 522.9 |
| XIIIa | 67 | - | 0.8787 | 1.4550 | 78.42 | 12.87 | C ₃₁ H ₃₈ O ₂ | 78.20 | 12.76 | 523 | 536.9 |
| XIIIб | 71 | - | 0.8749 | 1.4575 | 78.66 | 12.84 | C ₃₂ H ₄₀ O ₂ | 78.48 | 12.81 | 532 | 550.9 |
| XIVa | 60 | - | 0.9793 | 1.4940 | 77.12 | 10.42 | C ₃₂ H ₄₀ O ₂ | 76.96 | 10.23 | 362 | 374.6 |
| XIVб | 61 | - | 0.9807 | 1.4950 | 77.46 | 10.41 | C ₃₂ H ₄₀ O ₂ | 77.27 | 10.37 | 371 | 388.6 |
| XVa | 65 | - | 1.0163 | 1.4890 | 74.25 | 9.43 | C ₂₈ H ₃₈ O ₄ | 74.19 | 9.84 | 377 | 388.5 |
| XVб | 73 | - | 0.9473 | 1.4880 | 74.83 | 9.66 | C ₂₈ H ₃₈ O ₄ | 74.59 | 9.51 | 388 | 402.6 |

Таблица 60.
 ПМР спектры соединений (IVa, б-XVa, б).

| № соедине- ния | δ , м.к. |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IVa | 0.90 т (3H, Me), 1.20-1.65 м [10H, (CH ₂) ₅], 1.24 с (9H, Me ₃ COO), 1.47 с (9H, Me ₂ C и MeCC=CC), 2.20 с (1H, OH) |
| IVб | 0.89 т (6H, 2MeCH ₂), 1.20 с (6H, Me ₃ COO), 1.23-1.74 м [12H, CH ₂ и (CH ₂) ₃], 1.46 с (9H, Me ₂ C и MeCC=CC), 2.00 с (1H, OH) |
| Va | 0.89 т (3H, MeCH ₂), 1.25 с (9H, Me ₃ COO), 1.26-1.75 м [10H, (CH ₂) ₃], 1.37 с (3H, MeCC=CC), 1.48 с (6H, Me ₂ C), 3.34 с (3H, MeO) |
| Vб | 0.89 т (6H, 2MeCH ₂), 1.20 с (6H, Me ₃ COO), 1.23-1.85 м [12H, CH ₂ и (CH ₂) ₃], 1.36 с (3H, MeCC=CC), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 3.34 с (3H, MeO) |
| VIa | 0.89 т (3H, MeCH ₂), 1.19 т (3H, MeCH ₂), 1.25 с (9H, Me ₃ COO), 1.25-1.80 м [10H, (CH ₂) ₃], 1.37 с (3H, MeCC=CC), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 3.60 м (2H, MeCH ₂ O) |
| VIб | 0.88 т (3H, MeCH ₂ C), 0.93 т [3H, MeCH ₂], 1.17 т (3H, MeCH ₂ O), 1.19 с (6H, Me ₃ COO), 1.23-1.90 м [12H, MeCH ₂ C и (CH ₂) ₃], 1.37 с (3H, MeCC=CC), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 3.60 м (2H, MeCH ₂ O) |
| VIIa | 0.90 т (6H, 2MeCH ₂), 1.25 с (9H, Me ₃ COO), 1.25-1.75 м [14H, (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₃], 1.37 с (3H, MeCC=CC), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 3.54 т (2H, CH ₂ O) |
| VIIб | 0.89 т (9H, 3MeCH ₂), 1.19 с (6H, Me ₃ COO), 1.22-1.70 м [10H, CH ₂ (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₃], 1.30 с (3H, MeCC=CC), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 3.54 т (2H, CH ₂ O) |
| VIIIa | 0.80 с (6H, 2MeCH ₂), 1.90-1.75 м [18H, (CH ₂) ₃ и (CH ₂) ₄], 1.25 с (9H, Me ₃ COO), 1.36 с (3H, MeCC=CC), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 3.53 т (2H, CH ₂ O) |
| VIIIб | 0.89 т (9H, 3MeCH ₂), 1.19 с (6H, Me ₃ COO), 1.20-1.75 м [20H, CH ₂ (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₃], 1.37 с (3H, MeCC=CC), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 3.53 т (2H, CH ₂ O) |
| IXa | 0.88 т (6H, 2MeCH ₂), 1.17-1.70 м [26H, (CH ₂) ₃ и (CH ₂) ₄], 1.25 с (9H, Me ₃ COO), 1.35 с (3H, MeCC=CC), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 3.52 т (2H, CH ₂ O) |
| IXб | 0.88 т (9H, 3MeCH ₂), 1.18 с (6H, Me ₃ COO), 1.20-1.75 м [28H, CH ₂ (CH ₂) ₃ и (CH ₂) ₄], 1.36 с (3H, MeCC=CC), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 3.53 т (2H, CH ₂ O) |
| Xa | 0.89 т (6H, 2MeCH ₂), 1.20-1.70 м [30H, (CH ₂) ₃ и (CH ₂) ₄], 1.25 с (9H, Me ₃ COO), 1.36 с (3H, MeCC=CC), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 3.52 т (2H, CH ₂ O) |
| Xб | 0.90 т (9H, 3MeCH ₂), 1.19 с (6H, Me ₃ COO), 1.15-1.75 м [32H, CH ₂ (CH ₂) ₃ и (CH ₂) ₄], 1.36 с (3H, MeCC=CC), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 3.52 т (2H, CH ₂ O) |
| XIa | 0.80 т (6H, 2MeCH ₂), 1.15-1.65 м [36H, (CH ₂) ₃ и (CH ₂) ₄], 1.25 с (9H, Me ₃ COO), 1.35 с (3H, MeCC=CC), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 3.52 т (2H, CH ₂ O) |
| XIб | 0.90 т (9H, 3MeCH ₂), 1.20 с (6H, Me ₃ COO), 1.15-1.75 м [38H, CH ₂ (CH ₂) ₃ и (CH ₂) ₄], 1.36 с (3H, MeCC=CC), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 3.52 т (2H, CH ₂ O) |
| XIIa | 0.88 т (6H, 2MeCH ₂), 1.20-1.65 м [38H, (CH ₂) ₃ и (CH ₂) ₄], 1.25 с (9H, Me ₃ COO), 1.35 с (3H, MeCC=CC), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 3.52 т (2H, CH ₂ O) |
| XIIб | 0.89 т (9H, 3MeCH ₂), 1.20 с (6H, Me ₃ COO), 1.22-1.75 м [40H, CH ₂ (CH ₂) ₃ и (CH ₂) ₄], 1.36 с (3H, MeCC=CC), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 3.52 т (2H, CH ₂ O) |
| XIIIa | 0.88 т (6H, 2MeCH ₂), 1.15-1.75 м [42H, (CH ₂) ₃ и (CH ₂) ₄], 1.25 с (9H, Me ₃ COO), 1.37 с (3H, MeCC=CC), 1.49 с (6H, Me ₂ C), 3.50 т (2H, CH ₂ O) |
| XIIIб | 0.88 т (9H, 3MeCH ₂), 1.20 с (6H, Me ₃ COO), 1.20-1.70 м [44H, CH ₂ (CH ₂) ₃ и (CH ₂) ₄], 1.36 с (3H, MeCC=CC), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 3.51 т (2H, CH ₂ O) |
| XIVa | 0.89 т (3H, MeCH ₂), 1.15-1.75 м [10H, (CH ₂) ₃], 1.22 с (9H, Me ₃ COO), 1.48 с (3H, MeCC=CC), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 4.62 д (2H, CH ₂ O), 7.13-7.40 м (5H, Ph) |
| XIVб | 0.89 т (6H, 2MeCH ₂), 1.19 с (6H, Me ₃ COO), 1.20-1.80 м [12H, CH ₂ и (CH ₂) ₃], 1.40 с (3H, MeCC=CC), 1.49 с (6H, Me ₂ C), 4.63 д (2H, CH ₂ O), 7.15-7.45 м (5H, Ph) |
| XVa | 0.89 т (3H, MeCH ₂), 1.20-1.65 м [10H, (CH ₂) ₃], 1.20 с (9H, Me ₃ COO), 1.49 с (6H, Me ₂ C), 1.80 с (3H, MeCC=CC), 7.30-8.05 м (5H, Ph) |
| XVб | 0.80 т (6H, 2MeCH ₂), 1.15 с (6H, Me ₃ COO), 1.20-1.70 м [12H, CH ₂ и (CH ₂) ₃], 1.47 с (3H, Me ₂ C), 1.80 с (3H, MeCC=CC), 7.30-8.10 м (5H, Ph) |

Простые эфиры (Va, б-XVa, б) характеризуются полосой поглощения валентных колебаний связей C-O-C при $1100 \pm 10 \text{ см}^{-1}$, сложные эфиры (XVa, б) – полосой поглощения валентных колебаний групп C=O при 1730 см^{-1} . Фенильные группы в ИК спектрах соединений (XIVa, б, XVa, б) проявляются в виде трех полос валентных колебаний связей C-H бензольного кольца при 3095 ± 5 , 3065 ± 5 и $3040 \pm 5 \text{ см}^{-1}$; полос при 1660 ± 10 , 1600 ± 5 , 1580 ± 5 (XVa, б), 1500 ± 5 , 720 ± 5 , $700 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ деформационных колебаний бензольного кольца [163].

В УФ спектрах синтезированных пероксидов присутствовали следующие максимумы поглощения [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 ± 1 (200 ± 50) (IVa, б-VIa, б); 205 (350)б 227 (200) (VIIa, б); 204 ± 1 (1500 ± 500), 250 ± 10 (1500 ± 500) (VIIIa, б-XIIIa, б); 205 ± 1 (11000)б 248 ± 1 (4000) (XIVa, б); 202 (18000), 230 ± 1 (20000) (XVa, б).

Методом дериватографии [192] произведена оценка термической устойчивости синтезированных соединений. Пероксиды (IVa, б-XVa, б) являются относительно термически устойчивыми соединениями. Пероксиспирты (IVa, б) начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом лишь при $138-140^\circ\text{C}$, простые эфиры (Va, б-XVa, б) обладают несколько большей термической устойчивостью по сравнению с пероксиспиртами (IVa, б) и начинают разлагаться при $140-146^\circ\text{C}$. Пероксисодержащие бензоаты (XVa, б) являются стабильными соединениями до $136-139^\circ\text{C}$.

2,5-Диметил-2-[трет.-бутил- (IIIa) и трет.-пентил- (IIIб)]перокси-5-литийоксиундец-3-ины (IIIa, б). 0.011 Моль бутиллития (гексановый раствор) прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до $-40 - -20^\circ\text{C}$ интенсивно перемешиваемому раствору 0.013 моль пероксиалкина (Ia, б) в 20 мл абсолютного тетрагидрофурана. Смесь продолжали перемешивать 1 ч и прибавляли к ней 0.01 моль октан-2-она, поднимали температуру до $20-23^\circ\text{C}$ в течение 1-2 ч, перемешивали еще 3-4 ч и оставляли на 18 ч. Соединения (IIIa, б) использовали в виде раствора без выделения в чистом виде.

2,5-Диметил-2-[трет.-бутил- (IVa) и трет.-пентил- (IVб)]перокси-5-гидроксиундец-3-ины (IVa, б). К раствору, содержащему 0.01 моль пероксиалкоголятов лития (IIIa, б) добавляли 100 мл воды, пероксиспирты (IVa, б) экстрагировали гексаном, сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли. Продукты реакции очищали вакуумной перегонкой.

2,5-Диметил-2-[трет.-бутил- (Va-XIVa) и трет.-пентил- (Vб-XIVб)]перокси-5-[метил- (Va, б), этил- (VIa, б), бутил- (VIIa, б), гексил- (VIIIa, б), децил- (IXa, б), додецил- (Xa, б), пентадецил- (XIa, б), гексадецил- (XIIa, б), октадецил- (XIIIa, б), бензил- (XIVa, б)]оксиундец-3-ины. К раствору, содержащему 0.01 моль пероксиалкоголятов лития (IIIa, б), прибавляли 0.01 моль иодистых метила или этила, либо 0.008 моль бромистых алкилов или бензила и 3 мл гексаметилтриамида фосфорной кислоты. В случае использования иодистых метила и этила реакция завершалась за 18 ч при $20-23^\circ\text{C}$. При использовании бромистых алкилов или бензила реакционная смесь подвергалась кипячению в

течении 50-70 ч в атмосфере аргона. К реакционной смеси добавляли 100 мл гексана, органический слой промывали водой и 30%-ным раствором NaOH, сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли. Пероксиды (Va, б-VIIIa, б) перегоняли в вакууме. Соединения (IXa, б-XIVa, б) очищали методом колоночной хроматографии на Al_2O_3 , элюент – гексан.

2,5-Диметил-2-[трет.-бутил- (XVa) и трет.-пентил- (XVб)]перокси-5-бензонлоксиундец-3-ины (XVa, б). К раствору, содержащему 0.01 моль пероксиалкоголятов лития (IIIa, б) добавляли в один прием 0.012 моль хлористого бензоила, перемешивали 3-4 ч и оставляли на 18 ч, добавляли 100 мл воды, пероксифиры (XVa, б) экстрагировали гексаном, сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли. Продукты реакции очищали методом колоночной хроматографии на Al_2O_3 , элюент – гексан.

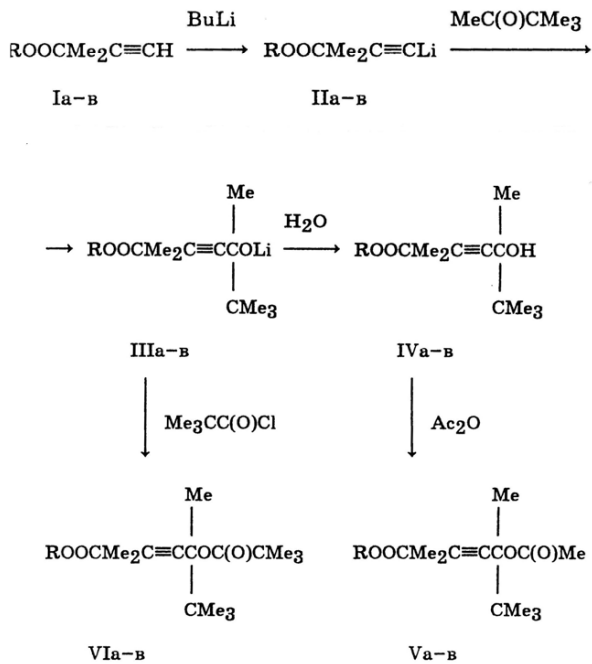
Более подробно материалы подглавы 4.3. изложены в работе [44].

4.4. Пространственно-затрудненные ацетиленовые пероксиспирты и сложные эфиры

Работа [45] посвящена синтезу и изучению свойств пространственно-затрудненных ацетиленовых третичных пероксиспиртов и сложных эфиров. Пероксиспирты (IVa-в) получали взаимодействием пероксиацетиленидов лития (IIa-в) с метил-трет.-бутилкетонем (мольное соотношение реагентов 1 : 1). Пероксиспирты были выделены с препаративными выходами 67-80%. Взаимодействие пероксиспиртов (IVa-в) с уксусным ангидридом в присутствии 57%-ной HClO_4 приводит к образованию пероксисодержащих сложных эфиров уксусной кислоты (Va-в) с выходом 80-84%. Пероксиспирты (IVa-в) с хлорангидридом триметилуксусной (пивалевой) кислоты в присутствии пиридина не реагируют, и соответствующие сложные эфиры (VIa-в) при этом не образуются. Они были получены с высокими выходами (67-76%) только реакцией пероксиалкоголятов лития (IIIa-в), образующихся на промежуточной стадии синтеза пероксиспиртов (IVa-в), с хлорангидридом триметилуксусной кислоты [мольное соотношение (IIIa-в) : хлорангидрид – 1 : 1.5].

Синтезированные соединения (IVa-в-VIa-в) – бесцветные жидкости, хорошо растворимые в обычных органических растворителях и не растворимые в воде. Пероксиспирты (IVa-в) и сложные эфиры (Va-в, VIa-в) стабильны при длительном хранении при 0-5°C. Пероксиды очищали перегонкой в вакууме (IVa-в, Va-в) или методом колоночной хроматографии на Al_2O_3 с последующим выдерживанием в вакууме (VIa-в).

Состав и строение синтезированных соединений подтверждали элементным анализом, определением молекулярной массы (Таблица 61) и данными ПМР спектров (Таблица 62).



I-VI, R = CMe₃ (а), CMe₂Et (б), CMe₂(CH₂)₂Me (в).

В ИК спектрах пероксиспиртов (VIa-в), записанных в тонком слое [163], имелись полосы поглощения валентных колебаний вссоциированных групп OH в виде широкой полосы с максимумом $3485 \pm 5 \text{ см}^{-1}$, на которую накладывалась узкая полоса слабой интенсивности при $3640 \pm 10 \text{ см}^{-1}$. Смещение полосы валентных колебаний групп OH в ИК спектрах пероксиспиртов (VIa-в) в направлении более высоких частот по сравнению с аналогичными пероксиспиртами, отличающимися отсутствием *трет.*-бутильной группы у атома углерода, связанного с гидроксильной группой, например 2-гидрокси-5-*трет.*-алкилперокси-2,5-диметил-3-гексинами [32, 33, 37] (широкая полоса поглощения с максимумом $3375 \pm 5 \text{ см}^{-1}$), может свидетельствовать о некотором ослаблении ассоциации молекул синтезированных спиртов (VIa-в), обусловленных пространственными затруднениями [342]. Ассоциация молекул пероксиспиртов (VIa-в) незначительна уже для их 0.1 M растворов в CCl₄. ИК спектры растворов характеризуются интенсивной узкой полосой валентных колебаний несвязанной группы OH при $3630 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ [163]. Наличие *трет.*-бутильных групп в пероксиспиртах (VIa-в) подтверждалось значительным увеличением интенсивности одной из двух полос деформационных колебаний групп Me [163] при 1380 ± 10 и $1350 \pm 5 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 61.
Свойства соединений (IVa-в-VIa-в).

| № | Выход, % | Т. кип., °C (0.1 мм рт. ст.) | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | M ^a | |
|-----|----------|---------------------------------|---------------|------------|------------|-------|------------------------------------------------|--------------|-------|----------------|-----------|
| | | | | | С | Н | | С | Н | найденно | вычислено |
| IVa | 80 | 48–49 | 0.9575 | 1.4470 | 70.83 | 10.82 | C ₁₅ H ₂₈ O ₃ | 70.27 | 11.01 | 246.9 | 256.4 |
| IVб | 67 | 61–62 | 1.0255 | 1.4500 | 71.35 | 11.40 | C ₁₆ H ₃₀ O ₃ | 71.07 | 11.18 | 258.8 | 270.4 |
| IVв | 76 | 65–66 | 1.0752 | 1.4490 | 72.01 | 11.50 | C ₁₇ H ₃₂ O ₃ | 71.79 | 11.34 | 272.5 | 284.4 |
| Va | 83 | 56–57 | 1.0257 | 1.4445 | 68.96 | 10.36 | C ₁₇ H ₃₀ O ₄ | 68.42 | 10.13 | 290.2 | 298.4 |
| Vб | 80 | 63–64 | 1.0273 | 1.4425 | 69.35 | 10.44 | C ₁₈ H ₃₂ O ₄ | 69.19 | 10.32 | 302.1 | 312.4 |
| Vв | 84 | 68–69 | 1.0407 | 1.4430 | 70.11 | 10.61 | C ₁₉ H ₃₄ O ₄ | 69.90 | 10.50 | 316.4 | 326.5 |
| VIa | 76 | – | 1.0269 | 1.4365 | 70.69 | 10.69 | C ₂₀ H ₃₆ O ₄ | 70.55 | 10.66 | 332.9 | 340.5 |
| VIб | 67 | – | 1.0407 | 1.4385 | 71.45 | 10.91 | C ₂₁ H ₃₈ O ₄ | 71.15 | 10.80 | 336.6 | 354.5 |
| VIв | 76 | – | 1.0483 | 1.4405 | 71.84 | 11.01 | C ₂₂ H ₄₀ O ₄ | 71.70 | 10.94 | 354.7 | 368.6 |

Примечание. а) Молекулярная масса соединений определена криоскопически в бензоле.

Таблица 62.
ПМР спектры соединений (IVa-в-VIa-в).

| № | δ , м.д. |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IVa | 1.04 с (9H, Me ₃ C), 1.25 с (9H, Me ₃ COO), 1.40 с (3H, Me), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 1.97 с (1H, OH) |
| IVб | 0.90 т (3H, MeCH ₂), 0.95 с (9H, Me ₃ C), 1.21 с (6H, Me ₂ COO), 1.36 с (9H, Me ₂ C и Me), 1.48 к (2H, CH ₂), 2.40 с (1H, OH) |
| IVв | 0.90 т [3H, Me(CH ₂) ₂], 1.04 с (9H, Me ₃ C), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.41 с (3H, Me), 1.45 с (3H, Me ₂ C), 1.38–1.53 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.89 с (1H, OH) |
| Va | 1.12 с (9H, Me ₃ C), 1.29 с (9H, Me ₃ COO), 1.51 с (6H, Me ₂ C), 1.69 с (3H, Me), 2.04 с [3H, MeC(O)] |
| Vб | 0.92 т (3H, MeCH ₂), 1.12 с (9H, Me ₃ C), 1.23 с (6H, Me ₂ COO), 1.50 с (6H, Me ₂ C), 1.52 к (2H, CH ₂), 1.69 с (3H, Me), 2.04 с [3H, MeC(O)] |
| Vв | 0.90 т [3H, Me(CH ₂) ₂], 1.07 с (9H, Me ₃ C), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 1.38–1.52 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.64 с (3H, Me), 1.99 с [3H, MeC(O)] |
| VIa | 1.08 с (9H, Me ₃ C), 1.17 с [9H, Me ₃ CC(O)], 1.23 с (9H, Me ₃ COO), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 1.64 с (3H, Me) |
| VIб | 0.87 т (3H, MeCH ₂), 1.09 с (9H, Me ₃ C), 1.18 с и 1.20 с [9H, Me ₃ CC(O) и 6H, Me ₂ COO], 1.44 с (6H, Me ₂ C), 1.48 к (2H, CH ₂), 1.63 с (3H, Me) |
| VIв | 0.89 т (3H, MeCH ₂), 1.09 с (9H, Me ₃ C), 1.18 с и 1.20 с [9H, Me ₃ CC(O) и 6H, Me ₂ COO], 1.44 с (6H, Me ₂ C), 1.40–1.51 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.63 с (3H, Me) |

Сильная полоса поглощения при $872 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах соединений (IVa-в) обусловлена колебаниями скелета $\text{Me}_3\text{C-O}$ [163]. ИК спектры сложных эфиров (Va-в, VIa-в) характеризуются полосой валентных колебаний C=O при $1760 \pm 2 \text{ см}^{-1}$. Колебания $\text{C}\equiv\text{C}$ связи в ИК спектрах синтезированных соединений не выражены (вырождены) [163, 361].

Таблица 63.

Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксисодержащих спиртов и сложных эфиров (IVa-в-VIa-в).

| № | Первая стадия разложения, °C | | | |
|-----|------------------------------|-----------|----------|-----------------|
| | начало | окончание | максимум | потеря массы, % |
| IVa | 144 | 213 | 181 | 86 |
| IVб | 144 | 230 | 187 | 80 |
| IVв | 143 | 225 | 173 | 79 |
| Va | 139 | 218 | 182 | 83 |
| Vб | 139 | 233 | 186 | 82 |
| Vв | 137 | 225 | 178 | 80 |
| VIa | 155 | 203 | 182 | 65 |
| VIб | 150 | 203 | 185 | 65 |
| VIв | 149 | 225 | 182 | 58 |

Методом дериватографии [192] произведена оценка термической устойчивости синтезированных соединений. Температуру начала разложения определяли по кривым ДТА и ДТГ, согласно методике, описанной в работах [100, 101]. Разложение синтезированных пероксидов представляет собой двухстадийный процесс с общей потерей массы 90-95%. Данные термической устойчивости соединений на первой стадии разложения представлены в Таблице 63.

Синтезированные пероксиды (IVa-в-VIa-в) – относительно термически устойчивые соединения. Пространственно-затрудненные пероксиспирты (IVa-в) начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом лишь при $143\text{-}144^\circ\text{C}$, что несколько выше (на $5\text{-}10^\circ\text{C}$) начала разложения обычных алифатических ацетиленовых третичных пероксиспиртов [32, 33, 37]. Замена гидроксильной группы в соединениях (IVa-в) триметилацетилкислотной группой приводит к некоторому повышению термической устойчивости сложных эфиров триметилуксусной (пивалеовой) кислоты (VIa-в) по сравнению с исходными пероксиспиртами. Температурный интервал

интенсивного разложения сложных эфиров (VIa-в) на первой стадии разложения составляет от 149-155 до 203-225°C с максимумом 182-185°C, для пероксиспиртов (IVa-в) – от 143-144 до 213-230°C с максимумом 173-187°C. Пероксисодержащие сложные эфиры уксусной кислоты (Va-в) разлагаются на первой стадии в интервале 137-139 – 218-233°C с максимумом 178-186°C. Следует отметить также несколько большую термическую устойчивость сложного эфира (VIa) с *трет.*-бутилпероксигруппой по сравнению с соединениями с *трет.*-пентилперокси- и 2-метил-2-пентилпероксигруппами [соединения (VIб, в)]. Полученные результаты согласуются с данными о большей термической устойчивости соединений с *трет.*-бутилпероксигруппами по сравнению с аналогами с *трет.*-пентилпероксигруппами [32, 33, 37, 100, 101].

3-Гидроксигекс-6-[[трет.-бутил- (IVa), трет.-пентил- (IVб), 2-метил-2-пентил- (IVв)]перокси-2,2,3,6-тетраметил-4-гептаны. К раствору 0.02 моль пероксиалки-1-на (Ia-в) в 20 мл сухого диэтилового эфира при -40 ÷ -20°C при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона прибавляли за 0.5-1 ч 0.02 моль бутиллития (гексановый раствор) [306]. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при -40 ÷ -20°C, затем в течение 0.5 ч температуру поднимали до 0°C и прибавляли в один прием раствор 0.02 моль метил-трет.-бутилкетона в 10 мл сухого диэтилового эфира. Температуру реакционной смеси поднимали за 1 ч до 20-23°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 MgSO₄. Растворитель удаляли. Полученные пероксиспирты (IVa-в) очищали перегонкой в вакууме.

3-Ацетилогекс-6-[[трет.-бутил- (Va), трет.-пентил- (Vб), 2-метил-2-пентил- (Vв)]перокси-2,2,3,6-тетраметил-4-гептаны. К смеси 0.005 моль пероксиспиртов (IVa-в) и 3 мл уксусного ангидрида при перемешивании и -10 - -5°C прибавляли по каплям 0.5 мл раствора, приготовленного из 0.01 мл 57%-ной хлорной кислоты и 25 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь выдерживали при интенсивном перемешивании и температуре 20-23°C 2.5 ч, разбавляли 100 мл пентана, промывали водой 2 x 50 мл, насыщенным раствором NaHCO₃, сушили MgSO₄. Растворитель отгоняли. Окончательную очистку соединений (Va-в) производили перегонкой в вакууме.

3-Триметилацетилогекс-6-[[трет.-бутил- (VIa), трет.-пентил- (VIб), 2-метил-2-пентил- (VIв)]перокси-2,2,3,6-тетраметил-4-гептаны. К раствору пероксиалкоголята лития (IIIa-в), образующегося при синтезе пероксиспиртов (IVa-в) прибавляли за 0.5 ч при -20°C 0.03 моль хлорангидрида триметилауксусной кислоты. Температуру реакционной смеси поднимали за 1.5-2 ч до 20-23°C и перемешивали еще 2-4 ч и оставляли еще на 18 ч. Смесь разбавляли 100 мл пентана, промывали водой 2 x 50 мл, насыщенным раствором NaHCO₃, сушили MgSO₄. Растворитель отгоняли. Остатки вакуумировали при 25-30°C и p = 3-5 · 10⁻² мм рт. ст. и пропускали через колонку с Al₂O₃ (активность II по Брокману, нейтральный) [290], элюент- петролейный эфир 40-70°C, после удаления

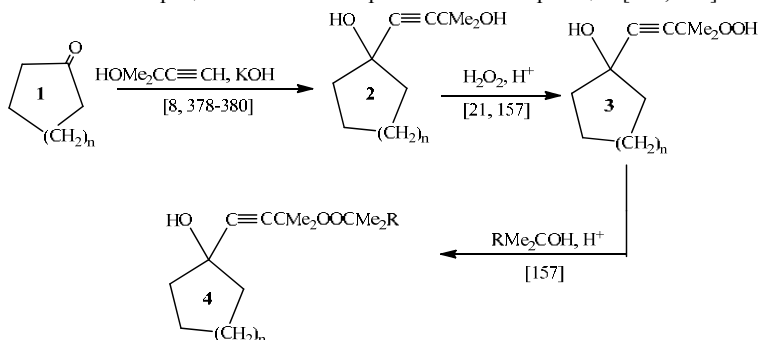
растворителя – очищали дополнительным выдерживанием в вакууме при 60°C и $p = 3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. в течение 2-3 ч.

Более подробно материалы подглавы 4.4. изложены в работе [45].

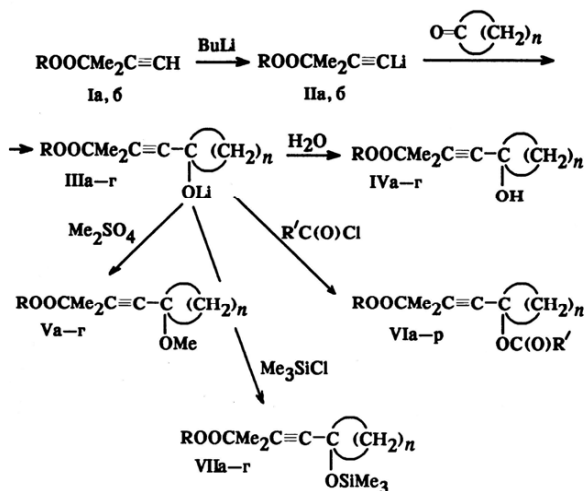
4.5. Ацетиленовые пероксиспирты – производные циклопентанона и циклогексанона

В работе [33] описан метод синтеза ацетиленовых пероксиспиртов – 3-метил-3-*трет.*-алкилперокси-1-(1-гидроксициклоалкил)-1-бутинов (IVa-г), заключающийся во взаимодействии пероксиацетиленидов лития (IIa, б) (без их выделения в чистом виде) [127] с циклическими кетонами – циклопентанонам и циклогексанонам. Образующиеся при синтезе пероксиспиртов алкоголяты лития (IIIa-г) являлись реакционноспособными соединениями, позволяющие проводить дальнейшие превращения и модификации пероксидов [127-130].

Альтернативный вариант синтеза 3-метил-3-*трет.*-алкилперокси-1-(1-гидроксициклоалкил)-1-бутинов (4) классическими методами – взаимодействием 3-метил-3-гидрокси-1-бутина с циклическими кетонами (1) по реакции Фаворского [8, 378-380], с последующим окислением образовавшихся ацетиленовых диолов (2) [21] пероксидом водорода [157] и взаимодействием гидроксигидропероксидов (3) с *трет.*-алкиловыми спиртами [157], вряд ли возможно практически реализовать с приемлемыми выходами из-за неселективности процесса и высокой вероятности изомеризаций [342, 381].



При взаимодействии пероксиалкоголятов лития (IIIa-г) с диметилсульфатом [33], – образуются пероксисодержащие простые эфиры (Va-г), при реакции с хлорангидридами уксусной, каприловой и бензойной кислот, как и в случае алкоголятов первичных спиртов [31], – сложные эфиры (VIa-в, д-ж, и-л, н-п). Метилловый эфир хлоругольной кислоты реагировал с алкоголятами лития (IIIa-г) с образованием пероксисодержащих алкилкарбонатов (VIг, з, м, р), а триметилхлорсилан – соответствующих триметилсилиловых эфиров (VIIa-г).



I, II, R = CMe₃ (а), CMe₂Et (б). III-V, VII, n = 4, R = CMe₃ (а), CMe₂Et (б); n = 5, R = CMe₃ (в), CMe₂Et (г). VI, n = 4, R = CMe₃, R' = Me (а), (CH₂)₆Me (б), Ph (в), OMe (г); R = CMe₂Et, R' = Me (д), (CH₂)₆Me (е), Ph (ж), OMe (з); n = 5, R = CMe₃, R' = Me (и), (CH₂)₆Me (к), Ph (л), OMe (м); R = CMe₂Et, R' = Me (н), (CH₂)₆Me (о), Ph (п), OMe (р).

Пероксиспирты и их производные представляют собой жидкости (IVа, б, г, Va-г, VIa-п, VIIa-г) или кристаллическое соединение (IVв), они растворимы в обычных органических растворителях и нерастворимы в воде. Соединения (IVа-г, Va-г, VIa-п, VIIa-г) стабильны при хранении при 20-23°C и при длительном хранении при 0-5°C. Физико-химические константы, выходы пероксиспиртов и их производных представлены в Таблице 64, данные ПМР спектров – в Таблице 65.

В ИК спектрах пероксиспиртов (IVа-г) имеются полосы поглощения валентных колебаний ассоциированных путем образования межмолекулярных водородных связей [303-305, 382, 383] гидроксильных групп в области 3400 см⁻¹ [163, 212, 302, 361, 362]. У метиловых эфиров (Va-г) эта полоса отсутствовала, зато появлялась характерная полоса поглощения валентных колебаний ν (C-O-C) в области 1080±2 (Va, б) и 1092±2 см⁻¹ (Vв, г) и полоса симметричных валентных колебаний связей C-H в метокси-группе при 2826±1 см⁻¹. В ИК спектрах сложных эфиров и алкилкарбонатов (VIa-п) имеется полоса валентных колебаний ν (C=O) при 1740±5 (VIa, б, д, е, и, к, н, о), 1716±3 (VIв, ж, л, п) и 1732±2 см⁻¹ (VIг, з, м, р). Для силиловых эфиров (VIIa-г) характерна полоса поглощения валентных колебаний ν (Si-O-C) при 1050 (VIIa, б) и 1096 см⁻¹ (VIIв, г) и полосы поглощения SiMe₃ при 1248±2, 841 и 756 см⁻¹ [163, 212, 286, 302, 361, 362].

Таблица 64.
 Свойства соединений (IVa-г, Va-г, VIa-р, VIIa-г).

| № | Выход, % | Т. пл., °С или т. кип., °С (р. мм рт. ст.) | d ₂₀ ²⁰ | n _D ²⁰ | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | M ^a | |
|-------------------|----------|--------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------|-------|---------------------------------------------------|--------------|-------|----------------|-----------|
| | | | | | С | Н | | С | Н | найдено | вычислено |
| IVa | 44.4 | 61–62 (0.02) | 0.9764 | 1.4675 | 70.00 | 10.19 | C ₁₄ H ₂₄ O ₂ | 69.96 | 10.06 | 231.7 | 240.3 |
| IVб | 48.0 | 67–68 (0.02) | 0.9940 | 1.4725 | 71.10 | 10.02 | C ₁₅ H ₂₆ O ₂ | 70.83 | 10.30 | 241.1 | 254.4 |
| IVв | 71.3 | 40–41 | – | – | 70.73 | 10.39 | C ₁₅ H ₂₆ O ₂ | 70.83 | 10.30 | 245.7 | 254.4 |
| IVг | 68.3 | 70–71 (0.02) | 0.9826 | 1.4695 | 71.48 | 10.63 | C ₁₆ H ₂₈ O ₂ | 71.60 | 10.51 | 264.5 | 268.4 |
| Va | 60.8 | 48–49 (0.02) | 0.9363 | 1.4500 | 70.50 | 10.31 | C ₁₅ H ₂₆ O ₂ | 70.83 | 10.30 | 240.0 | 254.4 |
| Vб | 55.6 | 59–60 (0.02) | 0.9504 | 1.4565 | 71.67 | 10.70 | C ₁₆ H ₂₈ O ₂ | 71.60 | 10.51 | 260.3 | 268.4 |
| Vв | 56.8 | 59–60 (0.02) | 0.9270 | 1.4565 | 71.65 | 10.62 | C ₁₆ H ₂₈ O ₂ | 71.60 | 10.51 | 252.9 | 268.4 |
| Vг | 53.1 | 66–67 (0.02) | 0.9463 | 1.4555 | 72.02 | 10.76 | C ₁₇ H ₃₀ O ₂ | 72.30 | 10.71 | 272.2 | 282.4 |
| VIa | 53.0 | 64–65 (0.02) | 0.9835 | 1.4530 | 67.34 | 9.49 | C ₁₆ H ₂₈ O ₄ | 68.06 | 9.28 | 259.9 | 282.4 |
| VIб | 57.8 | – | 0.9466 | 1.4510 | 71.88 | 10.90 | C ₂₂ H ₃₈ O ₄ | 72.09 | 10.45 | 339.9 | 366.5 |
| VIв | 65.8 | – | 1.0298 | 1.4995 | 73.62 | 8.61 | C ₂₁ H ₃₈ O ₄ | 73.23 | 8.19 | 317.4 | 344.4 |
| VIг | 50.4 | – | 1.0203 | 1.4525 | 64.43 | 8.97 | C ₁₆ H ₂₈ O ₅ | 64.41 | 8.78 | 298.0 | 298.4 |
| VIд | 52.6 | 62–63 (0.02) | 0.9797 | 1.4545 | 68.85 | 9.61 | C ₁₇ H ₂₈ O ₄ | 68.89 | 9.52 | 299.2 | 296.4 |
| VIе | 53.3 | – | 0.9488 | 1.4540 | 72.65 | 10.66 | C ₂₂ H ₄₀ O ₄ | 72.59 | 10.59 | 364.1 | 380.6 |
| VIж | 52.8 | – | 1.0339 | 1.4995 | 73.72 | 8.87 | C ₂₂ H ₃₀ O ₄ | 73.71 | 8.43 | 340.3 | 358.5 |
| VIз | 52.4 | – | 1.0282 | 1.4530 | 65.83 | 9.07 | C ₁₇ H ₂₈ O ₅ | 65.36 | 9.03 | 297.4 | 312.4 |
| VIи | 55.2 | 74–75 (0.03) | 0.9850 | 1.4560 | 68.98 | 10.00 | C ₁₇ H ₂₈ O ₄ | 68.89 | 9.52 | 280.7 | 296.4 |
| VIк | 70.3 | – | 0.9398 | 1.4545 | 71.85 | 10.62 | C ₂₂ H ₄₀ O ₄ | 72.59 | 10.59 | 378.6 | 380.6 |
| VIл | 70.6 | – | 1.0417 | 1.5010 | 74.87 | 9.10 | C ₂₂ H ₄₂ O ₄ | 73.71 | 8.43 | 348.4 | 358.5 |
| VIм | 67.2 | – | 1.0292 | 1.4555 | 66.19 | 9.23 | C ₁₇ H ₂₈ O ₅ | 65.36 | 9.03 | 295.9 | 312.4 |
| VIн | 58.1 | 72–73 (0.02) | 0.9916 | 1.4600 | 69.75 | 9.82 | C ₁₈ H ₃₀ O ₄ | 69.64 | 9.74 | 302.0 | 310.4 |
| VIо | 62.0 | – | 0.9425 | 1.4520 | 73.24 | 11.25 | C ₂₄ H ₄₂ O ₄ | 73.05 | 10.73 | 381.4 | 394.6 |
| VIп | 68.3 | – | 1.0420 | 1.5015 | 74.43 | 8.65 | C ₂₃ H ₃₂ O ₄ | 74.18 | 8.66 | 360.2 | 372.5 |
| VIр | 69.2 | – | 1.0211 | 1.4570 | 66.22 | 9.46 | C ₁₈ H ₃₀ O ₅ | 66.23 | 9.26 | 308.9 | 326.4 |
| VIIa ^б | 47.2 | 58–59 (0.02) | 0.9287 | 1.4460 | 64.85 | 10.46 | C ₁₇ H ₃₂ O ₂ Si | 65.33 | 10.32 | 289.4 | 284.4 |
| VIIб ^б | 63.7 | 65–66 (0.02) | 0.9214 | 1.4485 | 66.66 | 10.54 | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ Si | 66.21 | 10.49 | 302.7 | 326.6 |
| VIIв ^б | 36.2 | 64–65 (0.02) | 0.9477 | 1.4555 | 66.80 | 10.83 | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ Si | 66.21 | 10.49 | 308.5 | 326.6 |
| VIIг ^б | 48.5 | 67–68 (0.02) | 0.9300 | 1.4520 | 66.99 | 10.86 | C ₁₉ H ₃₆ O ₂ Si | 67.01 | 10.65 | 325.7 | 340.6 |

Примечание. а) Молекулярная масса соединений (IV–VII) найдена криоскопически в бензоле. б) Найдено, %: Si 9.26 (VIIa), 9.02 (VIIб), 8.69 (VIIв), 8.27 (VIIг). Вычислено, %: Si 8.99 (VIIа), 8.60 (VIIб), 8.60 (VIIв), 8.25 (VIIг).

Таблица 65.
 ПМР спектры соединений (IVa-г, Va-г, VIa-р, VIIa-г).

| № | Спектр ПМР, δ, м. д. |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IVa | 1.22 с (Me ₂ COO), 1.42 с (Me ₂ C), 1.56–2.06 м (C ₅ H ₈ -цикло), 2.24 с (ОН) |
| IVб | 0.89 т (Me), 1.22 с (Me ₂ COO), 1.47 с и 1.44–2.08 м (Me ₂ C, CH ₂ Me и C ₅ H ₈ -цикло), 2.32 с (ОН) |
| IVв | 1.24 с, 1.44 с и 1.10–1.92 м (Me ₂ COO, Me ₂ C и C ₆ H ₁₀ -цикло), 2.32 с (ОН) |
| IVг | 0.88 т (Me), 1.18 с, 1.44 с и 1.05–2.00 м (Me ₂ COO, Me ₂ C, CH ₂ Me и C ₆ H ₁₀ -цикло), 2.40 с (ОН) |
| Va | 1.22 с (Me ₂ COO), 1.43 с (Me ₂ C), 1.52–1.98 м (C ₅ H ₈ -цикло), 3.24 с (MeO) |
| Vб | 0.90 т (Me), 1.20 с (Me ₂ COO), 1.48 с и 1.41–2.06 м (Me ₂ C, CH ₂ Me и C ₅ H ₈ -цикло), 3.34 с (MeO) |
| Vв | 1.22 с, 1.44 с и 1.11–1.97 м (Me ₂ COO, Me ₂ C и C ₆ H ₁₀ -цикло), 3.26 с (MeO) |
| Vг | 0.88 т (Me), 1.18 с, 1.45 с и 1.06–1.90 м (Me ₂ COO, Me ₂ C, CH ₂ Me и C ₆ H ₁₀ -цикло), 3.28 с (MeO) |
| VIa | 1.24 с (Me ₂ COO), 1.44 с (Me ₂ C), 1.98 с, 1.62–2.26 м [MeC(O) и C ₅ H ₈ -цикло] |
| VIб | 0.87 т (Me), 1.23 с, 1.43 с и 1.18–2.33 м [Me ₂ COO, Me ₂ C, Me(CH ₂) ₆ C(O) и C ₅ H ₈ -цикло] |
| VIв | 1.21 с (Me ₂ COO), 1.46 с (Me ₂ C), 1.54–2.56 м (C ₅ H ₈ -цикло), 7.28–8.13 м (Ph) |
| VIг | 1.25 с (Me ₂ COO), 1.46 с (Me ₂ C), 1.66–2.40 м (C ₅ H ₈ -цикло), 3.76 с (MeO) |
| VIд | 0.90 т (Me), 1.20 с (Me ₂ COO), 1.43 с, 1.98 с и 1.37–2.25 м [Me ₂ C, CH ₂ Me, MeC(O) и C ₅ H ₈ -цикло] |
| VIе | 0.88 т (2Me), 1.21 с, 1.46 с, 1.14–2.36 м [Me ₂ COO, Me ₂ C, CH ₂ Me, Me(CH ₂) ₆ C(O) и C ₅ C ₈ -цикло] |
| VIж | 0.88 т (Me), 1.21 с (Me ₂ COO), 1.41–2.53 м (CH ₂ Me и C ₅ H ₈ -цикло), 7.19–8.15 м (Ph) |
| VIз | 0.91 т (Me), 1.21 с (Me ₂ COO), 1.46 с и 1.43–2.42 м (Me ₂ C, CH ₂ Me и C ₅ H ₈ -цикло), 3.77 с (MeO) |
| VIи | 1.23 с, 1.45 с, 1.98 с и 1.14–2.24 м [Me ₂ COO, Me ₂ C, MeC(O) и C ₆ H ₁₀ -цикло] |
| VIк | 1.25 с (Me ₂ COO), 1.46 с (Me ₂ C), 1.66–2.40 м (C ₅ H ₈ -цикло), 3.76 с (MeO) |
| VIл | 1.19 с, 1.43 с и 1.07–2.33 м [Me ₂ COO, Me ₂ C и C ₆ H ₁₀ -цикло], 7.29–8.09 м (Ph) |
| VIм | 1.23 с, 1.45 с и 1.08–2.30 м (Me ₂ COO, Me ₂ C и C ₆ H ₁₀ -цикло), 3.70 с (MeO) |
| VIн | 0.88 т (Me), 1.16 с, 1.44 с, 1.96 с, 1.09–2.29 м [Me ₂ COO, Me ₂ C, CH ₂ Me, MeC(O) и C ₆ H ₁₀ -цикло] |
| VIо | 0.90 т (2Me), 1.18 с, 1.42 с, 2.20 т и 1.08–2.39 м [Me ₂ COO, Me ₂ C, CH ₂ Me, Me(CH ₂) ₆ C(O) и C ₆ H ₁₀ -цикло] |
| VIп | 0.85 т (Me), 1.17 с, 1.45 с и 1.12–2.00 м (Me ₂ COO, Me ₂ C, CH ₂ Me и C ₆ H ₁₀ -цикло), 7.24–8.10 м (Ph) |
| VIр | 0.87 т (Me), 1.18 с, 1.44 с и 1.14–2.01 м (Me ₂ COO, Me ₂ C, CH ₂ Me и C ₆ H ₁₀ -цикло), 3.69 с (MeO) |
| VIIa | 0.17 с (Me ₂ Si), 1.24 с (Me ₂ COO), 1.46 с (Me ₂ C), 1.56–1.98 м (C ₅ H ₈ -цикло) |
| VIIб | 0.18 с (Me ₂ Si), 0.88 т (Me), 1.18 с (Me ₂ COO), 1.44 с и 1.42–2.00 м (Me ₂ C, CH ₂ Me и C ₅ H ₈ -цикло) |
| VIIв | 0.18 с (Me ₂ Si), 1.23 с, 1.45 с и 1.07–2.28 м (Me ₂ COO, Me ₂ C и C ₆ H ₁₀ -цикло) |
| VIIг | 0.16 с (Me ₂ Si), 0.87 т (Me), 1.18 с, 1.45 с и 1.04–1.98 м (Me ₂ COO, Me ₂ C, CH ₂ Me и C ₆ H ₁₀ -цикло) |

В УФ спектрах пероксидов (VIв, ж, л, п), содержащих бензоилокси-группу, имеется максимум поглощения 228 ± 1 нм (ϵ 14000) [364-367].

Методом дериватографии [192] произведена оценка термической устойчивости пероксиспиртов и их производных (IVа-г, Va-г, VIа-р, VIIа-г) (Таблица 66). Пероксиспирты (IVа-г), сложные эфиры на основе каприловой и бензойной кислот (VIб, в, е, ж, к, л, о, п) распадаются в три стадии, процесс разложения простых эфиров (Va-г), сложных эфиров (VIа, д, и, н), алкилкарбонатов (VIг, з, м, р) и силиловых эфиров (VIIа-г) – одностадийный.

Таблица 66.

Данные дериватографической оценки термической устойчивости соединений (IVа-г, Va-г, VIа-р, VIIа-г) на 1-й стадии разложения.

| № | 1-я стадия разложения, °С | | | |
|------|---------------------------|-----------|----------|-----------------|
| | начало | окончание | максимум | потеря массы, % |
| IVа | 132 | 210 | 174 | 71 |
| IVб | 125 | 180 | 158 | 45 |
| IVв | 130 | 187 | 168 | 53 |
| IVг | 126 | 188 | 160 | 54 |
| Vа | 125 | 200 | 171 | 73 |
| Vб | 120 | 205 | 168 | 82 |
| Vв | 125 | 207 | 165 | 73 |
| Vг | 124 | 220 | 164 | 72 |
| VIа | 130 | 222 | 175 | 74 |
| VIб | 130 | 195 | 177 | 36 |
| VIв | 132 | 185 | 176 | 37 |
| VIг | 128 | 195 | 173 | 70 |
| VIд | 120 | 225 | 155 | 75 |
| VIе | 130 | 180 | 165 | 31 |
| VIж | 130 | 170 | 158 | 27 |
| VIз | 120 | 200 | 156 | 68 |
| VIи | 125 | 228 | 170 | 67 |
| VIк | 132 | 200 | 178 | 30 |
| VIл | 135 | 190 | 172 | 28 |
| VIм | 130 | 247 | 170 | 70 |
| VIо | 125 | 235 | 168 | 70 |
| VIп | 128 | 198 | 174 | 35 |
| VIп | 130 | 185 | 175 | 25 |
| VIр | 130 | 228 | 170 | 65 |
| VIIа | 130 | 210 | 175 | 77 |
| VIIб | 125 | 215 | 162 | 79 |
| VIIв | 130 | 215 | 182 | 72 |
| VIIг | 130 | 225 | 173 | 73 |

Пероксиспирты и их производные (IVa-г, Va-г, VIa-р, VIIa-г) – сравнительно термически стабильные соединения, превосходящие по термической устойчивости многие известные диалкилпероксиды [227]. Они начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом лишь при температурах 120-135°C. Температура максимального разложения на первой стадии – от 155 до 180°C, при этом наибольшая температура максимального разложения наблюдалась у производных пероксиспиртов, в частности, у сложных эфиров с каприлоксигруппой (VIIб, к) – 177-178°C и силилового эфира (VIв) - 182°C. Пероксиспирты и их производные, содержащие *трет.*-пентилпероксигруппы (IVб, г, Vб, г, VIд-з, н-р, VIIб, г), термически менее устойчивы, чем их аналоги с *трет.*-бутилпероксигруппами, что согласуется с данными специально проведенных исследований [100, 101] и работы [227].

3-Метил-3-*трет.*-бутил(пентил)перокси-1-[1-гидроксициклопентил- (IVа, б), или –циклогексил- (IVв, г)]-1-бутины. К раствору 0.02 моль пероксиалки-1-на (Iа, б) в 20 мл сухого диэтилового эфира при -40 ÷ -20°C при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона прибавляли за 0.5-1 ч 0.02 моль бутиллития (гексановый раствор) [306]. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при -40 ÷ -20°C, затем в течение 0.5 ч температуру поднимали до 0°C и прибавляли в один прием раствор 0.02 моль циклоалканона в 10 мл сухого диэтилового эфира. Температуру реакционной смеси поднимали за 1 ч до 20-23°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 MgSO₄. Растворитель удаляли. Полученные пероксиспирты (IVа, б, г) очищали перегонкой в вакууме или молекулярной дистилляцией [220] в вакууме (IVв) (при 80°C и 0.02 мм рт. ст.)

3-Метил-*трет.*-бутил(пентил)перокси-1-[1-метокси- (Va-г), -ацетил- (VIа, д, и, н), -каприлоилокси- (VIб, е, к, о), -бензоилокси- (VIв, ж, л, п), -метилкрбонат- (VIг, з, м, р), -триметилсилокси- (VIIа-г) – циклопентил(циклогексил)]-1-бутины. К раствору пероксиалкоголята лития (IIIа-г), образующегося при синтезе пероксиспиртов (IVа-г) из 0.02 моль пероксиацетилада лития (IIа-г) и 0.02 моль циклоалканона, при 5-10°C прибавляли за 0.5 ч соответственно 0.025 моль диметилсульфата, или хлорангидрида соответствующей кислоты, или 0.025 моль метилхлоркарбоната, или 0.025 моль триметилхлорсилана. Температуру реакционной смеси поднимали за 1.5-2 ч до 20-23°C и перемешивали еще 2-4 ч. Реакционные смеси производных пероксиспиртов (Va-г, VIа-р), за исключением силиловых эфиров (VIIа-г), разбавляли 100 мл пентана, промывали водой 2 x 50 мл, насыщенным раствором NaHCO₃, сушили MgSO₄. Растворитель отгоняли. Остатки вакуумировали при 25-30°C и $p = 3-5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. и пропускали через колонку с Al₂O₃ (активность II по Брокману, нейтральный) [290], элюент- петролейный эфир 40-70°C. Окончательную очистку соединений (Va-г, VIа, д, и, н) производили

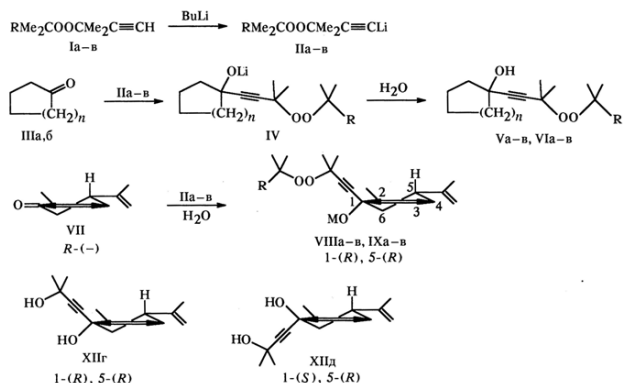
перегонкой в вакууме, соединения (VIб-г, е-з, к-м, о-р) - дополнительным выдерживанием в вакууме при 60°C и $p = 3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. в течение 2-3 ч.

Реакционные смеси силиловых эфиров (VIIа-г) разбавляли 100 мл сухого пентана, раствор отделяли от осадка LiCl и пропускали через колонку с Al_2O_3 (активность II по Брокману, нейтральный), элюент - пентан) и очищали перегонкой в вакууме.

Более подробно материалы подглавы 4.5. изложены в работе [33].

4.6. Пероксисодержащие третичные ацетиленовые спирты на основе циклогептанона, циклододеканола и (-)-*R*-карвона

В работе [47], являющейся естественным продолжением исследований, изложенных в работах [32, 33], описано получение пероксисодержащих третичных ацетиленовых спиртов на основе циклогептанона, циклододеканола (IIIа, б) и (-)-*R*-карвона (VII).



I, II, V, VI, VIII, IX, R = Me (а), Et (б), Pr (в); n = 3 (IIIа, V), 8 (IIIб, VI); M = Li (VIII), H (IX).

В работе [47] описан синтез пероксисодержащих третичных ацетиленовых спиртов (Va-в, VIa-в, IXa-в), которые были получены действием *трет.*-алкилпероксиацетиленов лития (IIa-в) на циклогептанон (IIIа), циклододеканон (IIIб) или (-)-*R*-карвон (VII). Пероксиспирты (Va-в, VIa-в, IXa-в) получены с высокими выходами – 70-80%.

Синтезированные соединения (Va-в, VIa-в, IXa-в) представляют собой бесцветные или слегка окрашенные жидкости, растворимые в обычных органических растворителях и нерастворимы в воде. Пероксиды (Va-в, VIa-в) стабильны при хранении при 0-5°C, соединения (IXa-в) при хранении стабилизировали добавлением гидрохинона [384]. Состав и строение синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа (Таблица 67), ПМР спектров (Таблица 68), ИК и УФ спектров (Таблица 69).

Таблица 67.
 Свойства пероксидов (Va-в, VIa-в, IXa-в).

| № | Выхол. % | Т. кип., °C (5 · 10 ⁻² мм рт. ст.) | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | М | |
|-----|-------------|-----------------------------------------------------|---------------|------------|------------|-------|------------------------------------------------|--------------|-------|---------|-----------|
| | | | | | С | Н | | С | Н | найдено | вычислено |
| Va | 82 | 92–93 | 1.0057 | 1.4780 | 72.19 | 10.39 | C ₁₆ H ₂₈ O ₃ | 71.60 | 10.51 | 264.4 | 268.4 |
| Vб | 83 | 107–108 | 1.0607 | 1.4700 | 72.19 | 11.02 | C ₁₇ H ₃₀ O ₃ | 72.30 | 10.71 | 277.8 | 282.4 |
| Vв | 80 | 112–113 | 0.9996 | 1.4785 | 73.17 | 11.07 | C ₁₈ H ₃₂ O ₃ | 72.93 | 10.88 | 291.1 | 296.4 |
| VIa | 73 | – | 1.0422 | 1.4910 | 74.67 | 11.27 | C ₂₁ H ₃₈ O ₃ | 74.51 | 11.31 | 329.0 | 338.5 |
| VIб | 70 | – | 1.0352 | 1.4870 | 74.74 | 11.49 | C ₂₂ H ₄₀ O ₃ | 74.95 | 11.44 | 346.5 | 352.6 |
| VIв | 76 | – | 1.0119 | 1.4875 | 76.13 | 12.06 | C ₂₃ H ₄₂ O ₃ | 75.36 | 11.73 | 359.5 | 366.6 |
| IXa | 76 | 105–106 | 1.0387 | 1.4920 | 74.75 | 10.12 | C ₁₉ H ₃₀ O ₃ | 74.47 | 9.87 | 301.0 | 306.4 |
| IXб | 78 | 114–115 | 0.9178 | 1.4870 | 75.18 | 10.22 | C ₂₀ H ₃₂ O ₃ | 74.96 | 10.06 | 310.6 | 320.5 |
| IXв | 73 | 116–117 | 1.0286 | 1.4940 | 75.83 | 10.51 | C ₂₁ H ₃₄ O ₃ | 75.41 | 10.24 | 322.3 | 334.5 |

Таблица 68.
 ПМР спектры пероксидов (Va-в, VIa-в, IXa-в).

| № | Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. л. |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Va | 1.25 c (9H, Me ₃ COO), 1.47 c (6H, Me ₂ C), 1.50–2.00 м [12H, (CH ₂) ₆], 2.03 c (1H, OH) |
| Vб | 0.87 т (3H, Me), 1.20 c (6H, Me ₂ COO), 1.47 c (6H, Me ₂ C), 1.40–2.05 м [14H, CH ₂ и (CH ₂) ₆], 2.13 c (1H, OH) |
| Vв | 0.93 т (3H, Me), 1.21 c (6H, Me ₂ COO), 1.35–2.15 м [16H, (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₆], 1.46 c (6H, Me ₂ C), 2.04 c (1H, OH) |
| VIa | 1.15–1.90 м [22H, (CH ₂) ₁₁], 1.25 c (9H, Me ₃ COO), 1.46 c (6H, Me ₂ C), 1.76 c (1H, OH) |
| VIб | 0.88 т (3H, Me), 1.13–1.90 м [24H, CH ₂ и (CH ₂) ₁₁], 1.20 c (6H, Me ₂ COO), 1.46 c (6H, Me ₂ C), 1.77 c (1H, OH) |
| VIв | 0.92 т (3H, Me), 1.21 c (6H, Me ₂ COO), 1.26–1.94 м [26H, (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₁₁], 1.45 c (6H, Me ₂ C), 1.79 c (1H, OH) |
| IXa | 1.23 c (9H, Me ₃ COO), 1.40–2.80 м (6H, CH и 2CH ₂), 1.46 c (6H, Me ₂ C), 1.74 c и 1.84 c (6H, 2MeC=C), 2.53 c (1H, OH), 4.74 c (2H, C=CH ₂), 5.37–5.54 м (1H, C=CH) |
| IXб | 0.88 т (3H, Me), 1.19 c (6H, Me ₂ COO), 1.35–2.65 м (7H, CH и 3CH ₂), 1.46 c (6H, Me ₂ C), 1.74 c и 1.84 c (6H, 2MeC=C), 2.28 c (1H, OH), 4.73 c (2H, C=CH ₂), 5.38–5.53 м (1H, C=CH) |
| IXв | 0.91 т (3H, Me), 1.20 c (6H, Me ₂ COO), 1.40–2.85 м [9H, CH, 2CH ₂ и (CH ₂) ₂], 1.45 c (6H, Me ₂ C), 1.75 c и 1.85 c (6H, 2MeC=C), 2.30 c (1H, OH), 4.72 c (2H, C=CH ₂), 5.36–5.52 м (1H, C=CH) |

Таблица 69.
 ИК и УФ спектры пероксидов (Va-в, VIa-в, IXa-в).

| № | ИК спектр, ν, см ⁻¹ | УФ спектр, λ _{макс} , нм (ε) |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| Va | 3375 (OH); 2980, 2930, 2855 (CH _{Alk}); 2240 (C≡C); 1455, 1445 (CH ₂); 1025 (C–OH); 870 (O–O) | 206 (300) |
| Vб | 3370 (OH); 2980, 2930, 2860 (CH _{Alk}); 2235 (C≡C); 1460, 1445 (CH ₂); 1030 (C–OH); 870 (O–O) | 206 (300) |
| Vв | 3390 (OH); 2985, 2955, 2935, 2870, 2860 (CH _{Alk}); 2240 (C≡C); 1455, 1445 (CH ₂); 1025 (C–OH); 870 (O–O) | 204 (250) |
| VIa | 3440 (OH); 2980, 2950, 2930, 2900, 2850 (CH _{Alk}); 2235 (C≡C); 1460, 1440 (CH ₂); 1005 (C–OH); 870 (O–O) | 206 (250) |
| VIб | 3425 (OH); 2980, 2935, 2905, 2865, 2850 (CH _{Alk}); 2240 (C≡C); 1470, 1440 (CH ₂); 1005 (C–OH); 870 (O–O) | 205 (250) |
| VIв | 3420 (OH); 2980, 2955, 2930, 2905, 2865, 2850 (CH _{Alk}); 2235 (C≡C); 1470, 1445 (CH ₂); 1005 (C–OH); 870 (O–O) | 205 (250) |
| IXa | 3400 (OH); 3080 (C–H); 2975, 2940, 2920, 2875, 2845 (CH _{Alk}); 2235 (C≡C); 1640 (C=C); 1445 (CH ₂); 1030 (C–OH); 880 (O–O) | 204 (5000) |
| IXб | 3405 (OH); 3080 (C–H); 2975, 2940, 2920, 2880, 2855, 2840 (CH _{Alk}); 2240 (C≡C); 1645 (C=C); 1460, 1450, 1440 (CH ₂); 1030 (C–OH); 885 (O–O) | 204 (5000) |
| IXв | 3390 (OH); 3085 (C–H); 2965, 2940, 2920, 2870, 2840 (CH _{Alk}); 2240 (C≡C); 1645 (C=C); 1450, 1440 (CH ₂); 1030 (C–OH); 885 (O–O) | 206 (5500) |

Пероксисодержащие производные (-)-*R*-карвона (VII) являются оптически активными соединениями, их $[\alpha]_D^{20}$, град: -155 (IXa), -146 (IXб), -140 (IXв).

Методом дериватографии [100, 101, 192] произведена оценка термической устойчивости синтезированных спиртов (Va-в, VIa-в, IXa-в) (Таблица 70). Эти соединения являются термически относительно стабильными соединениями.

Таблица 70.

Дериватографическая оценка термической устойчивости пероксидов (Va-в, VIa-в, IXa-в) на первой стадии разложения.

| № | Температура, °C | | | Потеря массы, % |
|-----|-----------------|----------|--------------|-----------------|
| | начальная | конечная | максимальная | |
| Va | 127 | 186 | 161 | 53.0 |
| Vб | 126 | 195 | 170 | 48.0 |
| Vв | 124 | 190 | 165 | 44.5 |
| VIa | 125 | 205 | 173 | 28.0 |
| VIб | 123 | 195 | 172 | 27.0 |
| VIв | 123 | 202 | 167 | 31.0 |
| IXa | 135 | 188 | 170 | 26.0 |
| IXб | 132 | 195 | 167 | 33.0 |
| IXв | 135 | 195 | 173 | 26.5 |

Таблица 71.

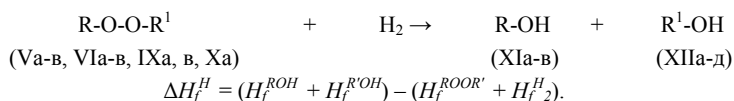
Данные квантово-химических расчетов теплот образования и гидрирования пероксидов (Va-в, VIa-в, IXa-в, Xa) и теплот образования спиртов (XIa-в, XIIa-д) (кДж/моль).

| № | Теплота образования, $H_f^{ROOR'}$ | Теплота гидрирования связи O-O, ΔH_f^H | № | RON, R'ON | Теплота образования, $H_f^{ROH}, H_f^{R'OH}, H_f^{H_2}$ |
|-----|------------------------------------|------------------------------------------------|----------------|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Va | -185.817 | -379.875 | XIa | MegCOH | -268.671 |
| Vб | -190.414 | -383.195 | XIб | MeCH ₂ Me ₂ COH | -276.588 |
| Vв | -207.711 | -384.044 | XIв | Me(CH ₂) ₂ Me ₂ COH | -294.734 |
| VIa | -223.809 | -387.458 | XIIa | 1(a)-(OH)-1(e)-(C≡CCMe ₂ OH)-C ₇ H ₁₂ -цикло | -294.000 |
| VIб | -233.244 | -376.940 | XIIб | 1(e)-(OH)-1(a)-(C≡CCMe ₂ OH)-C ₇ H ₁₂ -цикло | -283.890 |
| VIв | -251.388 | -376.942 | XIIв | 1(a)-(OH)-1(e)-(C≡CCMe ₂ OH)-C ₁₂ H ₂₂ -цикло | -330.575 |
| IXa | -30.300 | -375.892 | XIIг | | -134.500 |
| IXб | -39.383 | -374.726 | XIIд | | -130.784 |
| IXв | -57.613 | -374.642 | H ₂ | | 3.021 |
| Xa | -24.159 | -378.317 | | | |

Синтезированные спирты (Va-в, VIa-в, IXa-в) начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом при 123-135°C. Пероксиспирты на основе циклогептанона (Va-в) и циклододеканона (VIa-в) по термической устойчивости находятся на уровне синтезированных пероксиспиртов на основе циклопентанона и циклогексанона [33, 100]. Пероксиспирты на основе (-)-*R*-карвона (IXa-в) обладают несколько большей термоустойчивостью и распадаются лишь при 132-135°C, что на 8-10°C выше температур начала разложения пероксиспиртов (Va-в, VIa-в).

С целью определения согласованности полученных методом дифференциально-термического анализа (ДТА) данных по термоустойчивости пероксиспиртов (Va-в, VIa-в, IXa-в) и установления пространственного строения этих пероксидов были произведены их квантово-химические расчеты

полуэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении МПДП [213-215, 385, 386]. Также были произведены расчеты спиртов (XIa-в, XIIa-д) и модельного пероксида (Ха). Проведена полная оптимизация всех геометрических параметров (длин связей, валентных и двугранных углов) исследованных соединений (Va-в, VIa-в, IXa-в, Ха, XIa-в, XIIa-д). Метод МПДП достаточно полно передает структурные характеристики исследуемых соединений, за исключением некоторого систематического занижения длины связи О-О (примерно на 0.15 Å) в пероксидах (Va-в, VIa-в, IXa-в, Ха) [58]. Рассчитанные теплоты образования (H_f^H) [385] пероксидов и образующихся при их гидрировании спиртов (Va-в, VIa-в, IXa-в, Ха, XIa-в, XIIa-д), а также теплоты гидрирования связи О-О пероксидов (Va-в, VIa-в, IXa-в, Ха) приведены в Таблице 71. Теплоты гидрирования связи О-О (ΔH_f^H) рассчитывали из термохимических уравнений реакций [387-392]:



Как видно из Таблицы 71, результаты квантово-химических расчетов в основном согласуются с данными оценки термической устойчивости методом ДТА (Таблица 70). У исследованных пероксидов (Va-в, VIa-в, IXa-в), в отличие от пероксисодержащих производных циклопентанона, циклогексанона и 1-ментона [33, 58, 100], не наблюдалось ожидаемых тенденций к снижению прочности О-О связи при переходе от соединений с *трет.*-бутилпероксигруппой (Va, VIa, IXa) к соединениям с *трет.*-пентил(амил)- и 2-метил-2-пентилпероксигруппами (Vб, в, VIб, в, IXб, в) (Таблицы 70 и 71). Данные квантово-химических расчетов показали, что по теплотам гидрирования (ΔH_f^H) прочность О-О пероксидов у производных (-)-*R*-карвона (IXa-в) на 1-10 кДж/моль выше, чем у производных циклогептанона и циклододеканона (Таблица 71).

По данным квантово-химических расчетов, выполненных для 1-гидрокси-1-(2-гидрокси-2-метилбут-3-ин-4-ил)циклопептана (XIIa, б), псевдоэкваториальное расположение объемной 2-гидрокси-2-метилбут-3-ин-4-ильной группы ($\text{C}\equiv\text{CCMe}_2\text{OH}$) (XIIa) на 10 кДж/моль энергетически выгоднее, чем псевдоаксиальное (XIIб) (Таблица 71). Расчеты соединений (Va-в, VIa-в, IXa-в) проводились для конформаций с псевдоэкваториальным расположением ацетиленовых заместителей и псевдоаксиальным – для гидроксильных групп [342-344].

Для 1-гидрокси-1-(2-гидрокси-2-метилбут-3-ин-4-ил)-5-(*R*)-изопропенил-2-метилциклогекс-2-ена (XII) – 1-(*R*)-конфигурация (XIIr) примерно на 4 кДж/моль предпочтительнее, чем 1-(*S*)-конфигурация (XIIд). Расчеты, выполненные для имеющих аналогичную конфигурацию пероксидов (IXa, Ха), показали, что по теплоте образования 1-(*R*)-гидрокси-1-(3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-

бутинил)-5-(*R*)-(-)-изопропенил-2-метилциклогекс-2-ен (IXa) примерно на 6 кДж/моль, а по прочности связи О-О – примерно на 2.5 кДж/моль устойчивее чвоего конфигурационного 1-(*S*), 5-(*R*)-изомера (Xa) (Таблица 71).

По данным спектров ПМР, пероксиды (IXa-в) образуются в виде одного изомера (Таблица 68). На основании их высокой оптической активности, отсутствия рацемизации и данных квантово-химических расчетов, пероксидам (IXa-в) было приписано 1-(*R*), 5-(*R*)-строение, обусловленное сильным ориентирующим влиянием 5-(*R*)-изопропенильной группы, аналогичное описанному для производных 1-ментона в работе [58].

1-Гидроксид-1-{[3-метил-3-*трет.*-бутил- или -3-*трет.*-пентил-, или -3-(2-метил-2-пентил)-перокси]-1-бутинил}циклогептаны (Va-в) или – циклододеканоны (Va-в), или 1-(*R*)-5-(*R*)-(-)-изопропенил-2-метилциклогекс-2-ены (IXa-в). 0.011 моль бутиллития (гексановый раствор) [306] прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до -40 – 20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.013 моль пероксиалкина (Ia-в) в 20 мл абсолютного тетрагидрофурана. Смесь продолжали перемешивать 1 ч и прибавляли к ней 0.01 моль кетона (IIIa, б, VII), поднимали температуру до 20-23°C в течение 1-2 ч, перемешивали еще 3-4 ч и оставляли на 18 ч. К образовавшимся пероксиалкоголятам лития (VI, VIIIa-в) добавляли 100 мл воды, пероксиспирты (Va-в, VIa-в, IXa-в) экстрагировали гексаном, сушили CaCl₂. Растворитель удаляли. Соединения (Va-в, IXa-в) очищали перегонкой в вакууме, соединения (VIa-в) – методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия [290], элюент – гексан.

Более подробно материалы подглавы 4.6. изложены в работе [47].

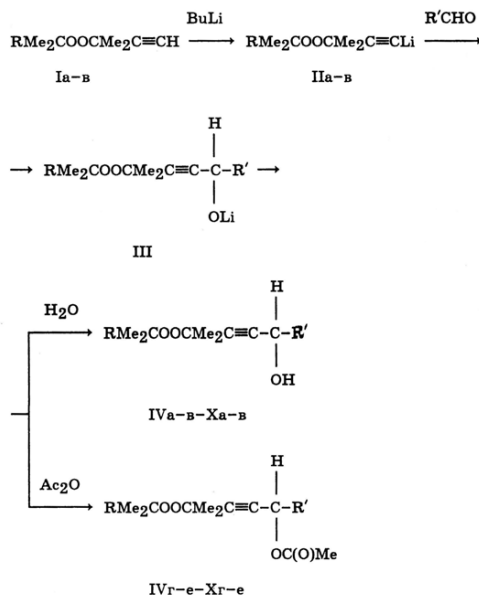
Глава 5.

Синтез пероксисодержащих ацетиленовых спиртов – производных ароматических альдегидов и кетонов с помощью ацетиленидов лития

5.1. Ацетиленовые пероксиалкиновые вторичные спирты – производные замещенных бензальдегидов

В работе [31] сообщалось о синтезе ацетиленовых пероксиалкиновых вторичных спиртов – производных бензальдегида. Естественным логическим продолжением этих исследований было получение ацетиленовых пероксиалкиновых вторичных спиртов – производных замещенных бензальдегидов (IVa-в-Xa-в) [39].

Ароматические ацетиленовые вторичные пероксиспирты (IVa-в-Xa-в) с различными заместителями в бензольном кольце были получены взаимодействием пероксиацетиленидов лития (IIa-в) [127-130] с монозамещенными бензальдегидами (IV-X). Реакция протекает при 0-5°C, при этом пероксиспирты (IVa-в-Xa-в) были выделены с препаративными выходами 72-91% (Таблица 72).



I-IX, R = Me (a, r), Et (b, d), Pr (b, e); III-X, R' = *o*-C₆H₄F (IVa-b), *o*-C₆H₄Cl (Va-b), *n*-C₆H₄Cl (VIa-b), *n*-C₆H₄NMe₂ (VIIa-b), *n*-C₆H₄NEt₂ (VIIIa-b), *m*-C₆H₄NO₂ (IXa-b), *n*-C₆H₄OH (Xa-b), *n*-C₆H₄OC(O)Me (Xг-e).

При взаимодействии образующихся на промежуточной стадии пероксиалкоголятов лития (III) с уксусным ангидридом при 0-5°С были получены пероксисодержащие ароматические ацетиленовые ацетаты вторичных спиртов (IVг-e-Xг-e) с выходами 62-96%.

Синтезированные соединения представляют собой бесцветные (IVa-e-VIa-e) или слегка окрашенные (VIIa-e-Xa-e) жидкости, хорошо растворимые в обычных органических растворителях, стабильны при длительном хранении при 0-5°С в темноте. Физико-химические константы и выходы пероксидов (IVa-e-Xa-e) приведены в Таблице 72, данные спектров ПМР – в Таблице 73, ИК и УФ спектров – в Таблице 74.

Методом дериватографии [100, 101, 192] произведена оценка термической устойчивости синтезированных пероксидов (IVa-e-Xa-e). Синтезированные пероксиспирты (IVa-b-Xa-b) и сложные эфиры (IVг-e-Xг-e) являются относительно термически стабильными соединениями и начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом лишь при 115-150°С. Анализ полученных параметров термоустойчивости показывает, что в ряду синтезированных пероксиспиртов (IVa-b-Xa-b), их устойчивость к термическому воздействию зависит от характера заместителей в бензольном кольце.

Таблица 72.
Свойства пероксидов (IVa-e-Xa-e).

| № | Выход, % | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | | Формула | Вычислено, % | | | М | |
|------------------|-------------|---------------|------------|------------|------|-------|--------------------------------------------------|--------------|------|-------|---------|-----------|
| | | | | С | Н | Cl, N | | С | Н | Cl, N | найдено | вычислено |
| IVa ^a | 76 | 1.2117 | 1.4950 | 69.08 | 7.66 | — | C ₁₆ H ₂₁ FO ₃ | 68.55 | 7.55 | 6.78 | 271.4 | 280.3 |
| IVб | 71 | 1.2005 | 1.4980 | 70.11 | 8.03 | — | C ₁₇ H ₂₃ FO ₃ | 69.37 | 7.88 | 6.45 | 288.1 | 294.4 |
| IVв | 70 | 1.2314 | 1.4975 | 70.94 | 8.50 | — | C ₁₈ H ₂₅ FO ₃ | 70.10 | 8.17 | 6.16 | 303.6 | 308.4 |
| IVг | 62 | 1.1535 | 1.4825 | 67.64 | 7.41 | — | C ₁₈ H ₂₃ FO ₄ | 67.06 | 7.19 | 5.89 | 306.8 | 322.4 |
| IVд | 74 | 1.1003 | 1.4815 | 68.12 | 7.66 | — | C ₁₉ H ₂₅ FO ₄ | 67.84 | 7.49 | 5.65 | 321.0 | 336.4 |
| IVе | 60 | 1.2404 | 1.4805 | 69.08 | 7.99 | — | C ₂₀ H ₂₇ FO ₄ | 68.55 | 7.77 | 5.42 | 339.4 | 350.4 |
| Va | 81 | 1.2511 | 1.5235 | 65.06 | 7.15 | 12.32 | C ₁₆ H ₂₁ ClO ₃ | 64.75 | 7.13 | 11.95 | 290.1 | 296.8 |
| Vб | 82 | 1.2556 | 1.5215 | 65.93 | 7.58 | 11.25 | C ₁₇ H ₂₃ ClO ₃ | 65.69 | 7.46 | 11.41 | 303.4 | 310.8 |
| Vв | 85 | 1.3053 | 1.5140 | 67.01 | 7.89 | 11.01 | C ₁₈ H ₂₅ ClO ₃ | 66.55 | 7.76 | 10.91 | 319.8 | 324.8 |
| Vг | 66 | 1.3268 | 1.4995 | 64.08 | 7.00 | 10.31 | C ₁₈ H ₂₃ ClO ₄ | 63.81 | 6.84 | 10.46 | 331.4 | 338.8 |
| Vд | 77 | 1.2525 | 1.4990 | 65.03 | 7.28 | 9.93 | C ₁₉ H ₂₅ ClO ₄ | 64.67 | 7.14 | 10.05 | 340.6 | 352.9 |
| Ve | 65 | 1.2623 | 1.4955 | 65.86 | 7.58 | 9.50 | C ₂₀ H ₂₇ ClO ₄ | 65.48 | 7.42 | 9.66 | 358.1 | 366.9 |
| VIa | 81 | 1.3013 | 1.5200 | 65.03 | 7.24 | 12.00 | C ₁₆ H ₂₁ ClO ₂ | 64.75 | 7.13 | 11.95 | 288.8 | 296.8 |
| VIб | 74 | 1.1388 | 1.5195 | 65.84 | 7.51 | 11.20 | C ₁₇ H ₂₃ ClO ₂ | 65.69 | 7.46 | 11.41 | 306.4 | 310.8 |
| VIв | 77 | 1.2055 | 1.5165 | 66.81 | 7.94 | 10.83 | C ₁₈ H ₂₅ ClO ₂ | 66.55 | 7.76 | 10.91 | 317.7 | 324.8 |
| VIг | 74 | 1.2762 | 1.4985 | 64.01 | 6.89 | 10.33 | C ₁₈ H ₂₃ ClO ₄ | 63.81 | 6.84 | 10.46 | 329.0 | 338.8 |
| VIд | 76 | 1.2735 | 1.4960 | 65.11 | 7.21 | 9.90 | C ₁₉ H ₂₅ ClO ₄ | 64.67 | 7.14 | 10.05 | 340.9 | 352.9 |
| VIе | 64 | 1.1934 | 1.4980 | 65.73 | 7.54 | 9.16 | C ₂₀ H ₂₇ ClO ₄ | 65.48 | 7.42 | 9.66 | 360.0 | 366.9 |
| VIIa | 80 | 1.1522 | 1.5315 | 71.61 | 8.66 | 4.75 | C ₁₈ H ₂₇ NO ₃ | 70.79 | 8.91 | 4.59 | 290.1 | 305.4 |
| VIIб | 87 | 1.0944 | 1.5310 | 71.81 | 9.25 | 4.41 | C ₁₉ H ₂₉ NO ₃ | 71.44 | 9.15 | 4.38 | 310.3 | 319.4 |
| VIIв | 70 | 1.1710 | 1.5305 | 72.39 | 9.61 | 4.13 | C ₂₀ H ₃₁ NO ₃ | 72.04 | 9.37 | 4.20 | 324.4 | 333.5 |
| VIIг | 82 | 1.1338 | 1.5265 | 69.50 | 8.44 | 3.93 | C ₂₀ H ₂₉ NO ₄ | 69.14 | 8.35 | 4.03 | 340.1 | 347.5 |
| VIIд | 78 | 1.1665 | 1.5335 | 70.03 | 8.71 | 3.66 | C ₂₁ H ₃₁ NO ₄ | 69.78 | 8.64 | 3.87 | 351.8 | 361.5 |
| VIIе | 74 | 1.1961 | 1.5240 | 71.01 | 8.96 | 3.44 | C ₂₂ H ₃₃ NO ₄ | 70.37 | 8.86 | 3.73 | 370.1 | 375.5 |
| VIIIa | 92 | 1.1195 | 1.5265 | 72.35 | 9.50 | 4.11 | C ₂₀ H ₃₁ NO ₃ | 72.04 | 9.37 | 4.20 | 328.3 | 333.5 |
| VIIIб | 90 | 1.0792 | 1.5245 | 73.01 | 9.63 | 3.90 | C ₂₁ H ₃₃ NO ₃ | 72.59 | 9.57 | 4.03 | 339.5 | 347.5 |
| VIIIв | 86 | 1.1388 | 1.5205 | 73.28 | 9.88 | 3.60 | C ₂₂ H ₃₅ NO ₃ | 73.09 | 9.76 | 3.87 | 345.9 | 361.5 |
| VIIIг | 89 | 1.1441 | 1.5245 | 70.48 | 8.91 | 3.50 | C ₂₂ H ₃₃ NO ₄ | 70.37 | 8.86 | 3.73 | 368.4 | 375.5 |
| VIIIд | 91 | 1.1858 | 1.5100 | 71.39 | 9.31 | 3.30 | C ₂₃ H ₃₅ NO ₄ | 70.92 | 9.06 | 3.60 | 376.4 | 389.5 |
| VIIIе | 96 | 1.1289 | 1.5105 | 72.01 | 9.40 | 3.22 | C ₂₄ H ₃₇ NO ₄ | 71.43 | 9.24 | 3.47 | 394.4 | 403.6 |
| IXa | 72 | 1.2717 | 1.5240 | 63.04 | 7.01 | 4.16 | C ₁₆ H ₂₁ NO ₅ | 62.53 | 6.89 | 4.56 | 298.0 | 307.3 |
| IXб | 83 | 1.3156 | 1.5155 | 63.73 | 6.96 | 4.22 | C ₁₇ H ₂₃ NO ₅ | 63.54 | 7.21 | 4.36 | 311.8 | 321.4 |
| IXв | 91 | 1.2337 | 1.5095 | 63.89 | 7.40 | 4.03 | C ₁₈ H ₂₅ NO ₅ | 64.64 | 7.51 | 4.18 | 330.0 | 335.4 |
| IXг | 66 | 1.2431 | 1.5000 | 62.11 | 6.81 | 3.90 | C ₁₈ H ₂₃ NO ₆ | 61.88 | 6.64 | 4.01 | 339.3 | 349.4 |
| IXд | 71 | 1.2167 | 1.4965 | 63.03 | 7.11 | 3.60 | C ₁₉ H ₂₅ NO ₆ | 62.80 | 6.93 | 3.85 | 354.1 | 363.4 |
| IXе | 88 | 1.2028 | 1.5000 | 64.11 | 7.40 | 3.60 | C ₂₀ H ₂₇ NO ₆ | 63.65 | 7.21 | 3.71 | 369.9 | 377.4 |
| Xa | 96 | 1.0689 | 1.5110 | 70.03 | 8.14 | — | C ₁₆ H ₂₂ O ₄ | 69.04 | 7.97 | — | 280.1 | 278.3 |
| Xб | 88 | 1.1965 | 1.5050 | 70.21 | 8.44 | — | C ₁₇ H ₂₄ O ₄ | 69.84 | 8.27 | — | 293.0 | 292.4 |
| Xв | 91 | 1.1997 | 1.5085 | 71.05 | 8.69 | — | C ₁₈ H ₂₆ O ₄ | 70.56 | 8.55 | — | 308.0 | 306.4 |
| Xг | 76 | 1.2081 | 1.4925 | 66.90 | 7.50 | — | C ₂₀ H ₂₆ O ₆ | 66.28 | 7.23 | — | 350.4 | 362.4 |
| Xд | 88 | 1.2032 | 1.5045 | 67.81 | 7.65 | — | C ₂₁ H ₂₈ O ₆ | 67.00 | 7.50 | — | 368.0 | 376.4 |
| Xе | 87 | 1.1401 | 1.5005 | 68.02 | 7.90 | — | C ₂₂ H ₃₀ O ₆ | 67.67 | 7.74 | — | 380.4 | 390.5 |

Примечание. а) Т. кип. 94–95°C (р 0.02 мм рт. ст.).

Пероксиспирты (IVa-e-VIa-e) – производные *о*-фтор- и *о*(*n*)-хлорбензальдегидов начинают разлагаться при 132-145°C. Пероксидные производные *м*-нитробензальдегида – (IXa-в) разлагаются при 138-143°C, что несколько выше начала разложения производных галогензамещенных бензальдегидов (IVa-e-VIa-e). Пероксиспирты – производные *n*-диалкилбензальдегидов (VIIa-в, VIIIa-в) являются термически менее устойчивыми соединениями и разлагаются при 125-136°C, что на 7-10°C ниже температур начала разложения пероксиспиртов (IVa-в-VIa-в, IXa-в).

Таблица 73.
 ПМР спектры пероксидов (IVa-e-Xa-e).

| № | δ, м. д. (число протонов, отнесение) |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IVa | 1.25 c (9H, Me ₂ COO), 1.53 c (6H, Me ₂ C), 2.55 л (1H, OH), 5.77 л (1H, CH), 6.92-7.82 м (4H, o-C ₆ H ₄) |
| IVb | 0.88 τ (3H, Me), 1.19 c (6H, Me ₂ COO), 1.53 c (6H, Me ₂ C), 1.55 κ (2H, CH ₂), 2.01 л (1H, OH), 5.75 л (1H, CH), 6.92-7.82 м (4H, o-C ₆ H ₄) |
| IVв | 0.91 τ (3H, Me), 1.23 c (6H, Me ₂ COO), 1.57 c (6H, Me ₂ C), 1.37-1.63 м [4H, (CH ₂) ₂], 2.52 л (1H, OH), 5.77 л (1H, CH), 6.92-7.82 м (4H, o-C ₆ H ₄) |
| IVr | 1.22 c (9H, Me ₂ COO), 1.50 c (6H, Me ₂ C), 2.10 c [3H, MeC(O)], 6.72 c (1H, CH), 6.95-7.85 м (4H, o-C ₆ H ₄) |
| IVa | 0.89 τ (3H, Me), 1.19 c (6H, Me ₂ COO), 1.50 c (6H, Me ₂ C), 1.55 κ (2H, CH ₂), 2.08 c [3H, MeC(O)], 6.75 c (1H, CH), 6.95-7.85 м (4H, o-C ₆ H ₄) |
| IVe | 0.89 τ (3H, Me), 1.20 c (6H, Me ₂ COO), 1.42-1.58 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.50 c (6H, Me ₂ C), 2.10 c [3H, MeC(O)], 6.75 c (1H, OH), 6.92-7.85 м (4H, o-C ₆ H ₄) |
| Va | 1.22 c (9H, Me ₂ COO), 1.55 c (6H, Me ₂ C), 2.62 л (1H, OH), 5.85 л (1H, CH), 7.20-7.90 м (4H, o-C ₆ H ₄) |
| Vb | 0.87 τ (3H, Me), 1.18 c (6H, Me ₂ COO), 1.49 c (6H, Me ₂ C), 1.53 κ (2H, CH ₂), 2.60 л (1H, OH), 5.83 л (1H, CH), 7.20-7.85 м (4H, o-C ₆ H ₄) |
| Va | 0.88 τ (3H, Me), 1.18 c (6H, Me ₂ COO), 1.50 c (6H, Me ₂ C), 1.40-1.55 м [4H, (CH ₂) ₂], 2.59 л (1H, OH), 5.84 л (1H, CH), 7.20-7.90 м (4H, o-C ₆ H ₄) |
| Vr | 1.21 c (9H, Me ₂ COO), 1.50 c (6H, Me ₂ C), 2.10 c [3H, MeC(O)], 6.77 c (1H, CH), 7.22-7.95 м (4H, o-C ₆ H ₄) |
| Va | 0.85 τ (3H, Me), 1.16 c (6H, Me ₂ COO), 1.50 c (6H, Me ₂ C), 1.55 κ (2H, CH ₂), 2.10 c [3H, MeC(O)], 6.77 c (1H, CH), 7.22-7.95 м (4H, o-C ₆ H ₄) |
| Ve | 0.88 τ (3H, Me), 1.18 c (6H, Me ₂ COO), 1.40-1.55 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.48 c (6H, Me ₂ C), 2.10 c [3H, MeC(O)], 6.78 c (1H, OH), 7.24-7.95 м (4H, o-C ₆ H ₄) |
| Vla | 1.25 c (9H, Me ₂ COO), 1.50 c (6H, Me ₂ C), 2.60 л (1H, OH), 5.45 л (1H, CH), 7.25-7.55 м (4H, n-C ₆ H ₄) |
| Vlб | 0.88 τ (3H, Me), 1.20 c (6H, Me ₂ COO), 1.52 c (6H, Me ₂ C), 1.55 κ (2H, CH ₂), 2.52 л (1H, OH), 5.45 л (1H, CH), 7.25-7.57 м (4H, n-C ₆ H ₄) |
| Vla | 0.89 τ (3H, Me), 1.19 c (6H, Me ₂ COO), 1.50 c (6H, Me ₂ C), 1.40-1.55 м [4H, (CH ₂) ₂], 2.50 л (1H, OH), 5.46 л (1H, CH), 7.25-7.56 м (4H, n-C ₆ H ₄) |
| Vlr | 1.22 c (9H, Me ₂ COO), 1.50 c (6H, Me ₂ C), 2.09 c [3H, MeC(O)], 6.50 c (1H, CH), 7.25-7.55 м (4H, n-C ₆ H ₄) |
| Vla | 0.88 τ (3H, Me), 1.10 c (6H, Me ₂ COO), 1.50 c (6H, Me ₂ C), 1.55 κ (2H, CH ₂), 2.09 c [3H, MeC(O)], 6.48 c (1H, CH), 7.25-7.55 м (4H, n-C ₆ H ₄) |
| Vle | 0.89 τ (3H, Me), 1.18 c (6H, Me ₂ COO), 1.40-1.55 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.48 c (6H, Me ₂ C), 2.09 c [3H, MeC(O)], 6.47 c (1H, OH), 7.25-7.55 м (4H, n-C ₆ H ₄) |
| Vlla | 1.25 c (9H, Me ₂ COO), 1.51 c (6H, Me ₂ C), 2.20 л (1H, OH), 2.94 c (6H, Me ₂ N), 5.40 л (1H, CH), 6.65-7.48 м (4H, n-C ₆ H ₄) |
| Vlб | 0.89 τ (3H, Me), 1.20 c (6H, Me ₂ COO), 1.51 c (6H, Me ₂ C), 1.55 κ (2H, CH ₂), 2.20 л (1H, OH), 2.95 c (6H, Me ₂ N), 5.38 л (1H, CH), 6.65-7.47 м (4H, n-C ₆ H ₄) |
| Vlla | 0.90 τ (3H, Me), 1.20 c (6H, Me ₂ COO), 1.45-1.60 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.50 c (6H, Me ₂ C), 2.27 л (1H, OH), 2.94 c (6H, Me ₂ N), 5.40 л (1H, CH), 6.44-7.60 м (4H, n-C ₆ H ₄) |
| Vllr | 1.22 c (9H, Me ₂ COO), 1.52 c (6H, Me ₂ C), 2.04 c [3H, MeC(O)], 2.95 c (6H, Me ₂ N), 6.46 c (1H, CH), 6.64-7.47 м (4H, n-C ₆ H ₄) |
| Vlla | 0.91 τ (3H, Me), 1.21 c (6H, Me ₂ COO), 1.50 c (6H, Me ₂ C), 1.55 κ (2H, CH ₂), 2.05 c [3H, MeC(O)], 2.95 c (6H, Me ₂ N), 6.47 c (1H, CH), 6.65-7.50 м (4H, n-C ₆ H ₄) |
| Vlle | 0.91 τ (3H, Me), 1.20 c (6H, Me ₂ C), 1.40-1.62 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.50 c (6H, Me ₂ C), 2.05 c [3H, MeC(O)], 2.95 c (6H, Me ₂ N), 6.46 c (1H, CH), 6.62-7.47 м (4H, n-C ₆ H ₄) |
| Vllla | 1.15 τ (6H, 2Me), 1.23 c (9H, Me ₂ COO), 1.52 c (6H, Me ₂ C), 2.18 л (1H, OH), 3.35 κ (4H, 2CH ₂), 5.38 л (1H, CH), 6.57-7.47 м (4H, n-C ₆ H ₄) |
| Vllб | 0.80 τ (3H, Me), 1.25 τ (6H, 2Me), 1.21 c (6H, Me ₂ COO), 1.50 c (6H, Me ₂ C), 1.55 κ (2H, CH ₂), 2.14 л (1H, OH), 3.35 κ (4H, 2CH ₂), 5.38 л (1H, CH), 6.55-7.47 м (4H, n-C ₆ H ₄) |
| Vlla | 0.90 τ (3H, Me), 1.15 τ (6H, 2Me), 1.20 c (6H, Me ₂ COO), 1.40-1.60 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.55 c (6H, Me ₂ C), 2.13 л (1H, CH), 3.34 κ (4H, 2CH ₂), 5.38 л (1H, CH), 6.56-7.47 м (4H, n-C ₆ H ₄) |
| Vllr | 1.15 τ (6H, 2Me), 1.23 c (6H, Me ₂ COO), 1.52 c (6H, Me ₂ C), 2.03 c [3H, MeC(O)], 3.35 κ (4H, 2CH ₂), 6.45 c (1H, CH), 6.55-7.45 м (4H, n-C ₆ H ₄) |

Продолжение таблицы 73.

| № | δ, м. д. (число протонов, отнесение) |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Vllл | 0.88 τ (3H, Me), 1.15 τ (6H, 2Me), 1.19 c (6H, Me ₂ COO), 1.50 c (6H, Me ₂ C), 1.54 κ (2H, CH ₂), 2.03 c [3H, MeC(O)], 3.35 κ (4H, 2CH ₂), 6.44 c (1H, CH), 6.55-7.46 м (4H, n-C ₆ H ₄) |
| Vllлe | 0.90 τ (3H, Me), 1.15 τ (6H, 2Me), 1.20 c (6H, Me ₂ COO), 1.38-1.58 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.48 c (6H, Me ₂ C), 2.04 c [3H, MeC(O)], 3.35 κ (4H, 2CH ₂), 6.45 c (1H, CH), 6.55-7.46 м (4H, n-C ₆ H ₄) |
| IXa | 1.21 c (9H, Me ₂ COO), 1.50 c (6H, Me ₂ C), 2.91 л (1H, OH), 5.60 л (1H, CH), 7.45-8.47 м (4H, m-C ₆ H ₄) |
| IXб | 0.85 τ (3H, Me), 1.18 c (6H, Me ₂ COO), 1.50 c (6H, Me ₂ C), 1.55 κ (2H, CH ₂), 2.75 л (1H, OH), 5.60 л (1H, CH), 7.45-8.47 м (4H, m-C ₆ H ₄) |
| IXa | 0.85 τ (3H, Me), 1.18 c (6H, Me ₂ COO), 1.35-1.55 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.50 c (6H, Me ₂ C), 2.82 л (1H, OH), 5.60 л (1H, CH), 7.45-8.47 м (4H, m-C ₆ H ₄) |
| IXc | 1.20 c (9H, Me ₂ COO), 1.50 c (6H, Me ₂ C), 2.14 c [3H, MeC(O)], 6.60 c (1H, CH), 7.45-8.46 м (4H, m-C ₆ H ₄) |
| IXa | 0.85 τ (3H, Me), 1.18 c (6H, Me ₂ COO), 1.51 c (6H, Me ₂ C), 1.56 κ (2H, CH ₂), 2.14 c [3H, MeC(O)], 6.59 c (1H, CH), 7.46-8.45 м (4H, m-C ₆ H ₄) |
| IXe | 0.85 τ (3H, Me), 1.18 c (6H, Me ₂ COO), 1.35-1.55 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.50 c (6H, Me ₂ C), 2.15 c [3H, MeC(O)], 6.59 c (1H, CH), 7.45-8.45 м (4H, m-C ₆ H ₄) |
| Xa | 1.21 c (9H, Me ₂ COO), 1.55 c (6H, Me ₂ C), 2.40 c (1H, OH), 3.80 c (1H, OH _A), 5.40 c (1H, CH), 6.73-7.43 м (4H, n-C ₆ H ₄) |
| Xб | 0.89 τ (3H, Me), 1.18 c (6H, Me ₂ COO), 1.50 c (6H, Me ₂ C), 1.55 κ (2H, CH ₂), 2.38 c (1H, OH), 3.80 c (1H, OH _A), 5.40 c (1H, CH), 6.71-7.45 м (4H, n-C ₆ H ₄) |
| Xв | 0.90 τ (3H, Me), 1.19 c (6H, Me ₂ COO), 1.45-1.60 м [4H, (CH ₂) ₂], 2.40 c (1H, OH), 3.80 c (1H, OH _A), 5.40 c (1H, CH), 6.65-7.45 м (4H, n-C ₆ H ₄) |
| Xr | 1.20 c (9H, Me ₂ COO), 1.45 c (6H, Me ₂ C), 2.08 c [3H, MeC(O)], 2.30 c [3H, MeC(O) _A], 6.51 c (1H, CH), 6.90-7.65 м (4H, n-C ₆ H ₄) |
| Xa | 0.90 τ (3H, Me), 1.20 c (6H, Me ₂ COO), 1.50 c (6H, Me ₂ C), 1.55 κ (2H, CH ₂), 2.09 c [3H, MeC(O)], 2.30 c [3H, MeC(O) _A], 6.52 c (1H, CH), 6.95-7.62 м (4H, n-C ₆ H ₄) |
| Xe | 0.89 τ (3H, Me), 1.19 c (6H, Me ₂ COO), 1.35-1.65 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.48 c (6H, Me ₂ C), 2.08 c [3H, MeC(O)], 2.30 c [3H, MeC(O) _A], 6.52 c (1H, CH), 6.95-7.65 м (4H, n-C ₆ H ₄) |

Таблица 74.
 ИК и УФ спектры пероксидов (IVa-е-Ха-е).

| № | ИК спектр, см ⁻¹ | УФ спектр, λ _{макс} , нм (ε·10 ⁻⁸) |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| IVa | 3425 о.с (ОН); 3105 сл, 3085 сл, 3060 сл (CH _{Ar}); 1625 с, 1595 с, 1490 с (скел. колеб. Ar); 800 ср, 770 о.с (CH _{Ar}) | 208 (8) |
| IVб | 3410 о.с (ОН); 3105 сл, 3080 сл, 3070 сл (CH _{Ar}); 1625 с, 1595 с, 1495 с (скел. колеб. Ar); 800 ср, 770 о.с (CH _{Ar}) | 209 (7) |
| IVв | 3425 о.с (ОН); 3100 сл, 3080 сл, 3060 сл (CH _{Ar}); 1620 с, 1595 с, 1495 с (скел. колеб. Ar); 800 ср, 760 о.с (CH _{Ar}) | 210 (7) |
| IVг | 3100 сл, 3080 ср, 3060 ср (CH _{Ar}); 1755 о.с (C=O); 1625 о.с, 1595 о.с, 1500 о.с (скел. колеб. Ar); 805 с, 765 о.с (CH _{Ar}) | 210 (7) |
| IVд | 3100 сл, 3080 ср, 3060 ср (CH _{Ar}); 1755 о.с (C=O); 1625 о.с, 1595 о.с, 1495 о.с (скел. колеб. Ar); 805 с, 760 о.с (CH _{Ar}) | 211 (6) |
| IVе | 3105 сл, 3080 ср, 3070 ср (CH _{Ar}); 1745 о.с (C=O); 1620 о.с, 1580 о.с, 1480 о.с (скел. колеб. Ar); 800 с, 760 о.с (CH _{Ar}) | 210 (7) |
| Va | 3410 о.с (ОН); 3080 с (CH _{Ar}); 1590 ср, 1575 ср, 1470 о.с (скел. колеб. Ar); 820 ср, 755 о.с, 730 с, 695 ср (CH _{Ar}) | 205 (12), 212 (10) |
| Vб | 3400 о.с (ОН); 3080 с (CH _{Ar}); 1600 ср, 1575 ср, 1475 о.с (скел. колеб. Ar); 820 ср, 760 о.с, 740 с, 700 ср (CH _{Ar}) | 205 (12), 212 (10) |
| Vв | 3425 о.с (ОН); 3080 с (CH _{Ar}); 1595 ср, 1575 ср, 1470 о.с (скел. колеб. Ar); 820 ср, 760 о.с, 745 с, 700 ср (CH _{Ar}) | 205 (8), 214 (8) |

Продолжение таблицы 74.

| № | ИК спектр, см ⁻¹ | УФ спектр, λ _{макс} , нм (ε·10 ⁻⁸) |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Vг | 3080 ср (CH _{Ar}); 1750 о.с (C=O); 1595 сл, 1575 ср, 1475 ср (скел. колеб. Ar); 760 с, 740 ср, 710 сл (CH _{Ar}) | 204 (9), 214 (8) |
| Vд | 3080 ср (CH _{Ar}); 1750 о.с (C=O); 1595 сл, 1575 ср, 1475 ср (скел. колеб. Ar); 760 с, 740 ср, 710 сл (CH _{Ar}) | 215 (9) |
| Ve | 3080 ср (CH _{Ar}); 1750 о.с (C=O); 1595 сл, 1575 ср, 1475 ср (скел. колеб. Ar); 760 с, 740 ср, 710 сл (CH _{Ar}) | 204 (8), 214 (7) |
| VIa | 3400 о.с (ОН); 1600 ср, 1580 сл, 1490 с (скел. колеб. Ar); 855 ср, 800 ср, 770 сл, 735 ср (CH _{Ar}) | 203 (7), 223 (13) |
| VIб | 3420 о.с (ОН); 1595 ср, 1580 сл, 1490 с (скел. колеб. Ar); 855 ср, 795 ср, 730 сл (CH _{Ar}) | 203 (8), 222 (12) |
| VIв | 3375 о.с (ОН); 1595 ср, 1575 сл, 1490 с (скел. колеб. Ar); 855 ср, 795 ср, 730 ср (CH _{Ar}) | 202 (8), 222 (11) |
| VIг | 3105 о.сл, 3080 сл, 3070 сл (CH _{Ar}); 1745 о.с (C=O); 1600 с, 1575 сл, 1495 о.с (скел. колеб. Ar); 825 о.с, 760 сл, 725 ср (CH _{Ar}) | 202 (6), 223 (10) |
| VIд | 3110 сл, 3080 сл, 3070 сл (CH _{Ar}); 1750 о.с (C=O); 1600 ср, 1575 сл, 1495 о.с (скел. колеб. Ar); 825 о.с, 730 ср (CH _{Ar}) | 202 (6), 223 (9) |
| VIе | 3110 сл, 3080 сл, 3060 сл (CH _{Ar}); 1745 о.с (C=O); 1600 ср, 1575 сл, 1490 о.с (скел. колеб. Ar); 825 о.с, 780 ср (CH _{Ar}) | 202 (6), 223 (11) |
| VIa | 3425 о.с (ОН); 3110 ср, 3090 ср, 3050 ср (CH _{Ar}); 1620 о.с, 1570 ср, 1525 о.с (скел. колеб. Ar); 810 о.с, 750 ср, 670 сл (CH _{Ar}) | 205 (16), 265 (17) |
| VIб | 3400 о.с (ОН); 3110 сл, 3080 сл, 3050 сл (CH _{Ar}); 1620 о.с, 1570 сл, 1525 о.с (скел. колеб. Ar); 810 с, 745 сл (CH _{Ar}) | 205 (15), 266 (17) |
| VIв | 3400 о.с (ОН); 3120 сл, 3080 сл, 3060 сл (CH _{Ar}); 1620 о.с, 1575 сл, 1525 о.с (скел. колеб. Ar); 810 с, 745 сл (CH _{Ar}) | 205 (14), 265 (16) |
| VIг | 3120 сл, 3080 сл, 3055 ср (CH _{Ar}); 1745 о.с (C=O); 1620 о.с, 1575 сл, 1525 о.с (скел. колеб. Ar); 820 о.с, 770 сл, 740 ср (CH _{Ar}) | 209 (14), 266 (18) |
| VIд | 3120 сл, 3080 сл, 3060 ср (CH _{Ar}); 1745 о.с (C=O); 1620 о.с, 1575 сл, 1530 о.с (скел. колеб. Ar); 820 о.с, 730 сл (CH _{Ar}) | 206 (14), 267 (18) |
| VIе | 3120 сл, 3080 сл, 3060 ср (CH _{Ar}); 1750 о.с (C=O); 1620 о.с, 1575 сл, 1530 о.с (скел. колеб. Ar); 820 о.с, 730 сл (CH _{Ar}) | 205 (14), 265 (10) |
| VIIa | 3410 о.с (ОН); 3115 ср, 3080 ср, 3055 ср (CH _{Ar}); 1610 о.с, 1565 ср, 1515 о.с (скел. колеб. Ar); 860 о.с, 805 о.с, 760 сл, 740 ср (CH _{Ar}) | 205 (13), 272 (22) |
| VIIб | 3400 о.с (ОН); 3090 ср, 3065 ср, 3050 ср (CH _{Ar}); 1600 о.с, 1555 ср, 1500 о.с (скел. колеб. Ar); 845 с, 790 с, 760 ср, 710 сл (CH _{Ar}) | 206 (12), 273 (21) |
| VIIв | 3400 о.с (ОН); 3100 ср, 3070 ср, 3040 ср (CH _{Ar}); 1600 о.с, 1555 ср, 1515 о.с (скел. колеб. Ar); 850 с, 800 о.с, 760 с, 710 сл (CH _{Ar}) | 205 (13), 270 (20) |
| VIIг | 3115 сл, 3080 сл, 3050 сл (CH _{Ar}); 1740 о.с (C=O); 1605 о.с, 1570 сл, 1525 о.с (скел. колеб. Ar); 850 ср, 805 о.с, 745 сл, 700 сл (CH _{Ar}) | 205 (14), 270 (19) |
| VIIд | 3100 сл, 3070 сл, 3025 сл (CH _{Ar}); 1745 о.с (C=O); 1600 о.с, 1565 сл, 1515 о.с (скел. колеб. Ar); 855 ср, 805 о.с, 740 сл (CH _{Ar}) | 205 (13), 273 (20) |
| VIIе | 3095 сл, 3075 сл, 3020 сл (CH _{Ar}); 1740 о.с (C=O); 1600 о.с, 1555 сл, 1505 о.с (скел. колеб. Ar); 865 ср, 800 о.с, 710 сл (CH _{Ar}) | 206 (13), 272 (20) |
| IXa | 3400 о.с (ОН); 3100 ср (CH _{Ar}); 1700 ср, 1650 ср, 1600 ср (скел. колеб. Ar); 1525 о.с, 1350 о.с (NO ₂); 860 ср, 820 ср, 800 ср, 750 ср, 715 с, 675 ср (CH _{Ar}) | 208 (9), 259 (7) |
| IXб | 3410 о.с (ОН); 3100 ср (CH _{Ar}); 1690 ср, 1610 ср, 1560 ср (скел. колеб. Ar); 1525 о.с, 1350 о.с (NO ₂); 850 ср, 810 ср, 800 ср, 750 ср, 700 о.с, 885 ср (CH _{Ar}) | 209 (8), 264 (6) |
| IXв | 3420 о.с (ОН); 3095 ср (CH _{Ar}); 1660 сл, 1620 ср, 1580 ср (скел. колеб. Ar); 1540 о.с, 1370 о.с (NO ₂); 860 ср, 825 ср, 805 ср, 750 ср, 720 о.с, 715 ср (CH _{Ar}) | 212 (8), 262 (6) |
| IXг | 3090 ср (CH _{Ar}); 1745 о.с (C=O); 1675 сл, 1620 сл, 1580 сл (скел. колеб. Ar); 1585 о.с, 1355 о.с (NO ₂); 860 с, 825 ср, 810 ср, 760 сл, 740 ср, 725 ср, 690 ср (CH _{Ar}) | 210 (8), 263 (5) |

Продолжение таблицы 74.

| № | ИК спектр, см ⁻¹ | УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| IXд | 3095 ср (CH ₂); 1755 о.с (C=O); 1680 сл, 1620 сл, 1580 сл (скел. колеб. Ar); (скел. колеб. Ar); 1540 о.с, 1355 о.с (NO ₂); 860 ср, 830 сл, 810 сл, 745 сл, 725 ср, 690 сл (CH ₂ Ar) | 211 (9), 261 (6) |
| IXе | 3100 ср (CH ₂); 1755 о.с (C=O); 1620 сл, 1590 сл (скел. колеб. Ar); 1645 о.с, 1355 о.с (NO ₂); 860 ср, 835 ср, 810 ср, 745 ср, 725 ср, 700 ср, 675 ср (CH ₂ Ar) | 210 (9), 260 (5) |
| Ха | 3350 о.с (OH); 2990 о.с (CH); 1695 о.с, 1595 о.с (скел. колеб. Ar); 845 о.с, 785 ср, 770 ср (CH ₂ Ar) | 964 (7), 939 (7) |
| Хб | 3350 о.с (OH); 2220 с (C≡C); 1625 о.с, 1605 о.с, 1525 о.с (скел. колеб. Ar); 850 о.с, 745 с (CH ₂ Ar) | 203 (7), 229 (7) |
| Хв | 3375 о.с (OH); 2220 сл (C≡C); 1620 о.с, 1605 о.с, 1525 о.с (скел. колеб. Ar); 855 с, 845 с (CH ₂ Ar) | 202 (7), 230 (6) |
| Хг | 3075 сл, 3050 сл (CH ₂); 2225 сл (C≡C); 1775 о.с (2C=O); 1655 с, 1605 сл, 1520 о.с (скел. колеб. Ar); 870 о.с (CH ₂ Ar) | 208 (6), 220 (6) |
| Хд | 3075 сл, 3050 сл (CH ₂); 2225 ср (C≡C); 1775 о.с (2C=O); 1655 ср, 1645 с, 1620 ср, 1605 ср, 1520 о.с (скел. колеб. Ar); 870 о.с (CH ₂ Ar) | 204 (7), 220 (6) |
| Хе | 3075 сл, 3050 сл (CH ₂); 2225 ср (C≡C); 1765 о.с (2C=O); 1650 с, 1645 ср, 1605 ср, 1600 о.с, 1520 о.с (скел. колеб. Ar); 855 о.с (CH ₂ Ar) | 205 (8), 220 (7) |

Среди синтезированных пероксиспиртов наименее термически устойчивыми оказались пероксидные производные *n*-гидроксibenзальдегида (Ха-в), которые начинают разлагаться с заметной скоростью уже при 119-120°C, что может быть связано с усилением ассоциативного взаимодействия двух гидроксильных групп на прочность пероксидной группы [382, 383]. Следует отметить, что замена гидроксильной группы на ацетилоксигруппу в пероксиспиртах (IVа-в-VIа-в, IXа-в, Ха-в), полученных на основе галоген-, нитро- и гидроксibenзальдегидов, приводит к заметному повышению термической устойчивости соответствующих пероксисодержащих сложных эфиров. Соединения (IVг-е-VIг-е, IXг-е) начинают разлагаться при 140-151°C, что примерно на 5-10°C выше начала разложения соответствующих пероксиспиртов. Особенно заметным является повышение термоустойчивости пероксидов с двумя ацетоксигруппами (Хг-е) [Т_{н.р.} (ДТА) 136-139°C] по сравнению с пероксиспиртами (Ха-в) [Т_{н.р.} (ДТА) 119-120°C]. В случае же замены гидроксигруппы в пероксидных производных *n*-диалкиламинобензальдегидов (VIIа-в, VIIIа-в) на ацетоксигруппу происходит некоторое понижение термической устойчивости соответствующих сложных эфиров (VIIг-е, VIIIг-е) примерно на 8-15°C по сравнению с исходными пероксиспиртами. В ряду синтезированных пероксиспиртов и сложных эфиров соединений с *трет*-бутилпероксигруппами в основном обладают несолько большей термической устойчивостью по сравнению с соединениями с *трет*-пентил- и 2-метил-2-пентилпероксигруппами, что согласуется с данными оценками термоустойчивости пероксиалкинов методом дериватографии [31], данными квантово-химических расчетов [3, 100, 101] и работы [227].

2-трет.-Алкилперокси-5-арил-5-гидрокси-2-метил-3-пентины (IVа-в-Ха-в). К раствору 0.02 моль пероксиалкина (Iа-в) в 20 мл сухого диэтилового эфира при -40 ÷ -20°C при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона прибавляли за 0.5-1 ч 0.02 моль бутиллития (гексановый раствор) [306]. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при -40 ÷ -20°C, затем в течение 0.5 ч температуру поднимали до 0°C и прибавляли в один прием раствор 0.018 моль

монозамещенного бензальдегида (или 0.009 моль в случае *n*-гидроксibenзальдегида) в 15 мл сухого диэтилового эфира. Температуру реакционной смеси поднимали за 1 ч до 20-23°C, перемешивали 3-4 ч и оставляли на 18 ч. К реакционной смеси добавляли 100 мл эфира, органический слой промывали водой 3 x 50 мл [в случае соединений (IVa-в-IXa-в)] или 10%-ной H₂SO₄ [в случае соединений (Ха-в)], сушили CaCl₂. Растворитель удаляли. Полученные пероксиспирты (IVa) очищали перегонкой в вакууме или методом колоночной хроматографии на силикагеле Л 100/160 мкм, элюент – эфир-петролейный эфир (IVб, в-IXa-в).

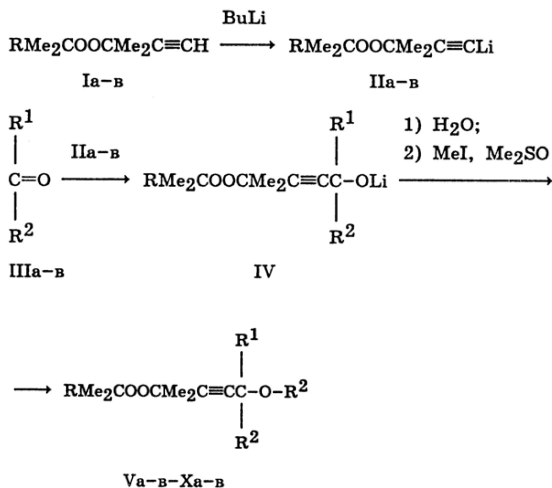
2-трет.-Алкилперокси-5-арил-5-ацетилокси-2-метил-3-пентины (IVг-е-Хг-е). к 0.018 моль пероксиалкоголятов лития (III), образующихся при синтезе пероксиспиртов (IVa-в-IXa-в), или к 0.009 моль пероксиалкоголята, образующегося при синтезе (Ха-в), прибавляли при -20°C растворов 0.02 моль уксусного ангидрида в 10 мл абсолютного эфира в течение 0.5 ч. Охлаждение прекращали, затем в течение 1-1.5 ч температуру реакционной смеси поднимали до комнатной (15-20°C) и оставляли на 18 ч. Реакционную смесь разбавляли 100 мл петролейного эфира, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO₃, водой, сушили CaCl₂. Растворитель удаляли. Полученные соединения (IVг-е-Хг-е) очищали методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, элюент – петролейный эфир.

Более подробно материалы подглавы 5.1. изложены в работе [39].

5.2. Ацетиленовые пероксиалкиновые третичные спирты – производные 4-метоксибензофенона, 1- и 2-бензофенона

Фотосенсибилизированное разложение некоторых алкил- и аралкилпероксидов в полиэтилене протекает только в присутствии нафталина [393]. В работах [34, 50] представлен синтез 2,5-диметил-2-трет.-алкилперокси-5-литийокси-5-метил(фенил)-5-нафтил(арил)алк-3-инов (IV), полученных реакцией пероксиацетиленидов лития (IIa-в) [полученных действием бутиллития на 3-метил-3-трет.-алкилперокси-1-бутины (Ia-в)], с 4-метоксибензофеноном (IIIa), 1- и 2-ацетонафтоном (IIIб, в). Образующиеся на промежуточной стадии и используемые без выделения в чистом виде пероксиалкоголяты лития (IV) являются реакционноспособными соединениями. При гидролизе соединений (IV) водой были получены пероксиспирты (Va-в-VIIa-в) с выходом 64-78%.

Пероксиацетилениды лития (IV) взаимодействуют с иодистым метилом в присутствии диметилсульфоксида в качестве катализатора с образованием соответствующих 2,5-диметил-2-трет.-алкилперокси-5-метокси-5-метил(фенил)-5-нафтил(арил)алк-3-инов (VIIIa-в-Ха-в) с выходом 61-70%. В отсутствие диметилсульфоксида или гексаметилтриамида фосфорной кислоты, так же, как это описано в работах [10, 20], реакция не идет.



I, II, V-X, R = Me (a), Et (б), Pr (в); III, R¹ = Ph, R² = 4-MeO-C₆H₄ (a), R¹ = Me, R² = 1-C₁₀H₇ (б), 2-C₁₀H₇ (в); R¹ = Ph, R² = 4-MeO-C₆H₄, R³ = H (V), Me (VIII); R¹ = Me, R² = 1-C₁₀H₇, R³ = H (VI), Me (IX); R¹ = Me, R² = 2-C₁₀H₇, R³ = H (VII), Me (X).

Пероксиспирты (Va-v-VIIa-v) очищали методом молекулярной дистилляции [220], пероксисодержащие метиловые эфиры (VIIIa-v-Xa-v) – методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия [290].

Синтезированные соединения (Va-v-Xa-v) – бесцветные или слабоокрашенные жидкости, хорошо растворимые в обычных органических растворителях и не растворимые в воде. Соединения (Va-v-Xa-v) стабильны при хранении при 0-5°C. Физико-химические константы, выходы пероксидов (Va-v-Xa-v) представлены в Таблице 75, данные ПМР спектров – в Таблице 76, УФ спектров – в Таблице 77.

В ИК спектрах соединений (Va-v-Xa-v) присутствуют полосы поглощения, подтверждающие их строение [163]. В спектрах пероксидов (Va-v-Xa-v) отсутствовали полосы поглощения групп C=O и C≡CH исходных кетонов (IIIa-v) и 3-метил-3-*трет*-алкилперокси-1-бутинов (Ia-v) [84]. В спектрах пероксиспиртов (Va-v-VIIa-v) имеется полоса поглощения ассоциированных групп OH при 3440±20 см⁻¹. Простые эфиры (VIIIa-v-Xa-v) характеризуются полосой поглощения валентных колебаний связей C-O-C при 1090±10 см⁻¹. Пероксиды на основе 4-метоксибензофенона (Va-v-VIIIa-v) имеют следующие полосы поглощения, подтверждающие наличие ароматических групп ν, см⁻¹: 3085±5, 3060±5, 3030±5 (CH_{Ar}); 1605±5, 1580±5, 1500±5 (скелетные колебания Ar); 835±5, 800±5, 765±5, 745±5, 725±5, 700±5 (CH_{Ar}).

Таблица 75.
 Свойства пероксидов (Va-в-Ха-в).

| № | Выход, % | d_{4}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | M | |
|-----------------|----------|--------------|------------|------------|------|-------------------|--------------|------|---------|-----------|
| | | | | С | Н | | С | Н | найдено | вычислено |
| Va | 78 | 1.0791 | 1.5390 | 75.12 | 7.81 | $C_{22}H_{28}O_4$ | 74.97 | 7.66 | 354.8 | 368.5 |
| Vб | 77 | 1.0778 | 1.5360 | 75.58 | 8.03 | $C_{24}H_{30}O_4$ | 75.36 | 7.91 | 369.4 | 382.5 |
| Vв | 76 | 1.0686 | 1.5345 | 76.04 | 8.29 | $C_{25}H_{32}O_4$ | 75.73 | 8.13 | 380.6 | 396.5 |
| Vг ^a | 74 | — | — | 77.54 | 7.99 | $C_{21}H_{26}O_3$ | 77.27 | 8.03 | 319.4 | 326.4 |
| Vб | 64 | 1.0516 | 1.5505 | 78.05 | 8.19 | $C_{22}H_{28}O_3$ | 77.61 | 8.29 | 323.0 | 340.5 |
| Vв | 69 | 1.0533 | 1.5465 | 78.20 | 8.63 | $C_{23}H_{30}O_3$ | 77.93 | 8.53 | 336.0 | 354.5 |
| VIIa | 65 | 1.2299 | 1.5460 | 77.53 | 8.21 | $C_{21}H_{26}O_3$ | 77.27 | 8.03 | 309.7 | 326.4 |
| VIIб | 71 | 1.1692 | 1.5390 | 77.84 | 8.51 | $C_{22}H_{28}O_3$ | 77.61 | 8.29 | 321.4 | 340.5 |
| VIIa | 68 | 1.0079 | 1.5410 | 78.05 | 8.66 | $C_{23}H_{30}O_3$ | 77.93 | 8.53 | 339.8 | 354.5 |
| VIIIa | 69 | 1.1486 | 1.5305 | 75.51 | 7.98 | $C_{24}H_{30}O_4$ | 75.36 | 7.91 | 370.6 | 382.5 |
| VIIIб | 66 | 1.0189 | 1.5230 | 76.08 | 8.31 | $C_{25}H_{32}O_4$ | 75.73 | 8.13 | 382.7 | 396.5 |
| VIIIa | 64 | 0.9349 | 1.5260 | 76.18 | 8.45 | $C_{26}H_{34}O_4$ | 76.06 | 8.35 | 389.1 | 410.6 |
| IXa | 68 | 1.0510 | 1.5305 | 77.84 | 8.45 | $C_{22}H_{28}O_3$ | 77.61 | 8.29 | 326.3 | 340.5 |
| IXб | 65 | 1.0624 | 1.5370 | 78.16 | 8.79 | $C_{23}H_{30}O_3$ | 77.93 | 8.53 | 343.0 | 354.5 |
| IXв | 70 | 0.9480 | 1.5200 | 78.51 | 8.99 | $C_{24}H_{32}O_3$ | 78.22 | 8.75 | 359.3 | 368.5 |
| Ха | 61 | 0.9587 | 1.5330 | 77.88 | 8.43 | $C_{22}H_{28}O_3$ | 77.61 | 8.29 | 324.0 | 340.5 |
| Хб | 68 | 0.9793 | 1.5245 | 78.14 | 8.81 | $C_{23}H_{30}O_3$ | 77.93 | 8.53 | 341.6 | 354.5 |
| Хв | 69 | 0.9512 | 1.5225 | 78.43 | 9.03 | $C_{24}H_{32}O_3$ | 78.22 | 8.75 | 350.4 | 368.5 |

Примечание. а) Т. пл. 73–74°C.

Таблица 76.
 ПМР спектры пероксидов (Va-в-Ха-в).

| № | Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Va | 1.22 c (9H, Me ₃ COO), 1.52 c (6H, Me ₂ C), 2.87 c (1H, OH), 3.76 c (3H, MeO), 6.65–7.65 м (9H, Ph и C ₆ H ₄) |
| Vб | 0.87 τ (3H, MeCH ₂), 1.18 c (6H, Me ₂ COO), 1.52 c (6H, Me ₂ C), 1.54 κ (2H, CH ₂), 2.82 c (1H, OH), 3.75 c (3H, MeO), 6.75–7.68 м (9H, Ph и C ₆ H ₄) |
| Vв | 0.88 τ [3H, Me(CH ₂) ₂], 1.18 c (6H, Me ₂ COO), 1.40–1.57 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.53 c (6H, Me ₂ C), 2.84 c (1H, OH), 3.74 c (3H, MeO), 6.76–7.67 м (9H, Ph и C ₆ H ₄) |
| Vгa | 1.21 c (9H, Me ₃ COO), 1.45 c (6H, Me ₂ C), 2.10 c (3H, Me), 2.82 c (1H, OH), 7.20–8.08 м, 8.72–8.88 м (7H, C ₁₀ H ₇) |
| Vб | 0.86 τ (3H, MeCH ₂), 1.16 c (6H, Me ₂ COO), 1.46 c (6H, Me ₂ C), 1.50 κ (2H, CH ₂), 2.16 c (3H, MeCOH), 2.77 c (1H, OH), 7.20–8.16 м, 8.72–8.86 м (7H, C ₁₀ H ₇) |
| Vгa | 0.85 τ [3H, Me(CH ₂) ₂], 1.15 c (6H, Me ₂ COO), 1.48 c (6H, Me ₂ C), 1.07–1.60 м [4H, (CH ₂) ₂], 2.16 c (3H, MeCOH), 7.21–8.17 м, 8.71–8.88 м (7H, C ₁₀ H ₇) |
| VIIa | 1.22 c (9H, Me ₃ COO), 1.54 c (6H, Me ₂ C), 1.82 c (3H, Me), 2.62 c (1H, OH), 7.40–8.18 м (7H, C ₁₀ H ₇) |
| VIIб | 0.89 τ (3H, MeCH ₂), 1.21 c (6H, Me ₂ COO), 1.52 c (6H, Me ₂ C), 1.55 κ (2H, CH ₂), 1.83 c (3H, MeCOH), 2.78 c (1H, OH), 7.38–8.15 м (7H, C ₁₀ H ₇) |
| VIIa | 0.88 τ [3H, Me(CH ₂) ₂], 1.22 c (6H, Me ₂ COO), 1.43–1.57 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.52 c (6H, Me ₂ C), 1.83 c (3H, MeCOH), 7.38–8.15 м (7H, C ₁₀ H ₇) |
| VIIIa | 1.23 c (9H, Me ₃ COO), 1.56 c (6H, Me ₂ C), 3.33 c (3H, MeOCC≡C), 3.75 c (3H, MeOC ₆ H ₄), 6.75–7.63 м (9H, Ph и C ₆ H ₄) |
| VIIIб | 0.88 τ (3H, MeCH ₂), 1.18 c (6H, Me ₂ COO), 1.46 c (6H, Me ₂ C), 1.57 κ (2H, CH ₂), 3.81 c (3H, MeOCC≡C), 3.74 c (3H, MeOC ₆ H ₄), 6.74–7.62 м (9H, Ph и C ₆ H ₄) |
| VIIIa | 0.89 τ [3H, Me(CH ₂) ₂], 1.18 c (6H, Me ₂ COO), 1.43–1.55 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.52 c (6H, Me ₂ C), 3.31 c (3H, MeOCC≡C), 3.75 c (3H, MeOC ₆ H ₄), 6.75–7.67 м (9H, Ph и C ₆ H ₄) |

Продолжение таблицы 76.

| № | Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IXa | 1.28 c (9H, Me ₃ COO), 1.59 c (6H, Me ₂ C), 1.99 c (3H, MeCC≡C), 3.24 c (3H, MeO), 7.32–8.13 м, 8.72–8.91 м (7H, C ₁₀ H ₇) |
| IXб | 0.91 τ (3H, MeCH ₂), 1.24 c (6H, Me ₂ COO), 1.56 м (2H, CH ₂), 1.58 c (6H, Me ₂ C), 2.00 (3H, MeCC≡C), 3.24 c (3H, MeO), 7.30–8.15 м, 8.75–8.91 м (7H, C ₁₀ H ₇) |
| IXв | 0.89 τ [3H, Me(CH ₂) ₂], 1.24 c (6H, Me ₂ COO), 1.40–1.60 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.58 c (6H, Me ₂ C), 1.99 c (3H, MeOCC≡C), 3.21 c (3H, MeO), 7.40–8.15 м, 8.75–8.90 м (7H, C ₁₀ H ₇) |
| Ха | 1.30 c (9H, Me ₃ COO), 1.61 c (6H, Me ₂ C), 1.79 c (3H, MeCC≡C), 3.22 c (3H, MeO), 7.40–8.20 м (7H, C ₁₀ H ₇) |
| Хб | 0.91 τ (3H, MeCH ₂), 1.25 c (6H, Me ₂ COO), 1.55 κ (2H, CH ₂), 1.60 c (6H, Me ₂ C), 1.78 c (3H, MeCC≡C), 3.23 c (3H, MeO), 7.40–8.15 м (7H, C ₁₀ H ₇) |
| Хв | 0.89 τ [3H, Me(CH ₂) ₂], 1.26 c (6H, Me ₂ COO), 1.40–1.55 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.60 c (6H, Me ₂ C), 1.78 c (3H, MeCC≡C), 3.23 c (3H, MeO), 7.40–8.18 м (7H, C ₁₀ H ₇) |

Таблица 77.
УФ спектры пероксидов (Va-в-Ха-в).

| № | $\lambda_{\text{макс}}, \text{ нм } (\epsilon \cdot 10^{-3})$ |
|-------|---------------------------------------------------------------|
| IIIa | 204 (14), 221 (8), 254 (6), 290 (12) |
| IIIб | 210 (62), 239 (29), 295 (12) |
| IIIв | 208 (13), 240 (31), 247 (34), 283 (6) |
| Va | 204 (13), 233 (8) |
| Vб | 204 (13), 232 (8) |
| Vв | 205 (14), 233 (9) |
| VIa | 222 (80) |
| VIб | 223 (81) |
| VIв | 223 (82) |
| VIIa | 225 (80) |
| VIIб | 225 (81) |
| VIIв | 223 (81) |
| VIIIa | 208 (18), 234 (13) |
| VIIIб | 204 (18), 232 (14) |
| VIIIв | 206 (18), 232 (12) |
| IXa | 224 (81) |
| IXб | 224 (81) |
| IXв | 225 (81) |
| Ха | 225 (80) |
| Xб | 224 (80) |
| Xв | 224 (81) |

Таблица 78.
Данные оценки термической устойчивости пероксидов (Va-в-Ха-в)
методом дериватографии на первой стадии разложения.

| № | Т. разл., °C | | | Потеря массы, % |
|-------|--------------|----------|--------------|-----------------------|
| | начальная | конечная | максимальная | |
| Va | 142 | 215 | 182 | 23.0 |
| Vб | 138 | 205 | 177 | 23.5 |
| Vв | 135 | 205 | 178 | 22.0 |
| VIa | 140 | 198 | 180 | 31.0 |
| VIб | 135 | 195 | 175 | 25.0 |
| VIв | 138 | 195 | 176 | 23.0 |
| VIIa | 136 | 185 | 164 | 23.5 |
| VIIб | 130 | 205 | 175 | 24.5 |
| VIIв | 122 | 185 | 160 | 21.0 |
| VIIIa | 145 | 213 | 187 | 23.0 |
| VIIIб | 138 | 198 | 171 | 25.0 |
| VIIIв | 140 | 205 | 178 | 24.0 |
| IXa | 148 | 212 | 176 | 29.5 |
| IXб | 142 | 218 | 188 | 29.0 |
| IXв | 141 | 208 | 182 | 32.0 |
| Ха | 142 | 195 | 172 | 23.0 |
| Xб | 136 | 215 | 190 | 28.0 |
| Xв | 132 | 198 | 172 | 27.0 |

В спектрах пероксидов – производных 1-ацетонафталина (VIa-в-IXa-в) присутствуют следующие полосы поглощения, ν , см^{-1} : 3095 ± 5 , 3050 ± 5 (CH_{Ar}); 1600 ± 5 , 1575 ± 5 , 1505 ± 5 (скелетные колебания Ar); 820 ± 5 , 750 ± 5 (CH_{Ar}).

Методом дериватографии [100, 101, 192] произведена оценка термической устойчивости синтезированных пероксидов (Va-в-Xa-в). Данные дериватографической оценки термической устойчивости соединений (Va-в-Xa-в) на первой стадии разложения представлены в Таблице 78. Пероксиспирты (Va-в-VIIa-в) и простые эфиры (VIIIa-в-Xa-в) – относительно термически стабильные соединения. Пероксиспирты (Va-в-VIIa-в) начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом лишь при $124\text{--}142^\circ\text{C}$. Замена гидроксильной группы в пероксиспиртах (Va-в-VIIa-в) на метоксигруппу приводит к некоторому повышению термической устойчивости пероксисодержащих простых эфиров (VIIIa-в-Xa-в), более заметному в ряду эфиров (IXa-в, Xa-в) на основе пероксиспиртов (VIa-в-VIIa-в) – производных 1- и 2-ацетонафтонов. Так, простые эфиры с *трет.*-бутилпероксигруппами (IXa, Xa) начинают разлагаться при 148 и 142°C соответственно, что на $6\text{--}8^\circ\text{C}$ выше температуры разложения исходных пероксиспиртов (VIa, VIIa).

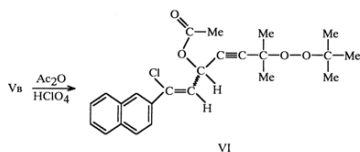
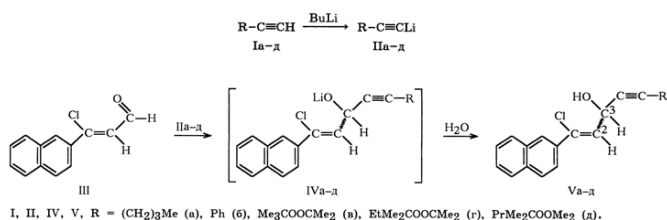
2,5-Диметил-2-трет.-алкилперокси-5-гидрокси-5-метил(фенил)-5-нафтил(арил)алк-3-ины (Va-в-VIIa-в). 0.011 Моль бутиллития (гексановый раствор) [306] прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до $-40\text{--}20^\circ\text{C}$ и интенсивно перемешиваемому раствору 0.013 моль пероксиалкина (Ia-в) в 20 мл абсолютного тетрагидрофурана. Смесь продолжали перемешивать 1 ч и прибавляли к ней 0.01 моль кетона (IIIa-в), поднимали температуру до $20\text{--}23^\circ\text{C}$ в течение $1\text{--}2$ ч, перемешивали еще $3\text{--}4$ ч и оставляли на 18 ч. К образовавшимся пероксиалкоголятам лития (IV) добавляли 100 мл воды, пероксиспирты (Va-в, VIIa-в) экстрагировали гексаном, сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли. Соединения (Va-в, VIb, в-Xa-в) очищали молекулярной дистилляцией (110°C , $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) [220], соединение (VIa) – перекристаллизацией из гексана.

2,5-Диметил-2-трет.-алкилперокси-5-метокси-5-метил(фенил)-5-нафтил(арил)алк-3-ины (VIIIa-в-Xa-в). К раствору, содержащему 0.01 моль пероксиалкоголятов лития (IV), прибавляли 0.012 моль иодистого метила и 3 мл диметилсульфоксида. В случае использования иодистых метила и этила реакция завершалась за 18 ч при $20\text{--}23^\circ\text{C}$. К реакционной смеси добавляли 100 мл гексана, органический слой промывали водой и 30% -ным раствором NaOH , сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли. Пероксиды (VIIIa-в-Xa-в) очищали методом колоночной хроматографии на Al_2O_3 , элюент – гексан.

Более подробно материалы подглавы 5.2. изложены в работах [34, 50].

5.3. Вторичные ацетиленовые спирты и пероксисодержащие соединения – производные (Z)-3-(2-нафтил)-3-хлор-2-пропеналя

В работе [25] описан синтез 2-нафтилхлорзамещенных ацетиленовых вторичных спиртов (Va-д), в том числе содержащих пероксидную группу в молекуле [соединения (Vb-д)], проведена оценка термической устойчивости синтезированных пероксидных производных. Вторичные ацетиленовые спирты (Va-д) получали взаимодействием (Z)-3-(2-нафтил)-3-хлор-2-пропеналя (III) и ацетиленидов лития (IIa-д), которые, в свою очередь, синтезировали действием бутиллития на 1-гексин (Ia), фенилацетилен (Iб) и 3-метил-3-*трет.*-алкилперокси-1-бутины (Iв-д). Спирты (Va-д) были выделены с препаративными выходами 65-91%.



Исходный (Z)-3-(2-нафтил)-3-хлор-2-пропеналь (III) был синтезирован формилированием 2-ацетилнафталина по реакции Вильсмайера-Хаака [8] по методике, аналогичной приведенной в работе [42].

Полученные вторичные ацетиленовые спирты (Va-д) являются устойчивыми и реакционноспособными соединениями. На примере пероксисодержащего спирта (Va) было проведено ацилирование уксусным ангидридом в присутствии каталитических количеств 57%-ной HClO₄, которое привело к соответствующему пероксисодержащему сложному эфиру (VI) с выходом 78%.

Состав и строение синтезированных вторичных спиртов (Va-д) и сложного эфира (VI) установлено на основании данных УФ, ПМР и ИК спектров и элементного анализа (Таблицы 79-81). В ИК спектрах спиртов (Va-д) отсутствует полоса поглощения карбонильной группы и наблюдаются характеристические полосы колебаний связей О-Н в интервале 3300-3425 см⁻¹ и C≡C группы в области 2220-2240 см⁻¹. Наличие пероксидного фрагмента в молекулах производных (Vb-д, VI) подтверждается полосами поглощения с частотами 860-870 см⁻¹.

УФ спектр исходного пропеналя (III) (Таблица 81) по соотношению интенсивностей максимумов поглощения идентичен спектру нафталина [302].

Таблица 79.
 Свойства соединений (III, Va-д, VI).

| № | Выход, % | Т. пл., °С | Найдено, % | | | Формула | Вычислено, % | | | М | |
|-----|----------|------------|------------|------|-------|--------------------------------------------------|--------------|------|-------|---------|-----------|
| | | | С | Н | Cl | | С | Н | Cl | найдено | вычислено |
| III | 65 | 62–63 | 72.38 | 4.45 | 16.05 | C ₁₃ H ₉ ClO | 72.07 | 4.19 | 16.36 | 210.1 | 216.7 |
| Va | 91 | 35–36 | 76.71 | 6.80 | 11.12 | C ₁₉ H ₁₉ ClO | 76.37 | 6.41 | 11.86 | 284.7 | 298.8 |
| V6 | 88 | 92–93 | 79.66 | 4.88 | 11.03 | C ₂₁ H ₁₅ ClO | 79.12 | 4.74 | 11.12 | 303.8 | 318.8 |
| Va | 76 | 59–60 | 71.17 | 7.03 | 8.98 | C ₂₂ H ₂₅ ClO ₃ | 70.86 | 6.74 | 9.51 | 360.0 | 372.9 |
| Vr | 72 | 47–48 | 71.74 | 7.19 | 8.65 | C ₂₃ H ₂₇ ClO ₃ | 71.40 | 7.03 | 9.16 | 381.1 | 386.9 |
| Vд | 71 | 42–43 | 72.21 | 7.54 | 8.30 | C ₂₄ H ₂₉ ClO ₃ | 71.90 | 7.29 | 8.84 | 388.2 | 400.9 |
| VI | 78 | – | 60.63 | 5.94 | 7.04 | C ₂₄ H ₂₇ ClO ₄ | 60.63 | 5.85 | 7.11 | 465.3 | 478.9 |

Таблица 80.
 ПМР спектры соединений (III, Va-д, VI).

| № | Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д. |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| III | 6.77 д (1H, C=CH, ³ J 7 Гц), 7.45–8.40 м (7H, C ₁₀ H ₇), 10.25 д (1H, CHO, ³ J 7 Гц) |
| Va | 0.92 τ (3H, Me), 1.40–1.50 м [4H, (CH ₂) ₂], 2.20 τ (2H, CH ₂ C≡C), 2.29 с (1H, OH), 5.52 д (1H, CHC≡C, ³ J 8 Гц), 6.44 д (1H, C=CH, ³ J 8 Гц), 7.37–8.15 м (7H, C ₁₀ H ₇) |
| V6 | 2.33 с (1H, OH), 5.78 д (1H, CHC≡C, ³ J 8 Гц), 6.51 д (1H, C=CH, ³ J 8 Гц), 7.20–8.18 м (12H, Ph и C ₁₀ H ₇) |
| Vв | 1.25 с (9H, Me ₃ COO), 1.51 с (6H, Me ₂ C), 2.32 с (1H, OH), 5.52 д (1H, CHC≡C, ³ J 8 Гц), 6.42 д (1H, C=CH, ³ J 8 Гц), 7.40–8.15 м (7H, C ₁₀ H ₇) |
| Vr | 0.89 τ (3H, Me), 1.21 с (6H, Me ₂ COO), 1.50 с (6H, Me ₂ C), 1.55 к (2H, CH ₂), 2.18 с (1H, OH), 5.50 д (1H, CHC≡C, ³ J 8 Гц), 6.42 д (1H, C=CH, ³ J 8 Гц), 7.35–8.12 м (7H, C ₁₀ H ₇) |
| Vд | 0.86 τ (3H, Me), 1.22 с (6H, Me ₂ COO), 1.40–1.55 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.50 с (6H, Me ₂ C), 2.29 с (1H, OH), 5.52 д (1H, CHC≡C, ³ J 8 Гц), 6.42 д (1H, C=CH, ³ J 8 Гц), 7.38–8.12 м (7H, C ₁₀ H ₇) |
| VI | 1.25 с (9H, Me ₃ COO), 1.50 с (6H, Me ₂ C), 2.12 с [3H, MeC(O)], 6.48 д. д (2H, 2CH, ³ J 8 Гц), 7.45–8.20 м (7H, C ₁₀ H ₇) |

Таблица 81.
 ИК и УФ спектры соединений (III, Va-д, VI).

| № | ИК спектр, ν, см ^{–1} | УФ спектр, λ _{макс} , нм (ε) |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| III | 3055 (CH _{Ar}); 3035 (C–H); 2855, 2755 (CH _{Alk}); 1665 (C=O); 1650 (C=C); 1600, 1590, 1505 (Ar); 850, 810, 785, 740, 695 (CH _{Ar}) | 221 (49000), 244 (22000), 269 (18000), 306 (9000) |
| Va | 3300 (OH); 3055 (CH _{Ar}); 2955, 2925, 2865, 2855 (CH _{Alk}); 2235 (C≡C); 1620, 1590, 1500 (Ar); 1470 (CH ₂); 1000 (C–OH); 810, 740 (CH _{Ar}) | 210 (20000), 249 (40000), 275 (10000), 288 (13000), 300 (10000) |
| V6 | 3440 (OH); 3080, 3060, 3025 (CH _{Ar}); 2925 (CH _{Alk}); 2220 (C≡C); 1620 (C=C); 1595, 1500, 1485 (Ar); 1005 (C–OH); 860, 835, 810, 795, 680, 670 (CH _{Ar}) | 205 (63000), 240 (62000), 256 (67000), 268 (30000), 286 (32000), 298 (31000) |
| Vв | 3425 (OH); 3060 (CH _{Ar}); 2980, 2930, 2870 (CH _{Alk}); 2230 (C≡C); 1620 (C=C); 1580, 1500 (Ar); 1040 (C–OH); 870 (O–O); 855, 830, 810, 790, 745 (CH _{Ar}) | 209 (20000), 248 (40000), 269 (10000), 284 (110000), 298 (10000) |
| Vr | 3425 (OH); 3055 (CH _{Ar}); 2980, 2940, 2875 (CH _{Alk}); 2225 (C≡C); 1620 (C=C); 1590, 1500 (Ar); 1465 (CH ₂); 1040 (C–OH); 860 (O–O); 835, 810, 790, 740 (CH _{Ar}) | 209 (22000), 249 (46000), 275 (11000), 288 (12000), 300 (11000) |
| Vд | 3350 (OH); 3055 (CH _{Ar}); 2980, 2955, 2870 (CH _{Alk}); 2230 (C≡C); 1620 (C=C); 1590, 1495 (Ar); 1460 (CH ₂); 1040 (C–OH); 860 (O–O); 830, 810, 790, 740 (CH _{Ar}) | 209 (21000), 249 (45000), 275 (11000), 288 (11000), 300 (10000) |
| VI | 3060 (CH _{Ar}); 2980, 2940, 2865 (CH _{Alk}); 2240 (C≡C); 1745 (C=O); 1630 (C=C); 1590, 1500 (Ar); 865 (O–O); 820, 750 (CH _{Ar}) | 209 (20000), 250 (30000), 272 (9000), 288 (10000) |

Небольшой гипсохромный сдвиг максимумов поглощения, расположенных в длинноволновой части спектра соединения (III) и увеличение их экстинкции, а также появление дополнительного максимума в области 244 нм связаны с наличием в молекуле пропеналя экзоциклической C=C группы и сопряженной с ней C=O группы, вносящих вклад в систему π-π*-электронных переходов основного хромоформного фрагмента – нафталинового ядра [302, 366, 367]

(Таблица 81). В спектрах спиртов (Va-д) основной максимум поглощения смещается в область 240-249 нм. При сравнении со спектром исходного пропеналя (III), в спектрах спиртов (Va-д) наблюдалось усиление поглощения в длинноволновой части спектра, обусловленное превращением карбонильной группы в гидроксильную и появлением в молекуле $C\equiv C$ группы. Появление высокоинтенсивного максимума при 250 нм и значительного возрастания интенсивности остальных максимумов в УФ спектре соединения (Vв) вызвано введением дополнительного хромофора – бензольного ядра. В УФ спектре сложного эфира (VI) наблюдалось сглаживание интенсивности максимумов поглощения в длинноволновой области спектра [302].

В спектрах ПМР синтезированных веществ (Таблица 80) сигналы групп C^2H и C^3H проявляются в виде пар дублетов близкой интегральной интенсивности, что указывает на образование соединений (Va-д, VI) в виде смеси *s-цис*- и *s-транс*-изомеров относительно связи C^2-C^3 в равном соотношении, в то время как исходный хлорпропеналь (III) представляет собой индивидуальный *s-цис*-изомер. Это свидетельствует о нестереоселективности протекания восстановления альдегидной группы под действием ацетиленидов лития.

Методом дериватографии [100, 101, 192] произведена оценка термической устойчивости синтезированных пероксидов (Vв-д, VI). Анализ полученных параметров термоустойчивости показывает, что пероксисодержащие спирты с *трет.*-бутилперокси- (Vв) и *трет.*-пентилпероксигруппами (Vг) по термической устойчивости находятся на уровне термостабильности аналогичных пероксиспиртов – производных (Z)-3-(1-адамантил)-3-хлор-2-пропеналя [42]. Соединения (Vв, г) начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом при 108-110°C, аналогичные соединения на основе (Z)-3-(1-адамантил)-3-хлор-2-пропеналя – при 110-112°C [42]. Пероксиспирт (Vд) с 2-метил-2-пентилпероксигруппой начинает разлагаться при 104°C, что на 4-6°C ниже температуры начала разложения пероксиспиртов (Vв, г) с *трет.*-бутил- и *трет.*-пентилпероксигруппами. Интервал интенсивного разложения (на первой стадии) для пероксиспиртов (Vв-д) составляет от 104-110 до 180-190°C с максимумом 150-157°C и потерей массы 22-31%. Как и в случае пероксидных производных (Z)-3-(1-адамантил)-3-хлор-2-пропеналя [42], замена гидроксильной группы на ацетилксигруппу в пероксиспирте (Vв) приводит к заметному повышению термоустойчивости соответствующего сложного эфира (VI). Соединение (VI) начинает разлагаться при 125°C, что на 15°C выше начала разложения исходного пероксиспирта (Vв). Интервал интенсивного разложения (на первой стадии) для сложного эфира (VI) составляет 125-200°C с максимумом 167°C и потерей массы 36%.

3-Гидрокси-1-(2-нафтил)-1-хлор-1-нонен-4-ин (Va), 3-гидрокси-1-(2-нафтил)-5-фенил-1-хлор-1-пентен-4-ин (Vб), 3-гидрокси-6-метил-1-(2-нафтил)-6-[*трет.*-бутил- (Vв), или *трет.*-пентил- (Vг), или 2-метил-2-пентил- (Vд)]перокси-1-хлор-1-гептен-4-ины. К раствору 0.0055 моль бутиллития

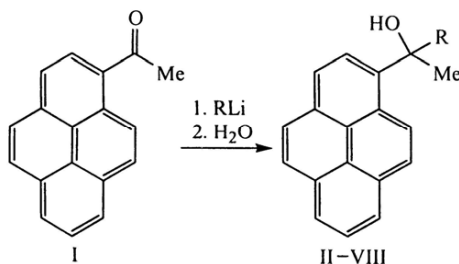
(гексановый раствор) [306] прибавляли при интенсивном перемешивании в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до $-40 \div -20^\circ\text{C}$ раствору 0.0065 моль алкина (Ia-д) в 10 мл сухого диэтилового эфира. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при $-40 \div -20^\circ\text{C}$, а затем в течение 0.5 ч температуру поднимали до 0°C и прибавляли к ней в один прием 0.045 моль (Z)-3-(2-нафтил)-3-хлор-2-пропеналь (III). Температуру реакционной смеси поднимали за 1-2 ч до $20-23^\circ\text{C}$, перемешивали 3-4 ч и оставляли на 18 ч. К реакционной смеси добавляли 100 мл гексана, алкогольаты спиртов (IVa-д) гидролизовали водой, гексаново-эфирный раствор сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли. Спирты (Va-д) очищали перекристаллизацией из гексана.

3-Ацетилокси-6-метил-1-(2-нафтил)-6-трет.-бутилперокси-1-хлор-1-гептен-4-ин (VI). К 0.005 моль пероксиспирта (Vв) в 5 мл абсолютного диэтилового эфира при $0-5^\circ\text{C}$ прибавляли за 2-3 мин раствор 0.1 мл 57%-ной HClO_4 в 3 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь выдерживали при $0-5^\circ\text{C}$ 0.5 ч, температуру поднимали до $20-23^\circ\text{C}$ и оставляли на 18 ч. Далее к реакционной смеси добавляли 50 мл гексана, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO_3 и снова водой до нейтральной реакции, сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли, сложный эфир (VI) очищали методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, элюент – гексан-эфир.

Более подробно материалы подглавы 5.3. изложены в работе [25].

5.4. Третичные ацетиленовые пероксиспирты – производные 1-ацетилпирена

В работе [26] описан синтез третичных спиртов (II-VIII) действием на 1-ацетилпирен (I) (т. пл. $86-89^\circ\text{C}$, чистотой 97% [394]) бутиллитием, алкилацетиленидами и пероксияцетиленидами лития. Третичные спирты, содержащие в своем составе кроме ароматического пиренового фрагмента, ацетиленовую (III-VIII) и пероксидную (V-VIII) группы, были синтезированы с выходом 80-90%.



$\text{R} = \text{Bu}$ (II), $\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{Me}$ (III), $\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_{15}\text{Me}$ (IV),
 $\text{C}\equiv\text{CCMe}_2\text{OOCMe}_3$ (V), $\text{C}\equiv\text{CCMe}_2\text{OOCMe}_2\text{Et}$ (VI),
 $\text{C}\equiv\text{CCMe}_2\text{OOCMe}_2\text{Pr}$ (VII), $\text{C}\equiv\text{CCMe}_2\text{OOCMe}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (VIII).

Соединения (II-VIII) очищали методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, они представляют собой желтые вязкие маслообразные вещества, хорошо растворимые в обычных органических растворителях и не растворимые в воде. Получить соединения (II-VIII) в кристаллической форме не удалось. Соединения (II-VIII) стабильны при хранении при 0-5°C в темноте. Строение ацетиленовых спиртов (II-VIII) подтверждено данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы, ИК, УФ и ПМР спектров. Чистота полученных соединений, согласно данных ПМР спектроскопии, составляла 95-96%.

Третичные спирты – производные 1-ацетилпирена (II-VIII). К раствору 5.5 моль бутиллития (или алкилацетиленида или пероксиацетиленида лития, полученных действием бутиллития на соответствующие монозамещенные алкины или пероксиалкины [127-130]) в 50 мл смеси бензола с абсолютным диэтиловым эфиром, при интенсивном перемешивании при -20°C в атмосфере аргона в один прием прибавляли 4 ммоль 1-ацетилпирена (I). Температуру реакционной смеси медленно доводили до 20-23°C, перемешивали 2-3 ч до полного растворения кристаллов соединения (I). Реакционную смесь оставляли на 15-20 ч при 20-23°C, разбавляли 100 мл гексана, 3-4 раза промывали водой. Органический слой отделяли, сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли, остатки вакуумировали. Третичные спирты (II-VIII) очищали методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия [290].

2-(1-Пиренил-2-гексано) (II). Выход 80%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3440 (ОН), 3115, 3090, 3040 (CH_{Ar}), 2955, 2929, 2869 (CH_{Alk}), 1625, 1595, 1584, 1540, 1507, 1383, 1253, 1231 (Ar), 1131 (C-O), 848, 820, 758, 721, 684, 670, 635 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (26000), 209 (18000), 233 (42000), 243 (70000), 255 (14000), 265 (28000), 277 (49000), 313 (13000), 328 (30000), 343 (47000). Спектр ПМР, δ , м.д.: 0.73 т (3H, Me), 1.00-1.35 м [4H, (CH_2)₂], 1.86 с (3H, Me), 2.15 к (2H, CH_2), 2.90 с (1H, OH), 7.60-9.05 м (9H_{аром.}). Найдено, %: C 87.64; H 7.45. *M* 290.7. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}$. Вычислено, %: C 87.28; H 7.33. *M* 302.4.

2-(1-Пиренил)-3-нонин-2-ол (III). Выход 84%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3420 (ОН), 3115, 3092, 3040 (CH_{Ar}), 2955, 2930, 2870, 2860 (CH_{Alk}), 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1625, 1595, 1580, 1510, 1380, 1255, 1231 (Ar), 1460 (CH_2), 1083 (C-O), 844, 820, 760, 720, 684 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (25000), 209 (18000), 233 (43000), 243 (70000), 255 (14000), 265 (28000), 277 (50000), 313 (13000), 328 (30000), 343 (47000). Спектр ПМР, δ , м.д.: 0.74 т (3H, Me), 1.00-1.65 м [6H, (CH_2)₃], 2.04 с (3H, Me), 2.15 к (2H, CH_2), 2.95 с (1H, OH), 7.45-9.05 м (9H_{аром.}). Найдено, %: C 88.67; H 7.35. *M* 324.4. $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}$. Вычислено, %: C 88.20; H 7.10. *M* 340.5.

2-(1-Пиренил)-3-эйкозин-2-ол (IV). Выход 85%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3420 (ОН), 3114, 3087, 3041 (CH_{Ar}), 2924, 2852 (CH_{Alk}), 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1620, 1594, 1580, 1510, 1383, 1253, 1231 (Ar), 1465 (CH_2), 1085 (C-O), 846, 830, 820, 760, 721, 682 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 205 (24000), 209 (18000), 233 (42000), 243 (70000), 255 (13000), 265 (27000), 277 (50000), 300 (6000), 313 (12000), 328 (30000), 343

(46000). Спектр ПМР, δ , м.д.: 0.86 т (3Н, Ме), 1.05-2.65 м [28Н, (CH₂)₁₄], 2.13 с (3Н, Ме), 2.18 к (2Н, CH₂), 2.75 с (1Н, ОН), 7.75-9.20 м (9Н_{аром.}). Найдено, %: С 87.85; Н 9.42. *М* 481.9. С₃₆Н₄₆О. Вычислено, %: С 87.40; Н 9.37. *М* 494.8.

5-трет.-Бутилперокси-5-метил-2-(1-пиренил)-3-гексин-2-ол (V). Выход 82%. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3422 (ОН), 3115, 3090, 3040 (CH_{Ar}), 2979, 2931, 2865 (CH_{Alk}), 1630, 1600, 1580, 1510, 1375, 1362, 1247 (Ar), 1154, 1082 (C-O), 867 (O-O), 847, 827, 819, 760, 723, 683 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (25000), 209 (18000), 233 (45000), 243 (70000), 255 (15000), 265 (28000), 277 (50000), 300 (6000), 313 (13000), 328 (30000), 345 (48000). Спектр ПМР, δ , м.д.: 1.23 с (9Н, Me₂COO), 1.49 с (6Н, Me₂C), 2.13 с (3Н, Ме), 2.74 с (1Н, ОН), 7.85-9.15 м (9Н_{аром.}). Найдено, %: С 81.16; Н 7.19. *М* 388.2. С₂₇Н₂₈О₃. Вычислено, %: С 80.97; Н 7.05. *М* 400.5.

5-Метил-5-трет.-пентилперокси-2-(1-пиренил)-3-гексин-2-ол (VI). Выход 84%. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3420 (ОН), 3115, 3090, 3041 (CH_{Ar}), 2981, 2935, 2869 (CH_{Alk}), 1630, 1600, 1580, 1510, 1376, 1363, 1247 (Ar), 1461 (CH₂), 1154, 1083 (C-O), 865 (O-O), 848, 826, 820, 761, 723, 682 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (25000), 210 (18000), 233 (44000), 243 (70000), 255 (15000), 265 (28000), 277 (50000), 300 (5000), 313 (13000), 328 (30000), 345 (48000). Спектр ПМР, δ , м.д.: 0.90 т (3Н, Ме), 1.11 с (6Н, Me₂COO), 1.42 к (2Н, CH₂), 1.45 с (6Н, Me₂C), 2.08 с (3Н, Ме), 2.88 с (1Н, ОН), 7.65-9.07 м (9Н_{аром.}). Найдено, %: С 81.45; Н 7.42. *М* 403.6. С₂₈Н₃₀О₃. Вычислено, %: С 81.13; Н 7.29. *М* 414.5.

5-Метил-5-(2-метил-2-пентилперокси)-2-(1-пиренил)-3-гексин-2-ол (VII). Выход 90%. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3405 (ОН), 3115, 3090, 3040 (CH_{Ar}), 2983, 2959, 2935, 2871 (CH_{Alk}), 1630, 1598, 1580, 1510, 1377, 1362, 1249 (Ar), 1460 (CH₂), 1153, 1083 (C-O), 865 (O-O), 849, 828, 760, 724, 684 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (24000), 210 (18000), 233 (44000), 243 (70000), 255 (15000), 265 (28000), 277 (50000), 300 (6000), 313 (13000), 328 (30000), 345 (48000). Спектр ПМР, δ , м.д.: 0.89 т (3Н, Ме), 1.15 с (6Н, Me₂COO), 1.25-1.55 м [4Н, 4(CH₂)₂], 1.45 с (6Н, Me₂C), 2.07 с (3Н, Ме), 2.92 с (1Н, ОН), 7.65-9.07 м (9Н_{аром.}). Найдено, %: С 81.70; Н 7.61. *М* 410.3. С₂₉Н₃₂О₃. Вычислено, %: С 81.27; Н 7.53. *М* 428.6.

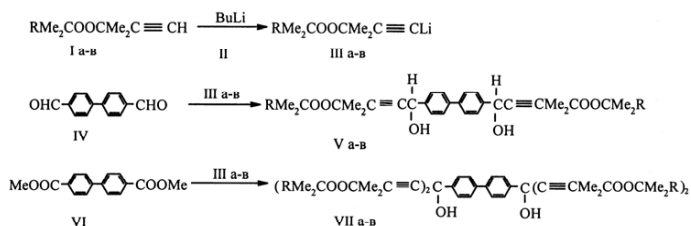
5-Метил-2-(1-пиренил)-5-(2-фенилпроп-2-илперокси)-3-гексин-2-ол (VIII). Выход 86%. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3420 (ОН), 3112, 3090, 3065, 3040, 3030, 3012 (CH_{Ar}), 2983, 2933, 2870 (CH_{Alk}), 1630, 1605, 1590, 1515, 1447, 1377, 1360, 1253 (Ar), 1151, 1083 (C-O), 862 (O-O), 849, 820, 762, 720, 699, 680 (CH_{Ar}). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 205 (31000), 210 (20000), 234 (43000), 244 (70000), 255 (14000), 265 (28000), 277 (50000), 300 (6000), 314 (13000), 328 (30000), 343 (48000). Спектр ПМР, δ , м.д.: 1.45 с (6Н, Me₂COO), 1.49 с (6Н, Me₂C), 2.12 с (3Н, Ме), 2.78 с (1Н, ОН), 7.00-9.12 м (14Н_{аром.}). Найдено, %: С 83.38; Н 6.55. *М* 449.0. С₃₂Н₃₀О₃. Вычислено, %: С 83.09; Н 6.54. *М* 462.6.

Более подробно материалы подглавы 5.4. изложены в работе [26].

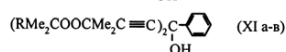
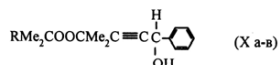
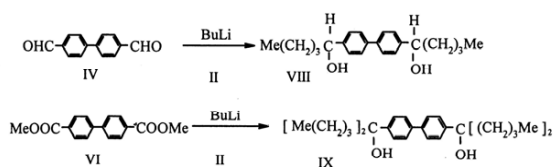
5.5. Третичные ацетиленовые дипероксиспирты – производные 4,4'-диформилбифенила и диметилового эфира 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты

Ацетиленовые пероксисодержащие спирты нашли применение в качестве структурирующих агентов полиэтилена и инициаторов прививки мономеров к полиэтилену, при этом полученные полимерные материалы обладают широким диапазоном прочностных характеристик и повышенной устойчивостью к термоокислительной деструкции [116, 229].

В работе [41] описан синтез ацетиленовых вторичных и третичных пероксисодержащих диолов реакцией пероксияцетиленов лития (IIIa-в) с замещенными бифенилами: 4,4'-диформилбифенилом (IV) и диметилowym эфиром 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты (VI). Оптимальными условиями проведения реакции пероксияцетиленов лития (IIIa-в) с 4,4'-диформилбифенилом является (мольное соотношение реагентов 3:1, температура -40 - -20°C), при этом с высоким выходом (до 80-83%) получены дипероксидиолы (Va-в). Пероксияцетилениды лития (IIIa-в) взаимодействуют с диметилowym эфиром 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты (VI) (мольное соотношение реагентов 7:1, температура -40 - -20°C) с образованием тетрапероксидиолов (VIIa-в) (выходы 90-94%).



I, III, V, VII, R = Me (a), Et (б), Pr (в)



X, XI, R = Me (a), Et (б), Pr (в).

4,4¹-Диформилбифенил (IV) и диметилвый эфир 4,4¹-бифенилдикарбоновой кислоты (IV) реагируют с бутиллитием (II) с образованием соответствующих непероксидных диолов (VIII, IX) с высоким выходом – до 94%. Полученные диолы представляют интерес для изучения их биологической активности [341].

Таблица 82.

Свойства диолов (Va-в, VIIa-в, VIII, IX).

| Номер соединения | Выход, % | Т пл., °С | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | М | |
|------------------|----------|-----------|------------|-------|-------------------------------------------------|--------------|-------|---------|-----------|
| | | | С | Н | | С | Н | Найдено | Вычислено |
| Va | 83 | — | 73,91 | 8,39 | C ₃₂ H ₄₂ O ₆ | 73,53 | 8,10 | 501,0 | 522,9 |
| Vб | 80 | — | 74,66 | 8,71 | C ₃₄ H ₄₆ O ₆ | 74,15 | 8,42 | 533,4 | 550,7 |
| Vв | 81 | — | 75,03 | 9,02 | C ₃₆ H ₅₀ O ₆ | 74,71 | 8,71 | 561,5 | 578,8 |
| VIIa | 94 | 108–109 | 72,81 | 8,70 | C ₅₀ H ₇₀ O ₁₀ | 72,26 | 8,49 | 790,8 | 831,1 |
| VIIб | 92 | — | 73,50 | 8,94 | C ₅₄ H ₇₈ O ₁₀ | 73,11 | 8,86 | 831,3 | 887,2 |
| VIIв | 90 | — | 74,18 | 9,41 | C ₅₈ H ₈₆ O ₁₀ | 73,85 | 9,19 | 910,4 | 943,3 |
| VIII | 94 | 88–89 | 81,32 | 9,46 | C ₂₂ H ₃₀ O ₂ | 80,94 | 9,26 | 310,1 | 326,5 |
| IX | 93 | 87–88 | 82,51 | 10,76 | C ₃₀ H ₄₆ O ₂ | 82,14 | 10,57 | 421,7 | 438,7 |

Таблица 83.

Данные ПМР спектров диолов (Va-в, VIIa-в, VIII, IX).

| Номер соединения | Спектры ЯМР ¹ H, δ, м. д. |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Va | 1,24 с (18H, 2Me ₃ COO), 1,52 с (12H, 2Me ₂ COO), 5,51 с (2H, 2CH), 7,25–8,20 м [8H, (C ₆ H ₄) ₂] |
| Vб | 0,89 т (6H, 2 Me), 1,20 с (12H, 2Me ₂ COO), 1,50 к (4H, 2CH ₂), 1,55 с (12H, Me ₂ C), 5,52 с (2H, 2CH), 7,20–8,20 м [8H, (C ₆ H ₄) ₂] |
| Vв | 0,89 т (6H, 2 Me), 1,26 с (12H, 2Me ₂ COO), 1,30–1,65 м [8H, 2(CH ₂) ₂], 1,51 с (12H, Me ₂ C), 5,52 с (2H, 2CH), 7,30–8,10 м [8H, (C ₆ H ₄) ₂] |
| VIIa | 1,23 с (36H, 4Me ₃ COO), 1,51 с (24H, 2Me ₂ C), 7,40–7,95 м [8H, (C ₆ H ₄) ₂] |
| VIIб | 0,87 т (12H, 4 Me), 1,19 с (24H, 4Me ₂ COO), 1,48 с (24H, 4Me ₂ C), 1,50 к (8H, 4CH ₂ Me), 7,48–7,97 м [8H, (C ₆ H ₄) ₂] |
| VIIв | 0,88 т (12H, 4 Me), 1,21 с (24H, 4Me ₂ COO), 1,52 с (24H, 4Me ₂ C), 1,35–1,70 м [16H, 4(CH ₂) ₂], 7,52–7,97 м [8H, (C ₆ H ₄) ₂] |
| VIII | 0,89 т (6H, 2 Me), 1,20–2,00 м [12H, 2(CH ₂) ₃], 4,70 т (2H, 2CH), 7,30–7,65 м [8H, (C ₆ H ₄) ₂] |
| IX | 0,87 т (12H, 4Me), 1,00–2,00 м [24H, 4(CH ₂) ₃], 7,30–7,65 м [8H, (C ₆ H ₄) ₂] |

Таблица 84.

Данные оценки термоустойчивости пероксидов (Va-в, VIIa-в, Ха-в, XIa-в).

| Номер соединения | ДТГ (первая стадия разложения) | | | ТГ потери массы, % | ДТА (экзотик) | | Порядок реакции по Киссинджеру, n | Еа, кДж/моль |
|------------------|--------------------------------|---------------|--------------|-----------------------|---------------|--------------|-----------------------------------|--------------|
| | начало, °С | окончание, °С | максимум, °С | | начало, °С | максимум, °С | | |
| Va | 128 | 218 | 165 | 31,0 | 128 | 172 | 1,26 | 105 |
| Vб | 118 | 196 | 160 | 29,0 | 117 | 165 | 1,24 | 100 |
| Vв | 122 | 212 | 166 | 35,0 | 120 | 174 | 1,26 | 101 |
| VIIa | 125 | 185 | 162 | 38,5 | 124 | 165 | 1,41 | 120 |
| VIIб | 118 | 187 | 145 | 31,0 | 118 | 150 | 1,54 | 117 |
| VIIв | 121 | 198 | 165 | 27,5 | 120 | 170 | 1,26 | 111 |
| Ха | 126 | 192 | 166 | 43,0 | 123 | 169 | 1,21 | 109 |
| Xб | 118 | 187 | 157 | 41,0 | 113 | 162 | 1,17 | 105 |
| Xв | 118 | 185 | 166 | 41,0 | 120 | 163 | 1,09 | 105 |
| XIa | 124 | 196 | 161 | 35,5 | 122 | 163 | 1,39 | 159 |
| XIб | 116 | 184 | 157 | 35,5 | 116 | 161 | 1,40 | 157 |
| XIв | 118 | 186 | 160 | 31,5 | 118 | 165 | 1,32 | 157 |

Синтезированные соединения представляют собой бесцветные кристаллические вещества (VIIa, VIII, IX) или густые, слегка окрашенные смолы (Va-в, VIIб, в). Соединения (Va-в, VIIa-в, VIII, IX) хорошо растворимы в обычных органических растворителях и нерастворимы в воде, стабильны при хранении при 20-23°C и при длительном хранении при 0-5°C в темноте. Выходы, константы, данные элементного анализа диолов (Va-в, VIIa-в, VIII, IX) представлены в Таблице 82, данные спектров ПМР – в Таблице 83.

В ИК спектрах синтезированных диолов (Va-в, VIIa-в, VIII, IX) присутствуют полосы поглощения, подтверждающие их строение [183, 212, 302]: 3300 ± 100 (ОН); 3090 ± 5 , 3055 ± 5 , 3030 ± 5 (CH_{Ar}); 2960 ± 10 , 2930 ± 10 , 2860 ± 10 (CH_{Alk}); 1600 ± 5 , 1495 ± 5 (Ar); 1000 ± 5 (C-O); 870 ± 5 (O-O) (Va-в, VIIa-в); 820 ± 5 cm^{-1} (CH_{Ar}). В УФ спектрах соединений (Va-в, VIIa-в, VIII, IX) присутствуют полосы поглощения при 208 ± 1 нм (ϵ 30000) и 263 ± 1 нм (ϵ 25000) [302].

Методом дериватографии [100, 101, 192] произведена оценка термической устойчивости синтезированных пероксисодержащих диолов (Va-в, VIIa-в). Для сравнения дана оценка термической устойчивости пероксисодержащих спиртов на основе пероксиацетиленидов лития и производных бензола – бензальдегида (Ха-в) [31] и хлорангидрида бензойной кислоты (XIa-в) [37]. Сравнительную оценку термоустойчивости соединений (Va-в, VIIa-в, Ха-в, XIa-в) проводили по температуре начала разложения ($T_{\text{н.р.}}$), характеру процесса разложения и величине потери массы (Таблица 84).

На первой стадии (до 197-218°C) разложение соединений (Va-в, VIIa-в, Ха-в, XIa-в) по связи О-О протекает с явно выраженным экзотермическим эффектом (термограммы ДТА), остальные стадии протекают без заметных тепловых эффектов и соответствуют в значительной мере удалению летучих продуктов распада. Обработкой экзотермического сигнала на термограммах ДТА были рассчитаны порядок реакции термораспада (n) и кажущиеся энегии активации (E_a) [100, 408]. Как видно из Таблицы 84, синтезированные пероксиды (Va-в, VIIa-в) являются относительно термически стабильными соединениями и начинают разлагаться с заметной скоростью при 117-128°C. Пероксисодержащие вторичные диолы (Va-в) на основе 4,4¹-диформилбифенила по термической устойчивости не уступают вторичным монопероксиспиртам на основе бензальдегида (Ха-в). Пероксиды (Va-в) начинают разлагаться при 118-128°C (n 1.24-1.26, E_a 100-105 кДж/моль), соединения (Ха-в) – при 118-125°C (n 1.09-1.21, E_a 105-109 кДж/моль). Пероксиодержащие третичные диолы (VIIa-в) по температуре начала разложения находятся на уровне третичных пероксиспиртов (XIa-в), но заметно отличаются по характеру процесса разложения. Диолы (VIIa-в) распадаются с E_a 111-120 кДж/моль (n 1.26-1.54), спирты (XIa-в) – с E_a 157-159 кДж/моль (n 1.32-1.40). По-видимому, различие в протекании процесса термораспада в ряду третичных пероксидиолов (VIIa-в) и пероксиспиртов (XIa-в) связано со вкладом индуцированного разложения в общий процесс термического распада.

4,4¹-бис(2-трет.-Бутилперокси-5-гидрокси-2-метилпент-3-ин-5-ил)бифенил (Va), 4,4¹-бис(2-трет.-пентилперокси-5-гидрокси-2-метилпент-3-ин-5-ил)бифенил (Vб), 4,4¹-бис[2-(2метил-2-пентилперокси)-5-гидрокси-2-метилпент-3-ин-5-ил]бифенил (Vв). 0.013 Моль бутиллития (II) (раствор в бензоле) прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до -40 - -20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.015 моль пероксиалкина (Ia-в) в 50 мл абсолютного эфира. Смесь продолжали перемешивать 1 ч и прибавляли к ней 0.005 моль 4,4¹-диформилбифенила (IV). Реакционная смесь перемешивалась 3-4 ч и оставлялась на 18 ч при температуре 20-23°C. К реакционной смеси добавляли 100 мл гексана, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO₃, снова водой, сушили CaCl₂. Растворитель удаляли. Пероксиды (Va-в) очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – эфир, гексан – 1:4).

4,4¹-бис[2,8-Ди(трет.-бутилперокси)-5-гидрокси-2,8-диметилнона-3,6-диин-5-ил]бифенил (VIIa), 4,4¹-бис[2,8-ди(2метил-2-пентилперокси)-5-гидрокси-2,8-диметилнона-3,6-диин-5-ил]бифенил (VIIв). 0.013 Моль бутиллития (II) (раствор в бензоле) прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до -40 - -20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.015 моль пероксиалкина (Ia-в) в 50 мл абсолютного эфира. Смесь продолжали перемешивать 1 ч и прибавляли к ней 0.0018 моль диметилового эфира 4,4¹-бифенилдикарбоновой кислоты (VI). Реакционная смесь перемешивалась 3-4 ч и оставлялась на 18 ч при температуре 20-23°C. К реакционной смеси добавляли 100 мл гексана, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO₃, снова водой, сушили CaCl₂. Растворитель удаляли. Пероксиды (Va-в) очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – эфир, гексан – 1:4).

4,4¹-бис(1-Гидроксипент-1-ил)бифенил (VII), 4,4¹-бис(5-гидроксинон-5-ил)бифенил (IX) получали аналогично синтезу пероксидов (Va-в, VIIa-в) взаимодействием 0.015 моль бутиллития (II) соответственно с 0.005 моль соединения (IV) или 0.0018 моль (VI). Целевые продукты очищали кристаллизацией из гексана.

Более подробно материалы подглавы 5.5. изложены в работе [41].

Глава 6.

Синтез пероксисодержащих ацетиленовых спиртов – производных альдегидов и кетонов природного происхождения с помощью ацетиленидов лития

Взаимодействие пероксиацетиленидов лития было распространено также и на альдегиды и кетоны природного происхождения, а также карбонилсодержащие производные адамантана [14, 35, 47, 42, 48, 49-60, 374-376, 395, 396].

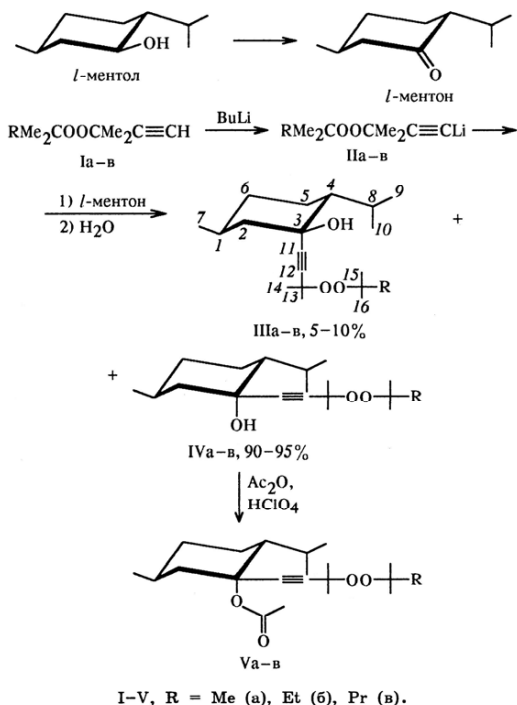
6.1. Пероксисодержащие ацетиленовые производные *l*-ментола

Синтез новых кислородсодержащих соединений ряда *n*-ментана представляет несомненный практический интерес, так как многие из производных ментана обладают широким спектром биологической активности [397-399]. К наиболее известным из них относится 1-метил-4-изопропилциклогексан-3-ол (ментол), широко используемый в медицине и парфюмерии [353, 355]. Несмотря на то, что ментол описан давно [353, 400], его химические превращения изучены сравнительно мало. Это объясняется низкой реакционной способностью его гидроксильной группы, испытывающей стерическое влияние соседних алкильных групп [342].

В работе [58], в качестве исходного материала использовали природное эфирное масло мяты перечной *Mentha piperita*, в результате вымораживания которого был выделен *l*-ментол, который затем был окислен хромовым ангидридом в среде уксусной кислоты до *l*-ментона [401].

В работе [58] описан синтез ацетиленовых производных ментола, полученных взаимодействием *l*-ментона с *трет.*-алкилпероксиацетиленидами лития (IIa-в) [127-130]. Необходимо отметить, что при присоединении ацетиленидов лития (IIa-в) к C=O группе ментона могут образовываться два изомерных спирта с экваториальным (IIIa-в) или аксиальным (IVa-в) расположением гидроксильной группы [1, 342, 343, 347]. В том случае, когда реакция подчиняется термодинамическому контролю, должен образовываться преимущественно, наиболее термодинамически выгодный (устойчивый) изомер (IVa-в) [402-406]. В результате подбора условий проведения реакции было установлено, что достичь максимального содержания (90-95%) одного из изомеров (IVa-в) в реакционной смеси можно при проведении реакции при температуре не выше -5 - -10°C в течение 8-10 ч, что обусловлено режимом термодинамического контроля образования продуктов реакции. Это подтверждается и данными квантово-химических расчетов, проведенных для этих соединений.

Проведение реакции при более высоких температурах (20-23°C) приводило к переходу системы в режим кинетического контроля состава продуктов реакции и к увеличению доли менее устойчивого изомера (IIIa-в) до 20-30%.



Пероксиспирты (IVa-в) при проведении реакции при пониженных температурах образуются с высокими выходами (68-70%). Их окончательную очистку от примеси изомеров (IIIa-в) проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент – гексан-диэтиловый эфир.

Взаимодействие пероксиспиртов (IVa-в) с уксусным ангидридом в присутствии 57%-ной HClO_4 приводит к образованию оптически активных пероксисодержащих сложных эфиров уксусной кислоты (Va-в) (выходы 80-85%).

Синтезированные соединения (IVa-в, Va-в) – бесцветные жидкости, хорошо растворимые в обычных органических растворителях и не растворимые в воде, стабильны при длительном хранении при 0-5°C.

Состав и строение синтезированных соединений (IVa-в, Va-в) подтверждено методом тонкослойной хроматографии, элементарным анализом (Таблица 85), данными спектров ПМР и ЯМР ^{13}C (IIIa, IVa) (Таблица 86), ИК и УФ спектров.

Отнесение пространственного строения соединений (IIIa, IVa) проводилось на основании анализа спектров ЯМР ^{13}C методом сравнения величин химических сдвигов атомов углерода ^{13}C в спектрах спиртов (IIIa, IVa) (Таблица 86) и модельных соединений, таких, как ментол и неоментол [407].

Таблица 85.

Выходы, свойства и данные элементного анализа пероксидов (IVa-в, Va-в)

| № соеди- нения | Выход, % | Т. кип., °С (р, мм рт. ст.) | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | M | |
|-------------------|-------------|--------------------------------|---------------|------------|------------|-------|------------------------------------------------|--------------|-------|---------|-----------|
| | | | | | С | Н | | С | Н | найдено | вычислено |
| IVa | 70 | 89–90 (0.02) | 1.0739 | 1.4665 | 73.39 | 11.02 | C ₁₉ H ₃₄ O ₃ | 73.50 | 11.04 | 302.8 | 310.5 |
| IVб | 69 | 92–93 (0.02) | 1.1365 | 1.4650 | 74.40 | 11.30 | C ₂₀ H ₃₆ O ₃ | 74.03 | 11.18 | 318.0 | 324.5 |
| IVв | 68 | 101–102 (0.02) | 1.1137 | 1.4635 | 74.91 | 11.50 | C ₂₁ H ₃₈ O ₃ | 74.51 | 11.31 | 330.6 | 338.5 |
| Va | 85 | – | 1.1088 | 1.4585 | 71.95 | 10.28 | C ₂₁ H ₃₆ O ₄ | 71.55 | 10.29 | 343.3 | 352.5 |
| Vб | 82 | – | 1.1150 | 1.4635 | 72.30 | 10.55 | C ₂₂ H ₃₈ O ₄ | 72.09 | 10.45 | 360.4 | 366.5 |
| Vв | 80 | – | 1.0560 | 1.4600 | 72.98 | 10.65 | C ₂₃ H ₄₀ O ₄ | 72.59 | 10.59 | 368.8 | 380.6 |

Таблица 86.

Спектры ПМР соединений (IVa-в, Va-в) и спектры ЯМР ¹³С (IIIa, IVa).

| № соединения | δ или δ _С , м.д. |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IIIa | 32.1 д (C ¹), 52.0 т (C ²), 79.2 с (C ³), 53.5 д (C ⁴), 20.0 т (C ⁵), 32.9 т (C ⁶), 22.1 к (C ⁷), 31.1 д (C ⁸), 18.8 к (C ⁹), 21.2 к (C ¹⁰), 74.5 с (C ¹¹), 77.7 с (C ¹²), 89.6 с (C ¹³), 27.7 к [C ¹⁴ (CH ₃) ₂], 85.7 с (C ¹⁴), [C ¹⁴ (CH ₃) ₂], 27.3 к |
| IVa | 0.80–1.05 м (9H, 3Me), 1.25 с (9H, Me ₂ COO), 1.35–2.47 м (10H, 3CH ₂ , 3CH и OH), 1.47 с (6H, Me ₂ CC≡C) |
| IVa | 24.5 д (C ¹), 50.7 т (C ²), 71.8 с (C ³), 51.2 д (C ⁴), 21.3 т (C ⁵), 35.6 т (C ⁶), 22.1 к (C ⁷), 28.3 д (C ⁸), 19.5 к (C ⁹), 20.0 к (C ¹⁰), 74.7 с (C ¹¹), 79.6 с (C ¹²), 88.0 с (C ¹³), 27.7 к [C ¹⁴ (CH ₃) ₂], 86.5 с (C ¹⁴), 27.3 к [C ¹⁴ (CH ₃) ₂] |
| IVб | 0.77–1.02 м (12H, 4Me), 1.18 с (6H, Me ₂ COO), 1.27–2.45 м (12H, 4CH ₂ , 3CH и OH), 1.47 с (6H, Me ₂ CC≡C) |
| IVв | 0.80–1.02 м (12H, 4Me), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.25–2.50 м [14H, 3CH ₂ , 3CH, (CH ₂) ₂ и OH], 1.45 с (6H, Me ₂ CC≡C) |
| Va | 0.77–1.03 м (9H, 3Me), 1.24 с (9H, Me ₂ COO), 1.35–3.00 м (9H, 3CH ₂ и 3CH), 1.47 с (6H, Me ₂ CC≡C), 2.00 с [3H, MeC(O)] |
| Vб | 0.77–1.02 м (12H, 4Me), 1.18 с (6H, Me ₂ COO), 1.25–3.00 м (11H, 4CH ₂ и 3CH), 1.45 с (6H, Me ₂ CC≡C), 2.00 с [3H, MeC(O)] |
| Vв | 0.77–1.02 м (12H, 4Me), 1.18 с (6H, Me ₂ COO), 1.22–3.00 м [13H, 3CH ₂ , 3CH и (CH ₂) ₂], 1.45 с (6H, Me ₂ CC≡C), 2.00 с [3H, MeC(O)] |

Введение в молекулу метнола алкинильного заместителя лишь незначительно изменяет величины химических сдвигов углеродных атомов цикла, что позволяет однозначно интерпретировать данные спектров, на основании которых преобладающему изомеру (IVa) была приписана структура с экваториальным расположением метильной группы при атоме C¹, изопропильного радикала при атоме C⁴ и алкинильной группы при атоме C³ [1(е)-метил-4-(е)-изопропил-3-(е)-(3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутинил)циклогексан-3(а)-ол]. Минорный изомер (IIIa) имеет структуру с аксиальным расположением алкинильной группы при атоме C³ [1(е)-метил-4-(е)-изопропил-3-(а)-(3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутинил)циклогексан-3(е)-ол].

В ИК спектрах пероксиспиртов (IVa-в) в тонком слое имеются полосы поглощения валентных колебаний ассоциированных групп ОН в виде широкой полосы с максимумом при 3475±5 см⁻¹. ИК спектры сложных эфиров (Va-в) характеризуются сильной полосой валентных колебаний связи С=О при 1750 см⁻¹. Колебания связи С≡С в ИК спектрах соединений (IVa-в, Va-в) не выражены.

В УФ спектрах пероксидов имеется полоса поглощения с λ_{макс.}, нм (ε): 208±1 (190) (IVa-в), 236±1 (1300) (Va-в).

Удельное вращение [α]_D²⁰, град: -11.00 (Va), -10.73 (Vб), -9.70 (Vв). Соединения (IVa-в) оптической активности не проявляют.

Таблица 87.

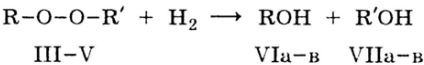
Данные оценки термической устойчивости соединений (IVa-в, Va-в).

| № соединения | Стадия процесса | ДТГ | | | ТГ, потеря массы, % | ДТА, экзопик | | Порядок реакции по Киссинджеру, n | E_a , кДж/моль |
|--------------|-----------------|------------|---------------|--------------|---------------------|--------------|--------------|-------------------------------------|------------------|
| | | начало, °C | окончание, °C | максимум, °C | | начало, °C | максимум, °C | | |
| IVa | 1 | 147 | 215 | 192 | 37 | 149 | 194 | 1.30 | 131 |
| | 2 | 215 | 280 | 255 | 41 | | | | |
| | 3 | 280 | 325 | — | 7 | | | | |
| IVб | 1 | 143 | 202 | 182 | 35 | 145 | 182 | 1.28 | 127 |
| | 2 | 202 | 272 | 247 | 37 | | | | |
| | 3 | 272 | 305 | — | 9 | | | | |
| IVв | 1 | 138 | 205 | 183 | 41 | 140 | 184 | 1.26 | 120 |
| | 2 | 205 | 272 | 250 | 31 | | | | |
| | 3 | 272 | 320 | — | 14 | | | | |
| Va | 1 | 152 | 208 | 185 | 37 | 154 | 190 | 1.26 | 136 |
| | 2 | 208 | 248 | 225 | 23 | | | | |
| | 3 | 248 | 295 | — | 14 | | | | |
| Vб | 1 | 147 | 190 | 175 | 34 | 148 | 181 | 1.16 | 131 |
| | 2 | 190 | 230 | — | 25 | | | | |
| | 3 | 230 | 290 | — | 12 | | | | |
| Vв | 1 | 143 | 200 | 180 | 35 | 147 | 183 | 1.26 | 132 |
| | 2 | 200 | 280 | 217 | 25 | | | | |
| | 3 | 230 | 295 | — | 15 | | | | |

Методом дериватографии [192] произведена оценка термической устойчивости синтезированных пероксиспиртов (IVa-в) и сложных эфиров (Va-в) (Таблица 87). Пероксиспирты (IVa-в) являются относительно термически стабильными соединениями. Они начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом лишь при температуре 140-149°C (ДТА). Замена гидроксильной группы в соединениях (IVa-в) на ацетилоксигруппу приводит к некоторому повышению термоустойчивости пероксидов (Va-в). Последние начинают разлагаться при температурах 143-154°C, что на 3-5°C выше температуры разложения исходных пероксиспиртов. По термограммам ДТА с использованием методики работы [408] определены кинетические параметры разложения пероксиспиртов и сложных эфиров (IVa-в, Va-в) на первой стадии разложения (до 190-215°C) – порядок реакции по Киссинджеру (n) и кажущиеся энергии активации (E_a). Пероксиспирты (IVa-в) имеют порядок реакции (n) разложения – 1.26-1.30 и (E_a) – 120-131 кДж/моль; у сложных эфиров (Va-в) (n) – 1.16-1.26, (E_a) – 131-136 кДж/моль.

Анализ температур начала разложения синтезированных соединений и кинетических параметров процесса термораспада показывает, что в ряду пероксиспиртов (IVa-в) и сложных эфиров (Va-в) соединения с *трет.*-бутилпероксигруппой (IVa, Va) являются термически более стабильными по сравнению с соединениями, содержащими *трет.*-пентил- (IVб, Vб) и 2-метил-2-пентилпероксигруппы (IVв, Vв) (Таблица 87).

С целью определения согласованности полученных методом дифференциального термического анализа (ДТА) [192] данных по термоустойчивости пероксиспиртов и их ацетатов (Таблица 87) и подтверждения отнесения пространственного строения на основании данных спектров ПМР и ЯМР ^{13}C (IIIa, IVa) (Таблица 86), были произведены квантово-химические расчеты соединений (IIIa, IVa-в, Va-в).



$$\Delta H_{fH} = [H_f(\text{ROH}) + H_f(\text{R'OH})] - [H_f + H_f(\text{H}_2)]$$

VI, R = Me₃C (a), MeCH₂Me₂C (б), Me(CH₂)₂Me₂C (в); VII,

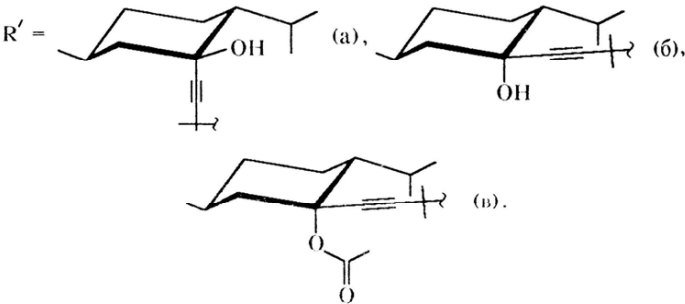


Таблица 88.

Рассчитанные теплоты образования спиртов (IVa-в, VIIa-в), полученные при гидрировании соединений (IIIa, IVa-в, Va-в).

| № спирта | VIa | VIб | VIв | VIIa | VIIб | VIIв |
|---------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| H _f , кДж/моль | -268.671 | -276.588 | -294.734 | -305.294 | -305.989 | -438.303 |

Таблица 89.

Данные квантово-химических расчетов пероксидного фрагмента C¹O²O³C⁴Me₂C⁵≡C⁶C⁷, структурные и энергетические характеристики пероксидов (IIIa, IVa-в, Va-в).

| № соединения | Длина связи, Å | | | | | | Валентный угол, град | | Двугранный угол, град C ¹ O ² O ³ C ⁴ | Заряды на атомах, ед. электрона | | | | |
|--------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | C ¹ -O ² | O ² -C ³ | O ³ -C ⁴ | C ⁴ -C ⁵ | C ⁵ ≡C ⁶ | C ⁶ -C ⁷ | C ¹ O ² O ³ | O ² O ³ C ⁴ | | C ¹ | O ² | O ³ | C ⁴ | C ⁵ |
| IIIa | 1.437 | 1.298 | 1.436 | 1.473 | 1.199 | 1.477 | 114.836 | 114.750 | 169.940 | 0.062 | -0.186 | -0.188 | 0.203 | -0.134 |
| IVa | 1.437 | 1.298 | 1.441 | 1.475 | 1.198 | 1.480 | 114.845 | 114.426 | 179.273 | 0.065 | -0.193 | -0.188 | 0.206 | -0.122 |
| IVб | 1.442 | 1.298 | 1.441 | 1.475 | 1.198 | 1.480 | 115.146 | 114.395 | 179.958 | 0.082 | -0.197 | -0.188 | 0.206 | -0.122 |
| IVв | 1.442 | 1.298 | 1.441 | 1.475 | 1.198 | 1.480 | 115.184 | 114.392 | 179.116 | 0.081 | -0.198 | -0.188 | 0.206 | -0.122 |
| Va | 1.437 | 1.298 | 1.441 | 1.475 | 1.198 | 1.475 | 114.909 | 114.384 | 174.836 | 0.065 | -0.192 | -0.189 | 0.205 | -0.100 |
| Vб | 1.440 | 1.298 | 1.441 | 1.475 | 1.198 | 1.475 | 115.280 | 114.365 | 176.522 | 0.082 | -0.196 | -0.188 | 0.205 | -0.098 |
| Vв | 1.441 | 1.298 | 1.441 | 1.475 | 1.198 | 1.475 | 115.327 | 114.357 | 176.493 | 0.081 | -0.197 | -0.188 | 0.205 | -0.098 |

Продолжение таблицы 89.

| № соединения | Заряды на атомах | | Энергия, эВ | | Дипольный момент, Д | Теплота образования, H_f , кДж/моль | Теплота гидрирования связи О-О, ΔH_{Hf} , кДж/моль |
|--------------|------------------|----------------|-------------|-------|---------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| | C ⁶ | C ⁷ | ВЗМО | НВМО | | | |
| IIIa | -0.153 | 0.226 | -10.406 | 1.370 | 1.651 | -195.015 | -381.971 |
| IVa | -0.157 | 0.227 | -10.359 | 1.244 | 1.449 | -199.084 | -378.597 |
| IVб | -0.158 | 0.227 | -10.347 | 1.245 | 1.485 | -203.914 | -381.684 |
| IVв | -0.158 | 0.227 | -10.346 | 1.244 | 1.506 | -221.730 | -382.014 |
| Va | -0.160 | 0.276 | -10.258 | 1.012 | 1.464 | -331.892 | -378.103 |
| Vб | -0.160 | 0.276 | -10.241 | 1.014 | 1.486 | -337.153 | -380.759 |
| Vв | -0.160 | 0.276 | -10.240 | 1.014 | 1.500 | -355.081 | -380.977 |

Для квантово-химических расчетов использовали метод ССП МО ЛКАО в валентном приближении МПДП [385, 386]. Была проведена полная оптимизация всех геометрических параметров соединений (IIIa, IVa-в, Va-в): длин связей, валентные и двугранные углы, заряды на атомах пероксидного фрагмента $C^1O^2O^3C^4Me_2C^5\equiv C^6C^7$, а также энергии верхних занятых и нижних вакантных молекулярных орбиталей (ВЗМО и НВМО), дипольные моменты, рассчитанные теплоты образования (H_f) [385] и гидрирования связи О-О пероксидов приведены в Таблице 89. Метод МПДП достаточно полно передает структурные характеристики исследуемых соединений, за исключением некоторого систематического занижения длины связи О-О примерно на 0.15 Å [2, 3].

Теплоты гидрирования связи О-О (ΔH_{Hf}) рассчитывали из гипотетических термохимических уравнений реакции [387-392] (Таблица 88). Теплота образования водорода [$H_f(H_2)$] 3.021 кДж/моль [213, 214]. Рассчитанные теплоты образования спиртов (IVa-в, VIIa-в), полученные при гидрировании соединений (IIIa, IVa-в, Va-в), приведены в Таблице 88.

Как видно из Таблицы 89, результаты квантово-химических расчетов в основном согласуются с данными оценки термической устойчивости методом ДТА (Таблица 87). Из анализа данных по теплотам гидрирования (ΔH_{Hf}) (Таблица 88) следует, что в ряду пероксиспиртов (IVa-в) и их ацетатов (Va-в) прочность связи О-О в соединениях с *трет.*-бутилпероксигруппой (IVa, Va) несколько выше, чем в соединениях с *трет.*-пентил- (IVб, Vб) и 2-метил-2-пентилпероксигруппами (IVв, Vв), а у пероксидов (Va-в) несколько выше, чем в исходных пероксиспиртах (IVa-в). Расчеты показали, что по теплотам образования (H_f) минорный изомер (IIIa), имеющий аксиальное расположение алкильной группы, на 4 кДж/моль термодинамически менее выгоден, чем экваториальный изомер (IVa) [402-406]. Более низкая прочность связи О-О в соединении (IIIa) по сравнению с его изомером (IVa) [примерно на 3.4 кДж/моль, по данным (ΔH_{Hf}) (Таблица 88)], по-видимому, обусловлена стерическими факторами.

1(e)-Метил-4(e)-изопропил-3(e)-{3-метил-3-[*трет.*-бутил- (IVa), или *трет.*-пентил- (IVб), или 2-метил-2-пентил- (IVв)]перокси-1-бутинил}циклогексан-3(a)-олы. К раствору 0.025 моль пероксиалкина (Ia-в) в 40 мл абсолютного диэтилового эфира при -40 - -20°C при интенсивном

перемешивании в токе аргона за 0.5-1 ч прибавляли 0.022 моль бутиллития (раствор в гексане). Реакционную смесь перемешивали 1 ч при той же температуре, затем к образовавшимся пероксиацетиленидам лития (IIa-в) в один прием прибавляли раствор 0.02 моль *l*-ментона {т. пл. -6°C , т. кип. 204°C (760 мм рт. ст.), d_4^{15} 0.8946, n_D^{20} 1.4504, $[\alpha]_D^{20}$ -29.6° (этанол), полученный окислением *l*-ментола [т. пл. $42-43^{\circ}\text{C}$, т. кип. 212°C (760 мм рт. ст.), d_4^{20} 0.890, n_D^{20} 1.4609, $[\alpha]_D^{20}$ -50.1° (этанол)] по методике [400, 401, 409-412]} в 10 мл абсолютного диэтилового эфира. Температуру за 1-2 ч поднимали до $-10 - -5^{\circ}\text{C}$ и перемешивали еще 8-10 ч. К реакционной смеси добавляли 100 мл гексана, промывали водой, сушили CaCl_2 и растворитель удаляли. Пероксиспирты (IVa-в) очищали перегонкой в вакууме. От следовых количеств изомера (IIIa-в) освобождались методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан-диэтиловый эфир).

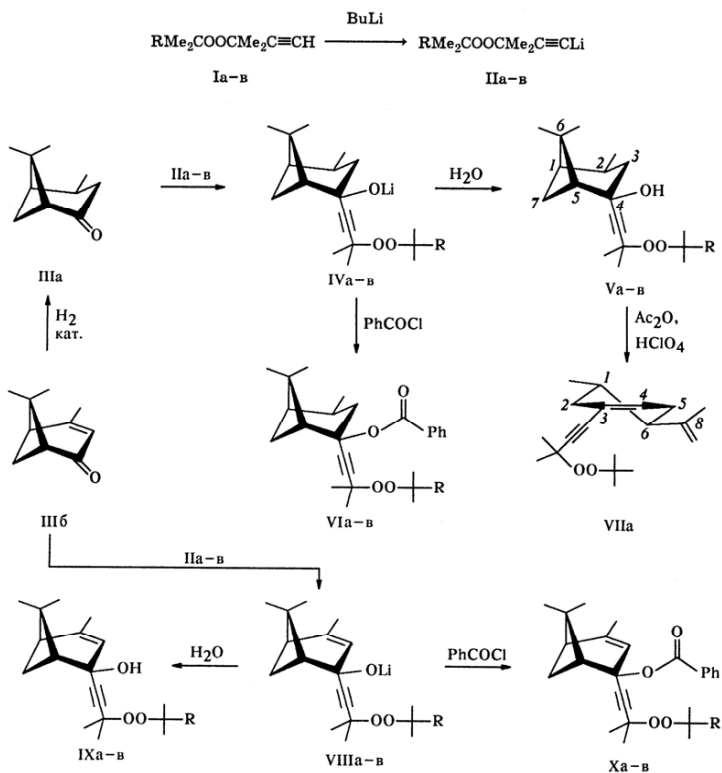
3(a)-Ацетокси-1(e)-метил-4(e)-изопропил-3(e)-{3-метил-3-[*трет.*-бутил- (Va), или *трет.*-пентил- (Vб), или 2-метил-2-пентил- (Vв)]перокси-1-бутинил}циклогексаны. К смеси 0.005 моль соединений (IVa-в), 2 мл уксусного ангидрида и 5 мл абсолютного диэтилового эфира при перемешивании и охлаждении до $-10 - -5^{\circ}\text{C}$ прибавляли по каплям 0.5 мл раствора, приготовленного из 0.01 мл 57%-ной HClO_4 и 5 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь выдерживали при $20-23^{\circ}\text{C}$ 18 ч, добавляли 50 мл гексана, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO_3 , водой, сушили CaCl_2 и растворитель удаляли. Сложные эфиры (Va-в) очищали методом колоночной хроматографии на Al_2O_3 (элюент – гексан) [290].

Более подробно материалы подглавы 6.1. изложены в работе [58].

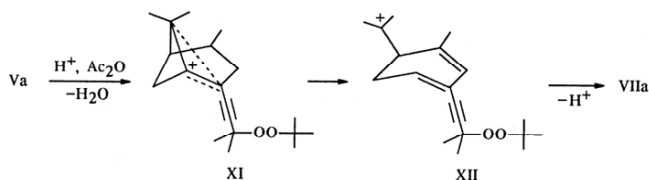
6.2. Пероксисодержащие ацетиленовые производные вербанона и вербенона

В работе [59] представлен синтез ацетиленовых производных вербанона (IIIa) и вербенона (IIIб), полученных действием на них *трет.*-алкилпероксиацетиленидов лития (IIa-в). Пероксиспирты (Va-в, IXa-в) были получены с высокими выходами 69-75%. Образующиеся на промежуточной стадии пероксиалкоголяты лития (IVa-в, VIIa-в) гладко реагируют с бензоилхлоридом, выходы соответствующих пероксисодержащих бензоатов (VIa-в, Xa-в) составляют 73-88%.

Попытка ацилирования пероксиспирта (Va) уксусным ангидридом в присутствии 57%-ной HClO_4 [48, 58] не приводила к образованию сложного эфира уксусной кислоты. Вместо этого был выделен продукт дегидратации, сопровождающейся изомеризацией – диенин (VIIa) [94]. Образование вещества такого строения происходит, очевидно, в результате отщепления гидроксильной группы в условиях кислотного катализа и образования неклассического карбокатиона (XI). Последний в результате разрыва связи C^5-C^6 трансформируется в *o*-ментеновый катион (XII), который посредством выброса протона превращается в соединение (VIIa).



I, II, IV-X, R = Me (a), Et (b), Pr (b).



О превращении третичных спиртов ряда пинана с реакционным центром при атоме C^4 в *o*-ментановые производные в условиях кислотного катализа уже сообщалось [413]. Предпочтительность такого пути превращения в данном случае определяется не только лабильностью пинанового скелета, но и пространственными факторами: экранирующее действие как объемистого пероксидного заместителя, так и *син*-метильной группы при C^6 препятствует протеканию реакции замещения, вследствие чего уксусный ангидрид выступает в роли водоотнимающего реагента.

Таблица 90.

Выходы, физико-химические характеристики и данные элементного анализа пероксидов (Va-в, VIa-в, VIIa, IXa-в, Xa-в).

| № соединения | Выход, % | Т. кип., °С (0,02 мм рт.ст.) | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | М | |
|--------------|----------|---------------------------------|---------------|------------|------------|-------|------------------------------------------------|--------------|-------|-------|-------|
| | | | | | С | Н | | С | Н | найд. | выч. |
| Va | 69 | 88–89 | 1.0640 | 1.4760 | 74.16 | 10.53 | C ₁₉ H ₃₂ O ₃ | 73.98 | 10.46 | 301.4 | 308.5 |
| Vб | 72 | 97–98 | 1.0537 | 1.4780 | 74.81 | 10.77 | C ₂₀ H ₃₄ O ₃ | 74.49 | 10.63 | 314.3 | 322.5 |
| Vв | 81 | 100–101 | 1.0779 | 1.4780 | 75.12 | 10.94 | C ₂₁ H ₃₆ O ₃ | 74.95 | 10.78 | 321.4 | 336.5 |
| VIa | 77 | – | 1.0909 | 1.5020 | 76.04 | 8.86 | C ₂₆ H ₃₆ O ₄ | 75.69 | 8.79 | 388.0 | 412.6 |
| VІб | 73 | – | 1.2354 | 1.5035 | 76.18 | 9.11 | C ₂₇ H ₃₈ O ₄ | 76.02 | 8.98 | 418.4 | 426.6 |
| VІв | 77 | – | 1.1911 | 1.4990 | 76.81 | 9.29 | C ₂₈ H ₄₀ O ₄ | 76.33 | 9.15 | 420.0 | 440.6 |
| VIIa | 71 | 77–78 | 1.0698 | 1.4915 | 78.64 | 10.54 | C ₁₉ H ₃₀ O ₃ | 78.57 | 10.41 | 281.7 | 290.4 |
| IXa | 75 | 89–90 | 1.1316 | 1.4835 | 74.81 | 10.03 | C ₁₉ H ₃₀ O ₃ | 74.47 | 9.87 | 296.5 | 306.4 |
| IXб | 72 | 94–95 | 1.1141 | 1.4850 | 75.18 | 10.15 | C ₂₀ H ₃₂ O ₃ | 74.96 | 10.06 | 306.4 | 320.5 |
| IXв | 69 | 98–99 | 1.0363 | 1.4845 | 75.63 | 10.50 | C ₂₁ H ₃₄ O ₃ | 75.41 | 10.24 | 320.0 | 334.5 |
| Xa | 88 | – | 1.2193 | 1.5110 | 76.28 | 8.53 | C ₂₆ H ₃₄ O ₄ | 76.06 | 8.35 | 395.1 | 410.6 |
| Xб | 84 | – | 1.1849 | 1.5120 | 76.69 | 8.68 | C ₂₇ H ₃₆ O ₄ | 76.38 | 8.55 | 410.3 | 424.6 |
| Xв | 77 | – | 1.1325 | 1.5140 | 77.11 | 8.90 | C ₂₈ H ₃₈ O ₄ | 76.68 | 8.73 | 418.7 | 438.6 |

Таблица 91.

Спектры ПМР пероксидов (Va-в, VIa-в, VIIa, IXa-в, Xa-в).

| № соединения | δ , м.д. (J, Гц) |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Va | 1.63 д (3H, C ² -Me, J 7.5), 1.14 с (3H, C ⁶ -Me-anti), 1.20 с (3H, C ⁶ -Me-sin), 1.23 с (9H, Me ₃ COO), 1.44 с (6H, Me ₂ CC=), 1.20–2.67 м (8H, 3CH, OH и 2CH ₂) |
| Vб | 0.91 т (3H, MeCH ₂), 1.03 д (3H, C ² -Me, J 7.5), 1.15 с (3H, C ⁶ -Me-anti), 1.18 с (6H, Me ₃ COO), 1.25 с (3H, C ⁶ -Me-sin), 1.42 с (6H, Me ₂ CC=), 1.20–2.67 м (10H, 3CH, OH и 3CH ₂) |
| Vв | 0.88 т [3H, Me(CH ₂) ₂], 1.04 д (3H, C ² -Me, J 7.5), 1.15 с (3H, C ⁶ -Me-anti), 1.20 с (6H, Me ₃ COO), 1.28 с (3H, C ⁶ -Me-sin), 1.35–2.75 м [12H, 3CH, OH, 2CH ₂ и (CH ₂) ₂], 1.44 с (6H, Me ₂ CC=) |
| VIa | 1.03 д (3H, C ² -Me, J 7.5), 1.15 с (3H, C ⁶ -Me-anti), 1.19 с (9H, Me ₃ COO), 1.23 с (3H, C ⁶ -Me-sin), 1.44 с (6H, Me ₂ CC=), 1.18–2.65 м (7H, 3CH и 2CH ₂), 7.25–8.10 м (5H, Ph) |
| VІб | 0.81 т (3H, MeCH ₂), 1.04 д (3H, C ² -Me, J 7.5), 1.15 с (6H, Me ₃ COO), 1.18 с (3H, C ⁶ -Me-anti), 1.32 с (3H, C ⁶ -Me-sin), 1.43 с (6H, Me ₂ CC=), 1.10–2.60 м (9H, 3CH и 3CH ₂), 7.30–8.10 м (5H, Ph) |
| VІв | 0.89 т [3H, Me(CH ₂) ₂], 1.04 д (3H, C ² -Me, J 7.5), 1.14 с (6H, Me ₃ COO), 1.18 с (3H, C ⁶ -Me-anti), 1.32 с (3H, C ⁶ -Me-sin), 1.44 с (6H, Me ₂ CC=), 1.10–2.65 м [11H, 3CH, 2CH ₂ и (CH ₂) ₂], 7.30–8.10 м (5H, Ph) |
| VIIa | 0.75 д (3H, C ¹ -Me, J 2.5), 1.20–2.60 м [6H, 2CH и 2CH ₂], 1.25 с (9H, Me ₃ COO), 1.55 с (6H, Me ₂ CC=), 1.73 с (3H, C=C-Me), 4.63 м и 4.83 м (2H, C=CH ₂), 6.02 м (1H, C=CH) |
| IXa | 1.04 с (3H, C ⁶ -Me-sin), 1.22 с (9H, Me ₃ COO), 1.35 с (3H, C ⁶ -Me-anti), 1.47 с (6H, Me ₂ CC=), 1.72 д (3H, C ² -Me, J 1.8), 1.37–2.60 м (3H, 2CH, OH и CH ₂), 5.30 м (1H, C=CH) |
| IXб | 0.87 т (3H, MeCH ₂), 1.04 с (3H, C ⁶ -Me-sin), 1.18 с (6H, Me ₃ COO), 1.33 с (3H, C ⁶ -Me-anti), 1.42 с (6H, Me ₂ CC=), 1.71 д (3H, C ² -Me, J 1.8), 1.30–2.60 м (7H, 2CH, OH и 2CH ₂), 5.30 м (1H, C=CH) |
| IXв | 0.87 т [3H, Me(CH ₂) ₂], 1.04 с (3H, C ⁶ -Me-sin), 1.17 с (6H, Me ₃ COO), 1.32 с (3H, C ⁶ -Me-anti), 1.42 с (6H, Me ₂ CC=), 1.71 д (3H, C ² -Me, J 1.8), 1.30–2.60 м [9H, 2CH, OH, CH ₂ и (CH ₂) ₂], 5.30 м (1H, C=CH) |
| Xa | 1.03 с (3H, C ⁶ -Me-sin), 1.19 с (9H, Me ₃ COO), 1.37 с (3H, C ⁶ -Me-anti), 1.42 с (6H, Me ₂ CC=), 1.75 д (3H, C ² -Me, J 1.7), 1.30–2.60 м (4H, 2CH и CH ₂), 5.91 м (1H, C=CH), 7.27–8.05 м (5H, Ph) |
| Xб | 0.88 т (3H, MeCH ₂), 1.03 с (3H, C ⁶ -Me-sin), 1.12 с (6H, Me ₃ COO), 1.34 с (3H, C ⁶ -Me-anti), 1.42 с (6H, Me ₂ CC=), 1.75 д (3H, C ² -Me, J 1.7), 1.30–2.65 м (6H, 2CH и 2CH ₂), 5.93 м (1H, C=CH), 7.30–8.25 м (5H, Ph) |
| Xв | 0.87 т [3H, Me(CH ₂) ₂], 1.03 с (3H, C ⁶ -Me-sin), 1.14 с (6H, Me ₃ COO), 1.36 с (3H, C ⁶ -Me-anti), 1.40 с (6H, Me ₂ CC=), 1.74 д (3H, C ² -Me, J 1.7), 1.25–2.70 м [8H, 2CH, CH ₂ и (CH ₂) ₂], 5.91 м (1H, C=CH), 7.25–8.10 м (5H, Ph) |

Синтезированные соединения (Va-в, VIa-в, VIIa, IXa-в, Xa-в) представляют собой бесцветные или слегка окрашенные жидкости, растворимые в обычных органических растворителях и не растворимые в воде. Пероксиды (Va-в, VIa-в) стабильны при хранении при 0–5°С, соединения (VIIa, IXa-в, Xa-в) при хранении стабилизируются гидрохиноном. Состав и строение синтезированных соединений подтверждали элементным анализом, определением молекулярной массы (Таблица 90), ПМР (Таблица 91), ИК и УФ (Таблица 92).

Таблица 92.

УФ спектры пероксидов (Va-в, VIa-в, VIIa, IXa-в, Xa-в).

| № соединения | $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ) |
|--------------|----------------------------------------------|
| Va | 210 (1000) |
| Vб | 208 (1000) |
| Vв | 208 (1000) |
| VIa | 203 (13000), 230 (17000) |
| VIб | 203 (12000), 230 (17000) |
| VIв | 203 (12000), 230 (17000) |
| VIIa | 205 (9000), 227 (13000) |
| IXa | 212 (7000) |
| IXб | 212 (7000) |
| IXв | 212 (7000) |
| Xa | 202 (18000), 231 (23000) |
| Xб | 202 (18000), 231 (23000) |
| Xв | 203 (17000), 230 (22000) |

В ИК спектрах пероксиспиртов (Va-в, IXa-в) отсутствуют полосы поглощения группы C=O исходных кетонов (IIIa, б) и связи $\equiv\text{C-H}$ исходных алкинов (Ia-в) и наблюдается полоса поглощения ассоциированных групп OH при $3460 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ [163, 212]. В ИК спектрах бензоатов (VIa-в, Xa-в) отсутствуют полосы поглощения гидроксильных групп и наблюдаются полосы поглощения карбонильной группы при $1740 \pm 15 \text{ см}^{-1}$, связей CH_Ar – при 3105 ± 5 , 3075 ± 5 , 3025 ± 5 , 760 ± 5 , 720 ± 5 и $690 \pm 5 \text{ см}^{-1}$, скелетных колебаний Ph – при 1605 ± 5 , 1590 ± 5 , 1575 ± 5 и $1495 \pm 5 \text{ см}^{-1}$. В ИК спектрах производных вербенона (IXa-в, Xa-в) имеются полосы колебаний связей C=C и =C-H соответственно при 1655 ± 5 и 3045 ± 5 , $825 \pm 5 \text{ см}^{-1}$. Для диенинового пероксида (VIIa) характерны полосы валентных колебаний группы C=C, сопряженной с группой C \equiv C, в области 1625 см^{-1} , несопряженной группы C=C при 1650 см^{-1} , полосы колебаний связей C-H в группах =CH и =CH₂ при 3095 и 755 см^{-1} и полосы валентных колебаний C \equiv C при 2220 см^{-1} [163, 212].

Гидроксилсодержащие производные вербенона являются оптически активными соединениями, $[\alpha]_D^{20} +58.8$ (IXa), $+51.9$ (IXб), $+63.4^\circ$ (IXв).

Методом дериватографии [192] произведена оценка термической устойчивости синтезированных соединений. Пероксиды (Va-в, VIa-в, IXa-в, Xa-в) являются относительно термически стабильными соединениями. З заметной скоростью и с явно выраженным экзотермическим эффектом они начинают разлагаться лишь при $132-145^\circ\text{C}$. Температурный интервал первой стадии потери массы (28-44%) составляет $132-145 - 190-205^\circ\text{C}$.

Вербенон – (1*R*)-(+)-{2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ен-4-он} (IIIб), выделенный двукратной ректификацией на колонке 60 т.т. из продуктов окисления α -пинена кислородом воздуха [351], имел т. кип. 102°C (11 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4957. ИК спектр, см⁻¹: 3045, 895 (C=CH); 1715 (C=O); 1385, 1375 (Me₂CH). Спектр ПМР, δ , м.д. (*J*, Гц): 1.00 с (C⁶-Me-*син*), 1.48 с (C⁶-Me-*анти*), 1.98 д (C²-Me, *J* 1.8), 5.71 к (C³-H, *J* 1.8). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м.д.: 21.9 к (C¹⁰), 23.3 к (C⁸), 26.5 к (C⁹), 40.4 т (C⁷), 49.6 д (C¹), 53.4 с (C⁶), 57.5 д (C⁵), 121.0 д (C³), 169.4 с (C²), 202.4 с (C⁴=O). $[\alpha]_D^{20} +73.3^\circ$ [414].

Вербанон – (±)-{2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гептан-4-он} (IIIа), получен каталитическим гидрированием вербенон (IIIб) [349, 350], имел т. кип. 96-98°C (12 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4750. ИК спектр, см⁻¹: 1730 (C=O). Спектр ПМР, δ , м.д.: 0.87 с (C⁶-Me), 1.03 д (C²-Me), 1.18 с (C⁶-Me). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м.д.: 20.1 к (C⁸), 23.7 к (C¹⁰), 26.1 т (C⁷), 27.5 к (C⁹), 30.2 д (C²), 39.7 с (C⁶), 40.3 т (C³), 46.8 д (C¹), 57.3 д (C⁵), 211.8 с (C⁴=O). Согласно данным ЯМР ¹³C, кетон (IIIа) является индивидуальным изомером в конформации *связанная ванна* с *цис*-расположением метильной группы при атоме C² относительно диметилметанового фрагмента [1, 342-344, 415].

4-транс-{Метил-2-[трет.-бутил- (Va, IXа) или трет.-пентил- (Vб, IXб) или -(2-метил-2-пентил)- (Vв, IXв) -перокси]бут-3-ин-4-ил}-цис-2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гептан-4-олы (Va-в) или -гепт-2-ен-4-олы (IXа-в). К раствору 0.016 моль пероксиалкина (Iа-в) в 40 мл абсолютного диэтилового эфира при -40 - -20°C при интенсивном перемешивании в токе аргона за 0.5-1 ч прибавляли 0.015 моль бутиллития (раствор в гексане). Реакционную смесь перемешивали 1 ч при той же температуре, затем к образовавшимся пероксиацетиленидам лития (IIа-в) в один прием прибавляли раствор 0.013 моль вербанона (IIIа) или вербенон (IIIб) в 10 мл абсолютного диэтилового эфира. Температуру за 1-2 ч поднимали до -10 - -5°C и перемешивали еще 8-10 ч. К реакционной смеси добавляли 100 мл гексана, промывали водой, сушили CaCl₂ и растворитель удаляли. Пероксиспирты (Va-в, IXа-в) очищали перегонкой в вакууме.

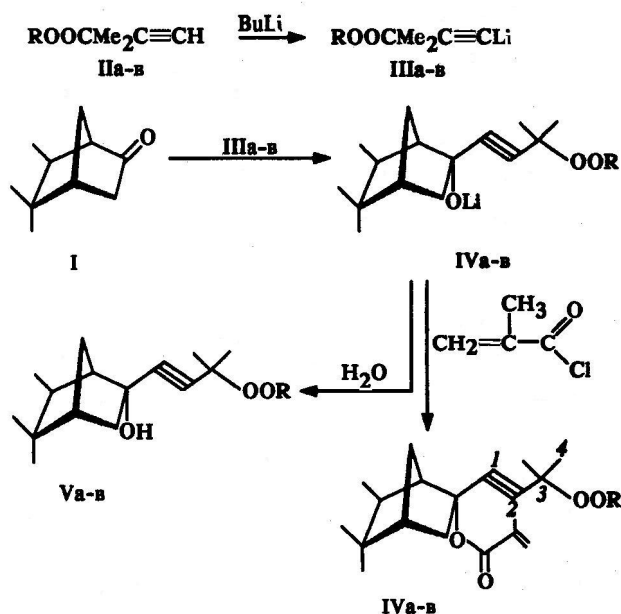
4-Бензоилокси-4-транс-{Метил-2-[трет.-бутил- (VIа, Xа) или трет.-пентил- (VIб, Xб) или -(2-метил-2-пентил)- (VIв, Xв) -перокси]бут-3-ин-4-ил}-цис-2,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гептаны (VIа-в) или -гепт-2-ены (Xа-в). К 0.013 моль пероксиалкоголята лития (IVа-в, VIIIа-в) прибавляли при -20°C 0.016 моль хлористого бензоила. Температуру за 1-2 ч поднимали до -10 - -5°C и перемешивали еще 8-10 ч. К реакционной смеси добавляли 100 мл гексана. Вещества (после промывания полученной смеси водой, насыщенным раствором NaHCO₃, водой, высушивания CaCl₂ и удаления растворителя) пропускали через колонку с Al₂O₃, элюент – гексан. После удаления растворителя, пероксисодержащие бензоаты (VIа-в, Xа-в) выдерживали в вакууме (3·10⁻² мм рт. ст., 50-60°C).

3-[(2-Метил-2-*трет.*-бутилперокси)бут-3-ин-4-ил]-*о*-мента-3,8-диен (VIIa). К смеси 0.005 моль пероксиспирта (Va), 2 мл уксусного ангидрида и 5 мл абсолютного диэтилового эфира при перемешивании и охлаждении до -10 - -5°C прибавляли по каплям 0.5 мл раствора, приготовленного из 0.01 мл 57%-ной HClO₄ и 5 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь выдерживали при 20-23°C 18 ч, добавляли 50 мл гексана, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO₃, водой, сушили CaCl₂ и растворитель удаляли. Диенин (VIIa) очищали перегонкой в вакууме.

Более подробно материалы подглавы 6.2. изложены в работе [59].

6.3. Пероксисодержащие ацетиленовые производные изокамфанона

В работе [35] представлен синтез третичных бициклических пероксисодержащих спиртов (Va-в), полученных взаимодействием кетона (I) – 5,5,6-экзо-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-она (изокамфанона) с пероксиацетилендами лития (IIIa-в) [127-130]. Образовавшиеся на промежуточной стадии алколяты лития (IVa-в) реагировали с хлорангидридом метакриловой кислоты с образованием пероксисодержащих ненасыщенных сложных эфиров (VIa-в).



II-VI, R = CMe₃ (a), CMe₂Et (б), CMe₂(CH₂)₂Me (в).

Синтезированные соединения (Va-в, VIa-в) представляют собой бесцветные вязкие жидкости, растворимые в обычных органических растворителях и не растворимые в воде. Пероксиспирты (Va-в) стабильны при длительном хранении при 0-5°C. Сложные эфиры (VIa-в) при длительном хранении стабилизировали добавлением гидрохинона. Пероксиды (Va-в) очищали молекулярной дистилляцией [220] или колоночной хроматографией на оксиде алюминия [290] с последующим выдерживанием синтезированных соединений в вакууме (VIa-в).

Состав и строение синтезированных соединений подтверждали данными элементного анализа, определения молекулярной массы криоскопией в бензоле [220, 221] (Таблица 93), ИК, УФ, ПМР и ЯМР ^{13}C спектроскопии (Таблица 94).

Таблица 93.

Выходы, константы и данные элементного анализа соединений (Va-в, VIa-в).

| № соединения | Выход, % | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | M | |
|--------------|----------|---------------|------------|------------|-------|----------------------------------------|--------------|-------|-----------------------|-----------|
| | | | | С | Н | | С | Н | найденое ^б | вычислено |
| Va | 77.8 | 0.9658 | 1.4775 | 73.60 | 10.51 | $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_8$ | 73.98 | 10.46 | 294.3 | 308.5 |
| Vб | 67.4 | 0.9855 | 1.4785 | 74.32 | 10.30 | $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_8$ | 74.49 | 10.63 | 305.7 | 322.4 |
| Vв | 69.1 | 0.9423 | 1.4765 | 75.65 | 10.43 | $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_8$ | 74.95 | 10.78 | 310.3 | 336.5 |
| VIa | 70.5 | 0.9788 | 1.4715 | 73.92 | 9.94 | $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_4$ | 73.37 | 9.64 | 351.2 | 376.5 |
| VIб | 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 |
| VIв | 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 |

Примечание. ^а Выходы пероксидов (Va-в) и (VIa-в) даны в расчете на ванные в реакцию пероксидальники (IIa-в). ^б Криоскопия в бензоле.

В ИК спектрах пероксисодержащих спиртов (Va-в) и сложных эфиров (VIa-в) отсутствуют полосы поглощения карбонильной группы исходного кетона (I) при 1750 см^{-1} и присутствуют полосы поглощения ассоциированных групп OH при $3400\pm 5\text{ см}^{-1}$ (Va-в); полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$ при $1720\pm 5\text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ и $\nu(\text{C}=\text{H})$ при 1635 ± 5 и $3100\pm 2\text{ см}^{-1}$ соответственно (VIa-в) [163]. Полосы валентных колебаний связи $\text{C}\equiv\text{C}$ обнаружены для пероксиспиртов (Va-в) при $2235\pm 5\text{ см}^{-1}$, в ИК спектрах сложных эфиров (VIa-в) указанная полоса слабо выражена.

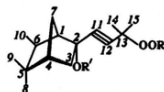
В УФ спектрах сложных эфиров (VIa-в) имеется полоса поглощения при $204\pm 2\text{ нм}$ (ϵ 15000) [114, 115].

Спектры ПМР на 100 МГц соединений (Va-в, VIa-в) сложны и малоинформативны. На фоне мультиплетной системы сигналов протонов бициклической системы (0.8-2.43 м.д.) удается идентифицировать ряд сигнальных линий, относящихся к пероксидному фрагменту: (Va), 1.24 с (Me_3COO), 1.44 с (Me_2C); (Vб), 1.20 с (Me_2COO), 1.43 с (Me_2C); (Vв), 1.20 с (Me_2COO), 1.43 с (Me_2C); (VIa), 1.24 с (Me_3COO), 1.44 с (Me_2C), 1.96 с (Me), 5.57 м и 6.13 м ($=\text{CH}_2$); (VIб), 1.19 с (Me_2COO), 1.43 с (Me_2C), 1.96 с (Me), 5.52 м и 6.08 м ($=\text{CH}_2$); (VIв), 1.19 с (Me_2COO), 1.41 с (Me_2C), 1.95 с (Me), 5.54 м и 6.09 м ($=\text{CH}_2$).

Строение синтезированных соединений (Va-в, VIa-в) однозначно было доказано на основании величин химических сдвигов $\delta_{\text{с}}$ и мультиплетности линий в их внерезонансных спектрах (Таблица 94).

Таблица 94.

Химические сдвиги (δ_c , м.д.) ЯМР ^{13}C пероксиспиртов (Va-в), метакрилатов (VIa-в), изокамфанона (I), пероксиспиртов (IIa-в) и бициклического спирта 5,5,6-экзо-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-экзо-ола (VII).



Va-в, VIa-в

V, R = Me₂C (a-в); R' = H (a-в); VI, R = Me₂C (a), EtMe₂C (б), PrMe₂C (в); R' = C(O)CMe=CH₂ (a-в).

| № соединения | C ¹ , д | C ² , с | C ³ , т | C ⁴ , д | C ⁵ , с | C ⁶ , д | C ⁷ , т | C ⁸ , с | C ⁹ , с | C ¹⁰ , к | C ¹¹ , с | C ¹² , с | C ¹³ , с | C ¹⁴ , к | C ¹⁵ , к | Боковая цепь |
|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Va | 60.0 | 79.5 | 42.5 | 50.5 | 39.5 | 37.5 | 38.3 | 25.5 | 26.5 | 16.1 | 73.5 | 74.5 | 90.0 | 28.0 | 28.0 | 86.0 с (OOC), 27.0 к (Me) |
| Vb | 59.7 | 81.8 | 42.8 | 50.6 | 39.7 | 37.5 | 38.3 | 25.6 | 26.9 | 16.1 | 73.5 | 74.8 | 89.8 | 27.8 | 27.8 | 86.2 с (OOC), 24.7 к (2Me), 32.5 т (CH ₂), 8.8 к (CH ₂ Me) |
| Vв | 59.8 | 81.7 | 42.6 | 50.6 | 39.7 | 37.5 | 38.2 | 25.5 | 26.9 | 16.1 | 73.5 | 74.8 | 89.8 | 27.9 | 27.9 | 86.3 с (OOC), 25.2 к (2Me), 42.7 т (CH ₂ Et), 17.8 т (CH ₂ CH ₂ Me), 15.1 к (CH ₂ CH ₂ Me) |
| VIa | 57.0 | 80.0 | 41.0 | 49.0 | 39.0 | 38.0 | 35.0 | 25.0 | 27.0 | 16.0 | 75.0 | 80.0 | 87.0 | 27.0 | 27.0 | 85.0 с (OOC), 27.0 к (2Me), 165.0 с (C=O), 137.5 с (CMe=CH ₂), 18.0 к (CMe=CH ₂), 125.0 т (CMe=CH ₂) |
| VIб | 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), 24.6 к (2Me), 32.6 т (CH ₂ Me), 8.6 к (CH ₂ Me), 165.8 с (C=O), 137.7 с (CMe=CH ₂), 18.6 к (CMe=CH ₂), 124.8 т (CMe=CH ₂) |
| VIв | 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 к (2Me), 41.6 т (CH ₂ Et), 17.8 т (CH ₂ CH ₂ Me), 15.2 к (CH ₂ CH ₂ Me), 165.9 с (C=O), 137.8 с (CMe=CH ₂), 18.6 к (CMe=CH ₂), 124.9 т (CMe=CH ₂) |
| IIa | | | | | | | | | | | 71.0 | 74.5 | 87.0 | 27.5 | 27.5 | 79.5 с (OOC), 27.0 к (2Me) |
| IIб | | | | | | | | | | | 71.5 | 74.5 | 87.0 | 27.0 | 27.0 | 82.0 с (OOC), 25.0 к (2Me), 42.5 т (CH ₂ Me), 8.5 к (CH ₂ Me) |
| IIв | | | | | | | | | | | 71.5 | 74.5 | 87.0 | 27.0 | 27.0 | 82.0 с (OOC), 25.0 к (2Me), 41.0 т (CH ₂ Et), 16.5 т (CH ₂ CH ₂ Me), 11.5 к (CH ₂ CH ₂ Me) |
| I | 59.5 | 217.2 | 41.2 | 47.9 | 39.4 | 43.1 | 34.5 | 25.0 | 27.4 | 15.6 | | | | | | |
| II | 54.4 | 74.2 | 36.7 | 48.5 | 38.5 | 43.5 | 31.8 | 24.5 | 27.2 | 15.8 | | | | | | |

Критерием определения пространственного строения пероксиспиртов (Va-в) и метакрилатов (VIa-в) 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 [224-226]. Асимметрическими атомами углерода (C¹ и C⁴ в данном случае не учитывались из-за жесткости скелета бицикло[2.2.1]гептана) в молекуле соединений (Va-в, VIa-в) являются атомы C⁶ и C², и пероксиды (Va-в, VIa-в) могут иметь *эндо*- или *экзо*-конфигурацию метильной группы при C⁶ и гидроксильной или сложноэфирной групп при атоме C² [342-347]. Для определения положения метильной группы при атоме C⁶ были проанализированы химические сдвиги метильных групп при атоме C⁵. Согласно расчетам, химические сдвиги атомов C⁸, C⁹ и C¹⁰, имеющих различное пространственное

окружение в разных изомерах, должны составлять около 27, 24.5 и 17 м.д. соответственно в 6-экто-изомере и около 29, 23 и 12.5 м.д. – в 6-эндо-изомере. Поэтому на основании сравнения расчетных химических сдвигов с полученными экспериментально (Таблица 94), синтезированные соединения (Va-в, VIa-в) следует отнести к изомерам с метильной группой при атоме C⁶ в экто-положении.

Для определения положения гидроксильной группы при атоме C² соединений (Va-в) также были использованы данные спектров модельных соединений [225, 226], указывающие на смещение сигнала атома C⁶ на ~4 м.д. в сторону сильного поля при изменении конфигурации гидроксильной группы при атоме C² от экто- к эндо-положению вследствие изменения 1,4-пространственного взаимодействия. Химические сдвиги атома C⁶ в 2-эндо-6-экто-изомере не должны превышать 39 м.д., а в 2-экто-6-экто-изомере – 43 м.д. Изменение конфигурации группы OH у атома C² от экто- к эндо-положению вызывает, кроме того, смещение сигнала мостикового атома C⁷ в слабое поле на ~2 м.д. вследствие исчезновения стерического взаимодействия с заместителем при атоме C² [225]. Химические сдвиги атома C⁷ в 2-экто-6-экто-изомере, по расчетам, должны составлять около 31-32 м.д., тогда как в 2-эндо-6-экто-изомере – примерно 35 м.д. Сравнение экспериментальных данных (Таблица 94) с расчетными величинами позволяет отнести пероксиспирты (Va-в) к изомерам с 2-эндо-гидроксид-6-экто-метильными группами. Замена гидроксильной группы в соединениях (Va-в) на сложноэфирную в результате ацилирования метакрилоилхлоридом не изменяет геометрии молекул в соединениях (VIa-в), вследствие чего метакрилатная группа также находится при атоме C² в эндо-положении (Таблица 94). Полученные данные спектров ЯМР ¹³C свидетельствуют о сохранении скелета бициклического кетона изокамфанона (I) в его реакции с пероксиацетилендами лития (IIIa-в) в изученных условиях. Эти данные хорошо согласуются с результатами квантово-химических расчетов конфигураций и данными рентгеноструктурного анализа родственных ацетиленовых пероксидных соединений [20].

Методом дериватографии [192] произведена сравнительная оценка термической устойчивости синтезированных соединений (Va-в, VIa-в) (Таблица 95). Пероксиды (Va-в, VIa-в) являются относительно стабильными соединениями. Пероксисодержащие бициклические спирты (Va-в) начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом при 130-140°C с температурой максимального разложения 160-170°C. Пероксисодержащие ненасыщенные сложные эфиры (VIa-в) термически менее стабильны, температурный интервал их разложения на первой стадии от 125-128 до 155 °C с максимумом 138-145°C.

5,5,6-экто-Триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-он (I) 100%-ной чистоты с т. пл. 93-94°C получали по методике [416] дегидрированием 5,5,6-экто-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-экто-ола (VII), выделенного ректификацией изоборнеольного масла.

Таблица 95.

Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксисодержащих спиртов (Va-в) и метакрилатов (VIa-в).

| № соеди- нения | Стадии разло- жения | Температура, °C | | | Потеря, массы, % |
|----------------------|---------------------------|-----------------|----------|------------------|------------------------|
| | | начальная | конечная | макс- мальная | |
| Va | 1 | 140 | 200 | 170 | 40 |
| | 2 | 200 | 280 | 240 | 28 |
| | 3 | 300 | 425 | — | 28 |
| Vб | 1 | 128 | 195 | 165 | 43 |
| | 2 | 200 | 305 | — | 32 |
| | 3 | 310 | 450 | — | 18 |
| Vв | 1 | 132 | 180 | 162 | 35 |
| | 2 | 190 | 280 | 235 | 38 |
| | 3 | 280 | 385 | — | 25 |
| VIa | 1 | 127 | 150 | 145 | 20 |
| | 2 | 235 | 430 | — | 64 |
| VIб | 1 | 125 | 155 | 138 | 12 |
| | 2 | 155 | 205 | 185 | 14 |
| | 3 | 265 | 430 | — | 58 |
| VIв | 1 | 128 | 155 | 140 | 9 |
| | 2 | 160 | 198 | 185 | 13 |
| | 3 | 225 | 355 | — | 54 |
| | 4 | 360 | 450 | — | 17 |

2-экто-(3-Метил-3-трет.-бутилперокси-1-бутирил)- (Va), 2-экто-(3-метил-3-трет.-пентилперокси-1-бутирил)- (Vб), 2-экто-[3-метил-3-(2-метил-2-пентилперокси)-1-бутирил] – (Vв) -5,5,6-триметилбизикло[2.2.1]гептан-2-эндо-олы. К раствору 0.02 моль пероксидкинов (Ia-в) в 20 мл абсолютного диэтилового эфира при -40 – -20°C при интенсивном перемешивании в токе аргона прибавляли в течение 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 5,5,6-экто-триметилбизикло[2.2.1]гептан-2-она (I), 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, алколюляты лития (IVa-в) гидролизовали водой, спирты (Va-в) экстрагировали гексаном, экстракты сушили MgSO₄. Растворитель удаляли. Пероксиспирты очищали молекулярной дистилляцией в вакууме (p = 2·10⁻² мм рт. ст., T = 120°C) [220].

2-экто-(3-Метил-3-трет.-бутилперокси-1-бутирил)- (VIa), 2-экто-(3-метил-3-трет.-пентилперокси-1-бутирил)- (VIб), 2-экто-[3-метил-3-(2-метил-

2-пентилперокси)-1-бутирил)] – (VIв) – 2-эндо-метакрилоил-5,5,6-триметилбиккло[2.2.1]гептаны. К раствору 0.02 моль пероксисаляколятов лития (IVа-в) прибавляли при -20°C 0.03 моль хлорангидрида метакриловой кислоты. Температуру в течение 2-3 ч поднимали до $20-23^{\circ}\text{C}$, перемешивали 3-4 ч и оставляли на 18 ч. Реакционные смеси разбавляли 100 мл гексана или петролейного эфира, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO_3 , водой, сушили MgSO_4 . Растворитель удаляли. Остатки пропускали через колонку с Al_2O_3 , элюент – гексан. После удаления растворителя, пероксисодержащие метакрилаты (VIа-в) выдерживали в вакууме ($2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., $50-60^{\circ}\text{C}$). Сложные эфиры (VIа-в) в процессе очистки и хранения стабилизировали добавкой гидрохинона.

Более подробно материалы подглавы 6.3. изложены в работах [35, 374].

6.4. Пероксисодержащие ацетиленовые производные камфары

В работе [14] представлен синтез оптически активных пероксидных производных ряда камфана (Va-д, VIа-г) – потенциальных хиральных добавок к полимерам. Исходными соединениями для их синтеза служили (1*R*, 4*R*)-(+)- и (1*S*, 4*S*)-(-)-камфара (Iа) и (Iб). Оптимальные условия проведения синтеза были отработаны при взаимодействии (\pm)-камфары (Iв) с пероксисацетиленидом лития (IIIа) (мольное соотношение реагентов 1:1, $-40 - -20^{\circ}\text{C}$), при этом с высоким выходом ($\sim 73\%$) был получен пероксиспирт (Vд) (Таблица 96).

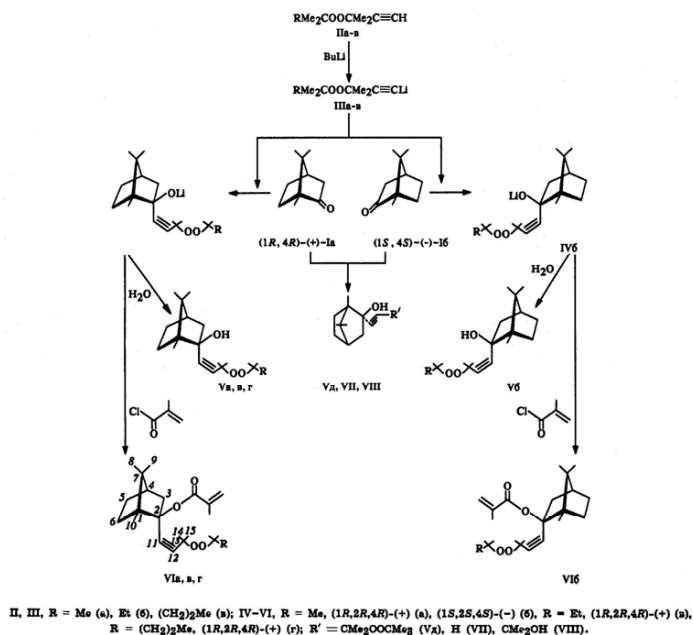


Таблица 96.

Характеристики пероксисодержащих спиртов (Va-д) и метакрилатов (Via-г).

| № соединения | Выход, % | α_{D}^{20} | n_D^{20} | [α] $_{D}^{20}$, град. | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | M ^a | |
|--------------|----------|-------------------|------------|----------------------------------|------------|-------|------------------------------------------------|--------------|-------|----------------|-----------|
| | | | | | С | Н | | С | Н | найденно | вычислено |
| Va | 77.8 | -0.9692 | 1.4760 | +11.40 | 74.76 | 10.37 | C ₁₉ H ₃₂ O ₈ | 73.93 | 10.46 | 298.6 | 308.5 |
| Vб | 75.4 | 0.9694 | 1.4760 | -10.90 | 73.96 | 10.48 | C ₁₉ H ₃₂ O ₈ | 73.98 | 10.46 | 298.4 | 308.5 |
| Vв | 76.2 | 0.9929 | 1.4770 | +12.73 | 75.37 | 10.74 | C ₂₀ H ₃₄ O ₈ | 74.49 | 10.63 | 316.0 | 322.5 |
| Vг | 72.0 | 0.9695 | 1.4755 | +6.32 | 75.74 | 10.65 | C ₂₁ H ₃₆ O ₈ | 74.95 | 10.78 | 328.6 | 336.5 |
| Vд | 72.9 | 0.9830 | 1.4765 | — | 74.63 | 10.41 | C ₁₉ H ₃₂ O ₈ | 73.98 | 10.46 | 296.2 | 308.5 |
| Via | 51.8 | 1.0002 | 1.4730 | +8.84 | 73.34 | 9.61 | C ₂₃ H ₃₆ O ₄ | 73.37 | 9.64 | 362.7 | 376.5 |
| Vib | 69.1 | 0.9998 | 1.4735 | -8.46 | 73.63 | 9.66 | C ₂₃ H ₃₆ O ₄ | 73.37 | 9.64 | 366.3 | 376.5 |
| Vic | 50.3 | 0.9957 | 1.4715 | +4.38 | 73.20 | 9.92 | C ₂₄ H ₃₈ O ₄ | 73.81 | 9.81 | 376.5 | 390.6 |
| Vг | 79.7 | 0.9735 | 1.4700 | +6.48 | 74.57 | 9.99 | C ₂₅ H ₄₀ O ₄ | 74.22 | 9.96 | 391.3 | 404.6 |

Примечание. ^a Величина M определена криоскопическим методом в бензоле.

Таблица 97.

Данные ПМР спектров спиртов (Va-д) и метакрилатов (Via-г).

| № соединения | Спектр ЯМР ¹ H, δ , м.д. |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Va | 0.87 с, 0.94 с, 1.06 с (9H, Me ₂ C ⁷ и MeC ¹), 1.25 с (9H, Me ₂ COO), 1.47 с (6H, Me ₂ C) |
| Vб | 0.87 с, 0.94 с, 1.06 с (9H, Me ₂ C ⁷ и MeC ¹), 1.25 с (9H, Me ₂ COO), 1.47 с (6H, Me ₂ C) |
| Vв | 0.87 с, 0.94 с, 1.06 с (9H, Me ₂ C ⁷ и MeC ¹), 0.89 т (3H, MeCH ₂), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 1.48-1.63 м (2H, MeCH ₂) |
| Vг | 0.87 с, 0.93 с, 1.05 с (9H, Me ₂ C ⁷ и MeC ¹), 0.90 т [3H, Me(CH ₂) ₂], 1.22 с (6H, Me ₂ COO), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 1.28-1.65 м [4H, (CH ₂) ₂] |
| Vд | 0.87 с, 0.94 с, 1.06 с (9H, Me ₂ C ⁷ и MeC ¹), 1.25 с (9H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C) |
| Via | 0.93 с, 0.98 с, 1.04 с (9H, Me ₂ C ⁷ и MeC ¹), 1.22 с (9H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 5.50 м и 6.01 м (2H, =CH ₂) |
| Vib | 0.92 с, 0.98 с, 1.04 с (9H, Me ₂ C ⁷ и MeC ¹), 1.23 с (9H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 5.50 м и 6.01 м (2H, =CH ₂) |
| Vic | 0.87 т (3H, MeCH ₂), 0.93 с, 0.97 с, 1.04 с (9H, Me ₂ C ⁷ и MeC ¹), 1.18 с (6H, Me ₂ COO), 1.44 с (6H, Me ₂ C), 1.41-1.63 м (2H, MeCH ₂), 5.49 м и 6.02 м (2H, =CH ₂) |
| Vг | 0.93 с, 0.97 с, 1.05 с (9H, Me ₂ C ⁷ и MeC ¹), 0.95 т (3H, MeCH ₂), 1.19 с (6H, Me ₂ COO), 1.44 с (6H, Me ₂ C), 1.23-1.82 м [4H, (CH ₂) ₂], 5.48 м и 6.00 м (2H, =CH ₂) |

В разработанных в работе [14] условиях реакции (1R, 4R)-(+)- и (1S, 4S)-(-)-камфары (Ia, б) с пероксиацетилендами лития (IIIa-в), синтезированными действием бутиллития на 3-метил-3-*трет*-алкилперокси-1-бутины (IIa-в) [127-130], происходило образование оптически активных бициклических пероксисодержащих спиртов (Va-г) с выходами 72-78%. Образующиеся на промежуточной стадии реакции алкоголяты лития (IVa-г) реагировали с хлорангидридом метакриловой кислоты (в соотношении 1:1.5) с образованием оптически активных пероксисодержащих сложных эфиров (Via-г). Такие соединения с концевыми C=CH₂ группами могут найти применение в различных процессах модификации полимеров в качестве пероксидных мономеров [94, 190].

Пероксиспирты (Va-г) и метакрилаты (Via-г) представляют собой бесцветные вязкие жидкости, растворимые в обычных органических растворителях и не растворимые в воде. Пероксиспирты (Va-г) стабильны при хранении при 20-23°C и при длительном хранении при 0-5°C. Сложные эфиры (Via-г) при хранении следует стабилизировать гидрохиноном. Пероксиды (Va-г) очищали молекулярной дистилляцией [220], или с помощью колоночной хроматографии – (Via-г) на оксиде алюминия [290] с последующим выдерживанием в вакууме.

Таблица 98.

Химические сдвиги (δ , м.д.) ЯМР ^{13}C пероксиспиртов (Va-д), метакрилатов (VIa-г), пероксиалкинов (IIa-в) и бициклических спиртов (VII, VIII).

| № соединения | C ¹ , с | C ² , с | C ³ , т | C ⁴ , д | C ⁵ , т | C ⁶ , т | C ⁷ , с | C ⁸ , к | C ⁹ , к | C ¹⁰ , к | C ¹¹ , с | C ¹² , с | C ¹³ , с | C ¹⁴ , к | C ¹⁵ , к | Боковая цепь |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IIa | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 71.0 | 74.5 | 87.0 | 27.5 | 27.5 | 79.5 с (OOC), 27.0 к (3Me) |
| IIб | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 71.5 | 74.5 | 87.0 | 27.0 | 27.0 | 82.0 с (OOC), 25.0 к (2Me), 42.5 т (CH ₂), 8.5 к (CH ₂ Me) |
| IIв | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 71.5 | 74.5 | 87.0 | 27.0 | 27.0 | 82.0 с (OOC), 25.0 к (2Me), 41.0 т (CH ₂ CH ₂ Me), 16.5 т (CH ₂ CH ₂ Me), 11.5 к [(CH ₂) ₂ Me] |
| Va | 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 к (3Me) |
| Vб | 54.3 | 79.8 | 48.8 | 46.1 | 27.5 | 33.0 | 48.6 | 22.0 | 21.4 | 10.9 | 75.0 | 76.5 | 87.7 | 27.9 | 27.9 | 87.0 с (OOC), 27.3 к (3Me) |
| Vв | 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 к (2Me), 32.0 т (CH ₂), 8.4 к (CH ₂ Me) |
| Vг | 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 | 8.67 с (OOC), 25.2 к (2Me), 42.5 т (CH ₂ CH ₂ Me), 17.8 т (CH ₂ CH ₂ Me), 15.1 к [(CH ₂) ₂ Me] |
| Vд | 54.0 | 79.4 | 48.9 | 46.0 | 27.4 | 32.8 | 48.3 | 21.9 | 21.5 | 10.8 | 74.8 | 78.0 | 87.6 | 27.8 | 27.8 | 86.7 с (OOC), 27.2 к (3Me) |
| VIa | 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 к (3Me), 164.3 с (C=O), 137.7 с [C(Me)=CH ₂], 18.3 к [C(Me)=CH ₂], 125.0 т [C(Me)=CH ₂] |
| VIб | 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 к (3Me), 165.0 с (C=O), 138.2 с [C(Me)=CH ₂], 18.7 к [C(Me)=CH ₂], 125.1 т [C(Me)=CH ₂] |
| VIв | 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 | 84.4 с (OOC), 24.6 к (2Me), 32.5 т (CH ₂ Me), 8.97 к (CH ₂ Me), 164.0 с (C=O), 137.0 с [C(Me)=CH ₂], 18.8 к [C(Me)=CH ₂], 125.2 т [C(Me)=CH ₂] |
| VIг | 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 | 84.0 с (OOC), 25.0 к (2Me), 42.5 т (CH ₂ CH ₂ Me), 17.7 т (CH ₂ CH ₂ Me), 15.1 к [(CH ₂) ₂ Me], 164.0 с (C=O), 137.0 с [C(Me)=CH ₂], 18.6 к [C(Me)=CH ₂], 125.0 т [C(Me)=CH ₂] |
| VII | 53.6 | 88.7 | 48.7 | 45.8 | 27.2 | 32.7 | 48.7 | 21.9 | 20.0 | 10.5 | 74.0 | 71.8 | - | - | - | - |
| VIII | 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 | - |

Состав и строение синтезированных соединений (Va-г, VIa-г) подтверждали данными элементного анализа, определения молекулярной массы (Таблица 96), ИК, УФ, ПМР (Таблица 97) и ЯМР ^{13}C спектроскопии (Таблица 98).

С целью достоверного отнесения в спектрах ЯМР ^{13}C сигналов атомов С диметилэтинильного фрагмента пероксидной части молекулы пероксиспиртов (Va-д) и метакрилатов (VIa-г) были специально синтезированы бициклические спирты (VII, VIII) [15, 16].

В ИК спектрах пероксиспиртов (Va-д) гидроксильные группы проявляются в виде двух полос поглощения валентных колебаний OH в области 3480 ± 10 и 3605 ± 4 см^{-1} . В ИК спектрах сложных эфиров (VIa-г) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний группы C=O, C=C и =CH соответственно при 1711, 1629, 3101 см^{-1} (VIa, г) и 1725, 1635, 3103 ± 3 см^{-1} (VIб, в), имеется также

полоса деформационных колебаний группы $C=CH_2$ при $883 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ [163]. Полосы поглощения валентных колебаний группы $C \equiv C$ обнаружены для пероксиспиртов (Va-д) при $2244 \pm 1 \text{ см}^{-1}$, в ИК спектрах сложных эфиров (VIa-г) эта полоса не проявляется. В УФ спектрах сложных эфиров (VIa-г) имеется максимум поглощения в области $211 \pm 1 \text{ нм}$ (ϵ 8000). Спектры ПМР (100 МГц) соединений (Va-г, VIa-г) сложны для их интерпретации. Удалось идентифицировать ряд сигналов, относящихся к пероксидному фрагменту и метильным группам у атомов C^1 и C^7 камфанового скелета (Таблица 98).

Строение синтезированных соединений (Va-г, VIa-г) однозначно доказано на основании величин химических сдвигов ядер ^{13}C и мультиплетности линий в их внерезонансных спектрах (Таблица 98). Установлено, что синтезированные соединения являются производными бицикло[2.2.1]гептана с двумя метильными группами при атоме C^7 камфанового скелета, метильной группой при атоме C^1 , гидроксильной или метакрилатной группой и пероксидным фрагментом при атоме C^2 . Таким образом, единственным ассиметрическим атомом углерода (ассиметрические атомы C^1 и C^4 в данном случае не учитываются из-за жесткости скелета бицикло[2.2.1]гептана) с неопределенной конфигурацией в молекулах соединений (Va-г, VIa-г) является атом C^2 , расположение заместителей при котором устанавливается с помощью спектров ЯМР ^{13}C . Химический сдвиг атома C^2 в третичных спиртах (Va-д) составил ~ 80 м.д. На основании сравнения спектров спиртов (Va-д) со спектрами модельных соединений (борнеол, изоборнеол, 2-экто- и 2-эндо-метилнорборнеолы [356], 2-метил- и 2-фенилизоборнеолы [357]) было определено экто-расположение гидроксильной группы при атоме C^2 и, следовательно, эндо-расположение пероксиэтильного фрагмента. Критерием определения конфигурации заместителей при атоме C^2 являются величины химических сдвигов атомов C^3 , C^6 , C^8 , C^9 и C^{10} , равные ~ 49 , 33, 22, 21 и 10 м.д. соответственно, которые являются характерными для производных борнеолов с экто-расположением гидроксильной группы, тогда как, например, величина химического сдвига атома C^6 в модельных соединениях с эндо-расположением группы OH не превышает 27 м.д., а атома C^3 – 40 м.д.

Как видно из приведенных данных, реакция присоединения пероксиацетиленидов лития по карбонильной группе камфары протекает стереоселективно [1, 342, 343] с пространственно менее затрудненной эндо-стороны молекулы [342] с образованием экто-изомеров третичных спиртов (Va-д). Замена гидроксильной группы в соединениях (Va-д) на сложноэфирную не изменяет геометрии молекул у метакрилатов (VIa-г), вследствие чего метакриловая группа при атоме C^2 занимает экто-положение. На основании данных ЯМР ^{13}C спектров и знака удельного вращения для синтезированных спиртов (Va-д) и сложных эфиров (VIa-г) была определена абсолютная конфигурация: (1R, 2R, 4R)-(+)- для соединений (VIa, в, г, Va, в, г) и (1S, 2S, 4S)-(-) – для соединений (Vб, VIб). Полученные данные были подтверждены также и кватерно-химическими расчетами родственных ацетиленовых соединений [20].

Таблица 99.

Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксидов (Va-д, VIa-г).

| № соединения | Стадии разложения | Температура, °C | | | Потеря массы, % |
|--------------|-------------------|-----------------|----------|--------------|-----------------|
| | | начальная | конечная | максимальная | |
| Va | 1 | 143 | 195 | 171 | 42 |
| | 2 | 195 | 277 | 240 | 29 |
| | 3 | 277 | 376 | — | 15 |
| Vб | 1 | 142 | 195 | 171 | 41 |
| | 2 | 196 | 277 | 239 | 28 |
| | 3 | 278 | 375 | — | 14 |
| Vв | 1 | 133 | 195 | 170 | 42 |
| | 2 | 195 | 283 | 235 | 35 |
| | 3 | 287 | 345 | — | 10 |
| Vг | 1 | 145 | 202 | 175 | 39 |
| | 2 | 205 | 290 | 245 | 27 |
| | 3 | 290 | 390 | — | 17 |
| Vд | 1 | 138 | 195 | 170 | 41 |
| | 2 | 195 | 278 | 239 | 28 |
| | 3 | 278 | 365 | — | 14 |
| VIa | 1 | 126 | 162 | 149 | 14 |
| | 2 | 163 | 208 | 175 | 16 |
| | 3 | 205 | 415 | — | 54 |
| VIб | 1 | 126 | 162 | 150 | 15 |
| | 2 | 163 | 203 | 176 | 16 |
| | 3 | 215 | 418 | — | 55 |
| VIв | 1 | 120 | 142 | 130 | 12 |
| | 2 | 145 | 193 | 165 | 17 |
| | 3 | 195 | 440 | — | 60 |
| VIг | 1 | 124 | 149 | 140 | 12 |
| | 2 | 150 | 190 | 163 | 16 |
| | 3 | 195 | 425 | — | 62 |

Методом дериватографии [100, 101, 192] произведена оценка термической устойчивости синтезированных соединений (Va-д, VIa-г) (Таблица 99). Установлено, что эти соединения являются относительно термически стабильными. Пероксисодержащие спирты (Va-д) начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом [387-392] при 133-145°C с температурой максимальной скорости разложения на первой

стадии 170-175°C. Пероксисодержащие метакрилаты (VIa-г) термически менее стабильны, температурный интервал их разложения на первой стадии от 120-126 до 142-162°C с максимумом 130-150°C. Незначительная потеря массы (12-15%) на первой стадии разложения пероксисодержащих сложных эфиров (VIa-г) по сравнению с аналогичными пероксиспиртами (Va-д) (потеря массы на первой стадии разложения спиртов 40-42%), по-видимому, связана с возможностью части свободных радикалов, образующихся при распаде пероксидного фрагмента, присоединяться по C=C группе метакрильного фрагмента, инициируя при этом процесс полимеризации [101]. Дальнейшее повышение температуры приводило к деградации образовавшихся продуктов.

В синтезах использовали (1*R*, 4*R*)-(+)-камфару (Ia), т. пл. 179-181°C, $[\alpha]_D^{20} +47.55^\circ$ (с 3.5 %, гексан); (1*S*, 4*S*)-(-)-камфару (Iб), т. пл. 178-180°C, $[\alpha]_D^{20} -45.29^\circ$ (с 3.5 %, гексан); (±)-камфару (Iв), т. пл. 175-177°C производства компании «Iwaki Seiyaku Co., LTD (Япония)» [354].

(1*R*, 2*R*, 4*R*)-(+)-, (1*S*, 2*S*, 4*S*)-(-), (±)-2-(3-Метил-3-трет.-бутилперокси-1-бутирил)- (Va, б, д), (1*R*, 2*R*, 4*R*)-(+)-2-(3-метил-3-трет.-пентилперокси-1-бутирил)- (Vв), (1*R*, 2*R*, 4*R*)-(+)-2-{{3-метил-3-(2-метил-2-пенилперокси)-1-бутирил}- (Vг) -1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-экзо-олы. К раствору 0.02 моль пероксиалкинов (Ia-в) в 20 мл абсолютного диэтилового эфира при -40 – -20°C при интенсивном перемешивании в токе аргона прибавляли в течение 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 камфары (Ia-в), 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, алкоголяты лития гидролизовали водой, спирты (Va-д) экстрагировали гексаном, экстракты сушили MgSO₄. Растворитель удаляли. Пероксиспирты очищали молекулярной дистилляцией в вакууме ($p = 2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., $T = 110^\circ\text{C}$) [220].

(1*R*, 2*R*, 4*R*)-(+)-, (1*S*, 2*S*, 4*S*)-(-)-2-(3-Метил-3-трет.-бутилперокси-1-бутирил)- (Va, б), (1*R*, 2*R*, 4*R*)-(+)-2-(3-метил-3-трет.-пентилперокси-1-бутирил)- (Vв), (1*R*, 2*R*, 4*R*)-(+)-2-{{3-метил-3-(2-метил-2-пенилперокси)-1-бутирил}- (Vг) 2-экзо-метакрилоил-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептаны. К раствору 0.02 моль пероксиалкоголятов лития (IVa-г) прибавляли при -20°C 0.03 моль хлорангидрида метакриловой кислоты. Температуру в течение 2-3 ч поднимали до 20-23°C, перемешивали 3-4 ч и оставляли на 18 ч. Реакционные смеси разбавляли 100 мл гексана или петролейного эфира, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO₃, водой, сушили MgSO₄. Растворитель удаляли. Остатки пропускали через колонку с Al₂O₃, элюент – гексан. После удаления растворителя, пероксисодержащие метакрилаты (VIa-г) выдерживали в вакууме ($2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., 50-60°C). Сложные эфиры (VIa-г) в процессе очистки и хранения стабилизировали добавкой гидрохинона.

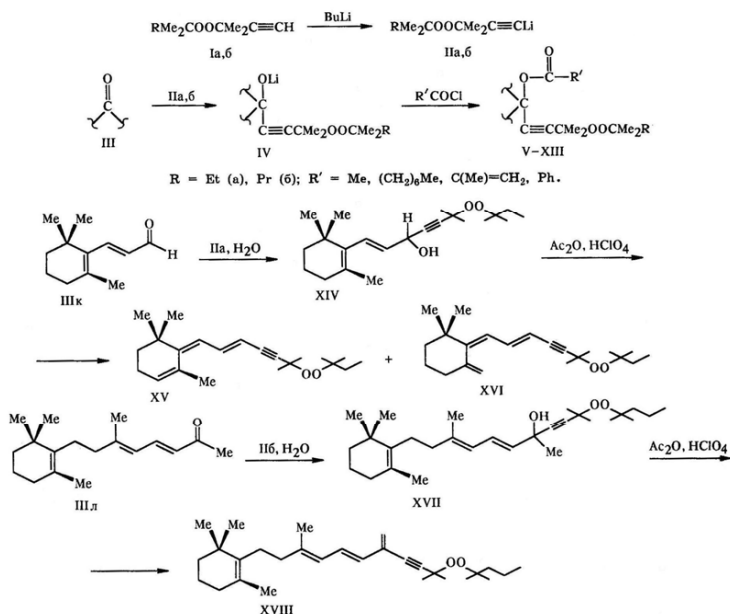
(±)-2-Этинил-1,7,7-триметилбисцикло[2.2.1]гептан-2-экзо-ол (VII). К 0.04 моль ацетиленида лития в 200 мл диэтилового эфира [306], прибавляли 0.04 моль (±)-камфары (Iв), реакционную смесь перемешивали 4 ч, температуру поднимали до 20 - 23°C в течение 1-2 ч, смесь перемешивали еще 3-4 ч и оставляли на 10-20 суток. К реакционной смеси добавляли 100 мл эфира, алкоголяты лития гидролизовали водой, спирт (VII) экстрагировали эфиром, экстракт сушили $MgSO_4$. Растворитель удаляли. Продукт очищали возгонкой в вакууме ($p = 3 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст., $T = 50^\circ C$). Выход соединения (VII) 88%, т. пл. 88-89°C. ИК спектр (0.1 М р-р в CCl_4), ν , cm^{-1} : 3470, 3600 (ОН); 2118 и 3300 ($C \equiv C$ и $\equiv CH$). Масс-спектр (m/z); 178 ($[M]^+$, 2%), 163, 145, 135, 122, 117, 110, 95 (100%), 55, 41.

(±)-2-(3-Метил-3-гидрокси-1-бутинил)-1,7,7-триметилбисцикло[2.2.1]гептан-2-экзо-ол (VIII). К раствору 0.02 моль 3-метил-1-бутин-3-ола в 60 мл абсолютного диэтилового эфира при 0-5°C и интенсивном перемешивании прибавляли 0.04 моль бутиллития в гексане. Температуру реакционной смеси за 1.5-2 ч поднимали до 20-23°C. К образовавшемуся аморфному бесцветному осадку ацетиленидоалкоголята лития $Me_2C(OLi)C \equiv CLi$ при интенсивном перемешивании прибавляли в один прием 0.02 моль (±)-камфары (Iв). Реакционную смесь выдерживали в течение 14 суток (из них 32 ч при интенсивном перемешивании). К реакционной смеси добавляли 100 мл эфира, алкогольаты лития гидролизовали водой, спирт (VII) экстрагировали эфиром, экстракт сушили $MgSO_4$. Растворитель удаляли. Выход соединения (VIII) 88%, d_{20}^{20} 1.0607, n_D^{20} 1.490. ИК спектр (в тонком слое), ν , cm^{-1} : 3415 (ОН); 2235 ($C \equiv C$). Масс-спектр (m/z); 236 ($[M]^+$, 3%), 218, 210, 203, 192, 110, 109, 101, 95 (100%), 81, 69, 57, 43.

Более подробно материалы подглавы 6.4. изложены в работах [14, 375, 376].

6.5. Пероксисодержащие ацетиленовые производные терпенов и стероидов

В работе [60] описан способ получения алкинилпероксидов на основе терпеновых и стероидных альдегидов и кетонов (IIIа-и): 6-метил-4-(4-метилпент-3-енил)циклогекс-3-енкарбальдегида (IIIа), 2-ацетил-2,3,8,8-тетраметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидронафталина (IIIб), этил-3,4-диметоксифенилкетона (IIIв), 2,2-диметилтетрагидро-4H-пиран-4-она (IIIг), холест-4-ен-3-она (IIIд), 17β-гидроксиандростан-3-она (IIIе), 3β-гидрокси-5α-андростан-17-она (IIIж), 17β-гидроксиандроста-1,4-диен-3-она (IIIз) и 3-гидроксиэстра-1,3,5(10)-триен-17-она (IIIи) – основанный на взаимодействии пероксиацетиленидов лития (IIа, б) с терпеновыми и стероидными альдегидами и кетонами. Образующиеся на промежуточной стадии алкогольаты лития (IV) реагировали с хлорангидридами уксусной, каприловой, метакриловой и бензойной кислот с образованием пероксиалкиновых сложных эфиров (V-XIII) с выходами 62-84%. Эти эфиры представляют интерес для проведения биоиспытаний [353, 400, 417, 418].



Соединения (V-XIII) легко получают в результате двухстадийного синтеза без выделения промежуточно образующихся ацетиленидов (IIa, б) и алколятов (IV). Целевые пероксиды (V-XIII) очищали с помощью колоночной хроматографии. Соединения (Va, б – VIIa-в), полученные на основе терпеновых альдегидов и кетонов, выделены в индивидуальном виде. Пероксиды (IXa-в – XIIIa-д), полученные на основе кетостероидов, представляют собой смесь α - и β -изомеров по положениям 3 (IXa-в, X, XII) и 17 (XI, XIIIa-д) стероидного ядра в соотношении ~2:3 (данные ПМР и ИК спектров) с преобладанием изомера с α -расположением группы $\text{C}\equiv\text{CCMe}_2\text{OOCMe}_2\text{R}$, что обусловлено слабым экранирующим влиянием двух групп β -Me в положениях 10 и 13 [417]. Аналогичная ситуация наблюдалась при образовании пероксидных производных *l*-ментола [58].

При использовании 3-(2,6,6-триметилциклогекс-1-енил)-2-пропеналя (IIIк) и 6-метил-8-(2,6,6-триметилциклогекс-1-енил)-окта-3,5-диен-2-она (IIIл) в качестве карбонильных исходных соединений, реакция гладко протекала на стадии образования пероксиалкинилалколятов лития (IV). Последние, как и в случае производных 1-ацетиладамантана [48], не образуют с хлорангидридами карбоновых кислот целевых сложных эфиров. При гидролизе водой, алколяты лития превращаются в спирты (XIV, XVII) с выходами 92 и 82% соответственно. Попытки ацилирования спиртов (XIV, XVII) уксусным ангидридом в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты приводили к дегидратации спиртов с сопутствующей их изомеризацией [94].

Таблица 100.

Свойства пероксисодержащих сложных эфиров (Va, б, VIa, б, VIIa-в-IXa-в, X-XII, XIIIa-д), спиртов (XIV, XVII) и тетраенина (XVIII).

| № соеди- нения | Выход, % | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | M | |
|-------------------|-------------|---------------|------------|------------|-------|-------------------|--------------|-------|---------|----------|
| | | | | С | Н | | С | Н | найдено | вычислен |
| Va | 67 | 1.1079 | 1.4785 | 76.36 | 10.25 | $C_{29}H_{46}O_4$ | 75.94 | 10.11 | 450.0 | 458.7 |
| Vб | 78 | 1.1629 | 1.5045 | 78.03 | 9.58 | $C_{29}H_{46}O_4$ | 77.69 | 9.37 | 480.3 | 494.7 |
| VIa | 75 | 1.1038 | 1.4860 | 76.94 | 10.41 | $C_{29}H_{46}O_4$ | 76.50 | 10.35 | 477.1 | 486.7 |
| VIб | 70 | 1.1321 | 1.5125 | 78.25 | 9.68 | $C_{29}H_{46}O_4$ | 77.91 | 9.51 | 499.4 | 508.7 |
| VIIa | 66 | 1.1392 | 1.5040 | 70.41 | 8.66 | $C_{29}H_{46}O_6$ | 69.93 | 8.58 | 441.0 | 446.6 |
| VIIб | 71 | 1.0416 | 1.4800 | 71.84 | 9.73 | $C_{29}H_{46}O_6$ | 71.39 | 9.59 | 494.7 | 504.7 |
| VIIIa | 69 | 1.1701 | 1.5250 | 72.84 | 8.20 | $C_{29}H_{46}O_6$ | 72.17 | 7.94 | 470.6 | 482.6 |
| VIIIб | 70 | 1.1567 | 1.4655 | 69.15 | 9.70 | $C_{29}H_{46}O_5$ | 68.82 | 9.35 | 356.5 | 366.5 |
| VIIIб | 75 | 1.0524 | 1.4545 | 70.95 | 10.60 | $C_{29}H_{46}O_5$ | 70.72 | 10.44 | 417.0 | 424.6 |
| VIIIб | 84 | 1.1388 | 1.4985 | 72.63 | 8.88 | $C_{29}H_{46}O_5$ | 72.09 | 8.71 | 403.8 | 416.6 |
| IXa | 63 | 1.0868 | 1.5045 | 78.81 | 10.94 | $C_{29}H_{46}O_4$ | 78.47 | 10.81 | 584.1 | 596.3 |
| IXб | 62 | 1.0389 | 1.5040 | 79.51 | 10.83 | $C_{29}H_{46}O_4$ | 79.05 | 10.68 | 606.3 | 623.0 |
| IXa | 70 | 1.1791 | 1.5200 | 80.77 | 10.33 | $C_{29}H_{46}O_4$ | 80.19 | 10.09 | 649.3 | 659.0 |
| X | 69 | 1.1477 | 1.4995 | 74.80 | 9.71 | $C_{27}H_{46}O_6$ | 74.46 | 9.46 | 588.4 | 596.8 |
| XI | 63 | 1.2341 | 1.4840 | 73.41 | 10.03 | $C_{24}H_{44}O_6$ | 73.08 | 9.74 | 544.3 | 558.8 |
| XII | 66 | 1.1786 | 1.5105 | 75.60 | 9.14 | $C_{28}H_{46}O_6$ | 75.21 | 8.97 | 600.3 | 608.8 |
| XIIIa | 79 | 1.1849 | 1.5120 | 75.18 | 8.50 | $C_{29}H_{46}O_6$ | 74.97 | 8.39 | 560.3 | 576.8 |
| XIIIб | 81 | 1.1607 | 1.5100 | 75.24 | 8.57 | $C_{29}H_{46}O_6$ | 75.22 | 8.53 | 581.0 | 590.8 |
| XIIIб | 71 | 1.2489 | 1.4795 | 76.84 | 10.13 | $C_{28}H_{46}O_6$ | 76.26 | 9.89 | 677.2 | 693.0 |
| XIIIб | 68 | 1.1298 | 1.4820 | 76.90 | 10.11 | $C_{28}H_{46}O_6$ | 76.44 | 9.98 | 688.4 | 707.0 |
| XIIIa | 69 | Т.пл. 150-151 | | 77.91 | 7.55 | $C_{28}H_{46}O_6$ | 77.75 | 7.46 | 626.4 | 648.8 |
| XIV | 92 | 1.0895 | 1.4890 | 76.13 | 10.60 | $C_{29}H_{46}O_3$ | 75.82 | 10.41 | 338.0 | 348.5 |
| XVII | 82 | 1.0797 | 1.5095 | 78.41 | 10.98 | $C_{29}H_{46}O_3$ | 78.33 | 10.88 | 432.3 | 444.7 |
| XVIII | 53 | 1.0206 | 1.5285 | 82.16 | 10.99 | $C_{29}H_{46}O_2$ | 81.63 | 10.87 | 409.8 | 426.7 |

В результате из пероксиспирта (XIV) образуется смесь триенинов (XV, XVI) в соотношении ~1:1 с общим выходом 59%, разделить которую на компоненты из-за их высокой склонности к полимеризации в процессе выделения не удалось. Из пероксиспирта (XVII) образуется тетраенин (XVIII) с выходом 53%. Пероксиды (Va, б-IIIa-г), спирты (XIV, XVII) и тетраенин (XVIII) представляют собой бесцветные или слабо окрашенные вязкие жидкости, растворимые в обычных органических растворителях и не растворимые в воде. Соединение (XIIIд) – кристаллическое вещество. Пероксиды стабильны при хранении при -10 – -15°C в темноте, при длительном хранении их следует стабилизировать гидрохиноном. Пероксиды очищали с помощью колоночной хроматографии на оксиде алюминия [соединения (Va, б-IIIa-д, XV, XVI, XVIII)] или на силикагеле [соединения (XIV, XVII)] с последующим выдерживанием в вакууме. Соединение (XIIIд) перекристаллизовано из гексана.

Состав и строение синтезированных сложных эфиров (Va, б, VIa, б, VIIa-в-IXa-в, X-XII, XIIIa-д), спиртов (XIV, XVII) и тетраенина (XVIII) подтверждено данными элементного анализа, криоскопическим определением молекулярной массы (Таблица 100), данными ИК, ЯМР (Таблица 101) и УФ (Таблица 102) спектров. В ИК спектрах пероксидов (Va, б-IIIa-д, XIV, XVII, XVIII) и смеси соединений (XV, XVI), отсутствуют полосы поглощения ($\equiv\text{CH}$) исходных пероксиалкинов (Ia, б), ($\text{C}=\text{O}$) альдегидов и кетонов (IIIa-л) [163]. В ИК спектрах сложных эфиров (Va, б, VIa, б, VIIa-в-IXa-в, X-XII, XIIIa-д) отсутствуют полосы поглощения (OH), но имеются полосы валентных колебаний ($\text{C}=\text{O}$) при $1740\pm 20 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 101.

ПМР спектры (Va, б, VIa, б, VIIa-в-IXa-в, X-XII, XIIIa-д, XIV, XVII, XVIII).

| № соеди- нения | δ, м.д. |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Va | 0.80–1.10 м (3H, Me), 1.18 с (6H, Me ₂ COO), 1.25–2.25 м [15H, 3CH, 2CH ₂ и 2(CH ₂) ₂], 1.42 с (6H, Me ₂ CC=С), 1.52 с (3H, CHMe), 1.60 с и 1.67 с (6H, Me ₂ C=С), 1.94 с (3H, MeC=С), 5.00–5.40 м (2H, 2C=CH), 5.56 м и 6.10 м (2H, C=CH ₂) |
| Vб | 0.87–1.12 м (3H, Me), 1.18 с (6H, Me ₂ COO), 1.30–2.40 м [15H, 3CH, 2CH ₂ и 2(CH ₂) ₂], 1.43 с (6H, Me ₂ CC=С), 1.57 с и 1.67 с (9H, CHMe и Me ₂ C=С), 5.00–6.00 м (2H, 2C=CH), 7.30–8.12 м (5H, Ph) |
| VIa | 0.70–1.00 м (15H, 5Me), 1.00–2.05 м [15H, 3H, 2CH ₂ , (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₃], 1.18 с (6H, Me ₂ COO), 1.40 с (9H, Me ₂ CC=С и MeCC=С), 1.92 с [3H, MeC=С(O)], 5.47 м и 6.01 м (2H, C=CH ₂) |
| VIб | 0.70–1.07 м (15H, 5Me), 1.07–2.15 м [13H, 3H, 3CH ₂ и (CH ₂) ₃], 1.12 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (9H, Me ₂ CC=С и MeCC=С), 7.30–8.10 м (5H, Ph) |
| VIIa | 0.75–1.05 м (6H, 2Me), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.40–1.60 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.50 с (6H, Me ₂ C), 1.90 с (3H, MeC=С), 1.95 м (2H, CH ₂), 3.85 м (6H, 2MeO), 5.52 м и 6.10 м (2H, C=CH ₂), 6.75–7.15 м (3H, 1,2,4-C ₆ H ₃) |
| VIIб | 0.75–1.00 м (9H, 3Me), 1.12–1.70 м [14H, (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₃], 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.50 с (6H, Me ₂ C), 2.05 м (2H, CH ₂ Me), 2.25 м [2H, CH ₂ C(O)], 3.86 м (6H, 2MeO), 6.70–7.15 м (3H, 1,2,4-C ₆ H ₃) |
| VIIв | 0.89 т (6H, 2Me), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.45–1.60 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.60 с (6H, Me ₂ C), 2.04 м (2H, CH ₂), 3.88 м (6H, 2MeO), 6.20–8.30 м (8H, 1,3,4-C ₆ H ₃ и Ph) |
| VIIIa | 1.87 т (3H, MeCH ₂), 1.81 с (6H, Me ₂ COO), 1.25 с и 1.35 с (6H, Me ₂ C), 1.46 с (6H, Me ₂ CC=С), 1.47 м (2H, CH ₂ Me), 1.93 с (3H, MeC=С), 1.95–2.55 м (2H, CH ₂), 2.13 т (2H, CH ₂ CH ₂ O), 3.82 т (2H, CH ₂ CH ₂ O), 5.52 м и 6.06 м (2H, C=CH ₂) |
| VIIIб | 0.77–0.94 м (6H, 2Me), 1.17 с (6H, Me ₂ COO), 1.15–1.70 м [20H, 2CH ₂ , (CH ₂) ₃ , Me ₂ CO], 1.77–2.37 м [4H, CH ₂ CH ₂ O и CH ₂ C(O)], 3.82 т (2H, CH ₂ O) |
| VIIIв | 0.82 т (3H, Me), 1.15 с (6H, Me ₂ COO), 1.25 с и 1.38 с (6H, Me ₂ C), 1.45 с (6H, Me ₂ CC=С), 1.35–1.50 м [4H, (CH ₂) ₂ Me], 1.55–1.80 м (2H, CH ₂), 2.20 т (2H, CH ₂ CH ₂ O), 3.89 т (2H, CH ₂ O), 7.35–8.08 м (5H, Ph) |
| IXa | 0.60–1.00 м (18H, 6Me), 1.00–2.25 м [30H, 6CH, CH ₂ , 4(CH ₂) ₂ , (CH ₂) ₃], 1.21 с (6H, Me ₂ COO), 1.49 с (6H, Me ₂ CC=С), 2.09 с (3H, MeC=С), 5.47 с и 6.21 с (1H, C=CH) |
| IXб | 0.55–1.05 м (18H, 6Me), 1.05–2.20 м [30H, 6CH, CH ₂ , 4(CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₃], 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.48 с (6H, Me ₂ CC=С), 1.89 с (3H, MeC=С), 5.49 м и 5.98 м (2H, C=CH ₂), 5.60 с и 6.43 с (1H, C=CH) |
| IXв | 0.65–1.03 м (18H, 6Me), 1.03–2.25 м [30H, 6CH, CH ₂ , 4(CH ₂) ₂ , (CH ₂) ₃], 1.21 с (6H, Me ₂ COO), 1.52 с (6H, Me ₂ CC=С), 5.47 с и 6.55 с (1H, C=CH), 7.25–8.25 м (5H, Ph) |
| X | 0.75–1.05 м (9H, 3Me), 1.05–2.30 м [17H, 5CH, 2CH ₂ , 4(CH ₂) ₂], 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ CC=С), 1.95 с (6H, 2MeC=С), 5.51 м и 6.05 м (4H, 2C=CH ₂) |
| XI | 0.75–1.05 м (9H, 3Me), 1.05–2.40 м [17H, 5CH, CH ₂ и 5(CH ₂) ₂], 1.22 с (6H, Me ₂ COO), 1.47 с (6H, Me ₂ CC=С), 1.96 с и 2.03 с [6H, 2MeC(O)] |
| XII | 0.77–1.02 м (6H, MeCH ₂ и C ¹⁷ -Me), 1.02–2.20 м [17H, 3CH, CH ₂ и 3(CH ₂) ₂], 1.20 с (9H, Me ₂ COO и C ¹³ -Me), 1.41 с (3H, C ¹⁷ -Me), 1.52 с (6H, Me ₂ CC=С), 1.91 с (6H, 2MeC=CH ₂), 5.47 м и 6.04 м (4H, 2C=CH ₂), 5.05–6.50 м (3H, CH=CH и C=CH) |
| XIIIa | 0.85 т (3H, MeCH ₂), 0.93 с (3H, C ¹³ -Me), 1.15 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ CC=С), 1.05–2.95 м [17H, 3CH, CH ₂ и 3(CH ₂) ₂], 1.90 с и 2.03 с (6H, 2MeC=С), 5.50 м, 5.70 м, 6.02 м и 6.30 м (4H, 2C=CH ₂), 6.76–7.35 м (3H, H ^{1,2,4}) |
| XIIIб | 0.87 т (3H, MeCH ₂), 0.95 с (3H, C ¹³ -Me), 1.19 с (6H, Me ₂ COO), 1.44 с (6H, Me ₂ CC=С), 1.20–3.00 м [19H, 3CH и 4(CH ₂) ₂], 1.92 с и 2.06 с (6H, 2MeC=С), 5.51 м, 5.71 м, 6.04 м и 6.30 м (4H, 2C=CH ₂), 6.77–7.37 м (3H, H ^{1,2,4}) |
| XIIIв | 0.72–1.05 м (12H, 4Me), 1.05–2.95 м [41H, 3CH, CH ₂ , 3(CH ₂) ₂ , 2(CH ₂) ₃], 1.18 с (6H, Me ₂ COO), 1.47 с (6H, Me ₂ CC=С), 6.72–7.35 м (3H, H ^{1,2,4}) |
| XIIIг | 0.75–1.00 м (12H, 4Me), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.43 с (6H, Me ₂ CC=С), 1.08–2.95 м [43H, 3CH, 4(CH ₂) ₂ и 2(CH ₂) ₃], 6.75–7.35 м (3H, H ^{1,2,4}) |
| XIIIд | 0.82 т (3H, MeCH ₂), 1.05 с (3H, C ¹³ -Me), 1.19 с (6H, Me ₂ COO), 1.05–3.00 м [17H, 3CH, CH ₂ и 3(CH ₂) ₂], 1.45 с (6H, Me ₂ CC=С), 6.88–8.25 м (13H, H ^{1,2,4} и 2Ph) |
| XIV | 0.88 т (3H, MeCH ₂), 0.98 с (6H, Me ₂ CC=С), 1.18 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ CC=С), 1.40–2.05 м [13H, OH, CH, CH ₂ , (CH ₂) ₃ , MeC=С], 5.55 д и 6.40 д (2H, CH=CH) |
| XVII | 0.80–1.05 м [9H, MeCH ₂ и Me ₂ CC=С], 1.19 с (6H, Me ₂ COO), 1.25–2.50 м [23H, OH, 3Me 2(CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₃], 1.47 с (6H, Me ₂ CC=С), 5.53–6.72 м (3H, C=CH и CH=CH) |
| XVIII | 0.87–1.02 м [9H, MeCH ₂ и Me ₂ CC=С], 1.22 с (6H, Me ₂ COO), 1.82 с и 1.90 с (6H, 2MeC=С), 1.47 с (6H, Me ₂ CC=С), 1.25–2.00 м [14H, 2(CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₃], 5.00–6.67 м (5H, C=CH, CH=CH и C=CH ₂) |

В ИК спектрах метакрилатов (Va, VIa, VIIa, VIIIa, X, XII, XIIIa, б) присутствуют полосы валентных колебаний группы C=С и =CH₂ соответственно при 1640±15 и 3105±10 см⁻¹, в ИК спектрах бензоатов (Vб, VIб, VIIв, VIIIв, XIIIд) – полосы поглощения CH_{Ar} при 3100±5, 3075±5, 3040±5, 705±10 см⁻¹ и скелетных колебаний бензольного кольца при 1600 ±5 и 1580±5 см⁻¹.

Таблица 102.

УФ спектры (Va, б, VIa, б, VIIa-в-IXa-в, X-XII, XIIIa-д, XIV, XVII, XVIII).

| № соединения | $\lambda_{\text{макс.}}, \text{ нм } (\epsilon)$ |
|-----------------|--------------------------------------------------|
| Va | 204 (15000) |
| Vб | 203 (18000), 230 (18000) |
| VIa | 208 (13000) |
| VIб | 203 (12000), 231 (12000) |
| VIIa | 208 (25000), 228 (13000), 275 (5000) |
| VIб | 206 (27000), 230 (11600), 271 (5000) |
| VIIв | 205 (31000), 225 (26000), 270 (13000) |
| VIIIa | 209 (9000) |
| VIIIб | 205 (800) |
| VIIIв | 202 (12000), 232 (14000) |
| IXa | 205 (6000), 229 (6000), 270 (4000), 280 (3000) |
| IXб | 210 (9000), 232 (9000), 270 (3000), 280 (3000) |
| IXв | 202 (16000), 232 (14000), 268 (7000) |
| X | 209 (16000) |
| XI | 217 (3000) |
| XII | 210 (28000), 250 (11000), 320 (3000) |
| XIIIa | 210 (39000) |
| XIIIб | 210 (38000) |
| XIIIв | 205 (15000) |
| XIIIг | 205 (14000) |
| XIIIд | 205 (30000), 230 (35000) |
| XIV | 203 (6000), 239 (6000) |
| XV, XVI | 310 (21000) |
| XVII | 205 (10000), 244 (14000), 298 (3000) |
| XVIII | 204 (9000), 309 (28000) |

ИК спектры пероксидов на основе ненасыщенных соединений (Va, б, VIa, б, IX, XII, XIV-XVIII) содержат полосы поглощения колебаний связей C=C при $1630 \pm 30 \text{ см}^{-1}$. В ИК спектрах ароматических соединений (VIIa-в) наблюдаются полосы поглощения при 3075 ± 5 , 1605 ± 5 , 1595 ± 10 , 1525 ± 5 , 805 ± 5 , $770 \pm 5 \text{ см}^{-1}$, соединений (XVa-д) – при 3050 ± 5 , 1620 ± 5 , 1580 ± 5 , 1505 ± 5 , 820 ± 5 , $790 \pm 5 \text{ см}^{-1}$. В ИК спектрах пероксиспиртов (XIV, XVII) имеются полосы поглощения валентных колебаний ассоциированных групп OH при $3425 \pm 5 \text{ см}^{-1}$.

1-Метакрилоилокси-1-[6-метил-4-(4-метилпент-3-енил)циклогекс-3-енил]-4-метил-4-(2-метил-2-пентилперокси)пент-2-ин (Va), **1-бензоилокси-1-[6-метил-4-(4-метилпент-3-енил)циклогекс-3-енил]-4-метил-4-(2-метил-2-пентилперокси)пент-2-ин** (Vб), **2,3,8,8-тетраметил-2-[1,4-диметил-1-метакрилоилокси-4-(2-метил-2-пентилперокси)пент-2-инил]-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидронафталин** (VIa), **2,3,8,8-тетраметил-2-[1,4-диметил-1-бензоилокси-4-трет.-пентилперокси-пент-2-инил]-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидронафталин** (VIб), **3,4-диметокси-1-[1-метакрилоилокси-4-метил-4-(2-метил-2-пентилперокси)-1-этилпент-2-инил]бензол** (VIIa), **3,4-диметокси-1-[1-октаноилокси-4-метил-4-(2-метил-2-пентилперокси)-1-этилпент-2-инил]бензол** (VIIб), **3,4-диметокси-1-**

[1-бензоилокси-4-метил-4-(2-метил-2-пентилперокси)-1-этилпент-2-инил]бензол (VIIв), 2,2-диметилтетрагидро-4H-4-метакрилоилокси-4-(3-метил-3-*трет.*-пентилпероксибут-1-инил)пиран (VIIIа), 2,2-диметилтетрагидро-4H-4-каприлоилокси-4-(3-метил-3-*трет.*-пентилпероксибут-1-инил)пиран (VIIIб), 2,2-диметилтетрагидро-4H-4-бензоилокси-4-[3-метил-3-(2-метил-2-пентилперокси)бут-1-инил]пиран (VIIIв), 3-ацетоксн-3-(3-метил-3-*трет.*-пентилпероксибут-1-инил)холест-4-ен (IXа), 3-метакрилоилокси-(3-метил-3-*трет.*-пентилпероксибут-1-инил)холест-4-ен (IXб), 3-бензоилокси-3-(3-метил-3-*трет.*-пентилпероксибут-1-инил)холест-4-ен (IXв). 0.005 Моль бутиллития (гексановый раствор) прибавляли в токе аргона в течение 0.5 ч к охлажденному до -40 - -20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.006 моль пероксиалкинов (Iа, б) в 20 мл абсолютного диэтилового эфира. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при этой температуре и прибавляли к ней 0.004 моль альдегида или кетона. Охлаждение прекращали, затем в течение 1-1.5 ч температуру реакционной смеси поднимали до комнатной (15-20°C) и оставляли на 18 ч. К полученным растворам пероксиалкоголятов лития (IV) при охлаждении до 0-5°C и перемешивании прибавляли 0.006 моль хлорангидрида карбоновой кислоты, охлаждение прекращали, затем в течение 1-1.5 ч температуру реакционной смеси поднимали до комнатной (15-20°C) и оставляли на 18 ч. Реакционную смесь разбавляли 100 мл петroleйного эфира, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO₃, водой, сушили CaCl₂. Растворитель удаляли. Полученные пероксиды очищали хроматографией на оксиде алюминия (элюент – гексан).

3, 17β-Диметакрилоилокси-3-(3-метил-3-*трет.*-пентилпероксибут-1-инил)андростан (X), 3, 17β-диацетоксн-17-[3-метил-3-(2-метил-2-пентилперокси)бут-1-инил]андростан (XI), 3, 17β-диацетоксн-3-(3-метил-3-*трет.*-пентилпероксибут-1-инил)-17α-метиландроста-1,4-диен (XII), 3, 17-диметакрилоилокси-17-(3-метил-3-*трет.*-пентилпероксибут-1-инил)эстра-1,3,5(10)-триен (XIIIа), 3, 17-диметакрилоилокси-17-[3-метил-3-(2-метил-2-пентилперокси)бут-1-инил]эстра-1,3,5(10)-триен (XIIIб), 3,17-диоктаноилокси-17-(3-метил-3-*трет.*-пентилпероксибут-1-инил)эстра-1,3,5(10)-триен (XIIIв), 3,17-диоктаноилокси-17-[3-метил-3-(2-метил-2-пентилперокси)бут-1-инил]эстра-1,3,5(10)-триен (XIIIг), 3,17-дibenzoилокси-17-(3-метил-3-*трет.*-пентилпероксибут-1-инил)эстра-1,3,5(10)-триен (XIIIд). 0.005 Моль бутиллития (гексановый раствор) прибавляли в токе аргона в течение 0.5 ч к охлажденному до -40 - -20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.006 моль пероксиалкинов (Iа, б) в 20 мл абсолютного тетрагидрофурана. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при этой температуре и прибавляли к ней 0.002 моль гидроксикетостероида (IIIе-и) в 10 мл абсолютного тетрагидрофурана за 15 мин. Охлаждение прекращали, затем в течение 1-1.5 ч температуру реакционной смеси поднимали до комнатной (15-20°C) и оставляли на 18 ч. К полученным растворам пероксиалкоголятов лития (IV) при охлаждении до 0-5°C

и перемешивании прибавляли 0.006 моль хлорангидрида карбоновой кислоты, охлаждение прекращали, затем в течение 1-1.5 ч температуру реакционной смеси поднимали до комнатной (15-20°C) и оставляли на 18 ч. Реакционную смесь разбавляли 100 мл петролейного эфира, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO_3 , водой, сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли. Полученные пероксиды очищали хроматографией на оксиде алюминия (элюент – гексан).

2-Гидроксн-6-метил-6-трет.-пентилперокси-1-(2,6,6-триметилциклогекс-1-енил)гепт-1-ен-4-ин (XIV), 5-гидроксн-2-(2-метил-2-пентилперокси)-2,5,9-триметил-11-(2,6,6-триметилциклогекс-1-енил)ундека-6,8-диен-3-ин (XVII). 0.005 Моль бутиллития (гексановый раствор) прибавляли в токе аргона в течение 0.5 ч к охлажденному до -40 - -20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.006 моль пероксиалкинов (Ia, б) в 20 мл абсолютного диэтилового эфира. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при этой температуре и прибавляли к ней 0.004 моль карбонильного соединения. Охлаждение прекращали, затем в течение 1-1.5 ч температуру реакционной смеси поднимали до комнатной (15-20°C) и оставляли на 18 ч. Реакционную смесь разбавляли 100 мл петролейного эфира, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO_3 , водой, сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли. Полученные пероксиды (XIV, XVII) очищали хроматографией на оксиде алюминия (элюент – гексан).

Смесь 6-метил-6-трет.-пентилперокси-1-(2,6,6-триметилциклогекс-2-ен-1-илиден)гепт-2-ен-4-ин (XV) и 2-метил-2-трет.-пентилперокси-1-(2,2-диметил-6-метиленциклогекс-1-илиден)гепт-2-ен-4-ин (XVI), 2,9-диметил-2-(2-метил-2-пентилперокси)-5-метилен-11-(2,6,6-триметилциклогекс-1-енил)ундека-6,8-диен-3-ин (XVIII). К 0.003 моль пероксиспирта (XIV, XVII) в 5 мл абсолютного диэтилового эфира при 0-5°C прибавляли за 2-3 мин раствор 0.1 мл 57%-ной хлорной кислоты в 3 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь выдерживали при 0-5°C 0.5 ч, температуру поднимали до 20-23°C и оставляли на 18 ч. Реакционную смесь разбавляли 50 мл петролейного эфира, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO_3 , водой, сушили MgSO_4 . Растворитель удаляли. Ениновые пероксиды [смесь соединений (XV) и (XVI)] и (XVIII) очищали хроматографией на оксиде алюминия (элюент – гексан).

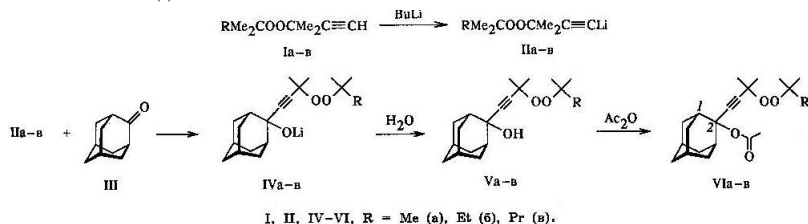
Более подробно материалы подглавы 6.5. изложены в работах [60, 396].

6.6. Пероксисодержащие ацетиленовые производные адамантанона

Многие производные адамантанона являются весьма перспективными объектами для теоретического исследования их реакционной способности и для создания на их основе соединений, обладающих уникальными свойствами [372].

В работе [49] изучено взаимодействие трициклического аналога природных кетонов (камфары и изокамфанона) – адамантан-2-она (III) с пероксиацетиленидами лития (IIa-в). Описано образование пероксиацетиленовых спиртов адамантанового ряда (Va-в) при взаимодействии (III) с

пероксиацетилендами лития (IIa-в) – удобными реагентами в химии органических пероксидов [127-131], полученными действием бутиллития на 3-*трет.*-алкилперокси-3-метил-1-бутины (Ia-в) [84] в специально разработанных условиях (мольное соотношение реагентов 1:1.25, -40 - -20°C) [127-131]. Адамантансодержащие пероксиспирты (Va-в) при этом были выделены с высокими выходами 82-95%.



Исследовано поведение пероксиспиртов (Va-в) при ацилировании в условиях, предотвращающих разрыв лабильных связей O-O. Установлено, что пероксиспирты (Va-в) при 20-23°C в отличие от 2-(1-адамантил)-5-*трет.*-алкилперокси-2-гидрокси-1,5-диметил-3-гексинов являются реакционноспособными соединениями [48]. Они легко реагируют с уксусным ангидридом в присутствии каталитических количеств 57%-ной HClO₄ и образуют с препаративными выходами (64-77%) сложные эфиры (VIa-в). Пероксиспирты (Va-в) и сложные эфиры (VIa-в) представляют собой бесцветные вязкие жидкости, растворимые в обычных органических растворителях и не растворимы в воде. Пероксиды (Va-в, VIa-в) стабильны при хранении при 2-23°C и при длительном хранении при 0-5°C. Пероксиспирты (Va-в) очищали с помощью молекулярной дистилляции. Сложные эфиры (VIa-в) хроматографировали на колонках с Al₂O₃ и затем выдерживали в вакууме. С состав и строение синтезированных соединений (Va-в, VIa-в) подтверждали элементным анализом, определением молекулярной массы (Таблица 103), ИК, УФ и ПМР спектрами (Таблица 104). В спектрах ПМР соединений (Va-в, VIa-в) имеются мультиплеты с центрами при 1.7 и 2.2 м.д. (10H и 4H, соответственно), что характерно для спектров производных ряда адамантана [372]. Отнесение остальных сигналов протонов приведено в Таблице 104.

В ИК спектрах пероксиспиртов (Va-в) отсутствовала полоса поглощения карбонильной группы исходного адамантанона (III) и наблюдались полосы поглощения ассоциированных групп OH при 3435±5 см⁻¹ [303-305]. Сложные эфиры (VIa-в) характеризовались полосой поглощения валентных колебаний группы C=O при 1750±2 см⁻¹ (VIa-в) [163, 302]. В УФ спектрах пероксиспиртов (Va-в) присутствует максимум поглощения при 203±1 нм (ε 600), а в спектрах их ацетатов (VIa-в) – при 205±1 нм (ε 600) [302].

Методом дериватографии [100, 101, 192] произведена оценка термической устойчивости синтезированных пероксидов (Va-в, VIa-в) (Таблица 105).

Таблица 103.

Свойства пероксиспиртов (Va-в) и сложных эфиров (VIa-в).

| № соеди- нения | Выход, % | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | M | |
|-------------------|----------|---------------|------------|------------|-------|-------------------|--------------|-------|-------|-------|
| | | | | C | H | | C | H | найд. | выч. |
| Va | 95 | 1.2986 | 1.4940 | 74.81 | 10.03 | $C_{19}H_{30}O_3$ | 74.47 | 9.87 | 295.2 | 306.4 |
| Vб | 91 | 1.1146 | 1.4970 | 75.11 | 10.21 | $C_{20}H_{32}O_3$ | 74.96 | 10.06 | 314.4 | 320.5 |
| Vв | 82 | 1.2260 | 1.4975 | 75.66 | 10.41 | $C_{21}H_{34}O_3$ | 75.41 | 10.24 | 320.1 | 334.5 |
| VIa | 65 | 1.2131 | 1.4865 | 72.56 | 9.31 | $C_{21}H_{32}O_4$ | 72.38 | 9.26 | 333.1 | 348.5 |
| VIб | 72 | 1.2659 | 1.4855 | 73.15 | 9.51 | $C_{22}H_{34}O_4$ | 72.89 | 9.45 | 350.1 | 362.5 |
| VIв | 77 | 1.1450 | 1.4880 | 73.61 | 9.80 | $C_{23}H_{36}O_4$ | 73.37 | 9.63 | 360.4 | 376.5 |

Таблица 104.

ПМР спектры пероксиспиртов (Va-в) и сложных эфиров (VIa-в).

| № соеди- нения | Спектры ЯМР 1H , δ , м.д. |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Va | 1.25 c (9H, Me_3COO), 1.47 c (6H, Me_2C), 1.57-1.87 м (10H, $5CH_2Ad$), 1.87-2.53 м (5H, OH и 4CH Ad) |
| Vб | 0.87 т (3H, Me), 1.18 c (6H, Me_3COO), 1.46 c (6H, Me_2C), 1.51 м (2H, CH_2), 1.57-1.87 м (10H, 5 CH_2 Ad), 1.87-2.55 м (5H, OH и 4CH Ad) |
| Vв | 0.89 т (3H, Me), 1.20 c (6H, Me_3COO), 1.47 c (6H, Me_2C), 1.40-1.55 м [4H, $(CH_2)_2$], 1.57-1.87 м (10H, 5 CH_2 Ad), 1.87-2.55 м (5H, OH и 4CH Ad) |
| VIa | 1.24 c (9H, Me_3COO), 1.47 c (6H, Me_2C), 1.55-1.87 м (10H, $5CH_2$ Ad), 2.06 c [3H, $MeC(O)$], 1.85-2.50 м (4H, 4CH Ad) |
| VIб | 0.86 т (3H, Me), 1.19 c (6H, Me_3COO), 1.48 c (6H, Me_2C), 1.50 м (2H, CH_2), 1.57-1.87 м (10H, 5 CH_2 Ad), 2.06 c [3H, $MeC(O)$], 1.87-2.50 м (4H, 4CH Ad) |
| VIв | 0.89 т (3H, Me), 1.20 c (6H, Me_3COO), 1.42-1.50 м [2H, $(CH_2)_2$], 1.46 c (6H, Me_2C), 1.52-1.87 м (10H, 5 CH_2 Ad), 2.06 c [3H, $MeC(O)$], 1.87-2.50 м (4H, 4CH Ad) |

Таблица 105.

Данные оценки термической устойчивости пероксиспиртов (Va-в) и сложных эфиров (VIa-в).

| № соеди- нения | Стадии разло- жения | Т. разл., °C | | | Потеря массы, % |
|-------------------|---------------------------|--------------|----------|--------------|-----------------------|
| | | начальная | конечная | максимальная | |
| Va | 1 | 136 | 215 | 179 | 35 |
| | 2 | 215 | 305 | - | 30 |
| Vб | 1 | 138 | 223 | 190 | 28 |
| | 2 | 223 | 312 | 285 | 46 |
| Vв | 1 | 130 | 220 | 191 | 27 |
| | 2 | 220 | 315 | 287 | 50 |
| VIa | 1 | 151 | 210 | 190 | 32 |
| | 2 | 225 | 305 | - | 29 |
| VIб | 1 | 143 | 208 | 188 | 28 |
| | 2 | 208 | 315 | - | 44 |
| VIв | 1 | 140 | 208 | 192 | 26 |
| | 2 | 208 | 323 | - | 46 |

Как видно из Таблицы 105, пероксиспирты (Va-в) и сложных эфиров (VIa-в) являются относительно термически стабильными соединениями, для которых характерны две выраженные стадии потери массы. Пероксиспирты (Va-в) начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом лишь при 130-138°C, что на 5-8°C выше температур начала разложения пероксиспиртов – производных 1-ацетиладамантана [84] и на ~20°C выше температур начала разложения пероксидов – производных (Z)-3-(1-адамантил)-3-хлор-2-пропен-1-оля [42]. Замена гидроксильной группы в пероксиспиртах (Va-в) на сложноэфирную приводит к заметному повышению термической устойчивости пероксидов (VIa-в). Сложные эфиры (VIa-в) начинают разлагаться при 140-151°C, т.е. на 10-13°C выше, чем исходные пероксиспирты (VIa-в). В ряду синтезированных пероксидов наблюдается некоторое понижение термической устойчивости при переходе от соединений с *трет.*-бутилпероксигруппами (Va, VIa) к соединениям с 2-метил-2-пентилпероксигруппами (Vb, VIb), что является общей тенденцией поведения такого рода соединений при термическом воздействии [100, 101].

2-Гидроксипероксид-2-[[3-метил-3-трет.-бутил- или -3-трет.-пентил]- или -3-(2-метил-2-пентил)перокси]-1-бутинил]адамантан (Va-в). 0.012 моль бутиллития (гексановый раствор) прибавляли в токе аргона в течение 0.5 ч к охлажденному до -40 - -20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.015 моль пероксиалкинов (Ia-в) в 20 мл абсолютного диэтилового эфира. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при этой температуре и прибавляли к ней 0.01 моль адамантанона (III). Охлаждение прекращали, затем в течение 1-1.5 ч температуру реакционной смеси поднимали до комнатной (20-23°C) и оставляли на 18 ч. Реакционную смесь разбавляли 100 мл петroleйного эфира, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO₃, водой, сушили MgSO₄. Растворитель удаляли. Пероксиспирты (Va-в) очищали молекулярной дистилляцией в вакууме (p = 2·10⁻² мм рт. ст., T = 110°C) [220].

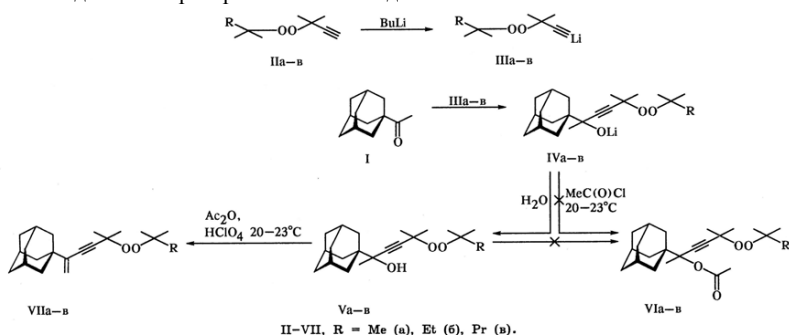
2-Ацетоксипероксид-2-[[3-метил-3-трет.-бутил- или -3-трет.-пентил]- или -3-(2-метил-2-пентил)перокси]-1-бутинил]адамантан (VIa-в). К 0.005 моль пероксиспирта (Va-в) в 5 мл абсолютного диэтилового эфира при 0-5°C прибавляли за 2-3 мин раствор 0.1 мл 57%-ной хлорной кислоты в 3 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь выдерживали при 0-5°C 0.5 ч, температуру поднимали до 20-23°C и оставляли на 18 ч. Реакционную смесь разбавляли 50 мл петroleйного эфира, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO₃, водой, сушили MgSO₄. Растворитель удаляли. Сложные эфиры (VIa-в) очищали хроматографией на оксиде алюминия (элюент – гексан).

Более подробно материалы подглавы 6.6. изложены в работе [49].

6.7. Пероксисодержащие ацетиленовые производные 1-ацетиладамантана

Авторами работы [419] было отмечено, что наличие в молекулах органических пероксидов фрагмента адамантана позволяет уменьшить их взрывоопасность и повысить термоустойчивость, что должно исключить использования этих соединений для антиобщественных целей [169-171]. Из функциональных адамантансодержащих алкилпероксидов известны в основном простые 1-адамантиловые эфиры *трет.*-бутилпероксиспиртов [420, 421].

В работе [48] представлен синтез ацетиленовых адамантансодержащих пероксиспиртов (Va-в), полученных из 1-ацетиладамантана (I) и пероксиацетиленидов лития (IIIa-в), полученных действием бутиллития на 3-метил-3-*трет.*-алкилперокси-1-бутины (IIa-в) (мольное соотношение реагентов 1:1.25, -40 - -20°C, атмосфера аргона) [97-99, 127-131]. Пероксиспирты (Va-в) были выделены с препаративными выходами 57-67%.



Исследовано поведение пероксиспиртов (Va-в) и образующихся на промежуточной стадии алколюлятов лития (IVa-в) в реакциях ацилирования в условиях, предотвращающих разрыв лабильных связей O-O. Установлено, что алколюляты лития (IVa-в) не реагируют с хлорангидридом уксусной кислоты в мягких условиях (мольное соотношение реагентов 1:1.5, температура от -10 - -5°C до 20-23°C, время 18 ч) и не образуют сложных эфиров (VIa-в) (данные тонкослойной хроматографии на Silufol [219] и ИК спектров). После обработки реакционной смеси водой происходит гидролиз непрореагировавших алколюлятов лития (IVa-в), и получаются пероксиспирты (Va-в), причем в случае соединения (IVa) выход соответствующего спирта достигает 63%. Чистые пероксиспирты (Va-в) при 20-23°C с уксусным ангидридом в присутствии каталитических количеств 57%-ной HClO₄ не образуют сложных эфиров (VIa-в), но в этих условиях в среде уксусного ангидрида гладко протекает дегидратация спиртов (Va-в). С высокими выходами при этом выделены ениновые пероксиды (VIIa-в), представляющие интерес в качестве новых потенциальных пероксидных мономеров [94].

Таблица 106.

Выходы, константы, данные элементного анализа адамантансодержащих спиртов (Va-в) и ениновых пероксидов (VIIa-в).

| № соединения | Выход, % | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | M | |
|--------------|----------|---------------|------------|------------|-------|-------------------|--------------|-------|-------|-------|
| | | | | С | Н | | С | Н | найд. | выч. |
| Va | 67 | 1.1580 | 1.4960 | 75.67 | 10.46 | $C_{21}H_{34}O_3$ | 75.41 | 10.24 | 328.5 | 334.5 |
| Vб | 57 | 1.0989 | 1.4970 | 76.03 | 10.55 | $C_{22}H_{36}O_3$ | 75.82 | 10.41 | 335.1 | 348.5 |
| Vв | 67 | 1.1392 | 1.4940 | 76.64 | 10.62 | $C_{23}H_{38}O_3$ | 76.20 | 10.56 | 349.6 | 362.6 |
| VIIa | 81 | 1.1222 | 1.5005 | 80.10 | 10.25 | $C_{21}H_{34}O_2$ | 79.70 | 10.19 | 309.3 | 316.5 |
| VIIб | 98 | 1.1195 | 1.5025 | 80.21 | 10.44 | $C_{22}H_{36}O_2$ | 79.95 | 10.37 | 321.3 | 330.5 |
| VIIв | 70 | 1.1280 | 1.4980 | 80.70 | 10.66 | $C_{23}H_{38}O_2$ | 80.18 | 10.53 | 328.9 | 344.5 |

Таблица 107.

ПМР спектры адамантансодержащих спиртов (Va-в) и ениновых пероксидов (VIIa-в).

| № соединения | Спектры ЯМР 1H , δ , м.д. (J, Гц) |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Va | 1.24 c (9H, Me_3COO), 1.37 т (3H, Me), 1.47 c (6H, Me_2C), 1.61–1.77 м (12H, $6CH_2$ Ad), 1.88 c (1H, OH), 1.92–2.09 м (3H, $3CH$ Ad) |
| Vб | 0.89 т (3H, $MeCH_3$), 1.20 c (6H, Me_3COO), 1.37 c (3H, Me), 1.46 c (6H, Me_2C), 1.44–1.56 к (2H, CH_2), 1.56–1.77 м (12H, $6CH_2$ Ad), 1.84 c (1H, OH), 1.90–2.22 м (3H, $3CH$ Ad) |
| Vв | 0.91 т [3H, $Me(CH_2)_2$], 1.21 c (6H, Me_3COO), 1.37 c (3H, Me), 1.46 c (6H, Me_2C), 1.43–1.53 м [4H, $(CH_2)_2$], 1.61–1.77 м (12H, $6CH_2$ Ad), 1.87 c (1H, OH), 1.92–2.12 м (3H, $3CH$ Ad) |
| VIIa | 1.25 c (9H, Me_3COO), 1.53 c (6H, Me_2C), 1.63–1.78 м (12H, $6CH_2$ Ad), 1.92–2.07 м (3H, $3CH$ Ad), 5.19 д (1H, $=CH$, 3J 12 Гц), 5.20 д (1H, $=CH$, 3J 12 Гц) |
| VIIб | 0.87 т (3H, Me), 1.21 c (6H, Me_3COO), 1.51 c (6H, Me_2C), 1.53 к (2H, CH_2), 1.63–1.77 м (12H, $6CH_2$ Ad), 1.87–2.08 м (3H, $3CH$ Ad), 5.19 д (1H, $=CH$, 3J 12 Гц), 5.20 д (1H, $=CH$, 3J 12 Гц) |
| VIIв | 0.89 т (3H, Me), 1.23 c (6H, Me_3COO), 1.35–1.57 м, [4H, $(CH_2)_2$], 1.50 c (6H, Me_2C), 1.60–1.89 м (12H, $6CH_2$ Ad), 1.87–2.10 м (3H, $3CH$ Ad), 5.19 д (1H, $=CH$, 3J 12 Гц), 5.20 д (1H, $=CH$, 3J 12 Гц) |

Дегидратация аналогичных пероксиспиртов, не содержащих циклоалифатических фрагментов, а именно 5-*трет*-алкил(аралкил)перокси-2-гидрокси-2,5-диметил-3-гексинов, в среде уксусного ангидрида в присутствии кислотного катализатора протекало лишь при 70–75°C, причем первоначально при 20–23°C происходило полное превращение пероксиспиртов в соответствующие сложные эфиры. По-видимому, в случае адамантансодержащих пероксиспиртов (Va-в) отсутствие их взаимодействия с уксусным ангидридом и протекание дегидратации в мягких условиях обусловлено особенностью строения и реакционной способности производных адамантана [422].

Синтезированные пероксиспирты (Va-в) и ениновые пероксиды (VIIa-в) представляют собой вязкие жидкости, растворимые в обычных органических растворителях и не растворимые в воде. Пероксиспирты (Va-в) стабильны при хранении при 0–5°C. Ениновые пероксиды (VIIa-в) при хранении стабилизируются гидрохиноном. Пероксиды (Va-в) очищали с помощью молекулярной дистилляции, соединения (VIIa-в) – с помощью колоночной хроматографии (силикагель Л 100/160 мкм, элюент – гексан) с последующим выдерживанием в вакууме. Состав и строение синтезированных соединений подтверждали данными элементного анализа, определением молекулярной массы (Таблица 106), ИК, УФ [для ениновых пероксидов (VIIa-в)] и ПМР спектрами (Таблица 107).

В ИК спектрах пероксиспиртов (Va-в) отсутствует полоса поглощения карбонильной группы исходного 1-ацетиладамнтана (I) и наблюдается полоса поглощения ассоциированных групп OH при $3475 \pm 5 \text{ см}^{-1}$. Для ениновых пероксидов (VIIa-в) характерны полосы поглощения валентных колебаний группы C=C, сопряженной с группой C \equiv C, в области $1605 \pm 5 \text{ см}^{-1}$, полосы поглощения валентных колебаний C-H группы =CH₂ при $3100 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ и полосы валентных колебаний $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ при $2220 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ [163].

В УФ спектрах ениновых пероксидов (VIIa-в) имеются два максимума поглощения при $223 \pm 1 \text{ нм}$ (ϵ 9000) и $232 \pm 1 \text{ нм}$ (ϵ 8000) [302].

Методом дериватографии [100, 101, 192] произведена оценка термической устойчивости синтезированных пероксидов (Va-в, VIIa-в). Ениновые пероксиды (VIIa-в) термически менее стабильны, чем исходные пероксиспирты (Va-в). Они начинают разлагаться при 110-115°C, что на ~10-20°C ниже начала разложения пероксиспиртов (Va-в) (125-130°C).

1-Ацетиладамнтан был получен по методике [423], т. пл. 50-51°C и имел чистоту 99%.

2-(1-Адамантил)-2-гидрокси-5-метил-5-[трет.-бутил- (Va) или трет.-пентил- (Vб), или 2-метил-2-пентил- (Vв)]перокси-3-гексини. 0.012 Моль бутиллития (гексановый раствор) прибавляли в токе аргона в течение 0.5 ч к охлажденному до -40 - -20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.015 моль пероксиалкинов (Ia-в) в 20 мл абсолютного тетрагидрофурана. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при этой температуре и прибавляли к ней 0.01 моль 1-ацетиладамнтана (I). Охлаждение прекращали, затем в течение 1-1.5 ч температуру реакционной смеси поднимали до комнатной (20-23°C) и оставляли на 18 ч. Реакционную смесь разбавляли 100 мл гексана, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO₃, водой, сушили MgSO₄. Растворитель удаляли. Пероксиспирты (Va-в) очищали молекулярной дистилляцией в вакууме ($p = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$, $T = 100-110^\circ\text{C}$) [220].

2-(1-Адамантил)-5-метил-5-[трет.-бутил- (VIIa) или трет.-пентил- (VIIб), или 2-метил-2-пентил- (VIIв)]перокси-1-гексен-3-ины. К 0.003 моль пероксиспирта (Va-в) в 5 мл абсолютного диэтилового эфира при 0-5°C прибавляли за 2-3 мин раствор 0.1 мл 57%-ной хлорной кислоты в 3 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь выдерживали при 0-5°C 0.5 ч, температуру поднимали до 20-23°C и оставляли на 18 ч. Реакционную смесь разбавляли 50 мл петroleйного эфира, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO₃, водой, сушили MgSO₄. Растворитель удаляли. Ениновые пероксиды (VIIa-в) очищали хроматографией (силикагель Л 100/160 мкм, элюент – гексан) с последующим выдерживанием в вакууме.

Более подробно материалы подглавы 6.7. изложены в работах [48, 395].

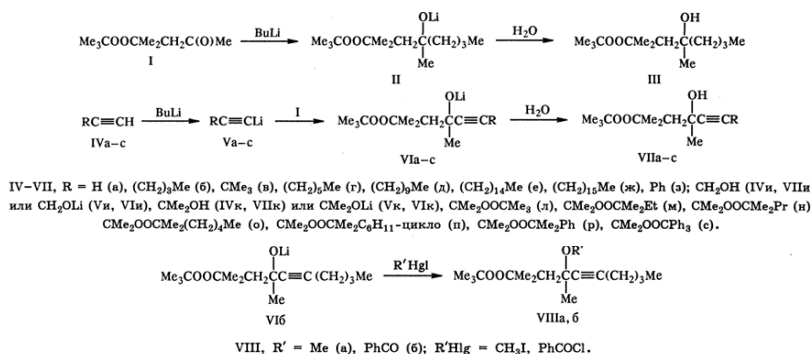
Глава 7.

Синтез пероксисодержащих ацетиленовых спиртов – производных функционально замещенных и элементсодержащих альдегидов и кетонов

Дальнейшим развитием метода получения функционально замещенных ацетиленовых пероксидов явилось введение в молекулы пероксидов функциональных групп и элементоорганических заместителей – производных функционально замещенных и элементсодержащих (Li, B, N, F, Cl и Fe) альдегидов и кетонов [18, 39, 42, 46, 51-53, 55].

7.1. Пероксисодержащие спирты и эфиры на основе 2-трет.-бутилперокси-2-метилпентан-4-она

В работе [53] описан метод синтеза третичных пероксиспиртов, полученных действием бутиллития, моноацетиленида лития, 1-литийалкинов, в том числе 3-литийокси-1-литийалкинов и пероксисодержащих 1-литийалкинов на 2-трет.-бутилперокси-2-метилпентан-4-он (I). Реакция протекает, как и в случае использования магниорганических соединений [288, 424, 425], с сохранением О-О групп. Соединения (III, VIIa-c) были получены с препаративными выходами 60-88%.



Ацетиленовый пероксиалкоголят лития (VIб) в мягких условиях взаимодействует с иодистым метилом в присутствии гексаметилтриамида фосфорной кислоты [24] и с хлористым бензоилом с образованием простого метилового (VIIIa) и сложного эфира бензойной кислоты (VIIIб) с выходами 66 и 62%. В отличие от ацетиленового пероксиалкоголята (VIб), насыщенный пероксиалкоголят лития (II) в аналогичных условиях не реагирует с иодистым метилом и хлористым бензоилом, по-видимому из-за пространственных затруднений [342].

Таблица 108.

Выходы, физико-химические константы, данные элементного анализа пероксидов (I, III, VIIa-с, VIIa, б).

| № соединения | Выход, % | Т. кип., °C, (р. мм рт.ст.) | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | М | |
|--------------|----------|--------------------------------|---------------|------------|------------|-------|-------------------|--------------|-------|-------|-------|
| | | | | | С | Н | | С | Н | найд. | выч. |
| I* | 55 | 46–47 (2) | 0.9350 | 1.4230 | 64.68 | 11.16 | $C_{10}H_{30}O_3$ | 63.80 | 10.71 | 179.7 | 188.3 |
| III* | 60 | 59–60 ($5 \cdot 10^{-2}$) | 0.8488 | 1.4415 | 68.67 | 12.43 | $C_{14}H_{30}O_3$ | 68.25 | 12.27 | 232.8 | 246.4 |
| VIIa | 70 | 50–51 ($5 \cdot 10^{-2}$) | 0.9473 | 1.4390 | 67.66 | 10.51 | $C_{12}H_{22}O_3$ | 67.26 | 10.35 | 204.9 | 214.3 |
| VIIб | 81 | 81–82 ($5 \cdot 10^{-2}$) | 0.8541 | 1.4540 | 71.44 | 11.32 | $C_{18}H_{30}O_3$ | 71.07 | 11.18 | 259.0 | 270.4 |
| VIIв | 61 | 72–73 ($5 \cdot 10^{-2}$) | 0.8442 | 1.4460 | 71.37 | 11.40 | $C_{18}H_{30}O_3$ | 71.07 | 11.18 | 260.7 | 270.4 |
| VIIг | 80 | 98–99 ($5 \cdot 10^{-2}$) | 0.8848 | 1.4555 | 72.91 | 11.72 | $C_{18}H_{34}O_3$ | 72.44 | 11.48 | 284.6 | 298.5 |
| VIIд | 82 | – | 0.8875 | 1.4570 | 74.88 | 12.11 | $C_{22}H_{40}O_3$ | 74.53 | 11.94 | 338.1 | 354.6 |
| VIIе | 88 | – | 0.8985 | 1.4605 | 76.55 | 12.51 | $C_{27}H_{62}O_3$ | 76.36 | 12.34 | 411.3 | 424.7 |
| VIIж | 66 | – | 0.8884 | 1.4615 | 77.02 | 12.58 | $C_{28}H_{64}O_3$ | 76.65 | 12.41 | 411.0 | 438.7 |
| VIIз | 73 | 107–108 ($5 \cdot 10^{-2}$) | 0.9174 | 1.5120 | 75.00 | 9.11 | $C_{18}H_{28}O_3$ | 74.45 | 9.02 | 273.6 | 290.4 |
| VIIи | 61 | – | 1.0778 | 1.4745 | 64.22 | 10.23 | $C_{13}H_{24}O_4$ | 63.91 | 9.90 | 241.9 | 244.3 |
| VIIк | 73 | – | 1.0018 | 1.4620 | 66.78 | 10.57 | $C_{13}H_{28}O_4$ | 66.14 | 10.36 | 270.8 | 272.4 |
| VIIл | 79 | – | 1.0651 | 1.4510 | 66.70 | 10.68 | $C_{19}H_{38}O_5$ | 66.25 | 10.53 | 331.7 | 344.5 |
| VIIм | 83 | – | 1.0290 | 1.4520 | 67.61 | 10.78 | $C_{20}H_{38}O_5$ | 67.00 | 10.68 | 341.4 | 358.5 |
| VIIн | 73 | – | 0.9244 | 1.4520 | 78.11 | 11.03 | $C_{21}H_{40}O_5$ | 67.71 | 10.82 | 360.8 | 372.5 |
| VIIо | 84 | – | 0.9675 | 1.4520 | 69.40 | 11.14 | $C_{23}H_{44}O_5$ | 68.97 | 11.06 | 388.1 | 400.6 |
| VIIп | 64 | – | 0.9938 | 1.4695 | 70.13 | 10.87 | $C_{24}H_{44}O_5$ | 69.87 | 10.74 | 401.3 | 412.6 |
| VIIр | 77 | – | 0.9965 | 1.4900 | 71.32 | 9.70 | $C_{24}H_{38}O_5$ | 70.90 | 9.42 | 388.6 | 406.6 |
| VIIс | 81 | – | 1.1851 | 1.5535 | 77.30 | 8.26 | $C_{32}H_{42}O_5$ | 76.95 | 7.98 | 511.7 | 530.7 |
| VIIш | 66 | – | 0.9587 | 1.4500 | 72.03 | 11.50 | $C_{17}H_{32}O_3$ | 71.79 | 11.34 | 277.1 | 284.4 |
| VIIб | 62 | – | 1.0057 | 1.4945 | 74.10 | 9.32 | $C_{28}H_{34}O_4$ | 73.76 | 9.15 | 359.6 | 374.5 |

Примечание. * $O_{\text{акт.}}$, %, найдено, вычислено: 8.39, 8.50 (I); 6.28, 6.49 (III).

Строение синтезированных соединений подтверждено ПМР, ИК и УФ спектрами. Выходы, физико-химические константы, данные элементного анализа пероксидов (I, III, VIIa-с, VIIa, б) приведены в Таблице 108, данные спектров ПМР – в Таблице 109, ИК и УФ спектров – в Таблице 110.

Методом дериватографии [100, 101, 192] произведена оценка термической устойчивости синтезированных пероксидов. Пероксисодержащие спирты (I, III, VIIa, б, г-с) и эфиры (VIIa, б) являются относительно термически стабильными соединениями и начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом лишь при 117–140°C, исходный пероксикетон (I), обладающий значительной летучестью при нагревании, разлагается уже при 108°C.

Анализ данных термогравиметрии [192] показывает, что на кривых ДТГ и ТГ наблюдается от одной (I, III, VIIa) до двух (VIIб, и, к-р, VIIa) и трех (VIIг-ж, е, VIIб) стадий потери массы. Данные термической устойчивости синтезированных пероксидов (на первой стадии разложения) представлены в Таблице 108. Дзамещенные ацетиленовые монопероксиспирты (VIIб, г-з) обладают несколько большей термической устойчивостью по сравнению с монозамещенным ацетиленовым пероксиспиртом (VIIa), последний начинает разлагаться при 117°C, что на 5–23°C ниже, чем соединения (VIIб, г-з). Пероксисодержащие диолы (VIIи, к) разлагаются при 122 и 126°C соответственно, что также на 5–9°C выше температуры начала разложения монозамещенного пероксиспирта (VIIa). В ряду монопероксиспиртов (VIIб, г-ж) наблюдается повышение термической

устойчивости с увеличением длины углеводородного радикала у ацетиленовой группы. Наиболее термически стабильными являются соединения с длинноцепными пентадецильным (VIIe) и гексадецильным (VIIж) радикалами у ацетиленовой группы (Таблица 111). В ряду ацетиленовых дипероксиспиртов (VIIк-р) наибольшей термической устойчивостью обладают дипероксиды с двумя алкилпероксигруппами (VIIл-о). Дипероксиды с алкилперокси- и циклоалкил(аралкил)пероксигруппами (VIIп, р) менее термически стабильны и разлагаются при 115-116°C, что на 6-12°C ниже начала разложения дипероксидов (VIIл-о) (Таблица 111).

Таблица 109.

Данные ПМР спектров пероксидов (I, III, VIIа-с, VIIа-б).

| № соединения | Спектры ЯМР ^1H , δ , м.д. |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I | 1.23 c (9H, Me_3COO), 1.27 c (6H, Me_2C), 1.21 c (3H, Me), 2.69 c (2H, CH_2) |
| III | 0.91 т [3H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_3$], 1.23 c (9H, Me_3COO), 1.27 c [3H, $\text{MeC}(\text{OH})$], 1.33 д (6H, Me_2C), 1.79 к (2H, CH_2), 3.55 c (1H, OH) |
| VIIa | 1.23 c (9H, Me_3COO), 1.31 c [3H, $\text{MeC}(\text{OH})$], 1.54 д (6H, Me_2C), 2.03 к (2H, CH_2), 2.46 c (1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 4.72 c (1H, OH) |
| VIIб | 0.91 т [3H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_3$], 1.23 c (9H, Me_3COO), 1.29 c [3H, $\text{MeC}(\text{OH})$], 1.35-1.58 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 1.50 д (6H, Me_2C), 1.97 к (2H, CH_2), 2.17 т (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 4.42 c (1H, OH) |
| VIIв | 1.19 c (9H, $\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{C}$), 1.24 c (9H, Me_3COO), 1.29 c [3H, $\text{MeC}(\text{OH})$], 1.50 д (6H, Me_2C), 1.95 к (2H, CH_2), 4.42 c (1H, OH) |
| VIIг | 0.90 т [3H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_3$], 1.23 c (9H, Me_3COO), 1.30 c [3H, $\text{MeC}(\text{OH})$], 1.30-1.60 м [8H, $(\text{CH}_2)_4$], 1.51 д (6H, Me_2C), 1.97 к (2H, CH_2), 2.19 т (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 4.45 c (1H, OH) |
| VIIд | 0.91 т [3H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_3$], 1.17-1.45 м [28H, $\text{MeC}(\text{OH})$, Me_3COO , $(\text{CH}_2)_8$], 1.53 д (6H, Me_2C), 1.98 к (2H, CH_2), 2.17 т (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 4.46 c (1H, OH) |
| VIIе | 0.89 т [3H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_{14}$], 1.20-1.57 м [38H, $\text{MeC}(\text{OH})$, Me_2C , $(\text{CH}_2)_{13}$], 1.52 д (6H, Me_2C), 1.99 к (2H, CH_2), 2.18 т (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 4.49 c (1H, OH) |
| VIIж | 0.88 т [3H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_{15}$], 1.15-1.90 м [30H, CH_2 и $(\text{CH}_2)_{14}$], 1.23 c (9H, Me_3COO), 1.29 c [3H, $\text{MeC}(\text{OH})$], 1.52 д (6H, Me_2C), 2.18 т (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 4.47 c (1H, OH) |
| VIIз | 1.25 c (9H, Me_3COO), 1.32 c [3H, $\text{MeC}(\text{OH})$], 1.60 c (6H, Me_2C), 2.10 к (2H, CH_2), 4.75 c (1H, OH), 7.18-7.48 м (5H, Ph) |
| VIIи | 1.23 c (9H, Me_3COO), 1.32 c [3H, $\text{MeC}(\text{OH})$], 1.53 c (6H, Me_2C), 2.04 к (2H, CH_2), 2.20 c (1H, CH_2OH), 4.29 c (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 4.79 c (1H, MeCOH) |
| VIIк | 1.23 c (9H, Me_3COO), 1.31 c [3H, $\text{MeC}(\text{OH})$], 1.49 c (6H, $\text{Me}_2\text{CC}\equiv\text{C}$), 1.51 д (6H, Me_2CCH_2), 1.99 к (2H, CH_2), 2.64 c (1H, Me_2COH), 4.70 c (1H, MeCOH) |
| VIIл | 1.24 c (18H, $2\text{Me}_3\text{COO}$), 1.29 c [3H, $\text{MeC}(\text{OH})$], 1.45 c (6H, $\text{Me}_2\text{CC}\equiv\text{C}$), 1.52 д (6H, Me_2CCH_2), 1.98 к (2H, CH_2), 4.55 c (1H, OH) |
| VIIм | 0.88 т [3H, MeCH_2], 1.19 c (6H, Me_3COO), 1.23 c (9H, Me_3COO), 1.29 c [3H, $\text{MeC}(\text{OH})$], 1.44 c (6H, $\text{Me}_2\text{CC}\equiv\text{C}$), 1.50 к (2H, CH_2Me), 1.52 д (6H, Me_2CCH_2), 1.98 к (2H, CH_2CMe_2), 4.52 c (1H, OH) |
| VIIн | 0.91 [3H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_2$], 1.19 c (6H, Me_3COO), 1.24 c (9H, Me_3COO), 1.29 c [3H, $\text{MeC}(\text{OH})$], 1.44 c (6H, $\text{Me}_2\text{CC}\equiv\text{C}$), 1.53 д (6H, Me_2CCH_2), 1.40-1.57 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 1.97 к (2H, CH_2CMe_2), 4.54 c (1H, OH) |
| VIIо | 0.89 т [3H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_4$], 1.19 c (6H, Me_3COO), 1.22 c (9H, Me_3COO), 1.30 c [3H, $\text{MeC}(\text{OH})$], 1.44 c (6H, $\text{Me}_2\text{CC}\equiv\text{C}$), 1.52 д (6H, Me_2CCH_2), 1.42-1.60 м [8H, $(\text{CH}_2)_4$], 1.99 к (2H, CH_2), 4.54 c (1H, OH) |
| VIIп | 1.15 c (6H, Me_3COO), 1.23 c (9H, Me_3COO), 1.29 c [3H, $\text{MeC}(\text{OH})$], 1.40-1.90 м [11H, C_6H_{11}], 1.44 c (6H, $\text{Me}_2\text{CC}\equiv\text{C}$), 1.52 д (6H, Me_2CCH_2), 1.99 к (4H, CH_2), 4.51 c (1H, OH) |
| VIIр | 1.22 c (9H, Me_3COO), 1.28 c [3H, $\text{MeC}(\text{OH})$], 1.44 c (6H, Me_2COO), 1.55 д (6H, Me_2CCH_2), 1.60 c (6H, $\text{Me}_2\text{CC}\equiv\text{C}$), 2.01 к (2H, CH_2), 4.59 c (1H, OH), 7.20-7.55 м (5H, Ph) |
| VIIс | 1.20 c (9H, Me_3COO), 1.22 c (6H, $\text{Me}_2\text{CC}\equiv\text{C}$), 1.25 c [3H, $\text{MeC}(\text{OH})$], 1.49 д (6H, Me_2CCH_2), 1.99 к (2H, CH_2), 4.50 c (1H, OH), 7.15-7.45 м (15H, Ph_3C) |
| VIIа | 0.93 т [3H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_3$], 1.19 c (9H, Me_3COO), 1.25-1.60 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 1.34 д (6H, Me_2C), 1.49 c [3H, $\text{MeC}(\text{OMe})$], 1.99 c (2H, CH_2), 2.21 т (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 3.30 c (3H, MeO) |
| VIIб | 0.89 т [3H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_3$], 1.20 c (9H, Me_3COO), 1.30-1.55 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 1.39 д (6H, Me_2C), 1.91 c [3H, $\text{MeCO}(\text{O})\text{Ph}$], 2.21 т (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 2.44 д (2H, CH_2), 7.30-8.07 м (5H, Ph) |

Таблица 110.
 Данные ИК и УФ спектров пероксидов (I, III, VIIa-с, VIIa, б).

| № соединения | ИК спектр, ν, см ⁻¹ | УФ спектр, λ _{макс.} , нм (ε) |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| | | |
| I | 2975, 2930, 2875 (СН алкил); 1705 (С=О); 1470 (СН ₂); 870 (О-О) | 207 (400) |
| III | 3460 (ОН); 2980, 2930, 2875 (СН алкил); 1470 (СН ₂); 870 (О-О) | 203 (130), 235 (60), 275 (30) |
| VIIa | 3490 (ОН); 3310 (С≡Н); 2980, 2940, 2875 (СН алкил); 2110 (С≡С); 1470 (СН ₂); 1060 (С-ОН); 870 (О-О) | 204 (170) |
| VIIб | 3475 (ОН); 2980, 2930, 2875 (СН алкил); 2235 (С≡С); 1470 (СН ₂); 1065 (С-ОН); 870 (О-О) | 204 (250) |
| VIIв | 3490 (ОН); 2975, 2930, 2870 (СН алкил); 2225 (С≡С); 1470 (СН ₂); 1060 (С-ОН); 870 (О-О) | 204 (200) |
| VIIг | 3460 (ОН); 2975, 2955, 2925, 2875, 2855 (СН алкил); 2230 (С≡С); 1470 (СН ₂); 1060 (С-ОН); 870 (О-О) | 204 (300) |
| VIIд | 3475 (ОН); 2975, 2955, 2925, 2855 (СН алкил); 2235 (С≡С); 1470 (СН ₂); 1060 (С-ОН); 870 (О-О) | 203 (250) |
| VIIе | 3490 (ОН); 2990, 2940, 2860 (СН алкил); 2245 (С≡С); 1470 (СН ₂); 1070 (С-ОН); 870 (О-О) | 202 (200) |
| VIIж | 3470 (ОН); 2980, 2960, 2930, 2860 (СН алкил); 2240 (С≡С); 1470 (СН ₂); 1065 (С-ОН); 870 (О-О) | 203 (200), 222 (150), 270 (100) |
| VIIз | 3470 (ОН); 3080, 3060, 3040, 3025 (СН арил); 2980, 2930, 2875 (СН алкил); 2225 (С≡С); 1600, 1490 (арил); 1470 (СН ₂); 870 (О-О); 755, 690 (СН арил) | 205 (12000), 241 (11000), 251 (10000) |
| VIIи | 3390 (ОН); 2980, 2940, 2870 (СН алкил); 2240 (С≡С); 1470 (СН ₂); 1055 (Мас-ОН); 1010 (Н ₂ С-ОН); 870 (О-О) | 202 (1000), 222 (700), 265 (500) |
| VIIк | 3400 (ОН); 2985, 2940, 2875 (СН алкил); 2250 (С≡С); 1470 (СН ₂); 1065 (С-ОН); 870 (О-О) | 204 (300), 255 (150) |
| VIIл | 3510 (ОН); 2980, 2930, 2870 (СН алкил); 2110 (С≡С); 1470 (СН ₂); 1055 (С-ОН); 870 (О-О) | 204 (300) |
| VIIм | 3475 (ОН); 2980, 2940, 2875 (СН алкил); 2110 (С≡С); 1470 (СН ₂); 1060 (С-ОН); 870 (О-О) | 203 (300) |
| VIIн | 3510 (ОН); 2985, 2940, 2875 (СН алкил); 2120 (С≡С); 1065 (С-ОН); 870 (О-О) | 204 (300) |
| VIIо | 3475 (ОН); 2985, 2960, 2940, 2875 (СН алкил); 2150 (С≡С); 1470 (СН ₂); 1060 (С-ОН); 870 (О-О) | 204 (400) |
| VIIп | 3500 (ОН); 2980, 2930, 2855 (СН алкил); 2120 (С≡С); 1470 (СН ₂); 1065 (С-ОН); 870 (О-О) | 204 (1000), 230 (500) |
| VIIр | 3500 (ОН); 3095, 3070, 3030 (СН алкил); 2990, 2940, 2875 (СН алкил); 2120 (С≡С); 1600, 1495, 1450 (арил); 1470 (СН ₂); 1060 (С-ОН); 870 (О-О); 770, 705 (СН арил) | 208 (5000) |
| VIIс | 3480 (ОН); 3090, 3060, 3040, 3025 (СН алкил); 2985, 2940, 2875 (СН алкил); 1595, 1490, 1450 (арил); 1470 (СН ₂); 1065 (С-ОН); 870 (О-О); 760, 700 (СН арил) | 205 (41000) |
| VIIа | 2980, 2940, 2875, 2825 (СН алкил); 2240 (С≡С); 1470 (СН ₂); 1085 (С-О-С); 870 (О-О) | 204 (300), 229 (200), 268 (100) |
| VIIб | 3090, 3070, 3030 (СН арил); 2980, 2960, 2940, 2875 (СН алкил); 2245 (С≡С); 1725 (С=О); 1600, 1580, 1450 (арил); 1470 (СН ₂); 870 (О-О); 755, 710 (СН арил) | 202 (9000), 231 (9000) |

Таблица 111.
 Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксидов (I, III, VIIa, б, г-с, VIIa, б) на первой стадии разложения.

| № соедин- ения | Температура, °С | | | Потеря массы, % |
|-------------------|-----------------|----------|--------------|-----------------------|
| | начальная | конечная | максимальная | |
| I | 108 | 172 | 164 | 88 |
| III | 118 | 203 | 165 | 79 |
| VIIa | 117 | 200 | 153 | 63 |
| VIIб | 122 | 188 | 162 | 44 |
| VIIг | 128 | 192 | 165 | 42 |
| VIIд | 132 | 197 | 165 | 27 |
| VIIе | 138 | 195 | 165 | 20 |
| VIIж | 140 | 192 | 166 | 17 |
| VIIз | 133 | 190 | 163 | 28 |
| VIIи | 122 | 175 | 152 | 49 |
| VIIк | 126 | 175 | 160 | 42 |
| VIIл | 127 | 187 | 157 | 55 |
| VIIм | 125 | 195 | 162 | 63 |
| VIIн | 122 | 195 | 155 | 53 |
| VIIо | 122 | 182 | 162 | 47 |
| VIIп | 116 | 187 | 158 | 50 |
| VIIр | 115 | 190 | 160 | 52 |
| VIIс | 125 | 182 | 158 | 20 |
| VIIа | 127 | 202 | 165 | 51 |
| VIIб | 132 | 185 | 165 | 32 |

Следует отметить несколько большую термическую устойчивость дипероксиспирта (VIIг) с двумя *трет.*-бутилпероксигруппами по сравнению с дипероксидами с *трет.*-бутилпероксигруппой и *трет.*-пентилперокси- (VIIм), 2-метил-2-пентилперокси- (VIIн), 2-метил-2-гептилперокси- (VIIо) группами. Замена гидроксильной группы на метокси- и бензоилоксигруппу в пероксиспирте (VIIб) приводит к заметному повышению термической устойчивости соответствующего простого эфира (VIIIа) и сложного эфира (VIIIб). Соединение (VIIIа) начинает разлагаться при 127°C, соединение (VIIIб) – при 132°C, что соответственно на 10 и 15°C выше начала разложения исходного пероксиспирта (VIIб).

2-*трет.*-Бутилперокси-2-метилпентан-4-он (I) получен по методике [426].

2-*трет.*-Бутилперокси-4-гидрокси-2,4-диметилоктан (III). 0.01 Моль бутиллития (раствор в гексане) прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до -40 - -20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.01 моль 2-*трет.*-бутилперокси-2-метилпентан-4-она (I) в 20 мл абсолютного тетрагидрофурана. Смесь продолжали перемешивать 1 ч, поднимали температуру до 20-23°C в течение 1-2 ч и перемешивали еще 3 ч. Образовавшийся пероксиалкоголят лития (II) гидролизovali 100 мл воды, пероксиспирт (III) экстрагировали гексаном, сушили CaCl₂. Растворитель удаляли. Продукт очищали перегонкой в вакууме.

2-*трет.*-Бутилперокси-4-гидрокси-2,4-диметилгекс-5-ин (VIIа). К раствору 0.03 моль моноацетиленида лития (Va) [полученному прибавлением по каплям в течение 0.5 ч при -70°C 0.03 моль раствора бутиллития в гексане к 50 мл абсолютного тетрагидрофурана, через который барботировали сухой ацетилен (IVа)] прибавляли в один прием 0.02 моль пероксикетона (I). Смесь продолжали перемешивать 1 ч, поднимали температуру до 20-23°C в течение 1.2 ч и перемешивали еще 3 ч. Образовавшийся пероксиалкоголят лития (IVа) гидролизovali 100 мл воды, пероксиспирт (VIIа) экстрагировали гексаном, сушили CaCl₂. Растворитель удаляли. Продукт реакции очищали перегонкой в вакууме.

2-*трет.*-Бутилперокси-4-гидрокси-2,4-диметил[дец- (VIIб), додец- (VIIг), гексадец- (VIIд), гензйкоз- (VIIе), докоз- (VIIж)]-5-ины, 2-*трет.*-бутилперокси-4-гидрокси-2,4,7,7-тетраметилокт-5-ин (VIIв), 2-*трет.*-бутилперокси-4-гидрокси-2,4-диметил-6-фенилгекс-5-ин (VIIз), 4-гидрокси-2,4-ди(*трет.*-бутилперокси)-2,4,7-тримилокт-5-ин (VIIл), 2-*трет.*-бутилперокси-4-гидрокси-2,4,7-триметил-7-*трет.*-пентил- (VIIм), [(2-метил-2-пентил)- (VIIн), (2-метил-2-гептил)- (VIIо), (2-циклогексил-2-пропил)- (VIIр), (трифенилметил)- (VIIс)]пероксиокт-5-ины. 0.011 Моль бутиллития (раствор в гексане) прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до -40 - -20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.013 моль алкинов (IVб-з, л-с) в 20 мл абсолютного тетрагидрофурана. Смесь продолжали перемешивать 1 ч, затем прибавляли 0.01 моль пероксикетона (I), поднимали температуру до 20-23°C в течение 1-2 ч, перемешивали еще 3-4 ч и оставляли на 18 ч. Образовавшиеся

пероксиалкоголяты лития (IVб-з, л-с) гидролизovali 100 мл воды, пероксиспирты (VIIб-з, л-с) экстрагировали гексаном, сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли. Продукты реакции (VIIб-г, з) очищали перегонкой в вакууме, (VIIд-ж, л-с) вакуумировали, затем очищали хроматографированием на колонке с оксидом алюминия, элюент: 1) гексан [100 мл, для удаления непрореагировавших алкинов (IVб-з, л-с)], 2) эфир + гексан (30 мл + 200 мл). Растворитель удаляли. Продукты вакуумировали.

2-трет.-Бутилперокси-4,7-дигидрокси-2,4-диметилгепт-5-ин (VIIи), 2-трет.-бутилперокси-4,7-дигидрокси-2,4,7-триметилокт-5-ин (VIIк). 0.06 Моль бутиллития (раствор в гексане) прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до $-40 - -20^\circ\text{C}$ и интенсивно перемешиваемому раствору 0.03 моль гидроксиспиртов (IVи, к) в 100 мл абсолютного тетрагидрофурана. Смесь продолжали перемешивать 1 ч, затем прибавляли 0.01 моль пероксикетона (I), поднимали температуру до $20-23^\circ\text{C}$ в течение 1-2 ч, перемешивали еще 3-4 ч и оставляли на 18 ч. Образовавшиеся пероксиалкоголяты лития (IVи, к) гидролизovali 300 мл воды, пероксидиолы (VIIи, к) экстрагировали гексаном, сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли. Продукты вакуумировали, затем очищали хроматографированием на колонке с оксидом алюминия, элюент – эфир + гексан (70 мл + 200 мл). Растворитель удаляли. Продукты вакуумировали.

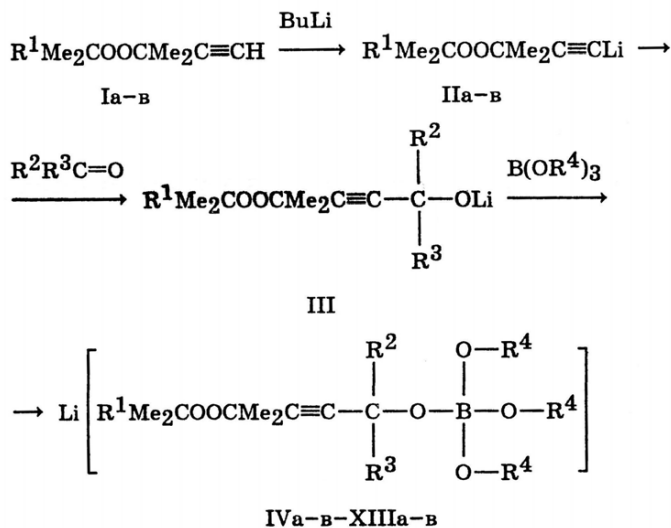
2-трет.-Бутилперокси-4-[метокси- (VIIIа) или бензоилокси- (VIIIб)]-2,4-диметилдец-5-ины. К раствору, содержащему 0.01 моль пероксиалкоголята лития (VIб), прибавляли 0.011 моль иодистого метила и 3 мл гексаметилтриамида фосфорной кислоты [в случае соединения (VIIIа)] или 0.012 моль хлористого бензоила [в случае соединения (VIIIб)]. Реакция завершается за 18 ч при температуре $20-23^\circ\text{C}$. К реакционной смеси добавили 100 мл гексана, органический слой промывали водой и 30%-ным раствором NaOH [в случае (VIIIа)] или насыщенным водным раствором NaHCO_3 [в случае (VIIIб)], сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли. Метилловый эфир (VIIIа) и бензоат (VIIIб) очищали с помощью хроматографированием на колонке с оксидом алюминия, элюент – гексан.

Более подробно материалы подглавы 7.1. изложены в работе [53].

7.2. Пероксисодержащие тетраалкоксидораты лития

Борсодержащие органические пероксиды, в частности карборансодержащие, привлекают большое внимание исследователей благодаря комплексу присущих им ценных, уникальных и полезных свойств [43, 117, 289, 333, 427-430].

В работе [55] описан способ синтеза пероксисодержащих ацетиленовых тетраалкоксидоратов лития взаимодействием 3-метил-3-*трет.*-алкилперокси-1-бутинов (Ia-в) с бутиллитием при -40 - -20°C. Образующиеся при этом пероксиацетилениды лития (IIa-в) реагируют с алифатическими (ацетон, метилэтилкетон, метил-*трет.*-бутилкетон) и циклоалифатическими (циклопентанон и циклогексанон) кетонами. Получаемые на промежуточной стадии реакции пероксиалкоголяты лития (III) [32] реагируют с триалкоксидором аналогично примерам, описанным для непероксидных соединений [431], с образованием соответствующих пероксисодержащих тетраалкоксидоратов лития (IVa-в-XIIIa-в) с выходами 85-95%.



I-XIII, $\text{R}^1 = \text{Me}$ (а), Et (б), Pr (в), IV, IX, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$; V, X, $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{R}^3 = \text{Et}$; VI, XI, $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = t\text{-Bu}$; VII, XII, $\text{R}^2\text{R}^3 = -(\text{CH}_2)_4$; VIII, XIII, $\text{R}^2\text{R}^3 = -(\text{CH}_2)_5$; IV-VIII, $\text{R}^4 = \text{Me}$; IX-XIII, $\text{R}^4 = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$.

Таблица 112.
Свойства пероксидов (IVa-в-ХIIIa-в).

| № | Выход, % | Найдено, % | | | | Формула | Вычислено, % | | | | Вычислено <i>M</i> |
|-------|----------|------------|-------|------|------|---------------------------------------------------|--------------|-------|------|------|--------------------|
| | | С | Н | В | Li | | С | Н | В | Li | |
| IVa | 88 | 56.03 | 9.43 | 3.18 | 1.90 | C ₁₅ H ₃₀ BLiO ₆ | 55.58 | 9.33 | 3.34 | 2.14 | 324.2 |
| IVb | 80 | 57.11 | 9.70 | 3.10 | 1.93 | C ₁₆ H ₃₂ BLiO ₆ | 56.83 | 9.54 | 3.20 | 2.05 | 338.2 |
| IVa | 79 | 58.33 | 9.86 | 3.01 | 1.80 | C ₁₇ H ₃₄ BLiO ₆ | 57.97 | 9.73 | 3.07 | 1.97 | 352.2 |
| Va | 89 | 57.14 | 9.66 | 3.12 | 1.90 | C ₁₆ H ₃₂ BLiO ₆ | 56.83 | 9.54 | 3.20 | 2.05 | 338.2 |
| Vb | 85 | 58.13 | 9.81 | 3.04 | 1.91 | C ₁₇ H ₃₄ BLiO ₆ | 57.97 | 9.73 | 3.07 | 1.97 | 352.2 |
| Va | 88 | 59.43 | 10.11 | 2.80 | 1.81 | C ₁₈ H ₃₆ BLiO ₆ | 59.03 | 9.91 | 2.95 | 1.90 | 366.2 |
| VIa | 83 | 59.61 | 10.12 | 2.80 | 1.71 | C ₁₈ H ₃₆ BLiO ₆ | 59.03 | 9.91 | 2.95 | 1.90 | 366.2 |
| VIb | 94 | 60.84 | 10.31 | 2.50 | 1.61 | C ₁₉ H ₃₈ BLiO ₆ | 60.01 | 10.07 | 2.84 | 1.83 | 380.3 |
| VIa | 89 | 61.41 | 10.38 | 2.51 | 1.54 | C ₂₀ H ₄₀ BLiO ₆ | 60.93 | 10.23 | 2.74 | 1.76 | 394.3 |
| VIIa | 91 | 58.64 | 9.31 | 3.03 | 1.84 | C ₁₇ H ₃₂ BLiO ₆ | 58.31 | 9.21 | 3.09 | 1.98 | 350.2 |
| VIIb | 82 | 59.61 | 9.59 | 3.01 | 1.80 | C ₁₈ H ₃₄ BLiO ₆ | 59.36 | 9.41 | 2.97 | 1.91 | 364.2 |
| VIIa | 84 | 60.51 | 9.63 | 2.70 | 1.51 | C ₁₉ H ₃₆ BLiO ₆ | 60.33 | 9.59 | 2.86 | 1.84 | 378.2 |
| VIIa | 86 | 59.81 | 9.46 | 2.84 | 1.80 | C ₁₈ H ₃₄ BLiO ₆ | 59.36 | 9.41 | 2.97 | 1.91 | 364.2 |
| VIIIb | 87 | 60.74 | 9.73 | 2.70 | 1.80 | C ₁₉ H ₃₆ BLiO ₆ | 60.33 | 9.59 | 2.86 | 1.84 | 378.2 |
| VIIIa | 84 | 61.40 | 9.89 | 2.58 | 1.64 | C ₂₀ H ₃₈ BLiO ₆ | 61.24 | 9.76 | 2.76 | 1.77 | 392.3 |
| IXa | 96 | 68.02 | 11.51 | 2.10 | 1.03 | C ₃₀ H ₆₀ BLiO ₆ | 67.41 | 11.31 | 2.02 | 1.30 | 554.6 |
| IXb | 95 | 68.03 | 11.54 | 2.01 | 1.11 | C ₃₁ H ₆₂ BLiO ₆ | 67.87 | 11.39 | 1.97 | 1.27 | 548.6 |
| IXa | 94 | 68.81 | 11.60 | 1.89 | 1.18 | C ₃₂ H ₆₄ BLiO ₆ | 68.32 | 11.47 | 1.92 | 1.23 | 562.6 |
| Xa | 95 | 68.10 | 11.55 | 2.00 | 1.16 | C ₃₁ H ₆₂ BLiO ₆ | 67.87 | 11.39 | 1.97 | 1.27 | 548.6 |
| Xb | 88 | 68.70 | 11.61 | 1.88 | 1.20 | C ₃₂ H ₆₄ BLiO ₆ | 68.32 | 11.47 | 1.92 | 1.23 | 562.6 |
| Xa | 89 | 69.03 | 11.60 | 1.80 | 1.11 | C ₃₃ H ₆₆ BLiO ₆ | 68.74 | 11.54 | 1.87 | 1.20 | 576.6 |
| XIa | 91 | 69.11 | 11.65 | 1.70 | 1.10 | C ₃₃ H ₆₆ BLiO ₆ | 68.74 | 11.54 | 1.87 | 1.20 | 576.6 |
| XIb | 93 | 69.56 | 11.74 | 1.72 | 1.12 | C ₃₄ H ₆₈ BLiO ₆ | 69.14 | 11.60 | 1.83 | 1.18 | 590.7 |
| XIa | 97 | 70.04 | 11.81 | 1.70 | 1.11 | C ₃₅ H ₇₀ BLiO ₆ | 69.52 | 11.67 | 1.79 | 1.15 | 604.7 |
| XIIa | 86 | 68.93 | 11.24 | 1.85 | 1.19 | C ₃₂ H ₆₂ BLiO ₆ | 68.56 | 11.15 | 1.93 | 1.24 | 560.6 |
| XIIb | 89 | 69.11 | 11.39 | 1.80 | 1.15 | C ₃₃ H ₆₄ BLiO ₆ | 68.98 | 11.23 | 1.88 | 1.21 | 574.6 |
| XIIa | 88 | 70.00 | 11.44 | 1.75 | 1.16 | C ₃₄ H ₆₆ BLiO ₆ | 69.38 | 11.30 | 1.84 | 1.18 | 588.6 |
| XIIIa | 88 | 69.18 | 11.50 | 1.80 | 1.18 | C ₃₃ H ₆₄ BLiO ₆ | 68.98 | 11.23 | 1.88 | 1.21 | 574.6 |
| XIIIb | 89 | 69.90 | 11.45 | 1.79 | 1.13 | C ₃₄ H ₆₆ BLiO ₆ | 69.38 | 11.30 | 1.84 | 1.18 | 588.6 |
| XIIIa | 92 | 70.15 | 11.51 | 1.66 | 1.09 | C ₃₅ H ₆₈ BLiO ₆ | 69.75 | 11.37 | 1.79 | 1.15 | 602.7 |

Синтезированные соединения (IVa-в-ХIIIa-в) – бесцветные или слегка окрашенные аморфные вещества, не имеющие четко выраженной температуры плавления, хорошо растворимы в метаноле и этаноле. При растворении в хлороформе, эфире и углеводородах соединения (IVa-в-ХIIIa-в) образуют гели, аналогично пероксидным тетраалкоксидборатам лития [432-435], в воде эти соединения подвергаются гидролизу. Соединения (IVa-в-ХIIIa-в) стабильны при длительном хранении при 0-5°C без доступа воздуха в темноте.

Состав и строение пероксидов (IVa-в-ХIIIa-в) подтверждали элементным анализом (Таблица 112), ПМР (Таблица 113), ИК и УФ спектрами. В ИК спектрах соединений (IVa-в-ХIIIa-в) отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний $C\equiv N$ и $C=O$ исходных монозамещенных пероксидалькинов (Ia-в) и кетонов $R^2R^3C=O$. Полосы колебаний связей C-H для соединений (IVa-в-ХIIIa-в) проявляются при 2975 ± 5 , 2940 ± 5 и 2875 ± 5 cm^{-1} , о.с.; B-O – при 1460 ± 5 , с. Полосы колебаний связей C-O соединений (IVa-в-ХIIIa-в) проявляются при 1165 ± 5 cm^{-1} , о.с. [163]. В УФ спектрах пероксидсодержащих тетраалкоксидборатов лития имеются максимумы поглощения, λ_{max} , нм (ϵ): 204 ± 1 (350 ± 50), 233 ± 2 (150 ± 50), 290 ± 5 (150 ± 10) (IVa-в-VIa-в); 203 (1000), 259 (2000), 295 (1000) (VIIa-в); 205 ± 3 (350 ± 50) (VIIIa-в, ХIIIa-в); 204 ± 2 (300), 238 ± 4 (200 ± 100), 293 ± 2 (150 ± 50) (IXa-в-XIa-в); 205 (600), 260 (300), 207 ± 2 (300) (XIIa-в).

Таблица 113.

ПМР спектры пероксисодержащих тетраалкоксиборатов лития (IVa-в-XIIIa-в).

| № | δ, м. д. |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IVa | 1.24 с (9H, Me ₃ COO), 1.50 с и 1.55 с (12H, 2Me ₂ C), 3.45 с (9H, 3MeO) |
| IVb | 0.89 τ (3H, Me), 1.17 с (6H, Me ₂ COO), 1.55 κ (2H, CH ₂), 1.45 с и 1.53 с (12H, 2Me ₂ C), 3.47 с (9H, 3MeO) |
| IVв | 0.90 τ (3H, Me), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.35–1.55 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.46 с и 1.53 с (12H, 2Me ₂ C), 3.45 с (9H, 3MeO) |
| Va | 1.02 τ (3H, Me), 1.23 с (9H, Me ₂ COO), 1.41 с (3H, MeCC≡C), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 1.57 κ (2H, CH ₂), 3.40 с (9H, 3MeO) |
| Vb | 0.77–1.13 м (6H, 2Me), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.42 с (3H, MeCC≡C), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 1.45–1.67 м (4H, 2CH ₂), 3.40 с (9H, 3MeO) |
| Vв | 0.85–1.10 м (6H, 2Me), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.85–1.70 м [6H, CH ₂ и (CH ₂) ₂], 1.40 с (3H, MeCC≡C), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 3.35 с (9H, 3MeO) |
| VIa | 1.02 с (9H, Me ₃ CCC≡C), 1.22 с (9H, Me ₂ COO), 1.41 с (3H, MeCC≡C), 1.46 с (6H, Me ₂ CC≡C), 3.45 с (9H, 3MeO) |
| VIb | 0.87 τ (3H, Me), 1.04 с (9H, Me ₃ CCC≡C), 1.19 с (6H, Me ₂ COO), 1.38 с (3H, MeCC≡C), 1.44 с (6H, Me ₂ CC≡C), 3.45 с (9H, 3MeO) |
| VIв | 0.88 τ [3H, Me(CH ₂) ₂], 1.05 с (9H, Me ₃ CCC≡C), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.40 с (3H, MeCC≡C), 1.46 с (6H, Me ₂ CC≡C), 1.35–1.53 м [4H, (CH ₂) ₂], 3.45 с (9H, 3MeO) |
| VIIa | 1.21 с (9H, Me ₂ COO), 1.35–2.80 м [8H, (CH ₂) ₄], 1.46 с (6H, Me ₂ C), 3.50 с (9H, 3MeO) |
| VIIb | 0.88 τ (3H, Me), 1.18 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 1.45–2.90 м [10H, CH ₂ и (CH ₂) ₄], 3.50 с (9H, 3MeO) |
| VIIв | 0.91 τ (3H, Me), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 1.40–2.90 м [12H, (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₄], 3.48 с (9H, 3MeO) |
| VIIIa | 1.19 с (9H, Me ₂ COO), 1.35–2.15 м [10H, (CH ₂) ₅], 1.52 с (6H, Me ₂ C), 3.51 с (9H, 3MeO) |
| VIIIb | 0.89 τ (3H, Me), 1.18 с (6H, Me ₂ COO), 1.35–2.15 м [12H, CH ₂ и (CH ₂) ₅], 1.41 с (6H, Me ₂ C), 3.47 с (9H, 3MeO) |
| VIIIв | 0.89 τ (3H, Me), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.37–2.10 м [14H, (CH ₂) ₂ и (CH ₂) ₅], 1.43 с (6H, Me ₂ C), 3.51 с (9H, 3MeO) |
| IXa | 0.75–1.00 м (9H, 3Me), 1.10–1.75 м [30H, 3(CH ₂) ₅], 1.24 с (9H, Me ₂ COO), 1.45 с и 1.52 с (12H, 2Me ₂ C) |
| IXb | 0.92 τ (12H, 4Me), 1.10–1.75 м [32H, 3(CH ₂) ₅ и CH ₂], 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с и 1.57 с (12H, 2Me ₂ C) |
| IXв | 0.90 τ (12H, 4Me), 1.20–1.70 м [34H, 3(CH ₂) ₅ и (CH ₂) ₂], 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.44 с и 1.52 с (12H, 2Me ₂ C) |
| Xa | 0.80–1.15 м (12H, 4Me), 1.15–1.80 м [32H, 3(CH ₂) ₅ и CH ₂], 1.25 с (9H, Me ₂ COO), 1.47 с (9H, Me ₂ C и MeCC≡C) |
| Xb | 0.77–1.17 м (15H, 5Me), 1.17–1.95 м [34H, 3(CH ₂) ₅ и 2CH ₂], 1.18 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (9H, Me ₂ C и MeCC≡C) |
| Xв | 0.77–1.17 м (15H, 5Me), 1.17–1.93 м [36H, 3(CH ₂) ₅ , (CH ₂) ₂ и CH ₂], 1.20 с (Me ₂ COO), 1.45 с (9H, Me ₂ C и MeCC≡C) |
| XIa | 0.77–1.17 м (9H, 3Me), 1.04 с (9H, Me ₃ CCC≡C), 1.10–1.75 м [30H, 3(CH ₂) ₅], 1.22 с (9H, Me ₂ COO), 1.38 с (3H, MeCC≡C), 1.45 с (6H, Me ₂ C) |
| XIb | 0.70–1.08 м (12H, 4Me), 1.05 с (9H, Me ₃ CCC≡C), 1.10–1.77 м [32H, 3(CH ₂) ₅ и CH ₂], 1.18 с (6H, Me ₂ COO), 1.42 с (3H, MeCC≡C), 1.46 с (6H, Me ₂ C) |
| XIв | 0.77–1.05 м (12H, 4Me), 1.03 с (9H, Me ₃ CCC≡C), 1.10–1.80 м [34H, 3(CH ₂) ₅ и (CH ₂) ₂], 1.42 с (3H, MeCC≡C), 1.47 с (6H, Me ₂ C) |
| XIIa | 0.70–1.05 м (9H, 3Me), 1.10–2.00 м [38H, 3(CH ₂) ₅ и (CH ₂) ₄], 1.23 с (9H, Me ₂ COO), 1.47 с (6H, Me ₂ C) |
| XIIb | 0.73–1.00 м (12H, 4Me), 1.00–1.97 м [40H, 3(CH ₂) ₅ , (CH ₂) ₄ и CH ₂], 1.19 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C) |
| XIIв | 0.77–1.00 м (12H, 4Me), 1.00–2.00 м [42H, 3(CH ₂) ₅ , (CH ₂) ₄ и (CH ₂) ₂], 1.19 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C) |
| XIIIa | 0.77–1.00 м (9H, 3Me), 1.20–1.95 м [40H, 4(CH ₂) ₅], 1.23 с (9H, Me ₂ COO), 1.48 с (6H, Me ₂ C) |
| XIIIb | 0.75–1.05 м (12H, 4Me), 1.05–1.95 м [42H, 4(CH ₂) ₅ и CH ₂], 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C) |
| XIIIв | 0.77–1.00 м (12H, 4Me), 1.05–1.97 м [44H, 4(CH ₂) ₅ и (CH ₂) ₂], 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C) |

По данным термогравиметрии [192] для соединений (IVa-в-XIIIa-в), содержащих триметоксисорбатную группу В(ОМе)₃, потеря массы наступает уже начиная с 23–28°C, для соединений с три(η-гексилокси)боратной группой В[О(СН₂)₅Ме]₃ (IXa-в-XIIIa-в) – при 50–80°C, что связано с выделением легколетучих продуктов при разложении фрагмента –В(ОАлк)₃. Первая стадия разложения протекает без заметных экзотермических эффектов и явно выражена для соединений с триметилорксисорбатной группой (IVa-в, VIIa-в) и для соединений с три(η-гексилокси)боратной группой, содержащих трет.-бутильный радикал у атома углерода, связанного с ацетиленовой группой (XIa-в), а также цикlopentanовое (XIIa-в) или циклогексановое (XIIIa-в) кольцо у ацетиленовой группы. Первая стадия разложения завершается для соединений (IVa-в, Va-в) с потерей массы 11–17% при 113–122°C, для соединений (VIa-в) – 17–26% при 121–138°C, для соединений (VIIa-в) – 10–13% при 127–137°C, для соединений (VIIIa-в) – 11–17% при 138–150°C и для соединений (XIa-в-XIIIa-в) – при 135–155°C. Вторая стадия потери массы (165–212°C) соответствует удалению летучих продуктов,

образующихся при распаде пероксисодержащих соединений преимущественно по O-O группе. Разложение группы O-O сопровождается явно выраженным экзотермическим эффектом. По данным дифференциального термического анализа, интенсивное разложение синтезированных соединений (IVa-в-XIIIa-в) по группе O-O наступает при 128-145°C.

Пероксисодержащие тетраалкоксидораты лития (IVa-в-XIIIa-в). 0.01 моль бутиллития (гексановый раствор) прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до -40 - -20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.012 моль пероксиалкина (Ia-в) в 50 мл абсолютного эфира. Смесь продолжали перемешивать 1 ч и прибавляли к ней 0.011 моль кетона $R^2R^3C=O$, поднимали температуру до 20-23°C в течение 1-2 ч, перемешивали еще 3-4 ч. К полученному раствору пероксиалкоголята лития (III) в один прием при интенсивном перемешивании прибавляли раствор 0.01 моль триалкоксидора $B(OR^4)_3$ [431] в 10 мл эфира. Образовавшийся густой гель перемешивали еще 0.5 ч, растворитель удаляли, остаток очищали длительным (3-5 ч) вакуумированием (остаточное давление 1 мм рт. ст., при 60-70°C).

Более подробно материалы подглавы 7.2. изложены в работе [55].

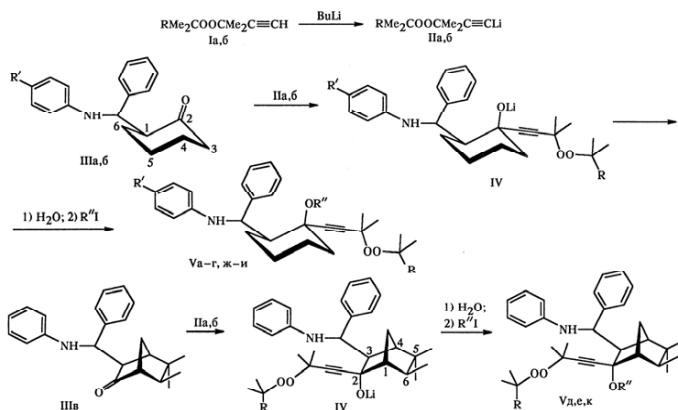
7.3. Пероксисодержащие ацетиленовые спирты и простые эфиры – производные γ -аминокетонов

В работе [51] описан синтез ацетиленовых пероксисодержащих третичных спиртов (Va-e), полученных взаимодействием пероксиацетиленидов лития (IIa, б) с γ -аминокетонами (IIIa-в) – продуктами конденсации циклогексанона и изокамфанона с бензилиденанилином или бензилиденотолуидином. Реакция протекает при 15-20°C, при этом пероксиспироты (Va-e) выделены с препаративными выходами 74-89%.

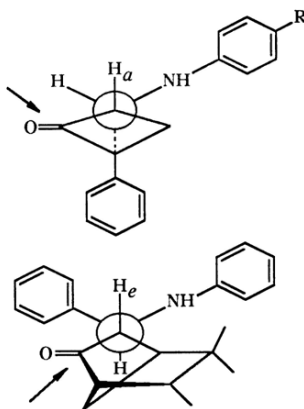
Исходные аминокетоны (IIIa, б) содержат в молекуле циклогексановое кольцо в конформации *кресло* с заместителем в α -положении к карбонильной группе в экваториальном положении. Аминокетон (IIIв) содержит в молекуле бицикло[2.2.1]гептановый фрагмент с метильной группой при атоме C^6 и заместителем при атоме C^3 в *экзо*-положении.

Строение исходных соединений (IIIa-в) установлено на основании данных спектров ПМР. В спектрах N-фенил-1-(2¹-оксоциклогексил)-1-фенилметиламина (IIIa) и N-*n*-толил-1-(2¹-оксоциклогексил)-1-фенилметиламина (IIIб) идентифицированы сигналы ароматических протонов в области 6.39-7.36 м. д. и протонов циклогексанового кольца в области 1.80-2.90 м. д. Кроме того, в соединении (IIIб) имеется сигнал метильной группы в ароматическом кольце в виде синглета при 2.18 м. д.

Сигнал протона у атома азота проявляется в виде уширенного синглета при 4.7 м. д., а сигнал протона при атоме C^1 , находящемся в α -положении к атому азота – в виде дублета при 4.6 м. д. (3J 8 Гц).



I, II, R = Me (a), Et (б); III, R' = H (a), Me (б); V, R = Me, R' = R'' = H (a); R = Et, R' = R'' = H (б); R = R' = Me, R'' = H (в); R = Et, R' = Me, R'' = H (г); R = Me, R' = H (а); R = Et, R' = H (б); R = R' = Me (и); R = Et, R' = R'' = Me (и); R = Et, R' = R'' = Me (а); R = R' = Me, R'' = Et (а); R = R'' = Me (и).



Сигналы протонов циклогексанового кольца, проявляющиеся при 2.30 и 2.35 м. д. в виде дублетов (J 12 Гц), принадлежат геминальным протонам у атома C^3 . Сигнал в виде дублета дублетов (3J 8, 2J 3 Гц) при 2.78 м. д. соответствует протону при атоме C^1 .

Из рассмотрения моделей Дрейдинга [436] и результатов квантово-химического моделирования [213-215, 437-439] для данных соединений (IIIa, б) и с учетом величины константы вицинального взаимодействия протонов при атомах C^1 и $C^{1'}$ (8 Гц) [302] следует, что протон при атоме C^1 в циклогексановом кольце аминокетонов (IIIa, б) находится в аксиальном положении, а величина диэдрического угла между углерод-водородными связями C^1 -H и $C^{1'}$ -H составляет $\sim 40^\circ$ в проекции Ньюмена [440, 441] по связи C^1 - $C^{1'}$.

Таблица 114.
Свойства пероксидов (Va-к).

| № | Выход, % | Найдено, % | | | Формула | Вычислено, % | | | М | |
|----|----------|------------|------|------|-------------------------------------------------|--------------|------|------|---------|-----------|
| | | С | Н | Н | | С | Н | Н | найдено | вычислено |
| Va | 77 | 77.54 | 8.61 | 3.10 | C ₂₈ H ₃₇ NO ₃ | 77.20 | 8.56 | 3.22 | 412.8 | 435.6 |
| Vб | 74 | 77.69 | 8.83 | 3.04 | C ₂₉ H ₃₉ NO ₃ | 77.47 | 8.74 | 3.12 | 435.8 | 449.6 |
| Vв | 87 | 77.64 | 8.81 | 3.04 | C ₂₉ H ₃₉ NO ₃ | 77.47 | 8.74 | 3.12 | 421.0 | 449.6 |
| Vг | 89 | 77.99 | 9.03 | 2.90 | C ₃₀ H ₄₁ NO ₃ | 77.71 | 8.91 | 3.02 | 440.9 | 463.7 |
| Vд | 82 | 79.03 | 8.74 | 2.60 | C ₃₂ H ₄₃ NO ₃ | 78.49 | 8.85 | 2.86 | 470.3 | 489.7 |
| Ve | 87 | 79.12 | 8.91 | 2.33 | C ₃₃ H ₄₅ NO ₃ | 78.69 | 9.00 | 2.78 | 480.6 | 503.7 |
| Vж | 63 | 77.98 | 8.93 | 2.60 | C ₃₀ H ₄₁ NO ₃ | 77.71 | 8.91 | 3.02 | 420.3 | 463.7 |
| Vз | 59 | 78.11 | 9.13 | 2.80 | C ₃₁ H ₄₃ NO ₃ | 77.95 | 9.07 | 2.93 | 451.8 | 477.7 |
| Vi | 66 | 78.18 | 9.22 | 2.64 | C ₃₁ H ₄₃ NO ₃ | 77.95 | 9.07 | 2.93 | 448.0 | 477.7 |
| Vк | 61 | 79.44 | 8.83 | 2.50 | C ₃₃ H ₄₅ NO ₃ | 78.69 | 9.00 | 2.78 | 488.3 | 503.7 |

Таблица 115.
Данные ПМР спектров пероксидов (Va-к).

| № | Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д. |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Va | 1.25 с (9H, Me ₃ COO), 1.35–2.80 м [10H, CH, OH и (CH ₂) ₄], 1.53 с (6H, Me ₂ C), 4.68 д (1H, CHNH, J 7.1 Гц), 6.45–7.50 м (10H, 2Ph) |
| Vб | 0.90 т (3H, Me), 1.22 с (6H, Me ₂ COO), 1.30–2.20 м [12H, CH, OH, CH ₂ и (CH ₂) ₄], 1.55 с (6H, Me ₂ C), 4.70 д (1H, CHNH, J 7.1 Гц), 6.50–7.50 м (10H, 2Ph) |
| Vв | 1.21 с (9H, Me ₃ COO), 1.35–2.40 м [10H, CH, OH и (CH ₂) ₄], 1.52 с (6H, Me ₂ C), 2.21 с (3H, n-MeC ₆ H ₄), 4.91 д (1H, CHNH, J 7.1 Гц), 6.55–7.55 м (9H, n-C ₆ H ₄ и Ph) |
| Vг | 0.89 т (3H, MeCH ₂), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.30–2.40 м [12H, CH, OH, CH ₂ и (CH ₂) ₄], 1.50 с (6H, Me ₂ C), 2.21 с (3H, n-MeC ₆ H ₄), 4.92 д (1H, CHNH, J 7.1 Гц), 6.55–7.55 м (9H, n-C ₆ H ₄ и Ph) |
| Vд | 0.80 д (3H, C ⁶ Me, J 7.0 Гц), 0.91 с (3H, C ⁵ Me эндо), 1.05 с (3H, C ⁵ Me экзо), 1.25 с (9H, Me ₃ C), 1.55 с (6H, Me ₂ C), 1.55–2.60 м (7H, OH, 4CH и CH ₂), 4.40 д (1H, CHNH, J 8.3 Гц), 6.45–7.45 м (10 H, 2Ph) |
| Ve | 0.55–1.05 м (12H, C ⁵ Me ₂ , C ⁶ Me и MeCH ₂), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.52 с (6H, Me ₂ C), 1.45–2.60 м (9H, OH, 4CH и 2CH ₂), 4.40 д (1H, CHNH, J 8.3 Гц), 6.45–7.50 м (10H, 2Ph) |
| Vж | 1.22 с (9H, Me ₃ COO), 1.30–2.30 м [9H, CH и (CH ₂) ₄], 1.35 с (6H, Me ₂ C), 2.22 с (3H, n-MeC ₆ H ₄), 3.32 с (3H, MeO), 4.72 д (1H, CHNH, J 4.5 Гц), 6.20–7.50 м (9H, n-C ₆ H ₄ и Ph) |
| Vз | 0.89 т (3H, MeCH ₂), 1.15 с (6H, Me ₂ COO), 1.32 с (6H, Me ₂ C), 1.30–2.30 м [11H, CH, CH ₂ и (CH ₂) ₄], 2.22 с (3H, n-MeC ₆ H ₄), 3.32 с (3H, MeO), 4.73 д (1H, CHNH, J 4.5 Гц), 6.20–7.50 м (9H, n-C ₆ H ₄ и Ph) |
| Vi | 1.19 т (3H, MeCH ₂), 1.20 с (9H, Me ₃ COO), 1.40 с (6H, Me ₂ C), 1.30–2.30 м [9H, CH и (CH ₂) ₄], 2.22 с (3H, n-MeC ₆ H ₄), 3.25–3.88 м (2H, MeCH ₂), 4.81 д (1H, CHNH, J 4.5 Гц), 6.25–7.50 м (9H, n-C ₆ H ₄ и Ph) |
| Vк | 0.82 д (3H, C ⁶ Me, J 7.0 Гц), 0.90 с (3H, C ⁵ Me эндо), 1.00 с (3H, C ⁵ Me экзо), 1.21 с (9H, Me ₃ COO), 1.50 с (6H, Me ₂ C), 1.45–2.50 м (6H, 4CH и CH ₂), 3.36 с (3H, MeO), 4.54 д (1H, CHNH, J 8.0 Гц), 6.40–7.50 м (10H, 2Ph) |

Фенилсодержащие заместители, находящиеся у атома C¹ аминокетонов, затрудняют подход пероксиацетиленидов лития (IIa, б) к кетогруппе аминокетонов (IIIa, б) с аксиальной стороны молекулы. На этом основании предполагается, что этилильный заместитель присоединяется к аминокетонам (IIIa, б) с экваториальной стороны молекулы, что приводит к образованию исключительно аксиальных изомеров спиртов (Va-г).

Сигналы протонов метильных групп при атоме C⁵ в ПМР спектре исходного N-фенил-1-(5',5',6'-триметил-2'-оксобицикло[2.2.1]гепт-3'-ил)-1-фенилметиламина (IIIв) проявляются в виде синглетов при 0.81 и 0.87 м. д., а метильной группы при атоме C⁶ – в виде дублета при 0.90 м. д. (²J 7.5 Гц). Мостиковым геминальным протонам (*анти* и *син*) соответствуют сигналы в виде дублета при 1.58 м. д. и мультиплета при 2.00 м. д. (²J 10 Гц) соответственно. Сигналы в виде уширенного синглета при 2.21 м. д. и мультиплета при 2.00 м.д. отнесены к протонам в «голове моста» у атомов C^{1'} и C^{4'} соответственно.

Таблица 116.
Данные ИК и УФ спектров пероксидов (Va-к).

| № | ИК спектр, ν , см^{-1} | УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\cdot 10^{-3}$) |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Va | 3630–3250 с (ОН); 3415 о. с (NH); 3090 ср, 3060 ср, 3040 ср (CH_{Ar}); 2990 о. с, 2940 о. с, 2870 о. с (CH_{Alk}); 1610 о. с, 1510 о. с (скел. колеб. Ar); 755 о. с, 710 о. с (CH_{Ar}) | 207 (28), 248 (14), 292 (5) |
| Vб | 3630–3200 с (ОН); 3415 о. с (NH); 3090 ср, 3060 ср, 3030 ср (CH_{Ar}); 2985 о. с, 2930 о. с, 2875 о. с, 2860 о. с (CH_{Alk}); 1510 о. с (скел. колеб. Ar); 760 о. с, 710 о. с (CH_{Ar}) | 205 (28), 248 (14), 295 (5) |
| Vв | 3625–3150 с (ОН); 3400 о. с (NH); 3080 сл, 3055 ср, 3025 ср (CH_{Ar}); 2980 о. с, 2940 о. с, 2860 о. с (CH_{Alk}); 1610 о. с, 1590 о. с, 1520 о. с (скел. колеб. Ar); 760 о. с, 710 о. с (CH_{Ar}) | 208 (45), 245 (18), 290 (4) |
| Vг | 3635–3160 с (ОН); 3405 о. с (NH); 3085 сл, 3060 ср, 3030 ср (CH_{Ar}); 2980 о. с, 2940 о. с, 2880 о. с, 2860 о. с (CH_{Alk}); 1610 о. с, 1595 о. с, 1520 о. с (скел. колеб. Ar); 755 о. с, 710 о. с (CH_{Ar}) | 208 (44), 244 (18), 290 (4) |
| Vд | 3620–3150 с (ОН); 3405 о. с (NH); 3090 сл, 3060 ср, 3025 ср (CH_{Ar}); 2975 о. с, 2930 о. с, 2870 с (CH_{Alk}); 1600 о. с, 1500 о. с (скел. колеб. Ar); 745 о. с, 700 о. с, 690 о. с (CH_{Ar}) | 206 (30), 246 (15) |
| Vе | 3620–3225 с (ОН); 3400 о. с (NH); 3085 сл, 3055 ср, 3025 ср (CH_{Ar}); 2975 о. с, 2940 о. с, 2870 с (CH_{Alk}); 1595 о. с, 1495 о. с (скел. колеб. Ar); 755 ср, 745 о. с, 695 о. с, 685 о. с (CH_{Ar}) | 205 (29), 249 (14) |
| Vж | 3400 о. с (NH); 3080 сл, 3060 ср, 3025 с (CH_{Ar}); 2980 о. с, 2930 о. с, 2855 о. с, 825 с (CH_{Alk}); 1600 о. с, 1580 о. с, 1515 о. с (скел. колеб. Ar); 745 о. с, 705 ср, 700 о. с (CH_{Ar}) | 208 (45), 248 (18), 295 (4) |
| Vз | 3405 о. с (NH); 3080 сл, 3060 ср, 3025 с (CH_{Ar}); 2980 о. с, 2930 о. с, 2875 с, 2855 с, 2820 ср; (CH_{Alk}); 1000 о. с, 1590 о. с, 1515 о. с (скел. колеб. Ar); 745 о. с, 705 ср, 700 о. с (CH_{Ar}) | 209 (45), 248 (18), 295 (3) |
| Vи | 3395 о. с (NH); 3090 сл, 3060 ср, 3030 ср (CH_{Ar}); 2980 о. с, 2940 о. с, 2865 о. с (CH_{Alk}); 1605 о. с, 1585 о. с, 1510 о. с (скел. колеб. Ar); 755 о. с, 725 ср, 705 о. с (CH_{Ar}) | 205 (43), 246 (18), 295 (4) |
| Vк | 3405 о. с (NH); 3090 сл, 3060 ср, 3030 ср (CH_{Ar}); 2980 о. с, 2940 о. с, 2875 с, 2825 с (CH_{Alk}); 1600 о. с, 1505 о. с (скел. колеб. Ar); 770 о. с, 750 о. с, 705 о. с, 695 с (CH_{Ar}) | 206 (28), 249 (12) |

Таблица 117.
Данные оценки термической устойчивости пероксидов (Va-к) методом дериватографии на первой стадии разложения.

| № | Т. разл., °С | | | Потеря массы, % |
|----|--------------|----------|--------------|-----------------|
| | начальная | конечная | максимальная | |
| Va | 133 | 198 | 170 | 23 |
| Vб | 131 | 202 | 173 | 24 |
| Vв | 135 | 200 | 176 | 22 |
| Vг | 130 | 195 | 175 | 23 |
| Vд | 125 | 190 | 165 | 19 |
| Vе | 124 | 208 | 164 | 22 |
| Vж | 143 | 216 | 180 | 23 |
| Vз | 140 | 200 | 175 | 22 |
| Vи | 151 | 215 | 175 | 21 |
| Vк | 149 | 212 | 174 | 23 |

Сигнал протона в *эндо* положении при атоме C^{6'} проявляется в виде квартета при 1.58 м. д. Сигнал протона аминогруппы при атоме C¹ имеет вид уширенного синглета при 5.55 м. д. Сигнал при 2.45 м. д. в виде дублета дублетов (³J 2.5, ³J 12 Гц) принадлежит протону при атоме C^{3'}. Сигнал протона C¹-H, находящегося в α -положении к аминогруппе, проявляется в виде дублета при 4.19 м. д. (²J 12 Гц), что соответствует величине диэдрического угла между углерод-водородными связями C¹-H и C^{3'}-H (180°). Мультиплеты при 7.32 (5H), 7.00 (2H) и 6.53 м. д. (3H) принадлежат ароматическим протонам.

При анализе спектра ПМР аминокетона (IIIв) и сравнении его со спектрами модельных соединений [442] установлено, что заместитель при атоме C^{3'} изокамфанового скелета находится в *экзо*-положении, о чем свидетельствует величина константы вицинального спин-спинового взаимодействия протонов у атомов C³ и C⁴, равная 2.5 Гц. При рассмотрении модели Дрейдинга и проекции Ньюмена [436, 440, 441] по связи C^{3'}-C^{1'} для соединений (IIIв) очевидно, что пространственное расположение фенилсодержащих заместителей аминокетона затрудняет подход реагентов с *эндо*-стороны молекулы. Поэтому при взаимодействии с пероксиацетилендами лития (IIа, б) наиболее объемный ацетиленсодержащий заместитель присоединяется к атому C^{2'} с *экзо*-стороны, в результате чего образуются исключительно *эндо*-изомеры спиртов (Vд, е).

При взаимодействии образующихся на ролмежуточной стадии пероксиалкоголятов лития (IV) с иодалкилами в присутствии гексаметилтриамида фосфорной кислоты были получены соответствующие пероксисодержащие простые эфиры (Vж-к) с выходами 59-66%.

В отличие от ацетиленовых пероксисодержащих гидроксидагидрохинолинов [46], пероксисодержащие ацетиленовые спирты и простые эфиры на основе γ -аминокетонов (Va-к) не реагируют с образованием соответствующих аминовых солей с карбоновыми кислотами и иодметаном [207, 208].

Синтезированные соединения (Va-к) представляют собой густые, вязкие слегка окрашенные жидкости, хорошо растворимые в обычных органических растворителях, стабильные при длительном хранении при 0-5°C без доступа воздуха в темноте. Выходы и данные элементного анализа пероксидов приведены в Таблице 114, данные ПМР спектров – в Таблице 115, ИК и УФ спектров – в Таблице 116.

Методом дериватографии [100, 101, 192] произведена оценка термической устойчивости синтезированных пероксидов (Va-к). Данные оценки термоустойчивости пероксиспиртов (Va-е) и пероксисодержащих простых эфиров (Vж-к) на первой стадии разложения представлены в Таблице 117. Пероксиды (Va-к) являются относительно термически стабильными соединениями. Пероксиспирты (Va-г) с циклогексановым фрагментом (аксиальные изомеры) начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом лишь при 130-135°C. Пероксиспирты (Vд, е) с

изокамфановым фрагментом (*эндо*-изомеры) обладают несколько меньшей термоустойчивостью и разлагаются при 124-125°C, что на ~5-10°C ниже, чем для пероксиспиртов (Va-г). Замена гидроксильной группы в пероксиспиртах (Vb-д) на метокси- или этоксигруппы приводит к заметному повышению термической устойчивости пероксидов (Vж-к). Простые эфиры (Vж-к) начинают разлагаться при 140-151°C, что на 8-24°C выше, чем для исходных пероксиспиртов (Vb-д).

γ-Аминокетоны (IIIa-в). 0.1 Моль азометина (бензилиденанилина или бензилидентолуидина) растворяли в 20 мл этанола, нагревали до 60°C, добавляли 0.1 моль соответствующего кетона (циклогексанона или изокамфанона), 1 каплю концентрированной серной кислоты и продолжали нагревание в течение 5 мин. После охлаждения реакционной смеси выпавший кристаллический осадок промывали 10%-ным раствором аммиака, водой и сушили. После перекристаллизации из метанола получали γ-аминокетоны: (IIIa) – т.пл. 140-141°C, выход 92%; (IIIб) – т.пл. 127-129°C, выход 95%; (IIIв) – т.пл. 156-157°C, выход 90% [443].

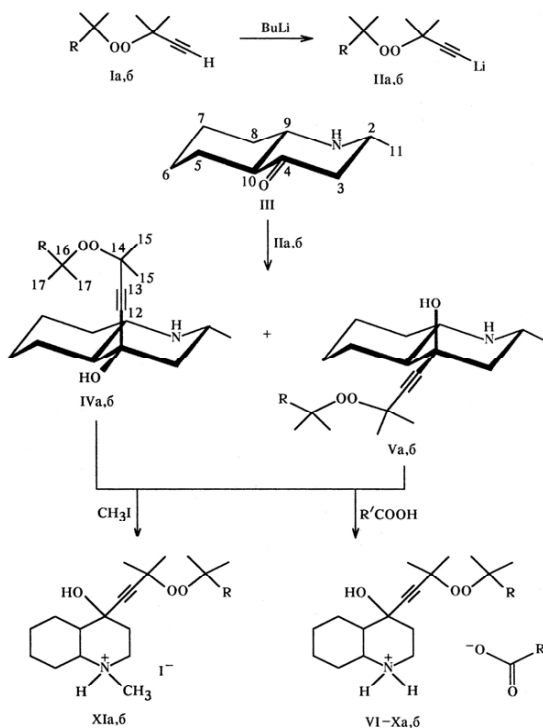
Ацетиленовые пероксисодержащие третичные спирты (Va-е). 0.025 Моль бутиллития (гексановый раствор) прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до -40 - -20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.03 моль пероксиалкина (Ia, б) в 50 мл абсолютного эфира. Смесь продолжали перемешивать 1 ч и прибавляли к ней 0.02 моль γ-аминокетонов (IIIa-в), поднимали температуру до 20-23°C в течение 1-2 ч, перемешивали еще 18 ч при этой температуре. К реакционной смеси добавляли 100 мл гексана, промывали водой, сушили MgSO₄. Растворитель удаляли. Пероксиды (Va-е) оищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент – гексан или гексан – диэтиловый эфир, 3:1.

Ацетиленовые пероксисодержащие простые эфиры (Vж-к). К раствору, содержащему 0.01 моль пероксиалкоголята лития (VI), который промежуточно образуется при синтезе пероксиспиртов (Va-е), прибавляли 0.012 моль иодистых метила или этила и 3 мл гексаметилтриамида фосфорной кислоты. Реакция завершалась за 18 ч при 20-23°C. К реакционной смеси добавляли 100 мл гексана, органический слой промывали водой, 30%-ным раствором NaOH, водой, сушили CaCl₂. Растворитель удаляли. Пероксиды (Vж-к) оищали методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, элюент – гексан.

Более подробно материалы подглавы 7.3. изложены в работе [51].

7.4. Ацетиленовые гидроксипероксиды на основе 2е-метилдекагидрохинолил-4-она

В работе [46] представлен синтез ацетиленовых пероксисодержащих гидроксидекагидрохинолинов (IVa, б, Va, б). В качестве исходного соединения для их синтеза был использован индивидуальный *транс*-изомер 2е-метилдекагидрохинолил-4-она (III) с экваториальным расположением метильной группы, строение которого однозначно было установлено методом спектроскопии ЯМР ^{13}C .



I, II, IV–XI, R = Me (a), Et (б); R' = H (VI), Me (VII), Ph (VIII), CH₂I (IX), *n*-BrC₆H₄ (X).

Критерием принадлежности кетона (III) к *транс*-ряду декагидрохинолинов является соответствие величин химических сдвигов характеристических атомов C³, C⁸, C⁹ и C¹⁰ и величин химических сдвигов атомов в модельных соединениях, таких как *транс*-N-R-декагидрохинолил-2-оны [444, 445]. Экваториальное расположение метильной группы установлено по величине химического сдвига 23.3 м. д., так как в случае ее аксиальной ориентации величина химического сдвига не должна превышать 17 м. д. [446].

Соединения (IVa, б, Va, б) получали реакцией 3-метил-3-мет.-алкилперокси-1-бутинов (Ia, б) с бутиллитием при -40 - -20°C и последующим взаимодействием образующихся пероксиацетиленидов лития (IIa, б) с 2е-метилдекагидрохинолил-4-оном (III) (мольное соотношение реагентов 1.2:1, температура от 0 до 20-23°C). При этом пероксиды (IVa, б, Va, б) были выделены с препаративными выходами 86-87%.

Таблица 118.
Свойства соединений (IVa, б-XIa, б).

| № | Выход, % | Т. пл., °C | Найдено, % | | | | Формула | Вычислено, % | | | | Вычислено М |
|---------|----------|------------|------------|-------|--------|------|---------------------------------------------------|--------------|-------|--------|------|---------------------|
| | | | С | Н | I (Br) | N | | С | Н | I (Br) | N | |
| IVa, Va | 87 | 77-78 | 76.74 | 10.33 | - | 4.18 | C ₁₉ H ₃₃ NO ₃ | 70.55 | 10.28 | - | 4.33 | 323.5 ^a |
| IVб, Vб | 86 | 75-76 | 71.83 | 10.55 | - | 4.01 | C ₂₀ H ₃₅ NO ₃ | 71.18 | 10.45 | - | 4.15 | 337.55 ^a |
| VIa | 81 | 108-109 | 65.41 | 10.03 | - | 3.60 | C ₂₀ H ₃₅ NO ₅ | 65.01 | 9.55 | - | 3.79 | 369.5 |
| VIб | 82 | 175-176 | 66.12 | 9.84 | - | 3.40 | C ₂₁ H ₃₇ NO ₅ | 65.77 | 9.72 | - | 3.65 | 383.5 |
| VIIa | 77 | 184-185 | 65.74 | 9.75 | - | 3.97 | C ₂₁ H ₃₇ NO ₅ | 65.77 | 9.72 | - | 3.65 | 383.5 |
| VIIб | 82 | 173-174 | 66.88 | 9.93 | - | 3.40 | C ₂₂ H ₃₉ NO ₅ | 66.47 | 9.89 | - | 3.52 | 397.6 |
| VIIIa | 80 | 181-182 | 70.68 | 8.93 | - | 3.01 | C ₂₆ H ₃₉ NO ₅ | 70.08 | 8.82 | - | 3.14 | 445.6 |
| VIIIб | 85 | 173-174 | 70.99 | 9.30 | - | 2.81 | C ₂₇ H ₄₁ NO ₅ | 70.56 | 8.99 | - | 3.05 | 459.6 |
| IXa | 78 | 156-157 | 50.04 | 7.22 | 24.55 | 2.60 | C ₂₁ H ₃₆ NIO ₅ | 49.51 | 7.12 | 24.91 | 2.75 | 509.4 |
| IXб | 86 | 137-138 | 51.03 | 7.48 | 23.80 | 2.40 | C ₂₂ H ₃₈ NIO ₅ | 50.48 | 7.32 | 24.24 | 2.68 | 520.5 |
| Xa | 85 | 220-221 | 59.88 | 7.36 | 14.90 | 2.44 | C ₂₆ H ₃₈ NBrO ₅ | 59.54 | 7.25 | 15.23 | 2.67 | 524.5 |
| Xб | 87 | 117-118 | 60.54 | 7.88 | 14.19 | 2.30 | C ₂₇ H ₄₀ NBrO ₅ | 60.22 | 7.49 | 14.84 | 2.60 | 538.5 |
| XIa | 66 | 210-211 | 51.80 | 8.03 | 27.03 | 2.94 | C ₂₀ H ₃₆ NIO ₃ | 51.61 | 7.80 | 27.27 | 3.01 | 465.4 |
| XIб | 63 | 183-184 | 53.01 | 8.12 | 26.03 | 2.45 | C ₂₁ H ₃₈ NIO ₃ | 52.61 | 7.99 | 26.47 | 2.92 | 479.4 |

Примечание. а) Найдено М: 310.4 (IVa, Va), 318.8 (IVб, Vб).

Пероксиды (IVa, б, Va, б) являются производными ряда *транс*-декагидрохинолинов с экваториальным расположением метильной группы при атоме C². В продуктах реакции идентифицирована смесь изомеров с экваториальным расположением гидроксильной группы и соответственно, аксиальным расположением пероксисодержащего радикала при атоме C⁴ (IVa, б), а также с аксиальным расположением гидроксильной группы (Va, б) в соотношении 3:2.

Критерием принадлежности пероксидов (IVa, б, Va, б) к *транс*-ряду является хорошее соответствие величин химических сдвигов характеристических атомов C³, C⁸, C⁹ и C¹⁰ и величин химических сдвигов этих атомов углерода в модельных соединениях [444, 445].

Незначительные отличия физико-химических свойств изомерных пероксидов (IVa, б, Va, б) не позволили выделить какой-либо из них в индивидуальном виде. Однако, отнесение сигналов в спектре ЯМР ¹³C смеси изомеров не вызывает затруднений. Для достоверного отнесения сигналов следует принимать во внимание химические сдвиги тех атомов углерода, пространственное окружение которых изменяется вследствие 1,4-несвязанных взаимодействий при переходе от одного изомера к другому. Таким образом, для определения конфигурации группы ОН при атоме C⁴ следует рассматривать химические сдвиги атомов C², C³, C⁸, C⁹ и C¹⁰.

Таблица 119.
ПМР спектры соединений (IVa, б-XIa, б).

| № | δ, м. д. |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IVa,Va | 1.03 д (3H, $\overline{\text{MeCH}}$, J 6.5 Гц), 1.23 с (9H, Me_2COO), 1.45 с (6H, Me_2C), 1.15–2.65 м [13H, 2CH, OH, CH_2 и $(\text{CH}_2)_4$], 2.87–3.23 м (1H, CHMe) |
| IVб,Vб | 0.88 τ (3H, $\overline{\text{MeCH}_2}$), 1.05 д (3H, $\overline{\text{MeCH}}$, J 6.5 Гц), 1.21 с (6H, Me_2COO), 1.20–2.60 м [15H, 2CH, OH, 2CH_2 и $(\text{CH}_2)_4$] |
| VIa | 1.20 с и 1.00–1.20 д (12H, Me_2COO и $\overline{\text{MeCH}}$), 1.20–2.25 м [13H, 2CH, OH, CH_2 и $(\text{CH}_2)_4$], 1.48 с (6H, Me_2C), 2.80–3.60 м (1H, CHMe), 5.35 уш. с (2H, NH_2^+), 8.52 с [1H, HC(O)] |
| VIб | 0.89 τ (3H, $\overline{\text{MeCH}_2}$), 1.18 с и 1.10–1.30 д (9H, Me_2COO и $\overline{\text{MeCH}}$), 1.30–2.50 м [15H, 2CH, OH, 2CH_2 и $(\text{CH}_2)_4$], 1.55 с (6H, Me_2C), 2.80–3.30 м (1H, CHMe), 4.35 уш. с (2H, NH_2^+), 8.50 с [1H, HC(O)] |
| VIIa | 1.20 с и 1.00–1.25 д (12H, Me_2COO и $\overline{\text{MeCH}}$), 1.25–2.25 м [13H, 2CH, OH, CH_2 и $(\text{CH}_2)_4$], 1.45 с (6H, Me_2C), 1.99 с [3H, MeC(O)], 2.85–3.30 м (1H, CHMe), 4.35 уш. с (2H, NH_2^+) |
| VIIб | 0.87 τ (3H, $\overline{\text{MeCH}_2}$), 1.17 с и 1.10–1.25 д (9H, Me_2COO и $\overline{\text{MeCH}}$), 1.30–2.55 м [15H, 2CH, OH, 2CH_2 и $(\text{CH}_2)_4$], 1.45 с (6H, Me_2C), 1.97 с [3H, MeC(O)], 2.80–3.30 м (1H, CHMe), 5.45 уш. с (2H, NH_2^+) |
| VIIIa | 1.20 с и 1.00–1.20 д (12H, Me_2COO и $\overline{\text{MeCH}}$), 1.20–2.20 м [13H, 2CH, OH, CH_2 и $(\text{CH}_2)_4$], 1.45 с (6H, Me_2C), 2.75–3.50 м (1H, CHMe), 5.75 уш. с (2H, NH_2^+), 7.25–8.05 м (5H, Ph) |
| VIIIб | 0.86 τ (3H, $\overline{\text{MeCH}_2}$), 1.15 с и 1.08–1.20 д (9H, Me_2COO и $\overline{\text{MeCH}}$), 1.25–2.40 м [15H, 2CH, OH, 2CH_2 и $(\text{CH}_2)_4$], 1.48 с (6H, Me_2C), 2.70–3.40 м (1H, CHMe), 6.25 уш. с (2H, NH_2^+), 7.30–8.10 м (5H, Ph) |
| IXa | 1.20 с и 1.00–1.27 д (12H, Me_2COO и $\overline{\text{MeCH}}$), 1.27–2.25 м [13H, 2CH, OH, CH_2 и $(\text{CH}_2)_4$], 1.47 с (6H, Me_2C), 2.75–3.60 м (1H, CHMe), 3.68 с (2H, CH_2I), 5.65 уш. с (2H, NH_2^+) |
| IXб | 0.88 τ (3H, $\overline{\text{MeCH}_2}$), 1.18 с и 1.10–1.20 д (9H, Me_2COO и $\overline{\text{MeCH}}$), 1.25–2.30 м [15H, 2CH, OH, 2CH_2 и $(\text{CH}_2)_4$], 1.45 с (6H, Me_2C), 2.80–3.30 м (1H, CHMe), 3.70 с (2H, CH_2I), 5.85 уш. с (2H, NH_2^+) |
| Xa | 1.20 с и 1.10–1.22 д (12H, Me_2COO и $\overline{\text{MeCH}}$), 1.27–2.30 м [13H, 2CH, OH, CH_2 и $(\text{CH}_2)_4$], 1.50 с (6H, Me_2C), 2.80–3.30 м (1H, CHMe), 5.65 уш. с (2H, NH_2^+), 7.42–7.96 м (4H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$) |
| Xб | 0.87 τ (3H, $\overline{\text{MeCH}_2}$), 1.15 с и 1.10–1.22 д (9H, Me_2COO и $\overline{\text{MeCH}}$), 1.25–2.30 м [15H, 2CH, OH, 2CH_2 и $(\text{CH}_2)_4$], 1.50 с (6H, Me_2C), 2.80–3.20 м (1H, CHMe), 5.75 уш. с (2H, NH_2^+), 7.40–7.95 м (4H, $n\text{-C}_6\text{H}_4$) |
| XIa | 1.20 с и 1.15–1.30 д (12H, Me_2COO и $\overline{\text{MeCH}}$), 1.30–2.30 м [13H, 2CH, OH, CH_2 и $(\text{CH}_2)_4$], 1.45 с (6H, Me_2C), 1.64 д (3H, NMe , J 6.5 Гц), 3.05–3.55 м (1H, CHMe) |
| XIб | 0.88 τ (3H, $\overline{\text{MeCH}_2}$), 1.17 с и 1.10–1.20 д (9H, Me_2COO и $\overline{\text{MeCH}}$), 1.20–2.60 м [15H, 2CH, OH, 2CH_2 и $(\text{CH}_2)_4$], 1.53 с (6H, Me_2C), 1.55 д (3H, NMe , J 6.5 Гц), 2.80–3.50 м (1H, CHMe) |

Таблица 120.
ИК и УФ спектры соединений (IVa, б-XIa, б).

| № | ИК спектр, ν , см^{-1} | УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ε) |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| III | 3345 с, 2980 с, 2945 с, 2905 с, 2875 с, 1705 с, 770 ср, 650 ср | 221 (600) |
| IVa,Va | 3320 с, 2990 с, 2945 с, 2860 с | 205 (300) |
| IVб,Vб | 3300 с, 2980 с, 2940 с, 2860 с | 205 (300) |
| VIa | 2980 с, 2940 с, 2860 с, 2850–2350 уш. с, 1640 с, 1605 с | 204 (150) |
| VIб | 2980 с, 2940 с, 2860 с, 2850–2350 уш. с, 1640 с, 1580 с | 204 (150) |
| VIIa | 2980 с, 2940 с, 2860 с, 2840–2350 уш. с, 1625 с, 1555 с | 206 (150) |
| VIIб | 2980 с, 2940 с, 2860 с, 2840–2350 уш. с, 1625 с, 1550 с | 205 (150) |
| VIIIa | 3100 сл, 3025 сл, 2980 с, 2940 с, 2860 с, 2850–2350 уш. с, 1625 с, 1555 с, 725 с, 675 ср | 205 (4500), 226 (8000) |
| VIIIб | 3100 сл, 3020 сл, 2980 с, 2940 с, 2860 с, 2830–2350 уш. с, 1640 с, 1620 с, 1550 с, 725 с, 675 ср | 204 (5000), 224 (8000) |
| IXa | 2980 с, 2940 с, 2860 с, 2850–2350 уш. с, 1630 с, 655 с | 205 (3000), 264 (600) |
| IXб | 2975 с, 2940 с, 2860 с, 2840–2350 уш. с, 1640 с, 1620 с, 645 с | 204 (3000), 264 (600) |
| Xa | 3100 сл, 3025 сл, 2980 с, 2930 с, 2860 с, 2800–2350 уш. с, 1620 с, 1575 с, 1525 с, 825 с, 765 с | 205 (18000), 238 (15000) |
| Xб | 3100 сл, 3025 сл, 2975 с, 2940 с, 2860 с, 2820–2350 уш. с, 1640 с, 1620 с, 1590 с, 1520 с, 825 ср, 775 с | 204 (19000), 240 (19000) |
| XIa | 3400 с, 2960 с, 2940 с, 2860 с, 2880–2400 уш. с | 205 (7000), 220 (15000) |
| XIб | 3400 с, 2970 с, 2940 с, 2860 с, 2840–2350 уш. с | 203 (6000), 221 (14000) |

Максимальные различия наблюдаются для атомов C² и C⁹. Так, в изомере (IVa) с экваториальным расположением группы OH химические сдвиги атомов C² и C⁹ (49.6 и 57.8 м. д.) смещены в сторону слабогополя на ~3 м. д. в результате отсутствия 1,4-несвязанного взаимодействия между атомами C² и C⁹ с группой OH по сравнению с химическими сдвигами этих атомов углерода в изомере (Va) с аксиальным расположением группы OH (46.9 и 53.4 м. д.). Химические сдвиги остальных атомов углерода при переходе от одного изомера к другому отличаются незначительно (в пределах 1 м. д.).

Соотношение изомерных пероксидов (IVa, б) и (IVa, б) в смеси определено по интегральной интенсивности слабополюных сигналов атомов C², C³, C⁸, C⁹ и C¹⁰ в спектре ЯМР ¹³C, записанном с добавлением релаксанта [358-360].

4-Гидрокси-2е-метил-4-(2-метил-2-*трет.*-алкилпероксибутин-3-ил-4)-декагидрохинолины (IVa, б, Va, б) легко реагируют с карбоновыми кислотами и иодметаном в среде диэтилового эфира при 20-23°C с образованием соответствующих солей [207]. При этом пероксиды (VIa, б-XIa, б) выделены с препаративными выходами 63-87%.

Синтезированные пероксиды (IVa, б-XIa, б) представляют собой белые кристаллические соединения, стабильные при хранении при 0-5°C. Пероксиды (IVa, б, Va, б) хорошо растворимы в обычных органических растворителях и нерастворимы в воде. Пероксисодержащие соли (IVa, б-XIa, б) хорошо растворимы в метаноле и этаноле, плохо растворимы в хлороформе, соединения (VIa, б, VIIa, б, IXa, б, XIa, б) растворимы в воде.

Состав и строение пероксидов (IVa, б-XIa, б) подтверждено данными элементного анализа (Таблица 118), данными ПМР (Таблица 119), ИК и УФ спектров (Таблица 120). В ИК спектрах соединений (IVa, б, Va, б) отсутствуют полосы поглощения при 1705 см⁻¹ группы C=O исходного хинолона (III) и полосы поглощения валентных колебаний ≡C-H и C≡C при 3325±5 и 2100±5 см⁻¹ исходных пероксиалкинов (Ia, б) (Таблица 120).

2е-Метилдекагидрохинолил-4-он (III) имел т. пл. 43°C. Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 23.3 к (C¹¹), 24.2 т (C⁷), 25.4 т (C⁵), 25.7 т (C⁶), 34.7 т (C⁸), 51.1 т (C³), 53.6 д (C²), 56.1 д (C¹⁰), 61.9 д (C⁹), 210.1 с (C₄).

4-Гидрокси-2е-метил-4-(2-метил-2-*трет.*-алкилпероксибутин-3-ил-4)-декагидрохинолины (IVa, б, Va, б). 0.025 Моль бутиллития (гексановый раствор) прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до -40 - -20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.03 моль пероксиалкина (Ia, б) в 50 мл абсолютного эфира. Смесь продолжали перемешивать 1 ч и прибавляли к ней 0.02 моль кетона (III), температуру повышали до 20-23°C в течение 1-2 ч, перемешивали еще 3-4 ч и выдерживали 18 ч при этой температуре. К реакционной смеси добавляли 100 мл гексана, промывали водой, сушили MgSO₄. Растворитель удаляли. Пероксиды (IVa, б, Va, б) очищали возгонкой в вакууме (Т 70-75°C, р 0.02 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: соединение (IVa) – 23.0 к (C¹¹), 25.6 т (C⁷), 26.0 т (C⁶), 26.5 т (C⁵), 27.4 к (3C¹⁷), 28.1 кв (2C¹⁵), 34.4 т (C⁸),

49.2 т (C³), 49.6 д (C²), 55.4 д (C¹⁰), 57.8 д (C⁹), 68.9 с (C⁴), 71.5 с (C¹⁶), 74.9 с (C¹²), 79.9 с (C¹³), 86.8 с (C¹⁴); соединение (Va) – 23.0 к (C¹¹), 25.6 т (C⁷), 26.0 т (C⁶), 27.0 т (C⁵), 27.4 к (3C¹⁷), 28.1 к (2C¹⁵), 34.7 т (C⁸), 46.9 д (C²), 50.2 т (C³), 51.6 д (C¹⁰), 53.4 д (C⁹), 71.4 с (C⁴), 71.5 с (C¹⁶), 74.9 с (C¹²), 79.9 с (C¹³), 86.8 с (C¹⁴).

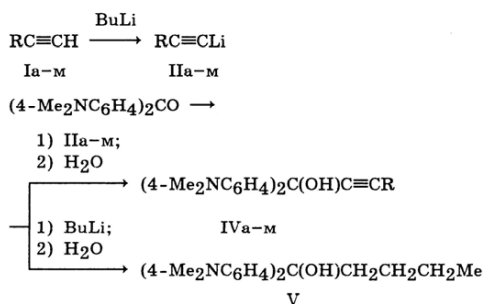
Соли 4-гидрокси-2е-метил-4-(2-метил-2-трет.-алкилпероксибутин-3-ил-4)декагидрохинолинов (VIa, б-XIa, б). Получали прибавлением раствора 0.01 моль муравьиной, уксусной, бензойной, нодуксусной, *n*-бромбензойной кислот или подметана в 10 мл абсолютного эфира к раствору 0.01 моль соединения (IVa, б, Va, б) в 10 мл абсолютного эфира при 20-23°C. При охлаждении реакционной смеси до 0-5°C через 18 ч происходило образование бесцветного кристаллического осадка солей (VIa, б-XIa, б). Целевые соединения (VIa, б-XIa, б) отфильтровывали, промывали небольшим количеством охлажденного эфира и сушили в вакууме.

Более подробно материалы подглавы 7.4. изложены в работе [46].

7.5. Третичные ацетиленовые спирты и гидроксипероксиды на основе кетона Михлера

В работе [18] описан синтез третичных ацетиленовых азотсодержащих спиртов (IVa-м) из 1-литийалкинов (IIa-м), полученных металлизированием 1-алкинов (Ia-м) бутиллитием, и 4,4'-бис(диметиламино)бензофенона (кетона Михлера) (III), т. пл. 179°C [384]. Спирты (IVa-м) были выделены с препаративными выходами 69-86%. Наличие пероксидной группы О-О в соединениях (IIe-м) не препятствует проведению реакции и не снижает выхода целевых продуктов [39, 46, 51].

Из кетона Михлера (III) и бутиллития был получен третичный спирт (V) с выходом 84%.



I, II, IV, R = H (а), (CH₂)₃Me (б), (CH₂)₁₄Me (в), (CH₂)₁₅Me (г), Ph (д), CMe₂OOCMe₃ (е), CMe₂OOCMe₂Et (ж), CMe₂OOCMe₂Pr (з), CMe₂OOCMe₂(CH₂)₄Me (и), CMe₂OOC·Me₂C₆H₁₁-цикло (к), CMe₂OOCPh₃ (л), CMe₂OOCMe₂C≡CCMe₂OOCMe₃ (м).

Таблица 121.
Свойства соединений (IVa-м, V).

| № | Выход, % | Т. пл., °C | Найдено, % | | | Формула | Вычислено, % | | | М | |
|-----|----------|------------|------------|-------|------|---------------------------------------------------------------|--------------|-------|------|---------|-----------|
| | | | С | Н | N | | С | Н | N | найдено | вычислено |
| IVa | 86 | 141–142 | 77.84 | 7.71 | 9.40 | C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O | 77.52 | 7.53 | 9.52 | 290.1 | 294.4 |
| IVб | 78 | 44–45 | 79.16 | 8.81 | 8.06 | C ₂₃ H ₃₀ N ₂ O | 78.82 | 8.63 | 7.99 | 341.2 | 350.5 |
| IVв | 71 | 54–55 | 81.22 | 10.50 | 5.21 | C ₃₄ H ₅₂ N ₂ O | 80.90 | 10.38 | 5.55 | 493.0 | 504.8 |
| IVг | 80 | 55–56 | 81.31 | 10.48 | 5.53 | C ₃₅ H ₅₄ N ₂ O | 81.03 | 10.49 | 5.40 | 506.3 | 518.8 |
| IVд | 83 | 166–167 | 81.17 | 7.27 | 7.56 | C ₂₅ H ₂₆ N ₂ O | 81.05 | 7.07 | 7.56 | 359.8 | 370.5 |
| IVе | 73 | 101–102 | 73.91 | 8.70 | 6.51 | C ₂₆ H ₃₆ N ₂ O ₃ | 73.55 | 8.55 | 6.60 | 416.3 | 424.6 |
| IVж | 72 | 76–77 | 74.15 | 8.99 | 6.07 | C ₂₇ H ₃₈ N ₂ O ₃ | 73.94 | 8.73 | 6.39 | 425.1 | 438.6 |
| IVз | 81 | 63–64 | 74.73 | 9.11 | 5.95 | C ₂₈ H ₄₀ N ₂ O ₃ | 74.30 | 8.91 | 6.19 | 440.7 | 452.6 |
| IVи | 78 | 71–72 | 75.21 | 9.07 | 5.49 | C ₃₀ H ₄₄ N ₂ O ₃ | 74.96 | 9.23 | 5.83 | 468.4 | 480.7 |
| IVк | 81 | 87–88 | 75.53 | 9.06 | 5.91 | C ₃₁ H ₄₄ N ₂ O ₃ | 75.57 | 9.00 | 5.69 | 479.5 | 492.7 |
| IVл | 74 | 158–159 | 81.02 | 7.12 | 4.11 | C ₄₁ H ₄₂ N ₂ O ₃ | 80.62 | 6.93 | 4.59 | 583.6 | 610.8 |
| IVм | 69 | 76–77 | 72.72 | 8.45 | 5.41 | C ₃₄ H ₄₈ N ₂ O ₅ | 72.31 | 8.57 | 4.96 | 543.8 | 564.8 |
| V | 84 | 111–112 | 77.16 | 9.27 | 8.74 | C ₂₁ H ₃₀ N ₂ O | 77.26 | 9.26 | 8.58 | 320.7 | 326.5 |

Таблица 122.
Данные ПМР спектров соединений (IVa-м, V).

| № | Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д. |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| III | 3.04 с (12H, Me ₂ N), 6.56–7.88 м (8H, 2C ₆ H ₄) |
| IVa | 2.07 с (1H, OH), 2.78 с (1H, C≡CH), 2.91 с (12H, 2Me ₂ N), 6.55–7.55 м (8H, 2C ₆ H ₄) |
| IVб | 0.95 т (3H, Me), 1.12–2.15 м [4H, (CH ₂) ₂], 2.22 т (2H, CH ₂ C≡C), 2.50 с (1H, OH), 2.92 с (12H, Me ₂ N), 6.53–7.53 м (8H, 2C ₆ H ₄) |
| IVв | 0.89 т (3H, Me), 1.10–1.70 м [26H, (CH ₂) ₁₃], 2.28 т (2H, CH ₂ C≡C), 2.54 с (1H, OH), 2.90 с (12H, Me ₂ N), 6.48–7.48 м (8H, 2C ₆ H ₄) |
| IVг | 0.88 т (3H, Me), 1.10–1.70 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 2.32 т (2H, CH ₂ C≡C), 2.58 с (1H, OH), 2.91 с (12H, Me ₂ N), 6.55–7.50 м (8H, 2C ₆ H ₄) |
| IVд | 2.78 с (1H, OH), 2.92 с (12H, 2Me ₂ N), 6.57–6.80 м, 7.17–7.65 м (13H, 2C ₆ H ₄ и Ph) |
| IVе | 1.23 с (9H, Me ₃ COO), 1.50 с (6H, Me ₂ C), 2.69 с (1H, OH), 2.90 с (12H, Me ₂ N), 6.50–7.55 м (8H, 2C ₆ H ₄) |
| IVж | 0.87 т (3H, Me), 1.18 с (6H, Me ₃ COO), 1.51 м (2H, CH ₂), 1.52 с (6H, Me ₂ C), 2.61 с (1H, OH), 2.90 с (12H, Me ₂ N), 6.55–7.55 м (8H, 2C ₆ H ₄) |
| IVз | 0.88 т (3H, Me), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.50 с (6H, Me ₂ C), 1.40–1.55 м [4H, (CH ₂) ₂], 2.68 с (1H, OH), 2.89 с (12H, Me ₂ N), 6.48–7.48 м (8H, 2C ₆ H ₄) |
| IVи | 0.87 т (3H, Me), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.22–1.70 м [8H, (CH ₂) ₄], 1.52 с (6H, Me ₂ C), 2.64 с (1H, OH), 2.90 с (12H, Me ₂ N), 6.50–7.50 м (8H, 2C ₆ H ₄) |
| IVк | 1.00–1.90 м [11H, C ₆ H ₁₁], 1.15 с (6H, Me ₂ COO), 1.51 с (6H, Me ₂ C), 2.60 с (1H, OH), 2.90 с (12H, Me ₂ N), 6.55–7.50 м (8H, 2C ₆ H ₄) |
| IVл | 1.32 с (6H, Me ₂ C), 2.41 с (1H, OH), 2.89 с (12H, Me ₂ N), 6.45–7.50 м (23H, 2C ₆ H ₄ и CPh ₂) |
| IVм | 1.24 с (9H, Me ₃ COO), 1.42 с, 1.48 с, 1.56 с (18H, 3Me ₂ C), 2.62 с (1H, OH), 2.91 с (12H, Me ₂ N), 6.50–7.50 м (8H, 2C ₆ H ₄) |
| V | 0.87 т (3H, Me), 1.18–1.45 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.95 с (1H, OH), 2.18 т [2H, CH ₂ C(OH)], 2.90 с (12H, Me ₂ N), 6.55–7.30 м (8H, 2C ₆ H ₄) |

Синтезированные соединения (IVa-м, V) представляют собой бесцветные кристаллические вещества, устойчивые при длительном хранении в запаянных ампулах в темноте, быстро темнеющие при контакте с воздухом и на свету. Состав, чистоту и строение соединений (IVa-м, V) подтверждали методом тонкослойной хроматографии, данными элементного анализа (Таблица 121), спектров ПМР (Таблица 122), ИК и УФ спектров (Таблица 123).

Таблица 123.

Данные ИК и УФ спектров соединений (IVa-м, V).

| № | ИК спектр, см ⁻¹ | УФ спектр, λ _{макс} , нм (ε · 10 ⁻³) |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| III | 3090, 3040 (CH _{Ar}); 2980, 2895, 2820 (CH _{Alk}); 1595 (C=O); 1560, 1525 (Ar); 825, 815, 760, 745 (CH _{Ar}) | 208 (19), 247 (11), 368 (25) |
| IVa | 3270 (≡C-H); 3205 (OH); 3100, 3075, 3030 (CH _{Ar}); 2995, 2960, 2910, 2880, 2855, 2810, 2800 (CH _{Ar}); 2100 (C≡C); 1605, 1560, 1510 (Ar); 1055 (C-OH); 825, 815 (CH _{Ar}) | 211 (15), 263 (11), 309 (10), 396 (15), 620 (15), 690 (22) |
| IVб | 3290 (OH); 3090, 3070, 3035 (CH _{Ar}); 2965, 2935, 2800 (CH _{Alk}); 2225 (C≡C); 1610, 1510 (Ar); 1445 (CH ₂); 1025 (C-OH); 830, 810 (CH _{Ar}) | 208 (19), 258 (12), 390 (9), 420 (15), 620 (14), 680 (70) |
| IVв | 3245 (OH); 3095, 3075, 3040 (CH _{Ar}); 2955, 2920, 2850, 2800 (CH _{Alk}); 2225 (C≡C); 1615, 1560, 1525, 1515 (Ar); 1470 (CH ₂); 1025 (C-OH); 840, 820, 805 (CH _{Ar}) | 210 (18), 258 (12), 315 (25), 420 (16), 445 (27), 655 (92) |
| IVг | 3260 (OH); 3090, 3075, 3040, 3005 (CH _{Ar}); 2980, 2955, 2945, 2850, 2805 (CH _{Alk}); 2225 (C≡C); 1610, 1570, 1525, 1505 (Ar); 1025 (C-OH); 840, 820, 805 (CH _{Ar}) | 208 (22), 258 (12), 328 (30), 420 (18), 440 (30), 650 (100) |
| IVд | 3100, 3080, 3080 (CH _{Ar}); 2980, 2900, 2880, 2840, 2790 (CH _{Alk}); 1605, 1590, 1520, 1505 (Ar); 1050 (C-OH); 840, 820, 805, 790, 755, 690 (CH _{Ar}) | 209 (10), 250 (12), 312 (15), 405 (38), 675 (100) |
| IVе | 3240 (OH); 3090, 3070, 3035 (CH _{Ar}); 2975, 2925, 2875, 2850, 2795 (CH _{Alk}); 1605, 1505 (Ar); 1020 (C-OH); 870 (O-O); 830, 810, 775, 745 (CH _{Ar}) | 209 (16), 258 (9), 367 (9), 418 (10), 440 (10), 670 (60) |
| IVж | 3250 (OH); 3095, 3075, 3040 (CH _{Ar}); 2975, 2930, 2880, 2845, 2800 (CH _{Alk}); 1605, 1520, 1505 (Ar); 1470 (CH ₂); 1020 (C-OH); 860 (O-O); 835, 805, 780, 750 (CH _{Ar}) | 208 (15), 255 (10), 370 (9), 400 (9), 442 (9), 620 (20), 670 (58) |
| IVз | 3425 (OH); 3100, 3080, 3040 (CH _{Ar}); 2985, 2900, 2885, 2890, 2870, 2805 (CH _{Alk}); 1605, 1505 (Ar); 1470 (CH ₂); 1020 (C-OH); 870 (O-O); 825, 820, 810, 745 (CH _{Ar}) | 208 (15), 255 (9), 370 (9), 400 (8), 441 (8), 620 (18), 670 (61) |
| IVи | 3400 (OH); 3095, 3075, 3040 (CH _{Ar}); 2980, 2955, 2940, 2890, 2855, 2805 (CH _{Alk}); 2225 (C≡C); 1610, 1565, 1510 (Ar); 1470 (CH ₂); 1020 (C-OH); 870 (O-O); 825, 810 (CH _{Ar}) | 211 (14), 258 (8), 310 (7), 400 (8), 440 (8), 610 (15), 650 (58) |
| IVк | 3400 (OH); 3090, 3080, 3040 (CH _{Ar}); 2955, 2930, 2850, 2805 (CH _{Alk}); 1610, 1565, 1515 (Ar); 1475 (CH ₂); 1020 (C-OH); 870 (O-O); 820 (CH _{Ar}) | 211 (15), 258 (7), 312 (16), 420 (9), 440 (15), 650 (90) |
| IVл | 3400, 3120 (OH); 3090, 3055, 3040, 3025 (CH _{Ar}); 2980, 2905, 2875, 2845, 2805, 2795 (CH _{Alk}); 2230 (C≡C); 1610, 1565, 1510, 1495 (Ar); 1025 (C-OH); 880 (O-O); 840, 820, 775, 770, 750, 700 (CH _{Ar}) | 211 (35), 258 (8), 315 (12), 425 (7), 440 (14), 670 (65) |
| IVм | 3420, 3220 (OH); 3100, 3075, 3030 (CH _{Ar}); 2985, 2940, 2885, 2845, 2800 (CH _{Alk}); 2230 (C≡C); 1610, 1565, 1520, 1510 (Ar); 1025 (C-OH); 880 (O-O); 840, 825, 810 (CH _{Ar}) | 211 (20), 258 (12), 315 (10), 420 (12), 444 (22), 680 (90) |
| V | 3280 (OH); 3100, 3080, 3040, 3015 (CH _{Ar}); 2960, 2940, 2880, 2850, 2800 (CH _{Alk}); 1620, 1520 (Ar); 1475 (CH ₂); 840, 820, 805, 775 (CH _{Ar}) | 210 (16), 265 (11), 300 (8), 605 (16) |

Методом дериватографии [100, 101, 192] произведена оценка термической устойчивости синтезированных пероксиспиртов (IVa-м). Пероксиспирты (IVa-м) являются относительно термически стабильными соединениями. Спирты с алкилпероксигруппами (IVе-и) начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом при 118-128°C, соединение с циклоалкилпероксигруппой (IVк) – при 116°C, с двумя алкилпероксигруппами – при 130°C. Потеря массы на первой стадии разложения (до 185-225°C) составляет для пероксиспиртов (IVе-к) – 17-30%, для соединения (IVм) – 40%. Для пероксиспирта (IVл) с аралкилпероксигруппой до 145°C наблюдается потеря массы лишь 4%, что связано с образованием нелетучих продуктов распада.

1,1-Ди[4,4'-бис(диметиламино)фенил]-2-пропин-1-ол (IVa). К раствору 0.03 моль ацетиленида лития HC≡CLi (IIa) [полученному путем прибавления по каплям в течение 0.5 ч при -70°C 0.03 моль гексанового раствора бутиллития к 100 мл абсолютного тетрагидрофурана, через который барботировали сухой ацетилен (Ia)] прибавляли в один прием 0.02 моль кетона Михлера (III), реакционную смесь перемешивали 4 ч при 20-23°C и выдерживали 18 ч. К образовавшемуся раствору алкоголята лития добавляли 300 мл воды, спирт (IVa) экстрагировали эфиром,

экстракт сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли, продукт реакции очищали перекристаллизацией из гексана.

4,4'-бис(Диметиламинофенил)алкинил(аралкинил)метанола (IVб-м). 0.011 Моль бутиллития (гексановый раствор) прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до $-40 - -20^\circ\text{C}$ и интенсивно перемешиваемому раствору 0.013 моль 1-алкина (Iб-м) в 20 мл абсолютного тетрагидрофурана. Смесь продолжали перемешивать 1 ч и прибавляли к ней 0.01 моль кетона Михлера (III), реакционную смесь перемешивали 4 ч при $20-23^\circ\text{C}$ и выдерживали 18 ч. К образовавшемуся раствору алкоголятов лития добавляли 300 мл воды, спирты (IVб-м) экстрагировали эфиром, экстракт сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли, продукт реакции очищали перекристаллизацией из гексана.

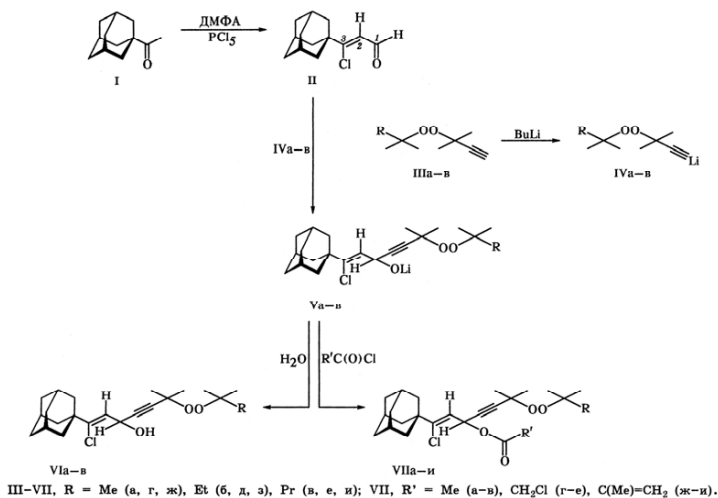
1,1-Ди[4,4'-бис(диметиламино)фенил]-1-пентанол (V). 0.013 Моль бутиллития (гексановый раствор) прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до $0-5^\circ\text{C}$ и интенсивно перемешиваемому раствору 0.011 моль кетона Михлера (III) в 50 мл абсолютного тетрагидрофурана. Реакционную смесь перемешивали 1 ч, поднимали температуру до $20-23^\circ\text{C}$ и выдерживали еще 18 ч. К образовавшемуся раствору алкоголята лития добавляли 300 мл воды, спирт (V) экстрагировали эфиром, экстракт сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли, продукт реакции очищали перекристаллизацией из гексана.

Более подробно материалы подглавы 7.5. изложены в работе [18].

7.6. Третичные ацетиленовые спирты и сложные эфиры на основе (Z)-3-(1-адамантил)-3-хлор-2-пропеналя

В работе [42] описан синтез хлор- и адамантансодержащих ненасыщенных пероксиспиртов (VIa-в) из (Z)-3-(1-адамантил)-3-хлор-2-пропеналя (II) и пероксияцетиленов лития (IVa-в), и полученных действием бутиллития на 3-метил-3-*трет.*-алкилперокси-1-бутины (IIIa-в) [5, 127-130]. Пероксиспирты (IVa-в) были выделены с препаративными выходами 78-88%.

Исходный (Z)-3-(1-адамантил)-3-хлор-2-пропеналя (II) был синтезирован формилированием 1-ацетиладамантана (I) по реакции Вильсмейера-Хаака [447]. Известно, что кетоны, реагируя с избытком комплекса Вильсмейера-Хаака, дают α,β -ненасыщенные хлоральдегиды [448]. Для получения (Z)-3-(1-адамантил)-3-хлор-2-пропеналя (II) из 1-ацетиладамантана (I) были использованы в качестве формилирующих, галогенирующих и дегидроксилирующих реагентов так называемые комплексы Вильсмейера-Хаака, образующиеся при взаимодействии галогенидов фосфора и серы (PCl_5 , POCl_3 или SOCl_2) с N, N-диметилформамидом [449]. При этом найдено, что в результате реакции между 1-ацетиладамантаном (I) и SOCl_2 в диметилформамиде выход (Z)-3-(1-адамантил)-3-хлор-2-пропеналя (II) составляет 30%, тогда как при использовании PCl_5 и POCl_3 – соответственно 60 и 70%.



Образующиеся на промежуточной стадии синтеза пероксиспиртов (VIa-в) алколюляты лития (Va-в) в отличие от литиевых производных 2-(1-адамантил)-5-*трет.*-алкилперокси-2-гидрокси-5-метил-3-гексинов [48] являются реакционноспособными соединениями. Они легко взаимодействуют с хлорангидридами уксусной, хлоруксусной и метакриловой кислот с образованием пероксисодержащих сложных эфиров (VIIa-и). Метилметакрилаты (VIIж-и) с концевыми алкеновыми группами представляют интерес в качестве пероксидных мономеров [190].

Пероксиспирты (VIa-в) и сложные эфиры (VIIг-и) представляют собой бесцветные вязкие жидкости, растворимые в обычных органических растворителях и не растворимые в воде. Ацетаты (VIIa-в) – кристаллические вещества. Пероксиды (VIa-в, VIIa-е) стабильны при хранении при 20-23°C и длительном хранении при 0-5°C. Эфиры метакриловой кислоты (VIIж-и) при хранении следует стабилизировать гидрохиноном.

Соединения (VIa-в, VIIa-е) очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, вещества (VIIa-в, ж-и) – на оксиде алюминия с последующим выдерживанием в вакууме. Состав и строение синтезированных продуктов (II, VIa-в, VIIa-и) подтверждали элементарным анализом, определением молекулярной массы (Таблица 124), ПМР (Таблица 125), ИК и УФ спектрами.

В ИК спектре соединения (II) присутствует полоса поглощения валентных колебаний группы C=O при 1680 см⁻¹. В ИК спектрах пероксиспиртов (VIa-в) гидроксигруппы характеризует полоса поглощения валентных колебаний ассоциированных групп OH в области 3410±10 см⁻¹. В ИК спектрах сложных эфиров (VIIa-и) присутствует полоса поглощения валентных колебаний групп C=O при 1753±5 (VIIa-в), 1750±2, 1775±2 (VIIг-е), 1735±3 см⁻¹ (VIIж-и).

Таблица 124.

Выходы, константы, данные элементного анализа хлор- и адамантансодержащих соединений (II, VIa-в, VIIa-и).

| № соединения | Выход, % | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | | Формула | Вычислено, % | | | M | |
|--------------|----------|---------------|------------|------------|------|-------|-----------------------|--------------|------|-------|-------|-------|
| | | (г./мл., °C) | | C | H | Cl | | C | H | Cl | найд. | выч. |
| II | 60 | (59–60) | | 70.74 | 7.97 | 15.65 | $C_{18}H_{17}ClO$ | 69.48 | 7.62 | 15.78 | 219.1 | 224.7 |
| VIa | 88 | 1.2238 | 1.5120 | 68.72 | 9.14 | 9.30 | $C_{23}H_{35}ClO_3$ | 69.36 | 8.73 | 9.31 | 377.4 | 381.0 |
| VIб | 79 | 1.1870 | 1.5055 | 69.70 | 9.01 | 9.01 | $C_{23}H_{35}ClO_3$ | 69.94 | 8.93 | 8.98 | 380.7 | 395.0 |
| VIв | 87 | 1.1295 | 1.5085 | 70.21 | 9.33 | 8.74 | $C_{24}H_{37}ClO_3$ | 70.48 | 9.12 | 8.67 | 392.7 | 409.0 |
| VIIa | 63 | (95–96) | | 68.51 | 8.44 | 8.21 | $C_{24}H_{35}ClO_4$ | 68.15 | 8.34 | 8.38 | 411.7 | 423.0 |
| VIб | 71 | (60–61) | | 69.01 | 8.60 | 8.03 | $C_{25}H_{37}ClO_4$ | 68.71 | 8.53 | 8.11 | 428.1 | 437.0 |
| VIв | 76 | (57–58) | | 70.01 | 8.83 | 7.55 | $C_{26}H_{39}ClO_4$ | 69.24 | 8.71 | 7.86 | 440.3 | 451.0 |
| VIг | 68 | 1.3057 | 1.5085 | 63.68 | 7.64 | 15.08 | $C_{24}H_{39}Cl_2O_4$ | 63.02 | 7.49 | 15.50 | 430.4 | 457.4 |
| VIд | 75 | 1.1432 | 1.5100 | 64.00 | 7.78 | 14.81 | $C_{25}H_{39}Cl_2O_4$ | 63.69 | 7.70 | 15.04 | 458.4 | 471.5 |
| VIе | 78 | 1.1603 | 1.5095 | 64.77 | 7.95 | 14.30 | $C_{26}H_{39}Cl_2O_4$ | 64.32 | 7.89 | 14.60 | 460.1 | 485.5 |
| VIж | 64 | 1.1737 | 1.5045 | 70.08 | 8.54 | 7.66 | $C_{26}H_{37}ClO_4$ | 69.55 | 8.31 | 7.90 | 420.7 | 449.0 |
| VIз | 67 | 1.2005 | 1.5040 | 70.55 | 8.67 | 7.11 | $C_{27}H_{39}ClO_4$ | 70.03 | 8.49 | 7.66 | 441.8 | 463.1 |
| VIи | 77 | 1.2265 | 1.5035 | 71.01 | 8.74 | 7.21 | $C_{28}H_{41}ClO_4$ | 71.49 | 8.66 | 7.43 | 460.3 | 477.1 |

Таблица 125.

ПМР спектры хлор- и адамантансодержащих соединений (II, VIa-в, VIIa-и).

| № соединения | Спектры ЯМР 1H , δ , м.д. (J , Гц) |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| II | 1.65–1.92 м (12H, 6CH ₂ Ad), 2.00–2.20 м (3H, 3CH Ad), 6.10 д (1H, =CH, 3J 6.0 Гц), 10.10 д (1H, CHO, 3J 6.0 Гц) |
| VIa | 1.25 с (9H, Me ₃ COO), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 1.62–1.88 м (12H, 6CH ₂ Ad), 1.95–2.17 м (3H, 3CH Ad), 2.30 с (1H, OH), 5.35 л (1H, CH, 3J 8.1 Гц), 5.65 д (1H, =CH, 3J 8.1 Гц) |
| VIб | 0.89 т (3H, Me), 1.20 с (6H, Me ₃ COO), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 1.52 к (2H, CH ₂), 1.62–1.88 м (12H, 6CH ₂ Ad), 1.92–2.12 м (3H, 3CH Ad), 2.25 с (1H, OH), 5.35 л (1H, CH, 3J 8.1 Гц), 5.65 л (1H, =CH, 3J 8.1 Гц) |
| VIв | 0.91 т (3H, Me), 1.20 с (6H, Me ₃ COO), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 1.37–1.55 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.67–1.85 м (12H, 6CH ₂ Ad), 1.92–2.17 м (3H, 3CH Ad), 2.30 с (1H, OH), 5.35 л (1H, CH, 3J 8.1 Гц), 5.65 л (1H, =CH, 3J 8.1 Гц) |
| VIIa | 1.25 с (9H, Me ₃ COO), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 1.63–1.83 м (12H, 6CH ₂ Ad), 1.97–2.15 м (3H, 3CH Ad), 2.07 с [3H, MeC(O)], 5.61 д (1H, CH, 3J 8.5 Гц), 6.28 л (1H, =CH, 3J 8.5 Гц) |
| VIб | 0.88 т (3H, Me), 1.17 с (6H, Me ₃ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 1.44 к (2H, CH ₂), 1.67–1.85 м (12H, 6CH ₂ Ad), 1.95–2.17 м (3H, 3CH Ad), 2.08 с [3H, MeC(O)], 5.61 д (1H, CH, 3J 8.5 Гц), 6.27 л (1H, =CH, 3J 8.5 Гц) |
| VIIa | 0.89 т (3H, Me), 1.19 с (6H, Me ₃ COO), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 1.38–1.53 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.62–1.75 м (12H, 6CH ₂ Ad), 1.95–2.12 м (3H, 3CH Ad), 2.08 с [3H, MeC(O)], 5.62 л (1H, CH, 3J 8.5 Гц), 6.28 л (1H, =CH, 3J 8.5 Гц) |
| VIг | 1.26 с (9H, Me ₃ COO), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 1.67–1.90 м (12H, 6CH ₂ Ad), 1.92–2.17 м (3H, 3CH Ad), 4.07 с [2H, CH ₂ Cl], 5.65 л (1H, CH, 3J 8.4 Гц), 6.37 л (1H, =CH, 3J 8.4 Гц) |
| VIд | 0.89 т (3H, Me), 1.20 с (6H, Me ₃ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 1.50 к (2H, CH ₂), 1.67–1.85 м (12H, 6CH ₂ Ad), 1.97–2.15 м (3H, 3CH Ad), 4.07 с [2H, CH ₂ Cl], 5.65 л (1H, CH, 3J 8.1 Гц), 6.36 л (1H, =CH, 3J 8.1 Гц) |
| VIе | 0.91 т (3H, Me), 1.20 с (6H, Me ₃ COO), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 1.35–1.60 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.62–1.92 м (12H, 6CH ₂ Ad), 1.95–2.15 м (3H, 3CH Ad), 4.08 с [2H, CH ₂ Cl], 5.65 л (1H, CH, 3J 8.1 Гц), 6.36 л (1H, =CH, 3J 8.1 Гц) |
| VIж | 1.25 с (9H, Me ₃ COO), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 1.62–1.87 м (12H, 6CH ₂ Ad), 1.87–2.17 м (3H, 3CH Ad), 1.95 с (3H, Me), 5.57 м и 6.17 м (2H, =CH ₂), 5.68 л (1H, CH, 3J 8.5 Гц), 6.35 д (1H, =CH, 3J 8.5 Гц) |
| VIз | 0.88 т (3H, Me), 1.20 с (6H, Me ₃ COO), 1.48 с (6H, Me ₂ C), 1.50 к (2H, CH ₂), 1.65–1.95 м (12H, 6CH ₂ Ad), 1.95–2.15 м (3H, 3CH Ad), 1.97 с (3H, MeC–C), 5.59 м и 6.14 м (2H, =CH ₂), 5.65 л (1H, CH, 3J 8.5 Гц), 6.35 л (1H, =CH, 3J 8.5 Гц) |
| VIIa | 0.91 т (3H, Me), 1.22 с (6H, Me ₃ COO), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 1.37–1.57 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.67–1.87 м (12H, 6CH ₂ Ad), 1.90–2.17 м (3H, 3CH Ad), 1.97 с [3H, MeC–C], 5.58 м и 6.17 м (2H, =CH ₂), 5.67 л (1H, CH, 3J 8.5 Гц), 6.36 л (1H, =CH, 3J 8.5 Гц) |

В ИК спектрах метилметакрилатов (VIж-и) имеются полосы поглощения валентных колебаний связей C=C и =C–H соответственно при 1683±2 и 3120±2 см^{–1} [163, 302]. В ИК спектрах соединений (II, VIa-в, VIIa-и) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний связей C=C(Cl) при 1610 (II) и 1647±5 см^{–1} (VIa-в, VIIa-и), деформационных колебаний C–Cl при 870±2 см^{–1}, а также характерные полосы валентных колебаний фрагмента C–H адамантана в области 2875±5, 2930±5 и 3000±5 см^{–1} [372].

Таблица 126.

Данные оценки термической устойчивости пероксидов (VIa-в, VIIa-и) методом дериватографии на первой стадии разложения.

| № соедине- ния | Температура, °С | | | Потеря массы, % |
|-------------------|-----------------|----------|--------------|--------------------|
| | начальная | конечная | максимальная | |
| VIa | 112 | 193 | 152 | 25.0 |
| VIб | 110 | 182 | 153 | 26.0 |
| VIв | 115 | 183 | 159 | 24.0 |
| VIIa | 138 | 200 | 178 | 24.0 |
| VIIб | 136 | 194 | 172 | 18.5 |
| VIIв | 140 | 192 | 171 | 19.5 |
| VIIг | 133 | 225 | 182 | 35.0 |
| VIIд | 128 | 220 | 184 | 23.0 |
| VIIе | 132 | 219 | 185 | 34.0 |
| VIIж | 122 | 175 | 163 | 8.5 |
| VIIз | 120 | 195 | 178 | 18.0 |
| VIIи | 125 | 205 | 173 | 19.0 |

В УФ спектрах соединения (II) фрагмент $(Cl)C=CC=O$ характеризует максимум поглощения в области 249 ± 1 нм (ϵ 14000). В УФ спектрах метилметакрилатов (VIIж-и) фрагменту $OC(O)C(Me)=CH_2$ соответствует максимум поглощения при 220 ± 1 нм (ϵ 6000).

При анализе ПМР спектров (Z)-3-(1-адамантил)-3-хлор-2-пропеналя (II) (Таблица 125) было установлено, что величина КССВ между протонами H^1 и H^2 составляет 6.0 Гц. Это свидетельствует о том, что соединение (II) существует в скошенной *s-цис*-конформации, так как в случае *s-транс*-конформации, значение КССВ обычно находится в пределах 12-13 Гц [302]. В соединениях (VIa-в, VIIa-и) КССВ между этими же протонами составляет 8.1-8.5 Гц, что также соответствует *s-цис*-конформации. Расположение заместителей с учетом действия стерических факторов в соединениях (II, VIa-в, VIIa-и) при группе $(Cl)C=C$ соответствует (Z)-конфигурации, изображенной на схеме превращений.

Методом дериватографии [192] произведена оценка термической устойчивости синтезированных пероксидов (VIa-в, VIIa-и). Данные по термической устойчивости на первой стадии разложения представлены в Таблице 126. Синтезированные пероксиды (VIa-в, VIIa-и) относительно термически стабильные соединения и начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом при 10-140°C. Соединения (VIa-в, VIIa-и) являются нелетучими веществами, для них отсутствует потеря массы до начала

интенсивного разложения. Замена гидроксигруппы в пероксиспиртах (VIa-в) на сложноэфирную группу приводит к существенному повышению термоустойчивости пероксидов (VIIa-и). Сложные эфиры (VIIa-и) начинают разлагаться лишь при 120-140°C, что на 5-30°C выше, чем исходные пероксиспирты (VIa-в). В ряду сложных эфиров (VIIa-и) максимальной термической устойчивостью обладают кристаллические эфиры уксусной кислоты (VIIa-в), минимальной – эфиры метакриловой кислоты (VIIж-и). Интервал интенсивного разложения на первой стадии для сложных эфиров (VIIa-в) составляет от 136-140 до 192-200°C с максимумом 171-178°C и потерей массы 18.5-24%, для сложных эфиров (VIIж-и) – от 120-125 до 175-205°C с максимумом 163-178°C и потерей массы 8.5-19%. Пероксисодержащие эфиры хлоруксусной кислоты (VIIг-е) разлагаются от 128-133 до 219-225°C с максимумом 182-185°C и потерей массы 33-35%. Незначительная потеря массы (8.5%) на первой стадии разложения пероксисодержащего сложного эфира (VIIж) с *трет.*-бутилпероксигруппой по сравнению с аналогичными сложными эфирами (VIIa, г) (потеря массы 24-25%), по-видимому, связана с присоединением части образовавшихся при распаде пероксидного фрагмента *трет.*-бутоксирадикалов с возможным иницированием процесса полимеризации.

(Z)-3-(1-адамантил)-3-хлор-2-пропеналь (II). К 134 мл (1.83 моль) диметилформамида при 25-30°C порциями в течение 30 мин прибавляли 50.2 г (0.24 моль) пятихлористого фосфора. Смесь перемешивали 2.5-3 ч при 20-25°C и оставляли на 18 ч. К образовавшейся суспензии комплекса Вильсмейера-Хаака [447] при 25-30°C прибавляли в течение 30 мин раствор 33 г (0.185 моль) 1-ацетиладамантана (I) [423] в 82.5 мл (1.13 моль) диметилформамида и смесь перемешивали 6 ч при 35-55°C. Затем при перемешивании и охлаждении прибавляли 200 мл воды и реакционную смесь оставляли на 24 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, тщательно промывали водой и сушили. Продукт реакции перекристаллизовывали из метанола. Получали 24 г соединения (II). Выход 58%. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 224 ($[M]^+$, 100), 208 (25), 190 (95), 172 (38), 137 (63), 107 (56), 95 (93).

(Z)-1-(1-Адамантил)-3-гидрокси-6-метил-6-[*трет.*-бутил- (VIa) или *трет.*-пентил- (VIб), или 2-метил-2-пентил- (VIв)]перокси-1-хлор-1-гептен-4-ины. 0.0055 Моль бутиллития (гексановый раствор) прибавляли в токе аргона в течение 0.5 ч к охлажденному до -40 - -20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.0065 моль пероксиалкина (IIIa-в) в 10 мл абсолютного ТГФ. Смесь продолжали перемешивать 1 ч и прибавляли к ней 0.045 моль (Z)-3-(1-адамантил)-3-хлор-2-пропеналя (II), поднимали температуру до 20-23°C в течение 1-2 ч, перемешивали еще 3-4 ч и оставляли на 18 ч. К реакционной смеси добавляли 100 мл гексана, алкогольаты спиртов (Va-в) гидролизовали водой, гексановый раствор сушили $MgSO_4$. Растворитель удаляли. Пероксиспирты (VIa-в) очищали с помощью колоночной хроматографии (силикагель, элюент: гексан, эфир).

(Z)-1-(1-Адамантил)-3-[ацетил- (VІа-в) или хлорацетил- (VІг-е), или метакрилонил- (VІж-и)]-6-метил-6-[*трет.*-бутил- (VІа, г, ж) или *трет.*-пентил- (VІб, д, з), или 2-метил-2-пентил- (VІв, е, и)]перокси-1-хлор-1-гептен-4-ины. К 0.0045 моль пероксиалкоголята лития (Va-в) прибавляли при -20°С 0.0055 моль хлорангидрида уксусной, хлоруксусной или метакриловой кислоты. Температуру реакционной смеси в течение 2-3 ч поднимали до 20-23°С, перемешивали 2-3 ч и оставляли на 18 ч. К реакционной смеси прибавляли 100 мл гексана. Вещества (после промывки реакционной смеси водой, насыщенным раствором NaHCO₃, водой, сушили CaCl₂ и удаления растворителя) пропускали через колонку с оксидом алюминия (VІа-в, ж-и) или силикагелем (VІг-е). Элюент – гексан. После удаления растворителя пероксисодержащие сложные эфиры (VІа-е) выдерживали в вакууме (3·10⁻² мм рт. ст.) при 40-50°С. Ацетаты (VІа-в) перекристаллизовывали из гексана. В процессе очистки метилметакрилаты (VІж-е) стабилизировали добавлением гидрохинона.

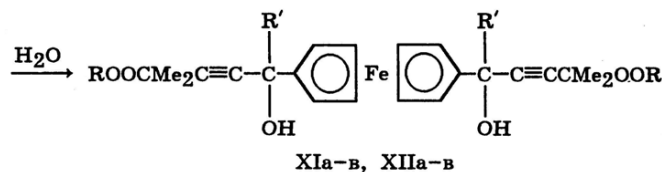
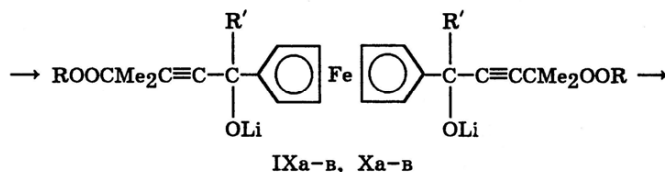
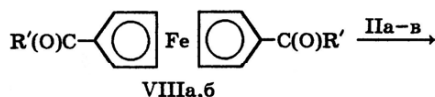
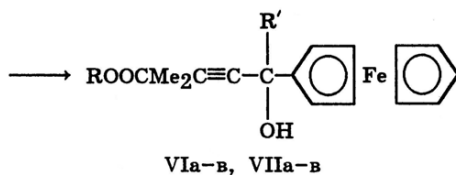
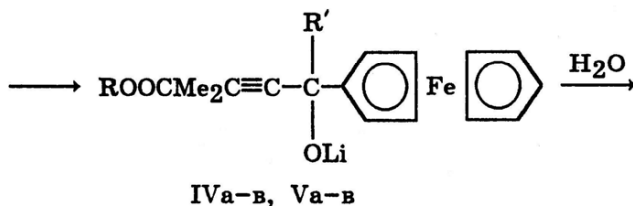
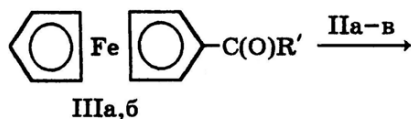
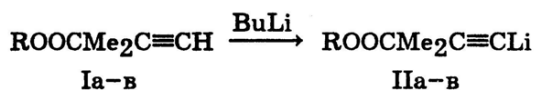
Более подробно материалы подглавы 7.6. изложены в работах [42, 395].

7.7. Ферроценсодержащие ацетиленовые пероксиспирты

Металлосодержащие органические пероксиды [85, 86, 90, 91] находят применение не только в качестве удобных реагентов в синтезе целого ряда труднодоступных функционально замещенных пероксидов [450, 451], но также представляют и самостоятельный интерес в качестве источников свободных радикалов, генерируемых при разрыве связей О-О и С-металл [87-89]. В литературе описано получение лишь отдельных представителей железосодержащих пероксидов при окислении ферроценсодержащих углеводородов или бензолциклопентадиенилжелеза кислородом [452, 453]. В то же время известно, что ферроценовые кетоны реагируют с магнием- и литийорганическими соединениями с образованием соответствующих третичных спиртов [454-457].

Работа [52] посвящена синтезу и изучению свойств нового класса ферроценсодержащих ацетиленовых третичных моно- (VІа-в, VІа-в) и дипероксиспиртов (XІа-в, XІа-в), полученных взаимодействием пероксиацетиленов лития (Іа-в) [синтезированных действием бутиллития на пероксиалкины (Іа-в)] с ферроценсодержащими кетонами (ІІа, б, VІІа, б).

Как и в случае не содержащих металла кетонов [18, 39, 42, 46, 51-53, 55], реакция пероксиацетиленов лития (Іа-в) с ферроценсодержащими кетонами (ІІа, б, VІІа, б) протекает через стадию образования пероксиалкоголятов лития (IVа-в, Va-в, IXа-в, Xа-в). Образующиеся после их гидролиза водой целевые ферроценсодержащие ацетиленовые моно- (VІа-в, VІа-в) – и дипероксиспирты (XІа-в, XІа-в) с препаративными выходами 73-97%. При этом пероксидная группа и ферроценовый фрагмент достаточно устойчивы к воздействию щелочной среды.



I, II, IV-VII, IX-XII, R = Me₃C (a), EtMe₂C (b), PrMe₂C (B);
 IIIa, IV, VI, VIIIa, IX, XI, R' = Me; IIIb, V, VII, VIIIb, X, XII,
 R' = Ph.

Таблица 127.

Ферроценсодержащие ацетиленовые пероксиспирты (VIa-в, VIIa-в, XIa-в, XIIa-в).

| № | Выход, % | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | | Формула | Вычислено, % | | | М | |
|-------------------|----------|---------------|------------|------------|------|-------|---------------------|--------------|------|-------|---------|----------|
| | | | | С | Н | Fe | | С | Н | Fe | найдено | вычислен |
| VIa | 92 | 1.1271 | 1.5385 | 66.21 | 7.63 | 14.33 | $C_{21}H_{28}FeO_3$ | 65.63 | 7.34 | 14.53 | 390.3 | 384.3 |
| VIb | 98 | 1.1061 | 1.5335 | 66.55 | 7.82 | 13.86 | $C_{22}H_{30}FeO_3$ | 66.34 | 7.59 | 14.02 | 398.7 | 398.3 |
| VIIa | 97 | 1.0721 | 1.5225 | 67.41 | 7.99 | 13.12 | $C_{23}H_{32}FeO_3$ | 66.99 | 7.82 | 13.54 | 412.2 | 412.4 |
| VIIa ^a | 87 | — | — | 70.14 | 6.84 | 12.10 | $C_{26}H_{30}FeO_3$ | 69.96 | 6.77 | 12.51 | 433.8 | 446.4 |
| VIIb ^б | 87 | — | — | 71.01 | 7.11 | 11.90 | $C_{27}H_{32}FeO_3$ | 70.44 | 7.01 | 12.13 | 448.3 | 460.4 |
| VIIa | 74 | 1.2350 | 1.5230 | 71.12 | 7.35 | 11.50 | $C_{28}H_{34}FeO_3$ | 70.89 | 7.22 | 11.77 | 460.8 | 474.4 |
| XIa ^в | 94 | — | — | 66.09 | 7.97 | 9.57 | $C_{32}H_{46}FeO_6$ | 65.98 | 7.96 | 9.59 | 599.5 | 582.6 |
| XIb | 94 | 0.9848 | 1.5040 | 67.10 | 8.45 | 9.01 | $C_{34}H_{50}FeO_6$ | 66.88 | 8.25 | 9.15 | 590.7 | 610.6 |
| XIa ^г | 94 | — | — | 68.08 | 8.63 | 8.66 | $C_{36}H_{54}FeO_6$ | 67.70 | 8.52 | 8.74 | 615.4 | 638.7 |
| XIIa | 92 | 1.1491 | 1.5385 | 71.01 | 7.90 | 8.02 | $C_{40}H_{50}FeO_6$ | 70.38 | 7.88 | 8.18 | 690.9 | 682.7 |
| XIIb | 93 | 1.1364 | 1.5360 | 71.41 | 8.02 | 7.66 | $C_{42}H_{54}FeO_6$ | 70.98 | 7.66 | 7.86 | 701.4 | 710.7 |
| XIIa | 81 | 1.2050 | 1.5285 | 72.04 | 8.12 | 7.15 | $C_{44}H_{58}FeO_6$ | 71.53 | 7.91 | 7.56 | 698.4 | 738.8 |

Примечание. Т. пл., °С: а) 77–78, б) 72–73, в) 100–101, г) 72–73.

Таблица 128.

ПМР спектры ферроценсодержащих ацетиленовых пероксиспиртов (VIa-в, VIIa-в, XIa-в, XIIa-в).

| № | Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| VIa | 1.27 с (9H, Me_3COO), 1.55 с (6H, Me_2C), 1.67 с (3H, Me), 2.50 с (1H, OH), 4.25 с (5H, C_5H_5), 4.10–4.52 м (4H, C_5H_4) |
| VIb | 0.93 т (3H, $MeCH_2$), 1.23 с (6H, Me_2COO), 1.45–1.67 м (2H, CH_2), 1.57 с (6H, Me_2C), 1.67 с (3H, Me), 2.52 с (1H, OH), 4.25 с (5H, C_5H_5), 4.12–4.43 м (4H, C_5H_4) |
| VIIa | 0.92 т (3H, $Me(CH_2)_2$), 1.25 с (6H, Me_2COO), 1.40–1.65 м [4H, $Me(CH_2)_2$], 1.55 с (6H, Me_2C), 1.68 с (3H, Me), 2.58 с (1H, OH), 4.25 с (5H, C_5H_5), 4.10–4.42 м (4H, C_5H_4) |
| VIIa | 1.25 с (9H, Me_3COO), 1.60 с (6H, Me_2COO), 3.00 с (1H, OH), 4.30 с (5H, C_5H_5O), 4.05–4.47 м (4H, C_5H_4), 7.15–7.65 м (5H, Ph) |
| VIIb | 0.91 т (3H, Me), 1.22 с (6H, Me_2COO), 1.58 с (6H, Me_2C), 1.57 м (2H, CH_2), 3.02 с (1H, OH), 4.30 с (5H, C_5H_5), 4.05–4.50 м (4H, C_5H_4), 7.15–7.70 м (5H, Ph) |
| VIIa | 0.90 т (3H, Me), 1.22 с (6H, Me_2COO), 1.58 с (6H, Me_2C), 1.40–1.65 м [4H, $(CH_2)_2$], 3.02 с (1H, OH), 4.30 с (5H, C_5H_5), 4.10–4.50 м (4H, C_5H_4), 7.15–7.68 м (5H, Ph) |
| XIa | 1.25 с (18H, $2Me_3COO$), 1.52 с (12H, $2Me_2C$), 1.70 с (6H, $2Me$), 3.65 с (2H, $2OH$), 4.15–4.52 м (8H, $2C_5H_4$) |
| XIb | 0.89 т (6H, $2MeCH_2$), 1.20 с (12H, $2Me_2COO$), 1.43–1.63 м (4H, $2CH_2$), 1.53 с (12H, $2Me_2C$), 1.70 с (6H, $2Me$), 3.52 с (2H, $2OH$), 4.17–4.53 м (8H, $2C_5H_4$) |
| XIa | 0.91 т [6H, $2Me(CH_2)_2$], 1.22 с (12H, $2Me_2COO$), 1.42–1.57 м [8H, $2(CH_2)_2$], 1.52 с (12H, $2Me_2C$), 1.70 с (6H, $2Me$), 3.52 с (2H, $2OH$), 4.17–4.52 м (8H, $2C_5H_4$) |
| XIIa | 1.22 с (18H, $2Me_3COO$), 1.59 с (12H, Me_2C), 3.63 с (2H, $2OH$), 4.15–4.78 м (8H, $2C_5H_4$), 7.18–7.73 м (10H, $2Ph$) |
| XIIb | 0.89 т (6H, $2Me$), 1.18 с (12H, $2Me_2COO$), 1.42–1.67 м (4H, $2CH_2$), 1.65 с (12H, $2Me_2C$), 3.65 с (2H, $2OH$), 4.15–4.80 м (8H, $2C_5H_4$), 7.17–7.72 м (10H, $2Ph$) |
| XIIa | 0.87 т [6H, $2Me(CH_2)_2$], 1.20 с (12H, $2Me_2COO$), 1.35–1.65 м [8H, $2(CH_2)_2$], 1.45 с (12H, $2Me_2C$), 3.65 с (2H, $2OH$), 4.15–4.77 м (8H, $2C_5H_4$), 7.15–7.75 м (10H, $2Ph$) |

Моно- (VIa-в, VIIa-в) и дипероксиспирты (XIa-в, XIIa-в) представляют собой вязкие, ярко окрашенные в красно-коричневый цвет жидкие (VIa-в, VIIa, XIb, XIIa-в) или кристаллические (VIIa, б, XIa, в) соединения. Они хорошо растворимы в обычных эфирах и нерастворимы в воде. Соединения (VIa-в, VIIa-в, XIa-в, XIIa-в) стабильны при хранении (20–23°C) и при длительном хранении при 0–5°C в темноте. Пероксиды очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с последующим выдерживанием в вакууме (VIa-в, VIIa, XIb, XIIa-в) или кристаллизацией из гексана (VIIa, б, XIa, в). Свойства пероксидов (VIa-в, VIIa-в, XIa-в, XIIa-в) представлены в Таблице 127, данные ПМР спектров – в Таблице 128, ИК и УФ спектров – в Таблице 129.

Таблица 129.

ИК и УФ спектры ферроценсодержащих ацетиленовых пероксиспиртов (VIa-в, VIIa-в, XIa-в, XIIa-в).

| № | ИК спектр, см ⁻¹ | УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| VIa | 3575 с, 3460 с, 3110 с, 1450 с, 1030 с, 1005 с, 825 с | 205 (33) |
| VIб | 3560 с, 3450 с, 3105 с, 1450 с, 1025 с, 1005 с, 820 с | 206 (34) |
| VIв | 3570 с, 3460 с, 3105 с, 1450 с, 1025 с, 1005 с, 820 с | 206 (35) |
| VIIa | 3120 ср, 3090 с, 3075 ср, 3030 ср, 1480 с, 1450 с, 1030 с, 1005 с, 870 с | 206 (21) |
| VIIб | 3120 ср, 3100 с, 3075 ср, 3040 ср, 1495 с, 1455 с, 1035 с, 1010 с, 870 с | 207 (21) |
| VIIв | 3450 о. с, 3120 с, 3075 с, 3045 с, 1600 с, 1490 с, 1450 с, 1030 с, 1010 с, 870 с, 820 с, 775 с, 740 с, 700 с | 207 (21) |
| XIa | 3125 ср, 1460 с, 1030 с, 990 с, 820 с | 209 (34) |
| XIб | 3360 о. с, 3120 ср, 1460 с, 1035 с, 985 с, 820 с | 208 (33) |
| XIв | 3120 сл, 1460 ср, 1035 ср, 995 сл, 820 ср | 209 (34) |
| XIIa | 3375 о. с, 3100 с, 3075 с, 3040 с, 1600 сл, 1495 с, 1450 с, 1030 с, 1010 с, 875 с, 845 ср, 820 ср, 770 ср, 740 с, 700 с | 210 (37) |
| XIIб | 3375 о. с, 3110 с, 3075 с, 3040 с, 1605 ср, 1500 с, 1475 с, 1455 с, 1020 с, 875 с, 845 с, 825 с, 780 ср, 740 с, 705 с | 210 (37) |
| XIIв | 3375 о. с, 3110 с, 3075 с, 3040 с, 1605 сл, 1495 ср, 1475 ср, 1455 с, 1020 с, 875 с, 855 ср, 845 ср, 820 с, 775 сл, 740 с, 705 с | 210 (37) |

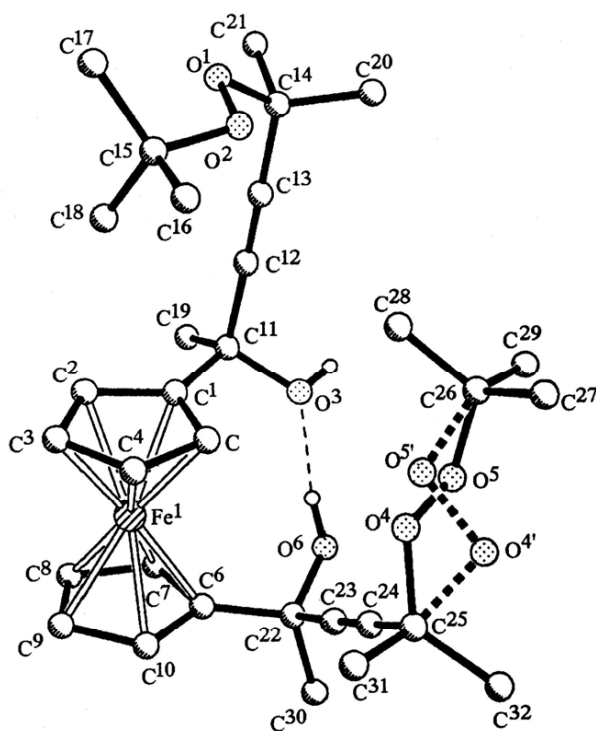


Рис. 4. Общий вид молекулы соединения (XIa). Показаны альтернативное положение разупорядоченной пероксидной группы (черные квадраты) и внутримолекулярная водородная связь (пунктир).

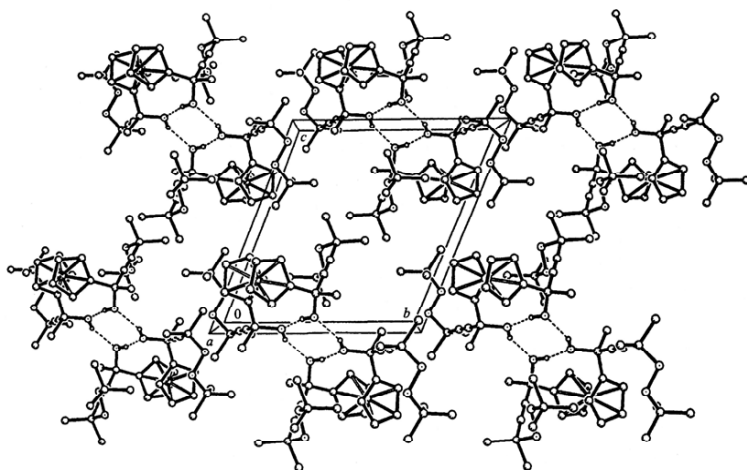


Рис. 5. Проекция кристаллической структуры соединения (XIa) вдоль оси x .

Таблица 130.

Длины связей в молекуле соединения (XIa).

| Связь | d , Å | Связь | d , Å |
|----------------------------------|----------|----------------------------------|----------|
| Fe ¹ –C ¹⁰ | 2.042(2) | C ⁴ –C ⁵ | 1.421(3) |
| Fe ¹ –C ⁶ | 2.045(2) | C ⁶ –C ⁷ | 1.425(3) |
| Fe ¹ –C ⁴ | 2.049(2) | C ⁶ –C ¹⁰ | 1.426(2) |
| Fe ¹ –C ³ | 2.041(2) | C ⁶ –C ²² | 1.512(3) |
| Fe ¹ –C ⁵ | 2.055(2) | C ⁷ –C ⁸ | 1.426(3) |
| Fe ¹ –C ⁹ | 2.057(2) | C ⁸ –C ⁹ | 1.418(3) |
| Fe ¹ –C ⁷ | 2.061(2) | C ⁹ –C ¹⁰ | 1.424(3) |
| Fe ¹ –C ¹ | 2.063(2) | C ¹¹ –C ¹² | 1.489(3) |
| Fe ¹ –C ⁸ | 2.065(2) | C ¹¹ –C ¹⁹ | 1.531(3) |
| Fe ¹ –C ² | 2.065(2) | C ¹² –C ¹³ | 1.187(3) |
| O ¹ –C ¹⁴ | 1.443(2) | C ¹³ –C ¹⁴ | 1.479(3) |
| O ¹ –O ² | 1.468(2) | C ¹⁴ –C ²⁰ | 1.523(3) |
| O ² –C ¹⁵ | 1.449(2) | C ¹⁴ –C ²¹ | 1.525(3) |
| O ³ –C ¹¹ | 1.424(3) | C ¹⁵ –C ¹⁸ | 1.494(3) |
| O ⁴ –O ⁵ | 1.451(5) | C ¹⁵ –C ¹⁶ | 1.505(4) |
| O ⁴ –C ²⁵ | 1.509(3) | C ¹⁵ –C ¹⁷ | 1.519(4) |
| O ⁵ –C ²⁶ | 1.433(3) | C ²² –C ²³ | 1.482(3) |
| O ^{4'} –O ^{5'} | 1.472(5) | C ²² –C ³⁰ | 1.530(3) |
| O ^{4'} –C ²⁵ | 1.503(3) | C ²³ –C ²⁴ | 1.192(3) |
| O ^{5'} –C ²⁶ | 1.437(4) | C ²⁴ –C ²⁵ | 1.476(3) |
| O ⁶ –C ²² | 1.422(2) | C ²⁵ –C ³¹ | 1.489(5) |
| C ¹ –C ⁵ | 1.417(3) | C ²⁵ –C ³² | 1.525(5) |
| C ¹ –C ² | 1.428(3) | C ²⁶ –C ²⁷ | 1.512(4) |
| C ¹ –C ¹¹ | 1.506(3) | C ²⁶ –C ²⁹ | 1.514(5) |
| C ² –C ³ | 1.419(3) | C ²⁶ –C ²⁸ | 1.515(4) |
| C ³ –C ⁴ | 1.406(4) | | |

Таблица 131.
Валентные углы в молекуле соединения (XIa).

| Угол | ω , град | Угол | ω , град |
|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| $C^{10}Fe^{1}C^6$ | 40.85(7) | $C^1C^5Fe^1$ | 70.18(11) |
| $C^{10}Fe^{1}C^4$ | 105.25(8) | $C^4C^5Fe^1$ | 69.52(11) |
| $C^6Fe^1C^4$ | 126.60(9) | $C^7C^6C^{10}$ | 107.6(2) |
| $C^{10}Fe^{1}C^3$ | 125.72(9) | $C^7C^6C^{22}$ | 125.1(2) |
| $C^6Fe^1C^3$ | 163.84(9) | $C^{10}C^6C^{22}$ | 127.1(2) |
| $C^4Fe^1C^3$ | 40.10(11) | $C^7C^6Fe^1$ | 70.28(11) |
| $C^{10}Fe^{1}C^5$ | 116.41(8) | $C^{10}C^6Fe^1$ | 69.46(11) |
| $C^6Fe^1C^5$ | 107.88(8) | $C^{22}C^6Fe^1$ | 129.48(13) |
| $C^4Fe^1C^5$ | 40.53(8) | $C^6C^7C^8$ | 108.1(2) |
| $C^3Fe^1C^5$ | 67.76(9) | $C^6C^7Fe^1$ | 69.11(10) |
| $C^{10}Fe^{1}C^9$ | 40.65(8) | $C^8C^7Fe^1$ | 69.94(11) |
| $C^6Fe^1C^9$ | 68.45(8) | $C^9C^8C^7$ | 108.0(2) |
| $C^4Fe^1C^9$ | 115.76(8) | $C^9C^8Fe^1$ | 69.58(11) |
| $C^3Fe^1C^9$ | 106.91(8) | $C^7C^8Fe^1$ | 69.62(11) |
| $C^5Fe^1C^9$ | 149.47(8) | $C^8C^9C^{10}$ | 108.1(2) |
| $C^{10}Fe^{1}C^7$ | 68.23(8) | $C^8C^9Fe^1$ | 70.19(11) |

В ИК спектрах моно- (VIa-в, VIIa-в) и дипероксиспиртов (XIa-в, XIIa-в) отсутствует полоса поглощения при $1655 \pm 15 \text{ см}^{-1}$ группы $C=O$ исходных кетонов (IIIa, б, VIIa, б) и имеются полосы поглощения валентных колебаний OH в области $3575\text{--}3375 \text{ см}^{-1}$. Данные ИК спектров и электронных спектров поглощения пероксидов (VIa-в, VIIa-в, XIa-в, XIIa-в) представлены в Таблице 129.

Строение дипероксиспирта (XIa) (Рис. 4) было доказано рентгеноструктурным исследованием, при этом установлено, что геометрические параметры молекулы (Таблицы 130 и 131) имеют обычные значения [458]. Соединение (XIa) является диастереомером и, поскольку хиральные центры при атомах C^{11} и C^{22} имеют противоположную относительную конфигурацию и представляют собой внутренний рацемат. Молекула (XIa) имеет *гош-цисоидную*-конформацию относительно ферроценового фрагмента [псевдоторсионный угол $C^{11}C^1C^6C^{22} = 50.5(2)^\circ$], которая определяется образованием внутримолекулярной водородной связи $O^3 \cdots H-O^6$ [$O \cdots O$ 2.652(2), $O \cdots H$ 1.77(2) Å, угол $O \cdots H-O$ 169(2)°].

Продолжение таблицы 131.

| Угол | ω , град | Угол | ω , град |
|-----------------|-----------------|----------------------|-----------------|
| $C^6Fe^1C^7$ | 40.61(7) | $C^{10}C^9Fe^1$ | 69.12(11) |
| $C^4Fe^1C^7$ | 166.08(9) | $C^9C^{10}C^6$ | 108.1(2) |
| $C^3Fe^1C^7$ | 153.62(10) | $C^9C^{10}Fe^1$ | 70.23(11) |
| $C^5Fe^1C^7$ | 130.05(8) | $C^6C^{10}Fe^1$ | 69.69(11) |
| $C^9Fe^1C^7$ | 67.92(8) | $O^3C^{11}C^{12}$ | 109.4(2) |
| $C^{10}Fe^1C^1$ | 151.30(8) | $O^3C^{11}C^1$ | 106.2(2) |
| $C^6Fe^1C^1$ | 119.57(7) | $C^{12}C^{11}C^1$ | 107.5(2) |
| $C^4Fe^1C^1$ | 67.95(8) | $O^3C^{11}C^{19}$ | 110.9(2) |
| $C^3Fe^1C^1$ | 67.94(8) | $C^{12}C^{11}C^{19}$ | 109.8(2) |
| $C^5Fe^1C^1$ | 40.26(7) | $C^1C^{11}C^{19}$ | 112.9(2) |
| $C^9Fe^1C^1$ | 167.87(8) | $C^{13}C^{12}C^{11}$ | 177.9(2) |
| $C^7Fe^1C^1$ | 111.46(7) | $C^{12}C^{13}C^{14}$ | 177.0(2) |
| $C^{10}Fe^1C^8$ | 68.14(8) | $O^1C^{14}C^{13}$ | 110.2(2) |
| $C^6Fe^1C^8$ | 68.34(8) | $O^1C^{14}C^{20}$ | 111.4(2) |
| $C^4Fe^1C^8$ | 150.18(9) | $C^{13}C^{14}C^{20}$ | 111.7(2) |
| $C^3Fe^1C^8$ | 118.83(9) | $O^1C^{14}C^{21}$ | 101.5(2) |
| $C^5Fe^1C^8$ | 168.84(8) | $C^{13}C^{14}C^{21}$ | 110.2(2) |
| $C^9Fe^1C^8$ | 40.23(8) | $C^{20}C^{14}C^{21}$ | 111.3(2) |
| $C^7Fe^1C^8$ | 40.44(8) | $O^2C^{15}C^{18}$ | 110.6(2) |
| $C^1Fe^1C^8$ | 131.50(8) | $O^2C^{15}C^{16}$ | 101.9(2) |
| $C^{10}Fe^1C^2$ | 164.67(8) | $C^{18}C^{15}C^{16}$ | 111.3(3) |
| $C^6Fe^1C^2$ | 154.17(8) | $O^2C^{15}C^{17}$ | 110.8(2) |
| $C^4Fe^1C^2$ | 67.69(9) | $C^{18}C^{15}C^{17}$ | 110.5(2) |
| $C^3Fe^1C^2$ | 40.32(9) | $C^{16}C^{15}C^{17}$ | 111.4(3) |
| $C^5Fe^1C^2$ | 67.75(8) | $O^6C^{22}C^{23}$ | 110.4(2) |
| $C^9Fe^1C^2$ | 128.66(8) | $O^6C^{22}C^6$ | 109.7(2) |
| $C^7Fe^1C^2$ | 121.59(8) | $C^{23}C^{22}C^6$ | 111.0(2) |
| $C^1Fe^1C^2$ | 40.48(7) | $O^6C^{22}C^{30}$ | 105.7(2) |
| $C^8Fe^1C^2$ | 110.75(8) | $C^{23}C^{22}C^{30}$ | 109.8(2) |
| $C^{14}O^1O^2$ | 107.71(13) | $C^6C^{22}C^{30}$ | 110.0(2) |
| $C^{15}O^2O^1$ | 108.1(2) | $C^{24}C^{23}C^{22}$ | 178.1(2) |
| $O^5O^4C^{25}$ | 103.2(2) | $C^{23}C^{24}C^{25}$ | 177.8(3) |
| $C^{26}O^5O^4$ | 105.5(2) | $C^{24}C^{25}C^{31}$ | 113.5(2) |
| $O^5O^4C^{25}$ | 97.9(2) | $C^{24}C^{25}O^4$ | 110.7(3) |
| $C^{26}O^5O^4$ | 107.6(3) | $C^{31}C^{25}O^4$ | 128.0(3) |
| $C^5C^1C^2$ | 107.6(2) | $C^{24}C^{25}O^4$ | 105.5(2) |
| $C^5C^1C^{11}$ | 124.5(2) | $C^{31}C^{25}O^4$ | 91.7(3) |
| $C^2C^1C^{11}$ | 127.3(2) | $C^{24}C^{25}C^{32}$ | 108.2(3) |
| $C^5C^1Fe^1$ | 69.56(11) | $C^{31}C^{25}C^{32}$ | 110.3(3) |
| $C^2C^1Fe^1$ | 69.85(11) | $O^4C^{25}C^{32}$ | 79.5(3) |
| $C^{11}C^1Fe^1$ | 132.35(13) | $O^4C^{25}C^{32}$ | 126.9(3) |
| $C^3C^2C^1$ | 107.7(2) | $O^5C^{26}C^{27}$ | 114.3(3) |
| $C^3C^2Fe^1$ | 69.33(12) | $O^5C^{26}C^{27}$ | 104.5(3) |
| $C^1C^2Fe^1$ | 69.68(11) | $O^5C^{26}C^{29}$ | 93.7(4) |
| $C^4C^3C^2$ | 108.4(2) | $O^5C^{26}C^{29}$ | 125.7(4) |
| $C^4C^3Fe^1$ | 69.85(12) | $C^{27}C^{26}C^{29}$ | 109.3(3) |
| $C^2C^3Fe^1$ | 70.35(12) | $O^5C^{26}C^{28}$ | 116.0(3) |
| $C^3C^4C^5$ | 108.1(2) | $O^5C^{26}C^{28}$ | 94.0(3) |
| $C^3C^4Fe^1$ | 70.05(12) | $C^{27}C^{26}C^{28}$ | 110.8(3) |
| $C^5C^4Fe^1$ | 69.95(11) | $C^{29}C^{26}C^{28}$ | 111.3(3) |
| $C^1C^5C^4$ | 108.1(2) | | |

В кристалле (Рис. 5) молекулы соединения (XIa) образуют centrosymmetric димеры за счет межмолекулярной водородной связи $O^6(1-x, 1-y, 1-z) \cdots H-O^3[O \cdots O \ 2.681(2), O \cdots H \ 2.03(2) \text{ \AA}, \text{ угол } O \cdots H-O \ 153(2)^\circ]$. В результате этого образуется кооперативная циклическая система водородных связей (Рис. 5). Упаковка молекул соединения (XIa) в кристалле – стопочная вдоль оси x .

Кристаллы пероксида (XIa) триклинные, пространственная группа $P1$, при 20°C $a \ 11.447(2)$, $b \ 11.924(2)$, $c \ 13.011(2) \text{ \AA}$; $\alpha \ 67.750(12)$, $\beta \ 79/101(14)$, $\gamma \ 88.702(14)^\circ$; $V \ 1611.6(5) \text{ \AA}^3$, $Z \ 2$, $d_{\text{выч.}} \ 1.200 \text{ г/см}^3$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 8422 независимых отражений измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Siemens P3/HC (293 K, λMoK_α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $\theta_{\text{макс.}} \ 29^\circ\text{C}$). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. В кристалле обнаружена разупорядоченность одной пероксидной группы по двум положениям с равной заселенностью. Разупорядочены и прилегающие к ней метильные заместители, но разделить их положения не позволяет точность проведенного эксперимента. Атомы водорода в геометрически рассчитанных положениях (за исключением атомов водорода гидроксильных групп, локализованных объективно в разностном Фурье-синтезе и уточненных изотропно) включены в уточнение с фиксированными позиционными (модель «наездник») и тепловыми параметрами. Окончательные факторы расходимости $wR_1 \ 0.050$ по 7247 независимым отражениям с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2 \ 0.139$ по 8363 независимым отражениям. Все расчеты проведены по программе SHELXTL PLUS [459].

Методом дериватографии [192] произведена оценка термической устойчивости моно- (VIa-в, VIIa-в) и дипероксиспиртов (XIa-в, XIIa-в) (данные термического разложения до 200°C представлены в Таблице 132). Они оказались относительно термически стабильными соединениями. Наибольшей термической устойчивостью обладают монопероксиспирты (VIa-в, VIIa-в), которые начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом лишь при $125\text{--}147^\circ\text{C}$. В ряду моно- и дипероксиспиртов наблюдалось заметное повышение термической устойчивости при переходе от производных ацетил- и 1,1'-диацетилферроценов (VIa-в, XIa-в) к производным бензоил- и 1,1'-дibenzoилферроценов (VIIa-в, XIIa-в), последние начинают разлагаться при температурах на $12\text{--}20^\circ\text{C}$ выше по сравнению с аналогичными соединениями (VIa-в, XIa-в) (Таблица 132).

Таблица 132.

Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксиспиртов (VIa-в, VIIa-в, XIa-в, XIIa-в) до 200°C.

| № | Стадии разложе- ния | Температура, °C | | | Потеря массы, % |
|------|------------------------|-----------------|----------|-------------------|--------------------|
| | | началь- ная | конечная | макси- мальная | |
| VIa | 1 | 130 | 165 | 142 | 15 |
| | 2 | 165 | 205 | 189 | 10 |
| VIб | 1 | 129 | 161 | 148 | 21 |
| | 2 | 161 | 195 | 185 | 9 |
| VIв | 1 | 125 | 158 | 143 | 31 |
| | 2 | 158 | 196 | 180 | 11 |
| VIIa | 1 | 147 | 200 | 184 | 18 |
| VIIб | 1 | 143 | 205 | 186 | 16 |
| VIIв | 1 | 137 | 195 | 175 | 27 |
| XIa | 1 | 110 | 180 | 144 | 43 |
| XIб | 1 | 103 | 186 | 151 | 35 |
| XIв | 1 | 100 | 188 | 138 | 32 |
| XIIa | 1 | 123 | 190 | 173 | 30 |
| XIIб | 1 | 121 | 197 | 174 | 31 |
| XIIв | 1 | 120 | 195 | 170 | 35 |

Следует отметить, что характер разложения монопероксиспиртов (VIa-в) отличается от разложения монопероксиспиртов (VIIa-в) и дипероксиспиртов (XIa-в, XIIa-в). При разложении соединений (VIa-в) до 200°C наблюдаются две стадии с двумя явно выраженными экзотермическими сигналами на термограммах ДТА. Разложение соединений (VIIa-в, XIa-в, XIIa-в) до 200°C протекает в одну стадию (по данным ДТА и ДТГ). Различие в термоустойчивости производных диацетил- и дибензоилферроценов связано с различным пространственным расположением пероксидных фрагментов в молекулах соединений (XIa-в) и (XIIa-в) (Рис. 4 и 5).

Ферроценосодержащие ацетиленовые монопероксиспирты (VIa-в, VIIa-в). Раствор 12 ммоль бутиллития в гексане прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до -40 - -20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 15 ммоль пероксиалкина (Ia-в) в 20 мл абсолютного диэтилового эфира. Реакционную массу

продолжали перемешивать 1 ч, прибавляли к ней 10 ммоль ферроценсодержащего кетона (IIIa, б), поднимали температуру до 20-23°C в течение 1-2 ч, перемешивали еще 3-4 ч и выдерживали 18 ч при этой температуре. К реакционной смеси добавляли 100 мл гексана, литиевые алкоголяты спиртов (IVa-в, Va-в) гидролизovali водой, сушили $MgSO_4$. Растворитель удаляли. Пероксиспирты (VIa-в, VIIв) очищали методом колоночной хроматографии, соединения (VIIa, б) – кристаллизацией из гексана.

Ферроценсодержащие ацетиленовые дипероксиспирты (XIa-в, XIIa-в) получали аналогично соединениям (VIa-в, VIIa-в), но с использованием 5 ммоль ферроценсодержащего кетона (VIIIa, б). Пероксиды (XIa, в) очищали кристаллизацией из гексана, соединения (XIб, XIIa-в) – методом колоночной хроматографии.

Ферроценсодержащие ацетиленовые пероксиды исследованы в качестве инициаторов полимеризации стирола [122, 460].

Более подробно материалы подглавы 7.7. изложены в работах [52, 461-463].

Глава 8.

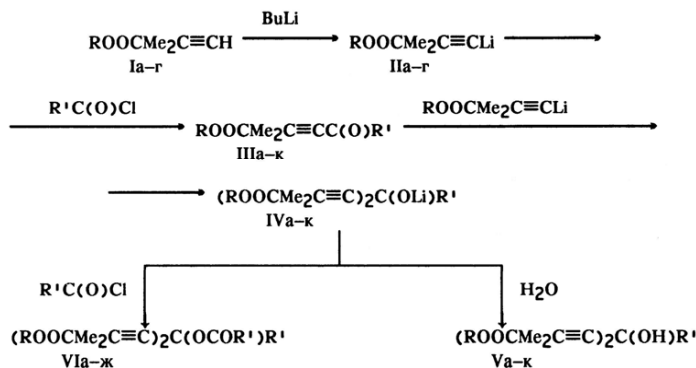
Взаимодействие пероксиспиртов лития с хлорангидридами и сложными эфирами карбоновых кислот

Пероксияцетилены лития [127-131] взаимодействуют с хлорангидридами и сложными эфирами карбоновых кислот с образованием ацетиленовых дипероксиспиртов, их сложных эфиров и ацетиленовых пероксикетонов [37, 38, 40, 41]. Синтез подобных соединений практически невозможен или крайне затруднителен обычными, классическими методами получения органических пероксидов [131-152].

8.1. Ацетиленовые дипероксиспирты, их сложные эфиры и ацетиленовых пероксикетоны из хлорангидридов карбоновых кислот

В работе [37] представлен метод получения ацетиленовых дипероксиспиртов, их сложных эфиров и ацетиленовых пероксикетонов реакцией пероксияцетиленов лития (IIa-г) [127-130] с хлорангидридами алифатических и ароматических карбоновых кислот.

Пероксисодержащие спирты (Va-к) были получены с высокими выходами (60-93%) взаимодействием хлорангидридов уксусной, монохлоруксусной, каприловой и бензойной кислот с 2-2.2 моль пероксияцетиленов лития (IIa-г) при -20°C (хлорангидрид кислоты прибавляли к пероксияцетилениду лития). При этом, как и в случае непероксидных ацетиленов лития [306], реакция протекает через стадию образования пероксикетона (IIIa-к), который полностью реагирует со второй молекулой соответствующего пероксияцетиленда лития с образованием третичных ацетиленовых дипероксиспиртов (Va-к).



I, II, R = CMe₃ (а), CMe₂Et (б), CMe₂(CH₂)₂Me (в), CMe₂(CH₂)₄Me (р). III-V, R = CMe₃, R' = Me (а), CH₂Cl (б), (CH₂)₆Me (в), Ph (г); R = CMe₂Et, R' = Me (д), CH₂Cl (е), (CH₂)₆Me (ж), Ph (з); R = CMe₂(CH₂)₂Me, R' = Ph (и); R = CMe₂(CH₂)₄Me, R' = Ph (к). VI, R = CMe₃, R' = Me (а), CH₂Cl (б), Ph (в); R = CMe₂Et, R' = Me (г), CH₂Cl (д), Ph (е); R = CMe₂(CH₂)₂Me, R' = Ph (ж).

Таблица 133.

Пероксисодержащие кетоны (IIIв, г, ж-к), спирты (Va-к)

и сложные эфиры (VIa-ж, и, к).

| № | Выход, % | d ₂₀ ²⁰ | n _D ²⁰ | Найдено, % | |
|-------------------|----------|-------------------------------|------------------------------|------------|-------|
| | | | | С | Н |
| IIIв ^б | 21.2 | 0.9051 | 1.4445 | 72.33 | 10.82 |
| IIIг ^в | 34.6 | 1.0074 | 1.5125 | 73.14 | 7.69 |
| IIIж ^г | 27.0 | 0.9121 | 1.4470 | 72.56 | 11.15 |
| IIIз ^д | 32.1 | 1.0162 | 1.5085 | 74.44 | 8.05 |
| IIIи ^е | 31.4 | 1.0113 | 1.5065 | 75.30 | 8.41 |
| IIIк | 33.2 | 1.0018 | 1.5095 | 76.01 | 9.12 |
| Va | 56.4 | 0.9726 | 1.4585 | 67.84 | 9.62 |
| Vб | 97.1 | 1.0054 | 1.4595 | 61.94 | 8.84 |
| Vв | 88.7 | 0.9425 | 1.4595 | 71.06 | 10.52 |
| Vг | 87.1 | 1.0060 | 1.4940 | 71.96 | 8.91 |
| Vд | 65.3 | 0.9699 | 1.4610 | 69.40 | 9.98 |
| Ve | 85.3 | 0.9935 | 1.4700 | 64.20 | 8.88 |
| Vж | 77.9 | 0.9235 | 1.4595 | 71.93 | 11.10 |
| Vз | 92.2 | 1.0157 | 1.4955 | 73.21 | 9.08 |
| Vi | 87.8 | 0.9978 | 1.4930 | 73.74 | 9.21 |
| Vк | 80.0 | 0.9886 | 1.4905 | 74.33 | 9.79 |
| VIa | 81.2 | 0.9659 | 1.4485 | 66.13 | 9.50 |
| VIб | 90.3 | 1.0512 | 1.4650 | 56.92 | 7.51 |
| VIв | 96.1 | 1.0103 | 1.5120 | 74.76 | 8.24 |
| VIг | 85.6 | 0.9564 | 1.4525 | 67.97 | 9.39 |
| VIд | 95.3 | 1.0466 | 1.4685 | 58.80 | 7.81 |
| VIе | 94.5 | 1.0025 | 1.5095 | 74.52 | 8.43 |
| VIж | 93.1 | 1.0001 | 1.5060 | 75.24 | 8.22 |
| VIи | 70.8 | 0.9309 | 1.4560 | 72.46 | 10.61 |
| VIк | 67.5 | 0.9352 | 1.4590 | 73.18 | 11.00 |

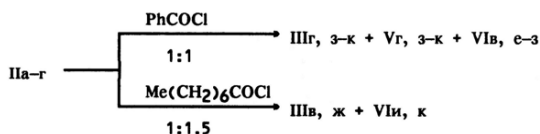
Продолжение таблицы 133.

| № | Формула | Вычислено, % | | М ^а | |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------------|-------|----------------|-----------|
| | | С | Н | найдено | вычислено |
| III ^б | C ₁₇ H ₃₀ O ₃ | 72.30 | 10.71 | 265.8 | 282.4 |
| III ^в | C ₁₆ H ₂₀ O ₃ | 73.82 | 7.74 | 253.0 | 260.3 |
| III ^г | C ₁₈ H ₃₂ O ₃ | 72.93 | 10.88 | 279.8 | 296.4 |
| III ^д | C ₁₇ H ₂₂ O ₃ | 74.42 | 8.08 | 265.5 | 274.4 |
| III ^е | C ₁₈ H ₂₄ O ₃ | 74.97 | 8.39 | 274.2 | 288.4 |
| III ^к | C ₂₀ H ₂₈ O ₃ | 75.91 | 8.92 | 301.5 | 316.4 |
| V ^а | C ₂₀ H ₃₄ O ₅ | 67.77 | 9.67 | 329.9 | 354.5 |
| V ^б | C ₂₀ H ₃₃ ClO ₅ ^ж | 61.76 | 8.55 | 359.9 | 388.9 |
| V ^в | C ₂₆ H ₄₆ O ₅ | 71.19 | 10.57 | 411.0 | 438.6 |
| V ^г | C ₂₅ H ₃₆ O ₅ | 72.09 | 8.71 | 392.2 | 416.6 |
| V ^д | C ₂₂ H ₃₈ O ₅ | 69.08 | 10.01 | 360.8 | 382.5 |
| V ^е | C ₂₂ H ₃₇ ClO ₅ ^з | 63.37 | 8.94 | 390.4 | 417.0 |
| V ^ж | C ₂₈ H ₅₀ O ₅ | 72.06 | 10.80 | 437.9 | 466.7 |
| V ^з | C ₂₇ H ₄₀ O ₅ | 72.94 | 9.07 | 422.6 | 444.6 |
| V ^и | C ₂₉ H ₄₄ O ₅ | 73.69 | 9.38 | 495.1 | 472.6 |
| V ^к | C ₃₃ H ₅₂ O ₅ | 74.96 | 9.91 | 491.6 | 528.8 |
| VI ^а | C ₂₂ H ₃₆ O ₆ | 66.64 | 9.15 | 380.0 | 396.5 |
| VI ^б | C ₂₂ H ₃₄ Cl ₂ O ₆ ^и | 56.78 | 7.36 | 444.7 | 465.4 |
| VI ^в | C ₃₂ H ₄₀ O ₆ | 73.82 | 7.74 | 489.7 | 520.6 |
| VI ^г | C ₂₄ H ₄₀ O ₆ | 67.89 | 9.50 | 419.4 | 424.6 |
| VI ^д | C ₂₄ H ₃₈ Cl ₂ O ₆ ^к | 58.42 | 7.76 | 472.5 | 493.5 |
| VI ^е | C ₃₄ H ₄₄ O ₆ | 74.42 | 8.08 | 518.0 | 548.7 |
| VI ^ж | C ₃₆ H ₄₈ O ₆ | 74.97 | 8.39 | 548.4 | 576.8 |
| VI ^и | C ₃₄ H ₆₀ O ₆ | 72.30 | 10.71 | 521.4 | 564.8 |
| VI ^к | C ₃₆ H ₆₄ O ₆ | 72.93 | 10.88 | 541.5 | 592.9 |

Примечание. а) Криоскопически в бензоле. б) Т. кип. 83–84°C (0.01 мм рт. ст.). в) Т. кип. 99–100°C (0.02 мм рт. ст.). г) Т. кип. 94–95°C (0.01 мм рт. ст.). д) Т. кип. 93–94°C (0.01 мм рт. ст.). е) Т. кип. 105–106°C (0.01 мм рт. ст.). ж) Найдено, %: С 9.76. Вычислено, %: С 9.12. з) Найдено, %: С 8.11. Вычислено, %: С 8.50. и) Найдено, %: С 14.96. Вычислено, %: С 15.24. к) Найдено, %: С 14.76. Вычислено, %: С 14.37.

При прибавлении избытка хлорангидрида уксусной, монохлоруксусной или бензойной кислот к пероксиацетиленидам лития (IIa-г) (молярное соотношение реагентов 1.5:1) образующиеся алкоголяты пероксиспиртов (IVa, б, г-е, з, и) реагируют далее с молекулой соответствующего хлорангидрида кислоты с образованием пероксисодержащих сложных эфиров (VIa-ж) (выходы 70-95%).

Остановить реакцию пероксиацетиленидов лития (IIa-г) с хлорангидридами кислот частично на стадии образования пероксикетонов (IIIa-к) с выделением последних из реакционных смесей в чистом виде удалось лишь при прибавлении пероксиацетиленидов лития (IIa-г) при 20°C к хлорангидридам каприловой кислоты (молярное соотношение реагентов 1:1.5) или бензойной кислоты (соотношение 1:1). Реакционные остатки после выделения пероксикетонов представляют собой либо смесь пероксисодержащих спиртов (Vг, з-к) и сложных эфиров (Vв, е-з) в соотношении 1:1 (для хлорангидрида бензойной кислоты), либо только сложные эфиры (VIи, к), выделенные в чистом виде (для хлорангидрида каприловой кислоты). Следует отметить, что хлорангидрид уксусной кислоты реагирует с пероксиацетиленидами лития (IIa, б) в вышеприведенных условиях (молярное соотношение реагентов 1:1) с образованием лишь смеси пероксиспиртов (Va, д) и сложных эфиров (VIa, г). Пероксикетоны (IIIa, д) в реакционной смеси обнаружены не были.



VI, R = CMe₂(CH₂)₄Me, R' = Ph (з); R = CMe₃, R' = (CH₂)₆Me (и); R = CMe₂Et, R' = (CH₂)₆Me (к).

Таблица 134.

Данные ПМР спектров пероксисодержащих кетонов (IIIв, г, ж-к), спиртов (Va-к) и сложных эфиров (VIа-ж, и, к).

| № | δ, м. д. |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IIIв | 0.96 т (3H, Me), 1.23–1.87 м [10H, (CH ₂) ₅], 1.34 с (9H, Me ₃ COO), 1.61 с (6H, Me ₂ C), 2.79 т (2H, CH ₂ CO) |
| IIIг | 1.18 с (9H, Me ₃ COO), 1.48 с (6H, Me ₂ C), 7.22–8.08 м (5H, Ph) |
| IIIж | 0.92 т (6H, 2 Me), 1.19–1.86 м [12H, (CH ₂) ₅ и CH ₂], 1.23 с (6H, Me ₂ COO), 1.53 с (6H, Me ₂ C), 2.56 т (2H, CH ₂ CO) |
| IIIз | 0.90 т (3H, Me), 1.24 с (6H, Me ₂ COO), 1.60 с (6H, Me ₂ C), 1.48–1.66 к (2H, CH ₂), 7.28–8.18 м (5H, Ph) |
| IIIи | 0.90 т (3H, Me), 1.24 с (6H, Me ₂ COO), 1.38–1.58 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.58 с (6H, Me ₂ C), 7.28–8.18 м (5H, Ph) |
| IIIк | 0.86 т (3H, Me), 1.14–1.60 м [8H, (CH ₂) ₄], 1.24 с (6H, Me ₂ COO), 1.60 с (6H, Me ₂ C), 7.20–8.18 м (5H, Ph) |
| Va | 1.27 с (18H, 2 Me ₃ COO), 1.47 с (12H, 2 Me ₂ C), 1.74 с (3H, Me), 2.66 с (1H, OH) |
| Vб | 1.26 с (18H, 2 Me ₃ COO), 1.49 с (12H, 2 Me ₂ C), 2.39 с (1H, OH), 3.75 с (2H, CH ₂ Cl) |
| Vв | 0.91 т (3H, Me), 1.16–1.93 м [12H, (CH ₂) ₆], 1.26 с (18H, 2 Me ₃ COO), 1.49 с (12H, 2 Me ₂ C), 2.56 с (1H, OH) |
| Vг | 1.19с (18H, 2 Me ₃ COO), 1.47 с (12H, 2 Me ₂ C), 2.68 с (1H, OH), 7.16–7.80 м (5H, Ph) |
| Vд | 0.90 т (6H, 2 Me), 1.22 с (12H, Me ₂ COO), 1.43–1.64 к (4H, 2 CH ₂), 1.46 с (12H, 2 Me ₂ C), 1.73 с (3H, Me), 2.63 с (1H, OH) |
| Ve | 0.90 т (6H, 2Me), 1.18 с (12H, 2 Me ₂ COO), 1.46 с (12H, 2 Me ₂ C), 1.43–1.70 к (4H, 2 CH ₂), 2.97 с (1H, OH), 3.76 с (2H, CH ₂ Cl) |
| Vж | 0.90 т (9H, 3Me), 1.14–1.96 м [16H, (CH ₂) ₆ и 2 CH ₂], 1.22 с (12H, 2 Me ₂ COO), 1.49 с (12H, Me ₂ C), 2.51 с (1H, OH) |
| Vз | 0.84 т (6H, 2Me), 1.13 с (12H, 2 Me ₂ COO), 1.32–1.60 к (4H, 2 CH ₂), 1.46 с (12H, 2 Me ₂ C), 2.63 с (1H, OH), 7.23–7.84 м (5H, Ph) |
| Vi | 0.88 т (6H, 2Me), 1.19 с (12H, 2 Me ₂ COO), 1.29–1.63 м [8H, 2 (CH ₂) ₂], 1.49 с (12H, 2 Me ₂ C), 2.88 с (1H, OH), 7.25–7.93 м (5H, Ph) |
| Vк | 0.88 т (6H, 2Me), 1.17 с (12H, 2 Me ₂ COO), 1.23–1.59 м [8H, 2 (CH ₂) ₄], 1.46 с (12H, 2 Me ₂ C), 2.83 с (1H, OH), 7.25–7.90 м (5H, Ph) |
| VIa | 1.28 с (18H, 2 Me ₃ COO), 1.46 с (12H, 2 Me ₂ C), 1.87 с (3H, Me), 2.04 с (3H, MeCO) |
| VIб | 1.26 с (18H, 2 Me ₃ COO), 1.47 с (12H, Me ₂ C), 3.98 с (2H, CH ₂ Cl), 4.11 с (2H, ClCH ₂ CO) |
| VIв | 1.26 с (18H, 2 Me ₃ COO), 1.54 с (12H, 2 Me ₂ C), 7.34–8.36 м (10H, 2Ph) |
| VIг | 0.83 т (6H, 2Me), 1.24 с (12H, 2 Me ₂ COO), 1.46 с (12H, 2 Me ₂ C), 1.42–1.56 к (4H, 2 CH ₂), 1.87 с (3H, Me), 2.04 с (3H, MeCO) |
| VIд | 0.89 т (6H, 2Me), 1.20 с (12H, 2 Me ₂ COO), 1.45 с (12H, 2 Me ₂ C), 1.40–1.69 к (4H, 2 CH ₂), 3.93 с (2H, CH ₂ Cl), 4.07 с (2H, ClCH ₂ CO) |
| VIе | 0.87 т (6H, 2Me), 1.27 с (12H, 2 Me ₂ COO), 1.40–1.63 к (4H, 2 CH ₂), 1.60 с (12H, Me ₂ C), 7.27–8.07 м (10H, 2Ph) |
| VIж | 0.87 т (6H, 2Me), 1.18 с (12H, 2 Me ₂ COO), 1.38–1.63 м [8H, 2 (CH ₂) ₂], 1.52 с (12H, 2 Me ₂ C), 7.23–8.07 м (10H, 2Ph) |
| VIи | 0.90 т (6H, 2Me), 1.17–2.63 м [24H, 2 (CH ₂) ₆], 1.27 с (18H, 2 Me ₃ COO), 1.47 с (12H, 2 Me ₂ C) |
| VIк | 0.87 т (12H, 4Me), 1.10–2.53 м [28H, 2 (CH ₂) ₆ и 2 CH ₂], 1.20 с (12H, 2 Me ₂ COO), 1.43 с (12H, 2 Me ₂ C) |

Таблица 135.

Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксидов (IIIв, г, ж-к, Va-и, VIa-ж, и, к).

| № | Стадии разложения | Температура, °С | | | Потеря массы, % |
|------|-------------------|-----------------|----------|--------------|-----------------|
| | | начальная | конечная | максимальная | |
| IIIв | 1 | 125 | 190 | 152 | 38 |
| | 2 | 190 | 255 | — | 21 |
| | 3 | 265 | 410 | — | 28 |
| IIIг | 1 | 140 | 195 | 175 | 40 |
| | 2 | 205 | 290 | — | 22 |
| | 3 | 290 | 385 | — | 12 |
| IIIж | 1 | 120 | 175 | 145 | 34 |
| | 2 | 180 | 280 | — | 23 |
| | 3 | 280 | 365 | — | 20 |
| IIIз | 1 | 137 | 193 | 170 | 40 |
| | 2 | 205 | 290 | — | 22 |
| | 3 | 290 | 385 | — | 12 |
| IIIи | 1 | 135 | 190 | 168 | 29 |
| | 2 | 200 | 445 | — | 61 |
| IIIк | 1 | 138 | 198 | 172 | 26 |
| | 2 | 200 | 355 | — | 54 |
| Va | 1 | 125 | 187 | 155 | 52 |
| | 2 | 190 | 335 | — | 15 |
| Vб | 1 | 128 | 175 | 153 | 64 |
| Vв | 1 | 135 | 190 | 166 | 34 |
| | 2 | 230 | 310 | — | 19 |
| | 3 | 310 | 380 | — | 15 |
| Vг | 1 | 135 | 182 | 165 | 36 |
| | 2 | 185 | 495 | — | 40 |
| Vд | 1 | 120 | 175 | 152 | 47 |
| | 2 | 180 | 350 | — | 37 |
| | 3 | 350 | 445 | — | 11 |

Синтезированные пероксиды (IIIв, г, ж-к, Va-к, VIa-ж, и, к) представляют собой бесцветные или слабоокрашенные жидкости, хорошо растворимые в обычных органических растворителях. Соединения (IIIв, г, ж-к, Va-к, VIa-ж, и, к) стабильны при длительном хранении при 0-5°C. Физико-химические константы, выходы пероксидов представлены в Таблице 133, данные спектров ПМР – в Таблице 134.

В ИК спектрах пероксиспиртов (Va-к) имеются полосы поглощения валентных колебаний ассоциированных групп OH [303-305] при $3440 \pm 10 \text{ см}^{-1}$; в спектрах сложных эфиров (VIa-ж, и, к) – полосы поглощения $\nu \text{ C=O}$ при $1752 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ (VIa, г), 1780 см^{-1} (VIб, д), $1742 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ (VIи, к), $1733 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ (VIв, е, ж); в спектрах кетонов (IIIв, г, ж-к) – полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы при $1669 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ (IIIв, ж), $1642 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ [(IIIг, з-к), 0.1 М растворы в CCl_4]. Колебания ацетиленовой группы в соединениях (IIIв, г, ж-к, Va-и, VIa-ж, и, к) представлены полосой при $2250 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ (Va-к, VIб, д), $2223 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ (IIIв, г, ж-к, VIa, в, г, е, ж, и, к). Присутствие фенильных групп в пероксидах (IIIг, з-к, IVв, е, ж-к) характеризуется группой полос валентных колебаний связей C-H в интервале $3085\text{-}3025 \text{ см}^{-1}$ и полосой колебаний $\nu \text{ C=C}_{\text{Ar}}$ при $1593 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ [163].

Продолжение таблицы 135.

| № | Стадии разложения | Температура, °С | | | Потеря массы, % |
|-----|----------------------|-----------------|----------|--------------|--------------------|
| | | начальная | конечная | максимальная | |
| Vc | 1 | 120 | 175 | 145 | 60 |
| | 2 | 303 | 450 | — | 18 |
| Vж | 1 | 128 | 170 | 150 | 31 |
| | 2 | 180 | 325 | — | 35 |
| | 3 | 327 | 410 | — | 21 |
| Vз | 1 | 130 | 178 | 155 | 35 |
| | 2 | 180 | 480 | — | 45 |
| Vi | 1 | 130 | 175 | 158 | 31 |
| | 2 | 178 | 453 | — | 46 |
| Vk | 1 | 140 | 185 | 168 | 27 |
| | 2 | 185 | 465 | — | 48 |
| VIa | 1 | 125 | 185 | 156 | 55 |
| VIб | 1 | 115 | 165 | 142 | 60 |
| VIв | 1 | 125 | 195 | 143 | 33 |
| | 2 | 200 | 350 | — | 32 |
| VIг | 1 | 115 | 175 | 150 | 48 |
| | 2 | 185 | 265 | — | 14 |
| | 3 | 350 | 405 | — | 15 |
| VIд | 1 | 110 | 165 | 140 | 50 |
| | 2 | 165 | 250 | — | 10 |
| VIе | 1 | 122 | 195 | 142 | 23 |
| | 2 | 200 | 330 | — | 33 |
| | 3 | 335 | 405 | — | 17 |
| VIж | 1 | 125 | 195 | 142 | 27 |
| | 2 | 200 | 325 | — | 29 |
| | 3 | 330 | 375 | — | 12 |
| VIи | 1 | 135 | 190 | 165 | 30 |
| | 2 | 195 | 265 | — | 13 |
| | 3 | 265 | 490 | — | 48 |
| VIк | 1 | 130 | 182 | 160 | 27 |
| | 2 | 185 | 260 | — | 17 |
| | 3 | 260 | 425 | — | 45 |

Наличие сопряженной группировки $-C\equiv C-C=O$ в α -ацетиленовых кетонах (IIIв, г, ж-к) подтверждали данными УФ спектров, характеризующихся наличием двух максимумов поглощения при 217 нм (ϵ 5000) и 225 нм (ϵ 4500) (IIIв, ж) или трех максимумов поглощения при 204 ± 2 нм (ϵ 12000), 214 нм (ϵ 11000) и 256 ± 1 нм (ϵ 12000) (IIIг, з-к). В УФ спектрах пероксиспиртов (Vг, з-к), содержащих фенильные группы, имеется полоса поглощения при 216 ± 2 нм (ϵ 6500); сложные эфиры (VIв, е, ж) характеризуются двумя максимумами поглощения при 209 ± 1 нм (ϵ 15000) и 226 ± 1 нм (ϵ 20000).

Методом дериватографии [100, 101, 192] произведена оценка термической устойчивости синтезированных соединений (IIIв, г, ж-к, Va-и, VIa-ж, и, к) (Таблица 135). Пероксиды (IIIв, г, ж-к, Va-и, VIa-ж, и, к) являются относительно термически стабильными соединениями. Алкилароматические пероксикетоны (IIIг, ж-к) и спирты (Vг, з-к) по термической устойчивости превосходя известные диалкилпероксиды [227]. Они начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом лишь при 130-140°C с температурой максимального разложения на первой стадии для пероксикетонов 168-175°C, для

пероксиспиртов – 155-168°C (для известных диалкилпероксидов – 140-155°C). Следует отметить, что пероксиды (IIIв, г, ж-к, Va-и, VIa-ж, и, к) с *трет.*-пентилпероксигруппами термически менее устойчивы по сравнению с аналогичными соединениями с *трет.*-бутилпероксигруппами, что согласуется с данными квантово-химических расчетов пероксиалкинов [3] и данными работы [227].

1-Фенил-4-метил-4-трет.-бутилперокси-2-пентин-1-он (IIIг), 1-фенил-4-метил-4-трет.-пентилперокси-2-пентин-1-он (IIIз), 1-фенил-4-метил-4-(2-метил-2-пентилперокси)-2-пентин-1-он (IIIи), 1-фенил-4-метил-4-(2-метил-2-гептилперокси)-2-пентин-1-он (IIIк). К раствору 0.01 моль пероксиалкинов (Ia-г), охлажденному до -40 - -20°C, при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона прибавляли за 0.5-1 ч раствор 0.01 моль бутиллития в петролейном эфире (т. кип. 40-70°C). Реакционную смесь перемешивали 0.5 ч при -40 - -20°C. Образовавшиеся пероксиацетилениды лития (IIa-г) при 20°C прибавляли по каплям к раствору 0.01 моль хлорангидрида бензойной кислоты в 10 мл диэтилового эфира. Реакционную смесь перемешивали 4 ч при 20°C и оставляли без перемешивания на 18 ч. К реакционной смеси добавляли 100 мл пентана, промывали водой (2 x 50 мл), 0.1 н раствором NaOH (50 мл), водой, сушили MgSO₄. Растворитель удаляли, остаток вакуумировали. Пероксикетоны (IIIг, и, з) очищали перегонкой в вакууме или молекулярной дистилляцией (80°C, 2·10⁻² мм рт. ст.); пероксикетоны (IIIг, к) – хроматографированием на колонке с оксидом алюминия (активность II по Брокману, нейтральный), элюент – петролейный эфир-диэтиловый эфир, 20:1.

2-Метил-2-трет.-бутилперокси-3-додецин-5-он (IIIв) и 2-метил-2-трет.-пентилперокси-3-додецин-5-он (IIIк). Раствор 0.02 моль пероксиацетиленида лития (IIa, б) прибавляли по каплям при 0°C 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°C. Обработку проводили аналогично описанному для пероксикетонов (IIIг, з-к), исключив стадию промывки 0.1 н раствором NaOH. Пероксикетоны (IIIв, ж) выделяли перегонкой в вакууме. Выходы 21.2% (IIIв) и 27.0% (IIIж). Кубовые остатки представляли собой пероксисодержащие сложные эфиры [(VIи), выход 70.8% и (VIк), выход 57.5%].

Ди(3-метил-3-трет.-бутилперокси-1-бутинил)метил- (Va), -хлорметил- (Vб), -гептил- (Vв), -фенил- (Vг) –карбинолы; ди(3-метил-3-трет.-пентилперокси-1-бутинил)метил- (Vд), -хлорметил- (Ve), -гептил- (Vж), -фенил- (Vз) –карбинолы; ди[3-метил-3-(2-метил-2-пентилперокси)-1-бутинил]фенилкарбинол (Vi), ди[3-метил-3-(2-метил-2-гептилперокси)-1-бутинил]фенилкарбинол (Vк). 0.0095 Моль хлорангидрида уксусной, монохлоруксусной, каприловой или бензойной кислоты прибавляли в один прием при -20°C к 0.02 моль соответствующего пероксиацетиленида лития (IIa-г). Охлаждение убирали. Реакционную смесь перемешивали 3-4 ч и оставляли на 18 ч при 20-23°C. Обработку проводили аналогично описанному для пероксикетонов

(IIIг, з-к). Пероксиспирты (Va-к) очищали выдерживанием в вакууме в течение 3-4 ч при 60°C при $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.

1,1-бис(3-Метил-3-трет.-бутилперокси-1-бутинил)этилацетат (VIa), -2-хлорэтилхлорацетат (VIб), *α,α*-бис(3-метил-3-трет.-бутилперокси-1-бутинил)бензилбензоат (VIв); 1,1-бис(3-метил-3-трет.-пентилперокси-1-бутинил)этилацетат (VIг), -2-хлорэтилхлорацетат (VIд), *α,α*-бис(3-метил-3-трет.-бутилперокси-1-бутинил)бензилбензоат (VIе); *α,α*-бис[3-метил-3-(2-метил-2-пентилперокси)-1-бутинил]бензилбензоат (VIж); *α,α*-бис(3-метил-3-трет.-бутилперокси-1-бутинил)октилоктаноат (VIи), *α,α*-бис(3-метил-3-трет.-пентилперокси-1-бутинил)октилоктаноат (VIк). К 0.02 моль раствора соответствующего пероксиацетиленида лития (IIа-г) при 20°C прибавляли за 0.5 ч 0.03 моль хлорангидрида уксусной, монохлоруксусной, каприловой или бензойной кислоты в 10 мл абсолютного эфира, смесь перемешивали 3-4 ч и оставляли на 18 ч при 20-23°C. Обработку проводили аналогично описанному для пероксикетонов (IIIв, ж). Пероксиды (VIа-к) очищали выдерживанием в вакууме в течение 3-4 ч при 60°C при $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Окончательную очистку проводили хроматографированием на колонке с оксидом алюминия (активность II по Брокману, нейтральный), элюент – петролейный эфир.

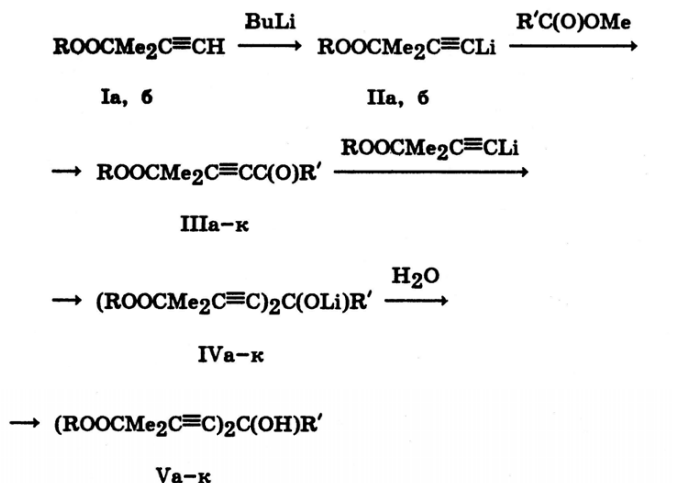
Более подробно материалы подглавы 8.1. изложены в работе [37].

8.2. Ацетиленовые ди- и трипероксиспирты и ацетиленовых пероксикетоны из метиловых эфиров карбоновых кислот

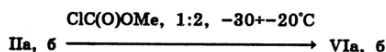
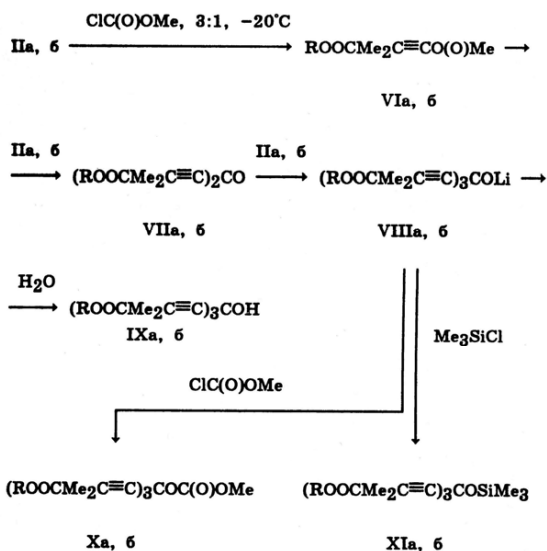
В работе [38] описан синтез ацетиленовых ди- и трипероксидов с гидроксильными группами реакцией пероксиацетиленидов лития [127-130] со сложными эфирами алифатических и ароматических карбоновых кислот.

Дипероксиды (Va-к) с выходами 70-90% получены взаимодействием 1 моль метиловых эфиров валериановой, каприновой, пальмитиновой, олеиновой и *n*-толуиловой кислот с 2.2 моль пероксиацетиленидов лития (IIа, б) (без выделения в чистом виде) при -20°C. Реакция протекает через стадию образования кетонов (IIIа-к), в случае взаимодействия метилового эфира каприновой кислоты с пероксиацетиленидами лития (IIа, б) при молярном соотношении 1:1 соответствующие пероксикетоны (IIIб, ж) выделены в индивидуальном состоянии (выходы 15-18%), при этом также были получены гидроксидипероксиспирты (Vб, ж) с выходами 34-43%.

Гидроксисодержащие трипероксиды (IXа, б) синтезированы реакцией метилового эфира хлоругольной кислоты с пероксиацетиленидами лития (IIа, б) при -20°C (молярное соотношение реагентов 1:3). При этом первоначально протекает реакция образования метиловых эфиров пероксиалкиновых кислот (VIа, б), которые в свою очередь реагируют с пероксиацетиленидами лития (IIа, б) аналогично непероксидным сложным эфирам [306]. При этом трипероксиды (IXа, б) получены с высокими выходами 90-92%.



I, II, R = CMe₃ (a), CMe₂Et (б). III-V, R = CMe₃, R' = (CH₂)₃Me (a), (CH₂)₈Me (б), (CH₂)₁₄Me (в), (CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇Me-*uuc* (r), C₆H₄Me-*n* (π); R = CMe₂Et, R' = (CH₂)₃Me (e), (CH₂)₈Me (ж), (CH₂)₁₄Me (з), (CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇Me-*uuc* (и), C₆H₄Me-*n* (κ).



VI-XI, R = CMe₃ (a), CMe₂Et (б).

Таблица 136.

Ацетиленовые пероксикетоны (IIIб, ж), гидроксисодержащие ди- (Va-к) и трипероксиды (IXа, б), пероксисодержащие алкилкарбонаты (Ха, б) и силиловые эфиры (XIа, б).

| № | Выход, % | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено, % ^а | | Формула | Вычислено, % ^а | | М | |
|------|-------------|---------------|------------|-------------------------|-------|---------------------------------------------------|---------------------------|-------|--------------------|-----------|
| | | | | С | Н | | С | Н | найде ^б | вычислено |
| IIIб | 18.6 | 0.9238 | 1.4615 | 74.29 | 11.37 | C ₁₉ H ₃₄ O ₃ | 73.50 | 11.04 | 294.5 | 310.5 |
| IIIж | 15.4 | 0.8991 | 1.4570 | 74.04 | 11.42 | C ₂₀ H ₃₆ O ₃ | 74.08 | 11.18 | 309.1 | 324.5 |
| Va | 84.0 | 0.9859 | 1.4565 | 70.55 | 10.29 | C ₂₃ H ₄₀ O ₅ | 69.66 | 876.3 | 391.3 | 396.6 |
| Vб | 69.1 | 0.9379 | 1.4575 | 73.02 | 11.03 | C ₂₈ H ₅₀ O ₅ | 72.08 | 10.80 | 430.1 | 466.7 |
| Vв | 82.2 | 0.9260 | 1.4610 | 75.14 | 11.42 | C ₃₄ H ₆₂ O ₅ | 74.13 | 11.34 | 527.1 | 550.9 |
| Vг | 86.5 | 0.9219 | 1.4605 | 74.96 | 11.31 | C ₃₆ H ₆₄ O ₅ | 74.95 | 11.18 | 518.8 | 576.9 |
| Vд | 85.1 | 0.9942 | 1.4955 | 72.18 | 8.98 | C ₂₆ H ₃₈ O ₅ | 72.53 | 8.89 | 405.0 | 430.6 |
| Vе | 89.0 | 0.9288 | 1.4575 | 70.69 | 10.37 | C ₂₅ H ₄₄ O ₅ | 70.72 | 10.44 | 396.7 | 424.6 |
| Vж | 82.8 | 0.9225 | 1.4605 | 73.00 | 11.05 | C ₃₀ H ₅₄ O ₅ | 72.83 | 11.00 | 479.8 | 494.8 |
| Vз | 80.0 | 0.9241 | 1.4615 | 74.75 | 11.65 | C ₃₆ H ₆₆ O ₅ | 74.69 | 11.49 | 538.0 | 578.9 |
| Vи | 81.8 | 0.9157 | 1.4685 | 75.38 | 11.48 | C ₃₈ H ₆₈ O ₅ | 75.45 | 11.33 | 566.1 | 605.0 |
| Vк | 89.0 | 0.9991 | 1.4910 | 73.61 | 9.20 | C ₂₈ H ₄₂ O ₅ | 73.33 | 9.23 | 436.6 | 458.8 |
| IXа | 92.1 | 0.9691 | 1.4635 | 68.10 | 9.61 | C ₂₈ H ₄₆ O ₇ | 67.99 | 9.37 | 453.8 | 494.7 |
| IXб | 92.0 | 0.9797 | 1.4670 | 69.40 | 9.78 | C ₃₁ H ₅₂ O ₇ | 69.37 | 9.76 | 487.9 | 536.7 |
| Ха | 67.9 | 0.9793 | 1.4600 | 64.92 | 8.81 | C ₃₀ H ₄₈ O ₉ | 65.19 | 8.75 | 537.5 | 552.7 |
| Xб | 65.0 | 0.9464 | 1.4570 | 67.32 | 9.10 | C ₃₃ H ₅₄ O ₉ | 66.64 | 9.15 | 558.1 | 594.8 |
| XIа | 61.9 | 0.9341 | 1.4525 | 65.63 | 10.03 | C ₃₁ H ₅₄ O ₇ Si | 65.69 | 9.60 | 526.7 | 566.8 |
| XIб | 58.4 | 0.9115 | 1.4585 | 66.56 | 10.00 | C ₃₄ H ₆₀ O ₇ Si | 67.06 | 9.93 | 568.4 | 608.9 |

Примечание. а) Найдено Si, %: 4.81 (XIа), 4.70 (XIб). Вычислено Si, %: 4.95 (XIа), 4.16 (XIб). б) Криоскопия в бензоле.

Таблица 137.

Данные ПМР спектров ацетиленовых пероксикетонов (IIIб, ж), гидроксисодержащих ди- (Va-к) и трипероксидов (IXа, б), пероксисодержащих алкилкарбонатов (Ха, б) и силиловых эфиров (XIа, б).

| № | Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д. |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IIIб | 0.88 τ (3H, Me), 1.10–1.88 м [14H, (CH ₂) ₇], 1.25 с (9H, Me ₃ COO), 1.50 с (6H, Me ₂ C), 2.48 τ (2H, CH ₂ CO) |
| IIIж | 0.90 τ, 0.83 τ (6H, 2Me), 1.12–1.85 м [16H, (CH ₂) ₇ и CH ₂], 1.22 с (6H, Me ₂ COO), 1.54 с (6H, Me ₂ C), 2.52 τ (2H, CH ₂ CO) |
| Va | 0.93 τ (3H, Me), 1.26 с (18H, 2Me ₃ COO), 1.48 с (12H, 2Me ₂ C), 1.39–1.93 м [6H, (CH ₂) ₃], 2.58 с (1H, OH) |
| Vб | 0.89 τ (3H, Me), 1.12–1.98 м [16H, (CH ₂) ₈], 1.24 с (18H, 2Me ₃ COO), 1.44 с (12H, 2Me ₂ C), 2.38 с (1H, OH) |
| Vв | 0.88 τ (3H, Me), 1.14–1.98 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 1.27 с (18H, 2Me ₃ COO), 1.47 с (12H, 2Me ₂ C), 2.47 с (1H, OH) |
| Vг | 0.93 τ [5H, Me и >C(OH)-CH ₂ -], 1.22–1.55 м [22H, >C(OH)-CH ₂ -(CH ₂) ₅ CH ₂ CH=CHCH ₂ (CH ₂) ₁₀ Me], 1.26 с (18H, 2Me ₃ COO), 1.48 с (12H, 2Me ₂ C), 1.76–2.15 м (4H, -CH ₂ CH=CHCH ₂ -), 2.55 с (1H, OH), 5.35 м (2H, -CH=CH-) |
| Vд | 1.25 с (18H, 2Me ₃ COO), 1.50 с (12H, 2Me ₂ C), 2.36 с (3H, MeC ₆ H ₄), 2.90 с (1H, OH), 7.09–7.78 м (4H, C ₆ H ₄ Me) |
| Vе | 0.90 τ, 0.93 τ (9H, 3Me), 1.22 с (12H, 2Me ₂ COO), 1.43–1.90 м [10H, 2CH ₂ и (CH ₂) ₃], 1.47 с (12H, 2Me ₂ C), 2.46 с (1H, OH) |
| Vж | 0.89 τ (9H, 3Me), 1.16–1.92 м [20H, (CH ₂) ₈ и 2CH ₂], 1.20 с (12H, 2Me ₂ COO), 1.44 с (12H, 2Me ₂ C), 2.32 с (1H, OH) |
| Vз | 0.90 τ (9H, 3Me), 1.17–1.95 м [32H, (CH ₂) ₁₄ и 2CH ₂], 1.21 с (12H, 2Me ₂ COO), 1.46 с (12H, 2Me ₂ C), 2.50 с (1H, OH) |
| Vи | 0.85 τ и 0.95 τ [11H, 3Me и >C(OH)CH ₂ -], 1.15–1.70 м [26H, >C(OH)-CH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₂ CH=CHCH ₂ (CH ₂) ₆ Me и 2CH ₂], 1.22 с (12H, 2Me ₂ COO), 1.48 с (12H, 2Me ₂ C), 1.76–2.15 м (4H, -CH ₂ CH=CHCH ₂ -), 2.48 с (1H, OH), 5.35 м (2H, -CH=CH-) |
| Vк | 0.90 τ (6H, 2Me), 1.21 с (12H, 2Me ₂ COO), 2.35 с (3H, MeC ₆ H ₄), 2.85 с (1H, OH), 7.08–7.80 м (4H, C ₆ H ₄ Me) |
| IXа | 1.27 с (27H, 3Me ₃ COO), 1.49 с (18H, 3Me ₂ C), 3.05 с (1H, OH) |

| № | Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д. |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IXб | 0.92 τ (9H, 3Me), 1.25 с (18H, 3Me ₂ COO), 1.48 с (18H, 3Me ₂ C), 1.44–1.73 м (6H, 3CH ₂), 2.90 с (1H, OH) |
| Ха | 1.27 с (27H, 3Me ₃ COO), 1.46 с (18H, 3Me ₂ C), 3.78 с (3H, MeO) |
| Xб | 0.90 τ (9H, 3Me), 1.23 с (18H, 3Me ₂ COO), 1.35–1.75 м (6H, 3CH ₂), 1.47 с (18H, 3Me ₂ C), 2.78 с (3H, MeO) |
| XIа | 0.28 с (9H, Me ₃ Si), 1.27 с (27H, 3Me ₂ COO), 1.45 с (18H, 3Me ₂ C) |
| XIб | 0.29 с (9H, Me ₃ Si), 0.90 с (9H, 3Me), 1.22 с (18H, 3Me ₂ COO), 1.36–1.73 м (6H, 3CH ₂), 1.45 с (18H, 3Me ₂ C) |

Таблица 138.

Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксидов (IIIб, ж, Va-к, IXa, б, Xa, б, XIa, б).

| № | 1-я стадия разложения | | | |
|------|-----------------------|------------------|-----------------|--------------------|
| | начало, °C | окончание, °C | максимум, °C | потеря массы, % |
| IIIб | 130 | 202 | 165 | 32 |
| IIIж | 120 | 180 | 155 | 24 |
| Va | 120 | 175 | 150 | 40 |
| Vб | 136 | 190 | 166 | 32 |
| Vв | 140 | 196 | 172 | 27 |
| Vг | 130 | 185 | 163 | 22 |
| Vд | 135 | 180 | 164 | 46 |
| Ve | 115 | 175 | 148 | 44 |
| Vж | 125 | 190 | 160 | 34 |
| Vз | 128 | 195 | 164 | 30 |
| Vi | 120 | 175 | 149 | 19 |
| Vк | 120 | 176 | 150 | 29 |
| IXa | 125 | 155 | 148 | 70 |
| IXб | 115 | 165 | 145 | 45 |
| Xa | 105 | 185 | 145 | 54 |
| Xб | 100 | 155 | 132 | 42 |
| XIa | 138 | 190 | 170 | 49 |
| XIб | 131 | 187 | 165 | 38 |

Метилловые эфиры пероксиалкиновых кислот (VIa, б) были выделены в чистом виде (выходы 60-70%) при прибавлении пероксиацетиленидов лития (IIa, б) к двукратному избытку метилового эфира хлоругольной кислоты при -30 - -20°C.

Образующиеся при синтезе гидроксисодержащих трипероксидов реакционноспособные алкоголяты лития (VIIIa, б) использованы для синтеза пероксисодержащих производных спиртов. Взаимодействием алкоголятов лития (VIIIa, б) с метиловым эфиром хлоругольной кислоты были получены пероксисодержащие алкилкарбонаты (Xa, б). Соединения (VIIIa, б) реагируют с триметилхлорсиланом с образованием силиловых эфиров (XIa, б).

Синтезированные ди- (Va-к) и трипероксиды (IXa, б, Xa, б, XIa, б) представляют собой бесцветные или слабо окрашенные жидкости, хорошо растворимые в обычных органических растворителях. Соединения (IIIб, ж, Va-к, IXa, б, Xa, б, XIa, б) стабильны при длительном хранении при 0-5°C. Физико-химические константы, выходы этих пероксидов представлены в Таблице 136, данные ПМР спектров – в Таблице 137. Физико-химические параметры пероксидов (VIa, б) соответствуют данным, приведенным в работе [62].

В ИК спектрах гидроксисодержащих ди- и трипероксидов (Va-к, IXa, б) имеются полосы поглощения валентных колебаний ассоциированных групп OH при $3445 \pm 5 \text{ см}^{-1}$, у кетонов (IIIб, ж) – полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы при $1680 \pm 2 \text{ см}^{-1}$, для алкилкарбонатов (Xa, б) характерна полоса поглощения валентных колебаний $\nu \text{ C=O}$ при $1774 \pm 5 \text{ см}^{-1}$, для силиловых эфиров – полоса поглощения валентных колебаний $\nu \text{ Si-O-C}$ при 1060 см^{-1} и полосы группы SiMe_3 при 1248 ± 2 , 845 и 758 см^{-1} [163]. Колебания ацетиленовой группы в соединениях (Va-к, IXa, б, Xa, б, XIa, б) проявляются в виде полосы поглощения при $2255 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ (Va, в, д, е, з, к, IXa, б, XIa, б), $2230 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ (IIIб, ж, Vб, г, ж, и, Xa, б). Колебания C=C группы для соединений (Vг, и) – при 1670 см^{-1} .

Наличие сопряженной группировки $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{O}$ в α -ацетиленовых пероксикетонах (IIIб, ж) подтверждено данными УФ спектров, характеризующихся наличием двух максимумов поглощения при $216 \pm 1 \text{ нм}$ (ϵ 5000) и $224 \pm 1 \text{ нм}$ (ϵ 4500). УФ спектры соединений (Vд, к) характеризуются наличием максимума поглощения при 222 нм (ϵ 8000) (Vд), 220 нм (ϵ 9000) (Vк).

Методом дериватографии [100, 101, 192] произведена оценка термической устойчивости синтезированных соединений (IIIб, ж, Va-к, IXa, б, Xa, б, XIa, б). Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксидов на 1-й стадии разложения представлены в Таблице 138. Ди- (Va-к) и трипероксиды (IXa, б, Xa, б, XIa, б) являются относительно термически стабильными соединениями, при этом гидроксисодержащие дипероксиды (Va-к) термически несколько более устойчивы по сравнению с гидрокситрипероксидами (IXa, б). Дипероксиды (Va-к) начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом при $115-140^\circ\text{C}$ с температурой максимального разложения $\sim 150-172^\circ\text{C}$, в то время как гидрокситрипероксиды (IXa, б) разлагаются при $115-125^\circ\text{C}$ с максимумом $145-148^\circ\text{C}$. Следует отметить, что в ряду гидроксисодержащих дипероксидов (Va-в, е-з) наблюдается некоторое повышение термической устойчивости с увеличением длины углеводородного радикала у атома углерода, связанного с гидроксигруппой: (Vв, з) > (Vб, к) > (Va, е). Это связано с пространственным расположением объемных углеводородных радикалов, экранирующих пероксидную группу при гомолитическом термораспаде [329, 342, 464, 465].

Гидроксиди- и трипероксиды, содержащие *трет.*-пентилпероксигруппы (Ve-к, IXб, Xб, XIб), термически менее устойчивы, чем их аналоги с *трет.*-бутилпероксигруппами (Va-д, IXa, Xa, XIa), что согласуется с данными работ

[100, 101, 227]. Замещение гидроксильной группы в трипероксидах (IXа, б) на метилкарбонатную приводит к некоторому снижению термоустойчивости пероксидов (Ха, б) (Таблица 138), замещение же гидроксигруппы на силилосигруппу увеличивает термическую стойкость соответствующих силиловых эфиров (XIа, б). Последние распадаются при температурах на ~15-20°C выше, чем исходные гидрокситрипероксиды (IXа, б).

Ацетиленовые пероксиды (IIIб, ж, Va-к, IXа, б, Ха, б, XIа, б), содержащие ряд функциональных групп, могут найти применение при получении и переработке полимерных и композиционных материалов [466-469].

2-Метил-2-трет.-бутилперокси-3-тетрадецин-5-он (IIIб) и 2-метил-2-трет.-пентилперокси-3-тетрадецин-5-он (IIIж). Раствор 0.02 моль пероксиацетиленда лития (IIа, б) прибавляли по каплям при 0°C в токе аргона к раствору 0.02 моль метилового эфира каприновой кислоты в 10 мл диэтилового эфира. Перемешивали 3-4 ч при 20-23°C и оставляли на 18 ч при 20-23°C. К реакционной смеси добавляли 100 мл пентана, промывали водой (2 x 50 мл), 0.1 н раствором NaOH (50 мл), водой. Сушили MgSO₄. Растворитель удаляли, остатки вакуумировали. Из реакционных остатков отгоняли непрореагировавший метиловый эфир каприновой кислоты при $p \cdot 3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Пероксикетоны (IIIб, ж) очищали молекулярной дистилляцией (80°C, $p \cdot 2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.). Выходы 18.6% (IIIб) и 15.4% (IIIж). Кубовые остатки представляли собой гидроксисодержащие дипероксиды (Vб) (выход 34.4%) и (Vж) (выход 43.2%).

Гидроксисодержащие дипероксиды (Va-к). К раствору 0.02 моль пероксиалкина (Iа, б) при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона при -40 - -20°C прибавляли раствор 0.02 моль бутиллития в петролейном эфире (40-70°C) за 0.5-1 ч. Реакционную смесь перемешивали 0.5 ч при -40 - -20°C. К образовавшимся пероксиацетилендам лития (IIа, б) прибавляли при -20°C в один прием 0.009-0.01 моль метиловых эфиров валериановой, каприновой, пальмитиновой, олеиновой или *n*-толуиловой кислот. Охлаждение убирали. Реакционные смеси перемешивали 2-3 ч и оставляли на 18 ч при 20-23°C. К реакционной смеси добавляли 100 мл пентана, промывали водой (2 x 50 мл), 0.1 н раствором NaOH (50 мл), водой. Сушили MgSO₄. Растворитель удаляли, остатки вакуумировали. Гидроксисодержащие дипероксиды (Va-к) очищали выдерживанием в вакууме в течение 3-4 ч при 60°C ($p \cdot 1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.).

Три(3-метил-3-трет.-бутилперокси-1-бутинил)карбинол (IXа), три(3-метил-3-трет.-пентилперокси-1-бутинил)карбинол (IXб). Получали из 0.03 моль пероксиацетилендов лития (IIа, б) и 0.009 моль метилового эфира хлоругольной кислоты аналогично синтезу соединений (Va-к).

Метиловые эфиры 4-метил-4-трет.-бутил(пентил)перокси-2-пентиновых кислот (VIа, б). 0.03 Моль пероксиацетиленда лития (IIа, б), полученного из 0.03 моль пероксиалкина (Iа, б) и 0.03 моль бутиллития, прибавляли за 0.5 ч к 0.06 моль метилового эфира хлоругольной кислоты при -30 - -20°C. Реакционную смесь перемешивали 2-3 ч при 20-23°C и оставляли при той

же температуре на 18 ч. После обработки реакционной смеси водой, насыщенным водным раствором NaHCO_3 , сушки MgSO_4 и отгонки растворителя, остатки перегоняли в вакууме. Выделяли соединения (VIa, б) с выходами 57.8 и 67.9%.

Три[3-метил-3-*трет.*-бутил(пентил)перокси-1-бутинил] метилкарбонатометаны (Ха, б). К 0.02 моль пероксиацетилендида лития (IIa, б) при 20-23°C прибавляли в течение 0.5-1 ч 0.04 моль метилового эфира хлоругольной кислоты. Реакционную смесь перемешивали при 20-23°C 2-3 ч и оставляли на 18 ч, разбавляли 100 мл петролейного эфира (40-70°C), промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO_3 , сушили MgSO_4 . Растворитель удаляли. Остаток выдерживали в вакууме (60-80°C, $p\ 2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.), затем очищали методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия (активность II по Брокману, нейтральная), элюент – гексан. Соединения (Ха, б) дополнительно очищали выдерживанием в вакууме (60°C, $p\ 2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., 2-3 ч).

Три[3-метил-3-*трет.*-бутил(пентил)перокси-1-бутинил] триметилсилоксиметаны (XIa, б). Получали из 0.006 моль пероксиалкоголятов лития (VIIIa, б) [образующихся при синтезе гидроксисодержащих трипероксидов (IXa, б)] и 0.02 моль триметилхлорсилана. После выдерживания реакционной смеси в течение 18 ч при 20-23°C к последней прибавляли 0.3-0.4 мл триэтиламина для протекания реакции триметилхлорсилана с гидроксипероксидами (IXa, б), присутствующими в реакционной смеси наряду с пероксиалкоголятами лития (VIIIa, б) (данные ТСХ на Silufol UV-254). Реакционную смесь перемешивали 4-6 ч при 20-23°C, органический слой отделяли от осадка, растворитель удаляли, остатки выдерживали в вакууме [80-100°C при (2-3) 10^{-2} мм рт. ст., 3-4 ч] для удаления летучих примесей. Соединения (XIa, б) очищали методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия (активность II по Брокману, нейтральная), элюент – гексан с последующим выдерживанием в вакууме (60°C, $p\ 2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., 2-3 ч).

Более подробно материалы подглавы 8.2. изложены в работах [38, 97-99].

8.3. Третичные ацетиленовые ди(пероксисодержащие сложные эфиры) и тетрапероксидиспирты – производные бифенила

В работе [40] описан синтез пероксисодержащих ацетиленовых сложных эфиров 4,4¹-бифенилдикарбоновой (Va-в) и 2,2¹-сульфонил-4,4¹-бифенилдикарбоновой кислот (VIa-в) реакцией пероксиацетиленидов лития (IIa-в) с параформом $(\text{CH}_2\text{O})_3$ [470, 471] и последующим взаимодействием образующихся на промежуточной стадии пероксиалкоголятов лития (III) с дихлорангидридами 4,4¹-бифенилдикарбоновой (IVa) и 2,2¹-сульфонил-4,4¹-бифенилдикарбоновой кислот (IVв). Реакция протекала в мягких условиях и проводилась без выделения в чистом виде промежуточных соединений (IIa-в, III).

Дипероксиды (Va-в, VIa-в) были получены с препаративными выходами 59-74%.

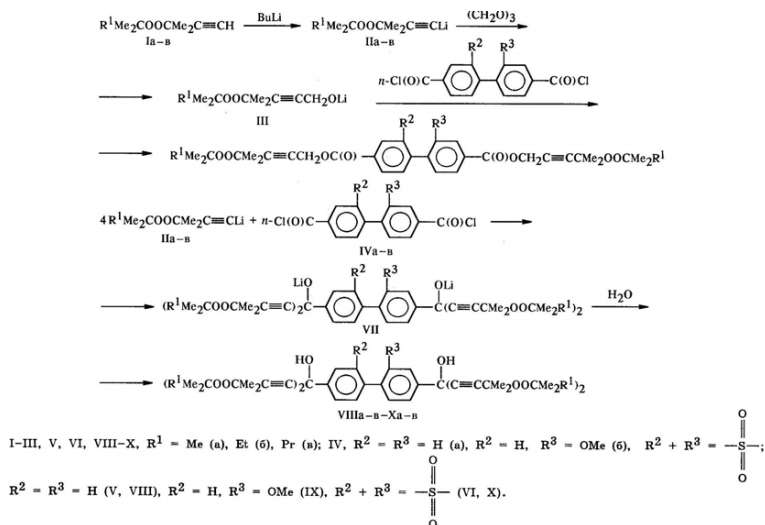


Таблица 139.

Свойства пероксидов (Va-в, VIa-в, VIIIa-в-Xa-в).

| № | Выход, % | Т. пл., °C | Найдено, % | | | Формула | Вычислено, % | | | M | |
|-----------------|----------|------------|------------|------|------|---------------------------------------------------|--------------|------|------|----------|-----------|
| | | | C | H | S | | C | H | S | найденно | вычислено |
| Va | 65 | 73-74 | 70.66 | 7.52 | - | C ₃₄ H ₄₂ O ₈ | 70.57 | 7.31 | - | 566.4 | 578.7 |
| Vб ^a | 70 | - | 71.64 | 7.88 | - | C ₃₆ H ₄₆ O ₈ | 71.26 | 7.64 | - | 581.3 | 606.8 |
| Vв ^б | 74 | - | 72.22 | 8.16 | - | C ₃₈ H ₅₀ O ₈ | 71.90 | 7.94 | - | 601.4 | 634.8 |
| VIa | 67 | 143-144 | 64.06 | 6.66 | 4.55 | C ₃₄ H ₄₀ O ₁₀ S | 63.73 | 6.29 | 5.00 | 620.9 | 640.8 |
| VIб | 60 | 106-107 | 65.03 | 6.71 | 4.50 | C ₃₆ H ₄₄ O ₁₀ S | 64.65 | 6.63 | 4.79 | 649.3 | 668.8 |
| VIв | 59 | 97-98 | 65.84 | 7.12 | 4.08 | C ₃₈ H ₄₈ O ₁₀ S | 65.50 | 6.94 | 4.60 | 670.1 | 696.9 |
| VIIIa | 80 | - | 72.81 | 8.70 | - | C ₅₀ H ₇₀ O ₁₀ | 72.26 | 8.49 | - | 790.8 | 831.1 |
| VIIIб | 82 | - | 73.50 | 8.94 | - | C ₅₄ H ₇₈ O ₁₀ | 73.11 | 8.86 | - | 831.3 | 887.2 |
| VIIIв | 82 | - | 74.18 | 9.41 | - | C ₅₈ H ₈₆ O ₁₀ | 73.85 | 9.19 | - | 910.4 | 943.3 |
| IXa | 83 | - | 71.43 | 8.51 | - | C ₅₁ H ₇₂ O ₁₁ | 71.14 | 8.43 | - | 832.6 | 861.1 |
| IXб | 86 | - | 72.25 | 8.94 | - | C ₅₅ H ₈₀ O ₁₁ | 72.02 | 8.79 | - | 887.1 | 917.2 |
| IXв | 83 | - | 73.04 | 9.24 | - | C ₅₉ H ₈₈ O ₁₁ | 72.81 | 9.11 | - | 955.8 | 973.3 |
| Xa | 87 | - | 67.93 | 8.14 | 3.07 | C ₆₀ H ₆₈ O ₁₂ S | 67.24 | 7.67 | 3.59 | 860.3 | 893.1 |
| Xб | 82 | - | 68.71 | 8.40 | 3.18 | C ₆₄ H ₇₆ O ₁₂ S | 68.33 | 8.07 | 3.38 | 903.3 | 949.3 |
| Xв | 89 | - | 69.81 | 8.53 | 3.03 | C ₅₈ H ₈₄ O ₁₂ S | 69.29 | 8.42 | 3.19 | 950.4 | 1005.4 |

Примечания. а) d_{20}^{20} 1.2202, n_D^{20} 1.5330. б) d_{20}^{20} 1.980, n_D^{20} 1.5290.

Пероксиацетилены лития (IIa-в) взаимодействуют с дихлорангидридами 4,4'-бифенилдикарбоновой (IVa), 2-метокси- (IVб) и 2,2'-сульфонил-4,4'-бифенилдикарбоновой (IVв) кислот (соотношение реагентов 7:1) с образованием тетрапероксиддиалкоголятов лития (VII), последующий гидролиз которых приводит к ацетиленовым бифенилдигидрокситетрапероксидам (VIIIa-в-Xa-в). Соединения (VIIIa-в-Xa-в) были получены с выходами 80-89%.

Попытки ацилирования бифенилдигидрокситетрапероксидов (VIIIa-в-Xa-в) уксусным ангидридом в присутствии 57%-ной HClO₄ (условия проведения реакции аналогичные описанному в работе [45]), хлористым ацетилом в присутствии пиридина [43], а также ацилирования диалкоголятов лития (VII) хлористым ацетилом [31], оказались безуспешными.

Таблицы 140.

Данные ПМР спектров пероксидов (Va-в, VIa-в, VIIa-в-Ха-в).

| № | Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Va | 1.26 c (18H, 2Me ₃ COO), 1.51 c (12H, 2Me ₂ C), 4.99 c (4H, 2CH ₂ O), 7.62–8.22 м [8H, (C ₆ H ₄) ₂] |
| V6 | 0.88 т (6H, 2Me), 1.20 c (12H, 2Me ₂ COO), 1.49 c (12H, 2Me ₂ C), 1.52 к (4H, 2CH ₂ Me), 4.98 c (4H, 2CH ₂ O), 7.62–8.22 м [8H, (C ₆ H ₄) ₂] |
| Va | 0.87 т (6H, 2Me), 1.21 c (12H, 2Me ₂ COO), 1.49 c (12H, 2Me ₂ C), 1.35–1.70 м [8H, 2(CH ₂) ₂], 4.97 c (4H, 2CH ₂ O), 7.55–8.20 м [8H, (C ₆ H ₄) ₂] |
| VIa | 1.21 c (18H, 2Me ₃ COO), 1.50 c (12H, 2Me ₂ C), 5.01 c (4H, 2CH ₂ O), 7.85–8.57 м [6H, (C ₆ H ₃) ₂] |
| VI6 | 0.90 т (6H, 2Me), 1.22 c (12H, 2Me ₂ COO), 1.51 c (12H, Me ₂ C), 1.55 к (4H, 2CH ₂), 5.03 c (4H, 2CH ₂ O), 7.90–8.58 м [6H, (C ₆ H ₃) ₂] |
| VIa | 0.89 т (6H, 2Me), 1.22 c (12H, 2Me ₂ COO), 1.40–1.65 м [8H, 2(CH ₂) ₂], 1.53 c (12H, 2Me ₂ C), 5.02 c (4H, 2CH ₂ O), 7.85–8.55 м [6H, (C ₆ H ₃) ₂] |
| VIIa | 1.23 c (36H, 4Me ₃ COO), 1.51 c (24H, 4Me ₂ C), 7.40–7.95 м [8H, (C ₆ H ₄) ₂] |
| VII6 | 0.87 т (12H, 4Me), 1.19 c (24H, 4Me ₂ COO), 1.48 c (24H, 4Me ₂ C), 1.50 к (8H, 4CH ₂ Me), 7.48–7.97 м [8H, (C ₆ H ₄) ₂] |
| VIIa | 0.88 т (12H, 4Me), 1.21 c (24H, 4Me ₂ COO), 1.52 c (24H, 4Me ₂ C), 1.35–1.70 м [16H, 4(CH ₂) ₂], 7.52–7.97 м [8H, (C ₆ H ₄) ₂] |
| IXa | 1.21 c (36H, 4Me ₃ COO), 1.55 c (24H, 4Me ₂ C), 3.85 c (3H, MeO), 7.25–7.95 м (7H, C ₆ H ₄ –C ₆ H ₃) |
| IX6 | 0.90 т (12H, 4Me), 1.21 c (24H, 4Me ₂ COO), 1.53 c (24H, 4Me ₂ C), 1.53 к (8H, 4CH ₂), 3.85 c (3H, MeO), 7.30–7.94 м (7H, C ₆ H ₄ –C ₆ H ₃) |
| IXa | 0.89 т (12H, 4Me), 1.20 c (24H, 4Me ₂ COO), 1.35–1.65 м [16H, 4(CH ₂) ₂], 1.52 c (24H, 4Me ₂ C), 3.85 c (3H, MeO), 7.30–7.95 м (7H, C ₆ H ₄ –C ₆ H ₃) |
| Xa | 1.25 c (36H, 4Me ₃ COO), 1.53 c (24H, 4Me ₂ C), 7.71–8.28 м [6H, (C ₆ H ₃) ₂] |
| X6 | 0.86 т (12H, 4Me), 1.20 c (24H, 4Me ₂ COO), 1.50 c (24H, 4Me ₂ C), 1.50 к (8H, 4CH ₂), 7.70–8.27 м [6H, (C ₆ H ₃) ₂] |
| Xa | 0.89 т (12H, 4Me), 1.20 c (24H, 4Me ₂ COO), 1.40–1.60 м [16H, 4(CH ₂) ₂], 1.50 c (24H, 4Me ₂ C), 7.72–8.25 м [6H, (C ₆ H ₃) ₂] |

Таблицы 141.

Данные УФ спектров пероксидов (Va-в, VIa-в, VIIa-в-Ха-в).

| № | $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) |
|------|------------------------------------------------------------------------------|
| Va | 204 (37), 290 (37) |
| V6 | 204 (37), 286 (38) |
| Va | 205 (37), 288 (38) |
| VIa | 218 (39), 238 (24), 245 (38), 254 (45), 292 (25), 309 (27), 322 (13) |
| VI6 | 217 (38), 238 (24), 245 (38), 254 (47), 293 (25), 311 (27), 330 (12) |
| VIa | 217 (38), 238 (24), 245 (38), 254 (47), 293 (25), 311 (27), 330 (12) |
| VIIa | 208 (31), 263 (23) |
| VII6 | 209 (30), 262 (26) |
| VIIa | 207 (33), 265 (22) |
| IXa | 206 (32), 260 (16), 295 (10) |
| IX6 | 208 (32), 260 (16), 295 (10) |
| IXa | 208 (31), 260 (15), 293 (10) |
| Xa | 215 (19), 234 (18), 240 (33), 249 (44), 275 (8), 285 (12), 298 (13), 325 (3) |
| X6 | 215 (20), 233 (20), 241 (35), 249 (46), 271 (9), 282 (13), 300 (14), 329 (3) |
| Xa | 214 (19), 235 (19), 240 (36), 249 (44), 270 (8), 290 (10), 300 (10), 330 (3) |

Таблица 142.

Оценка термоустойчивости пероксидов (Va-в, VIa-в, VIIa-в-Ха-в).

| № | ДТГ (первая стадия разложения) | | | ТГ, потеря массы, % | ДТА, экзотик | | Порядок реакции по Киссинджеру, n | E _a , кДж/моль |
|------|--------------------------------|---------------|--------------|---------------------|--------------|--------------|-----------------------------------|---------------------------|
| | начало, °C | окончание, °C | максимум, °C | | начало, °C | максимум, °C | | |
| Va | 136 | 173 | 167 | 51.0 | 137 | 168 | 1.43 | 139 |
| Vб | 132 | 183 | 163 | 26.5 | 134 | 167 | 1.39 | 138 |
| Vв | 132 | 195 | 178 | 22.5 | 131 | 180 | 1.16 | 136 |
| VIa | 143 | 200 | 176 | 8.6 | 143 | 181 | 1.00 | 115 |
| VIб | 141 | 205 | 177 | 21.0 | 142 | 180 | 1.36 | 146 |
| VIв | 139 | 205 | 180 | 14.0 | 141 | 181 | 1.26 | 142 |
| VIIa | 125 | 185 | 162 | 38.5 | 124 | 165 | 1.41 | 120 |
| VIIб | 118 | 187 | 145 | 31.0 | 118 | 150 | 1.54 | 117 |
| VIIв | 121 | 198 | 165 | 27.5 | 120 | 170 | 1.26 | 111 |
| IXa | 125 | 205 | 175 | 37.0 | 125 | 182 | 1.26 | 117 |
| IXб | 121 | 210 | 175 | 35.0 | 121 | 178 | 1.06 | 111 |
| IXв | 120 | 212 | 173 | 30.0 | 120 | 176 | 1.21 | 106 |
| Ха | 132 | 190 | 178 | 49.0 | 132 | 181 | 1.34 | 125 |
| Xб | 125 | 205 | 174 | 40.5 | 127 | 178 | 1.37 | 119 |
| Xв | 123 | 190 | 165 | 34.0 | 124 | 170 | 1.43 | 116 |

Синтезированные соединения представляют собой бесцветные кристаллические вещества (Va, VIa-в), вязкие, слегка окрашенные жидкости (Vб, в) или густые смолы (VIIa-в-Ха-в). Пероксиды (Va-в, VIa-в, VIIa-в-Ха-в) хорошо растворимы в обычных органических растворителях и не растворимы в воде, стабильны при хранении при 20-23°C и при длительном хранении при 0-5°C в темноте. Выходы, константы, данные элементного анализа и определения молекулярной массы криоскопией в бензоле пероксидов (Va-в, VIa-в, VIIa-в-Ха-в) представлены в Таблице 139, данные ПМР спектров – в Таблице 140, УФ спектров – в Таблице 141.

В ИК спектрах пероксисодержащих ацетиленовых сложных эфиров 4,4¹-бифенилдикарбоновой и 2,2¹-сульфонил-4,4¹-бифенилдикарбоновой кислот (Va-в, VIa-в) и бифенилдигидрокситетрапероксидов (VIIa-в-Ха-в) отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний $C\equiv CH$ исходных монозамещенных пероксиалкинов (Ia-в) [163] и присутствуют полосы поглощения CH_{Alk} при 2985±5 о. с., 2945±5 о. с. и 2875±5 о. с.; CH_{Ar} при 3090±5 сл., 3050±5 сл., 820±10 с., 760±10 с. и 700±10 сл. см⁻¹; скелетных колебаний Ar при 1605±5 ср., 1640±10 ср. см⁻¹. В ИК спектрах сложных эфиров (Va-в, VIa-в) наблюдается полоса поглощения валентных колебаний $C=O$ сложноэфирной группы при 1730±20 о.с. см⁻¹; для спиртов (VIIa-в-Ха-в) отмечены валентные колебания OH в области 3430±20 с. см⁻¹.

Методом дериватографии [192] была произведена оценка термической устойчивости синтезированных пероксидов. Сравнительную оценку термоустойчивости сложных эфиров (Va-в, VIa-в) и пероксиспиртов (VIIa-в-Ха-в) проводили по температуре начала разложения ($T_{н.р.}$), характеру процесса и величине потери массы (Таблица 142). На первой стадии (до 173-212°C) разложение пероксидов (Va-в, VIa-в, VIIa-в-Ха-в) протекает с явно выраженным экзотермическим эффектом (термограммы ДТА), остальные стадии потери массы

протекают без заметных тепловых эффектов и соответствуют в значительной мере удалению летучих продуктов распада. Обработкой экзотермического сигнала на термограммах ДТА были рассчитаны порядок реакции термораспада (n) и кажущиеся энергии активации (E_a). Пероксиды (Va-в, VIa-в, VIIa-в-Ха-в) являются относительно термически стабильными соединениями и начинают разлагаться с заметной скоростью при 118-143°C. Пероксисодержащие сложные эфиры (Va-в, VIa-в) термически более устойчивы, чем пероксиспирты (VIIa-в-Ха-в), и начинают разлагаться при 132-141°C (E_a 138-142 кДж/моль, n 1.16-1.43), что в среднем на ~9-14°C выше температуры начала разложения пероксиспиртов. Соединения (VIIa-в-Ха-в) разлагаются также с меньшими энергиями активации (E_a 111-125 кДж/моль, n 1.06-1.54). Пероксисодержащий сложный эфир (VIa) начинает разлагаться при плавлении (Таблицы 139 и 142), что изменяет характер процесса разложения (E_a 115 кДж/моль, n 1.00) по сравнению с разложением соединений (Va-в, VIб, в). Пероксисодержащие сложные эфиры и спирты на основе 2,2¹-сульфонил-4,4¹-бифенилдикарбоновой кислот (VIa-в, Ха-в) обладают несколько большей термической устойчивостью по сравнению с производными 4,4¹-бифенилдикарбоновой и 2-метокси-4,4¹-бифенилдикарбоновой кислот (Va-в, VIIa-в, IXa-в). Величины $T_{н.р.}$ соединений (VIa-в, Ха-в) в среднем на 5-7°C выше температур начала разложения соединений (Va-в, VIIa-в, IXa-в). В ряду пероксиспиртов (VIIa-в-Ха-в) соединения с *трет.*-бутилпероксигруппами (VIIa-Ха) распадаются с большими энергиями активации (до ~11 кДж/моль), чем аналогичные соединения с *трет.*-пентилперокси- (VIIб-Хб) и 2-метил-2-пентилпероксигруппами (VIIв-Хв), что согласуется с данными оценки термоустойчивости и квантово-химическими расчетами [437-439, 472] моно- и полициклических пероксиспиртов [100]. В ряду сложных эфиров (Va-в, VIa-в) зависимость термоустойчивости от строения *трет.*-алкилпероксигруппы менее заметна.

Введение в состав молекул органических пероксидов различных химических элементов, в том числе серы [473], позволяет придать пластмассам, получаемым с применением этих пероксидных инициаторов [131, 147-149], комплекс уникальных, ценных и полезных свойств [466-469].

Дихлорангидриды 4,4¹-бифенилдикарбоновых кислот (IVa-в) получали по методикам [474].

Пероксисодержащие ацетиленовые сложные эфиры 4,4¹-бифенилдикарбоновых кислот (Va-в, VIa-в). 0.0045 моль бутиллития (гексановый раствор) прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до -40 – 20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.0055 моль пероксиалкина (Ia-в) в 30 мл абсолютного эфира. Смесь продолжали перемешивать 1 ч и прибавляли к ней 0.0025 моль параформа, поднимали температуру до 20-23°C в течение 1-2 ч, перемешивали еще 3-4 ч и оставляли на 18 ч при этой температуре (см. [31]). К полученному раствору пероксиалкоголята лития (III) в один прием при интенсивном перемешивании прибавляли 0.0018 моль дихлорангидридов 4,4¹-

бифенилдикарбоновых кислот (IVa-в). Реакционную смесь перемешивали 3-4 ч и выдерживали 18 ч при 20-23°C. Затем к ней добавляли 100 мл гексана, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO_3 , снова водой, сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли. Пероксиды (Va, VIa-в) очищали перекристаллизацией из гексана, соединения (Vб, в) – методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия (элюент – гексан).

Ацетиленовые бифенилгидрокситетрапероксиды (VIIa-в-Ха-в). 0.013 моль бутиллития (гексановый раствор) прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до -40 – -20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.015 моль пероксиалкина (Ia-в) в 30 мл абсолютного эфира. Смесь продолжали перемешивать 1 ч и прибавляли к ней 0.0018 моль дихлорангидридов 4,4'-бифенилдикарбоновых кислот (IVa-в). Реакционную смесь перемешивали 3-4 ч и выдерживали 18 ч при 20-23°C. Затем к ней добавляли 100 мл гексана, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO_3 , снова водой, сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли. Пероксиды (VIIa-в-Ха-в) очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – эфир, гексан – 1:4).

Более подробно материалы подглавы 8.3. изложены в работах [40, 475].

Глава 9.

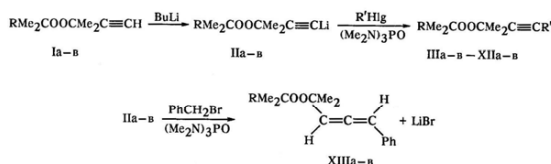
Функционализация 3-метил-3-*трет.*-алкилперокси-1-бутинов замещением терминального атома водорода через пероксиацетилены лития

Введение в состав молекул органических пероксидов различных функциональных групп, в том числе содержащих некоторые химические элементы [473], позволяет придавать пластмассам, получаемым с применением этих пероксидных инициаторов [131, 147-149], комплекс уникальных, ценных и полезных свойств [466-469]. Для решения поставленной задачи необходимо использование пероксиацетиленов лития [127-130], позволяющих функционализировать 3-метил-3-*трет.*-алкилперокси-1-бутины ($\text{ROOCMe}_2\text{C}\equiv\text{CH}$) замещением терминального атома водорода ($-\text{C}\equiv\text{CH}$) через пероксиацетилены лития ($\text{ROOCMe}_2\text{C}\equiv\text{CLi}$) на различные функциональные группы ($\text{ROOCMe}_2\text{C}\equiv\text{CR}^1$) [36, 64, 65, 69, 70].

9.1. 2-Метил-2-*трет.*-алкилпероксиалк-3-ины

В работе [65] описан синтез дизамещенных пероксиалкинов – 2-метил-2-*трет.*-алкилпероксиалк-3-инов (IIIa-в-XIIa-в) реакцией пероксиацетиленов лития (IIa-в), полученных действием бутиллития на 3-метил-3-*трет.*-алкилперокси-1-бутины (Ia-в) [127-130], с иодистым метилом или бромистыми *n*-алкилами в присутствии гексаметилтриамида фосфорной кислоты. При этом, как и в случае непероксидных ацетиленов лития [476], происходит конденсация с

образованием соответствующих 2-метил-2-*трет.*-алкилпероксиалк-3-инов (IIIa-в-XIIa-в).



I-XIII, R = Me (a), Et (б), Pr (в); R' = Me (IIIa-в), Et (IVa-в), Bu (Va-в), (CH₃)₃Me (VIa-в), (CH₃)₃Me (VIIa-в), (CH₃)₁₁Me (VIIIa-в), (CH₃)₁₄Me (IXa-в), (CH₃)₁₅Me (Xa-в), (CH₃)₁₇Me (XIa-в), (CH₃)₂Ph (XII a-в); Hg = I (III), Br (IV-XIII).

Таблица 143.

Выходы, физико-химические характеристики и данные элементного анализа пероксисодержащих алкинов (IIIa-в-XIIa-в) и алленов (XIIIa-в).

| № соединения | Выход, % | Т. кип., °С (р. мм рт.ст.) | d ₂₀ ²⁰ | n _D ²⁰ | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | M | |
|--------------|----------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------|-------|------------------------------------------------|--------------|-------|-------|-------|
| | | | | | С | Н | | С | Н | найд. | выч. |
| IIIa | 96 | 75-76 (50) | 0.9727 | 1.4290 | 70.13 | 11.03 | C ₁₀ H ₁₈ O ₂ | 70.55 | 10.66 | 165.8 | 170.3 |
| IIIб | 82 | 64-65 (15) | 1.0421 | 1.4370 | 71.35 | 10.80 | C ₁₁ H ₂₀ O ₂ | 71.70 | 10.94 | 171.8 | 184.3 |
| IIIв | 63 | 52-53 (2) | 0.9915 | 1.4345 | 73.03 | 11.33 | C ₁₂ H ₂₂ O ₂ | 72.68 | 11.18 | 190.4 | 198.3 |
| IVa | 73 | 75-76 (20) | 0.9056 | 1.4275 | 71.94 | 11.11 | C ₁₁ H ₂₀ O ₂ | 71.70 | 10.94 | 179.1 | 184.3 |
| IVб | 57 | 70-71 (10) | 0.9279 | 1.4285 | 73.04 | 11.25 | C ₁₂ H ₂₂ O ₂ | 72.68 | 11.18 | 186.6 | 198.3 |
| IVв | 66 | 56-57 (2) | 0.9543 | 1.4335 | 73.77 | 11.44 | C ₁₃ H ₂₄ O ₂ | 73.54 | 11.39 | 203.7 | 212.3 |
| Va | 59 | 56-57 (2) | 0.9378 | 1.4320 | 73.77 | 11.50 | C ₁₃ H ₂₄ O ₂ | 73.54 | 11.39 | 203.8 | 212.3 |
| Vб | 73 | 75-76 (2) | 0.9369 | 1.4360 | 74.55 | 11.70 | C ₁₄ H ₂₆ O ₂ | 74.29 | 11.58 | 220.1 | 226.4 |
| Vв | 65 | 82-83 (2) | 0.9346 | 1.4375 | 75.10 | 11.90 | C ₁₅ H ₂₈ O ₂ | 74.95 | 11.74 | 229.7 | 240.4 |
| VIa | 69 | 48-49 (4·10 ⁻³) | 0.9320 | 1.4360 | 75.15 | 12.01 | C ₁₅ H ₂₈ O ₂ | 74.95 | 11.74 | 228.7 | 240.4 |
| VIб | 62 | 56-57 (4·10 ⁻³) | 0.9951 | 1.4400 | 76.04 | 12.03 | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ | 75.54 | 11.89 | 238.7 | 254.4 |
| VIв | 68 | 64-65 (4·10 ⁻³) | 0.9570 | 1.4405 | 76.76 | 12.44 | C ₁₇ H ₃₂ O ₂ | 76.06 | 12.01 | 250.1 | 268.4 |
| VIIa | 83 | - | 1.0143 | 1.4465 | 77.22 | 12.44 | C ₁₉ H ₃₆ O ₂ | 76.97 | 12.24 | 281.5 | 296.5 |
| VIIб | 84 | - | 1.0219 | 1.4475 | 77.88 | 12.58 | C ₂₀ H ₃₈ O ₂ | 77.36 | 12.33 | 299.4 | 310.5 |
| VIIв | 78 | - | 0.9996 | 1.4480 | 78.10 | 12.66 | C ₂₁ H ₄₀ O ₂ | 77.72 | 12.42 | 303.1 | 324.5 |
| VIIIa | 84 | - | 1.0676 | 1.4465 | 78.03 | 12.61 | C ₂₁ H ₄₀ O ₂ | 77.72 | 12.42 | 306.8 | 324.5 |
| VIIIб | 82 | - | 0.9875 | 1.4475 | 78.52 | 12.61 | C ₂₂ H ₄₂ O ₂ | 78.05 | 12.50 | 325.4 | 338.6 |
| VIIIв | 56 | - | 1.0627 | 1.4480 | 78.86 | 12.75 | C ₂₃ H ₄₄ O ₂ | 78.35 | 12.58 | 333.0 | 352.6 |
| IXa | 84 | - | 1.0246 | 1.4500 | 78.88 | 12.81 | C ₂₄ H ₄₆ O ₂ | 78.63 | 12.65 | 350.2 | 366.6 |
| IXб | 75 | - | 1.0340 | 1.4525 | 79.03 | 12.94 | C ₂₅ H ₄₈ O ₂ | 78.88 | 12.71 | 367.0 | 380.7 |
| IXв | 78 | - | 1.0577 | 1.4520 | 79.61 | 12.94 | C ₂₆ H ₅₀ O ₂ | 79.12 | 12.77 | 380.7 | 394.7 |
| Xa | 76 | - | 1.1106 | 1.4515 | 79.16 | 12.81 | C ₂₅ H ₄₈ O ₂ | 78.88 | 12.71 | 360.0 | 380.7 |
| Xб | 78 | - | 1.0909 | 1.4545 | 79.66 | 12.93 | C ₂₆ H ₅₀ O ₂ | 79.12 | 12.77 | 380.3 | 394.7 |
| Xв | 76 | - | 1.0739 | 1.4540 | 79.84 | 13.04 | C ₂₇ H ₅₂ O ₂ | 79.35 | 12.82 | 390.1 | 408.7 |
| XIIa | 85 | - | 1.0595 | 1.4525 | 79.77 | 12.99 | C ₂₇ H ₅₂ O ₂ | 79.35 | 12.82 | 392.4 | 408.7 |
| XIIб | 71 | - | 1.0443 | 1.4555 | 79.78 | 13.04 | C ₂₈ H ₅₄ O ₂ | 79.56 | 12.87 | 401.4 | 422.7 |
| XIIв | 76 | - | 1.0090 | 1.4540 | 80.04 | 13.11 | C ₂₉ H ₅₆ O ₂ | 79.75 | 12.92 | 417.4 | 436.8 |
| XIIIa | 58 | 72-73 (4·10 ⁻³) | 1.1544 | 1.4915 | 77.69 | 9.01 | C ₁₇ H ₂₄ O ₂ | 78.42 | 9.29 | 251.7 | 260.4 |
| XIIIб | 53 | - | 1.0859 | 1.4890 | 78.55 | 9.33 | C ₁₈ H ₂₆ O ₂ | 78.79 | 9.55 | 263.3 | 274.4 |
| XIIIв | 53 | - | 1.0891 | 1.4860 | 78.93 | 9.61 | C ₁₉ H ₂₈ O ₂ | 79.19 | 9.78 | 275.8 | 288.4 |
| XIIIa | 60 | 74-75 (4·10 ⁻³) | 1.1079 | 1.5220 | 78.25 | 8.99 | C ₁₈ H ₂₆ O ₂ | 78.01 | 9.00 | 234.3 | 246.3 |
| XIIIб | 61 | - | 1.1773 | 1.5180 | 78.96 | 9.50 | C ₁₇ H ₂₄ O ₂ | 78.42 | 9.29 | 250.4 | 260.4 |
| XIIIв | 58 | - | 1.2010 | 1.5185 | 79.11 | 9.66 | C ₁₈ H ₂₆ O ₂ | 78.79 | 9.55 | 270.1 | 274.4 |

При реакции пероксиацетиленидов лития (IIa-в) с бромистым бензилом происходит образование пероксисодержащих алленов (XIIIa-в), что было доказано путем анализа ИК, УФ и ПМР спектров этих соединений [477].

Синтезированные соединения (IIIa-в-XIIIa-в) – бесцветные жидкости, хорошо растворимые в обычных органических и не растворимы в воде. Соединения (IIIa-в-XIIIa-в) стабильны при хранении при 0-5°С. Выходы, физико-химические характеристики и данные элементного анализа пероксисодержащих алкинов (IIIa-в-XIIa-в) и алленов (XIIIa-в) представлены в Таблице 143, данные ПМР спектров – в Таблице 144.

В ИК спектрах соединений (IIIa-в-XIIIa-в) идентифицированы полосы поглощения, подтверждающие их строение.

Таблица 144.

ПМР спектры пероксисодержащих алкинов (IIIa-в-XIIIa-в) и алленов (XIIIa-в).

| № соединения | Спектры ЯМР ^1H , δ , м.д. |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IIIa | 1.25 c (9H, Me_3COO), 1.45 c (6H, Me_2C), 1.83 c (3H, Me) |
| IIIб | 0.89 τ (3H, MeCH_2), 1.20 c (6H, Me_2COO), 1.45 c (6H, Me_2C), 1.52 κ (2H, CH_2), 1.82 c (3H, $\text{MeC}\equiv\text{C}$) |
| IIIв | 0.91 τ [3H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_2$], 1.23 c (6H, Me_2COO), 1.46 c (3H, Me_2C), 1.35–1.53 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 1.87 c (3H, $\text{MeC}\equiv\text{C}$) |
| IVa | 1.13 τ (3H, Me), 1.27 c (9H, Me_2COO), 1.47 c (6H, Me_2C), 2.27 κ (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| IVб | 0.89 τ (3H, MeCH_2), 1.12 τ (3H, $\text{MeCH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 1.21 c (6H, Me_2COO), 1.45 c (6H, Me_2C), 1.51 κ (2H, CH_2), 2.21 κ (2H, $\text{MeCH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| IVв | 0.91 τ [3H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_2$], 1.12 τ (3H, $\text{MeCH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 1.22 c (6H, Me_2COO), 1.44 c (3H, Me_2C), 1.40–1.52 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 2.21 κ (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| Va | 0.92 τ [3H, $\text{Me}_2(\text{CH}_2)_2$], 1.26 c (9H, Me_2COO), 1.35–1.57 м [4H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_2$], 1.45 c (6H, Me_2C), 2.19 τ (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| Vб | 0.90 τ (6H, 2Me), 1.21 c (6H, Me_2COO), 1.35–1.52 м [4H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_2$], 1.46 c (6H, Me_2C), 1.52 κ (2H, CH_2Me), 2.19 τ (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| Vв | 0.91 τ (6H, 2Me), 1.21 c (6H, Me_2COO), 1.34–1.61 м [8H, $2(\text{CH}_2)_2$], 1.46 c (6H, Me_2C), 2.19 τ (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| VIa | 0.89 τ (3H, Me), 1.25 c (9H, Me_2COO), 1.17–1.52 м [8H, $(\text{CH}_2)_4$], 1.46 c (6H, Me_2C), 2.18 τ (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| VIб | 0.89 τ (6H, 2Me), 1.20 c (6H, Me_2COO), 1.16–1.52 м [8H, $(\text{CH}_2)_4$], 1.45 c (6H, Me_2C), 1.52 κ (2H, $\text{MeCH}_2\text{CMe}_2$), 2.18 τ (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| VIв | 0.89 τ (6H, 2Me), 1.20 c (6H, Me_2COO), 1.15–1.57 м [12H, $(\text{CH}_2)_2$ и $(\text{CH}_2)_4$], 1.45 c (6H, Me_2C), 2.19 τ (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| VIIa | 0.89 τ (3H, Me), 1.25 c (9H, Me_2COO), 1.17–1.55 м [16H, $(\text{CH}_2)_8$], 1.47 c (6H, Me_2C), 2.03–2.27 м (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| VIIб | 0.89 τ (6H, 2Me), 1.20 c (6H, Me_2COO), 1.17–1.53 м [16H, $(\text{CH}_2)_8$], 1.45 c (6H, Me_2C), 1.53 κ (2H, $\text{MeCH}_2\text{CMe}_2$), 2.08–2.27 м (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| VIIв | 0.90 τ (6H, 2Me), 1.20 c (6H, Me_2COO), 1.17–1.57 м [20H, $(\text{CH}_2)_8$ и $(\text{CH}_2)_2$], 1.45 c (6H, Me_2C), 2.10–2.25 м (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| VIIIa | 0.88 τ (3H, Me), 1.24 c (9H, Me_2COO), 1.22–1.37 м [20H, $(\text{CH}_2)_{10}$], 1.45 c (6H, Me_2C), 2.03–2.27 м (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| VIIIб | 0.89 τ (6H, 2Me), 1.20 c (6H, Me_2COO), 1.23–1.32 м [20H, $(\text{CH}_2)_{10}$], 1.44 c (6H, Me_2C), 1.51 κ (2H, $\text{MeCH}_2\text{CMe}_2$), 2.10–2.26 м (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| VIIIв | 0.87 τ [3H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_{11}$], 0.92 τ [3H, $\text{Me}(\text{CH}_2)_2$], 1.21 c (6H, Me_2COO), 1.18–1.53 м [24H, $(\text{CH}_2)_2$ и $(\text{CH}_2)_{10}$], 1.45 c (6H, Me_2C), 2.18 τ (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| IXa | 0.87 τ (3H, Me), 1.25 c (9H, Me_2COO), 1.17–1.53 м [26H, $(\text{CH}_2)_{10}$], 1.45 c (6H, Me_2C), 2.18 τ (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| IXб | 0.89 τ (6H, 2Me), 1.19 c (6H, Me_2COO), 1.17–1.53 м [26H, $(\text{CH}_2)_{12}$], 1.45 c (6H, Me_2C), 1.53 κ (2H, $\text{MeCH}_2\text{CMe}_2$), 2.17 τ (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| IXв | 0.86 τ (6H, 2Me), 1.17–1.67 м [30H, $(\text{CH}_2)_2$ и $(\text{CH}_2)_{12}$], 1.20 c (6H, Me_2COO), 1.47 c (6H, Me_2C), 2.17 τ (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| Xa | 0.87 τ (3H, Me), 1.25 c (9H, Me_2COO), 1.17–1.57 м [28H, $(\text{CH}_2)_{12}$], 1.44 c (6H, Me_2C), 2.17 τ (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| Xб | 0.89 τ (6H, 2Me), 1.20 c (6H, Me_2COO), 1.18–1.63 м [30H, CH_2 и $(\text{CH}_2)_{12}$], 1.45 c (6H, Me_2C), 2.17 τ (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| Xв | 0.87 τ (6H, 2Me), 1.20 c (6H, Me_2COO), 1.17–1.57 м [32H, $(\text{CH}_2)_2$ и $(\text{CH}_2)_{14}$], 1.45 c (6H, Me_2C), 2.17 τ (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| XIa | 0.87 τ (3H, Me), 1.26 c (9H, Me_2COO), 1.20–1.57 м [32H, $(\text{CH}_2)_{12}$], 1.45 c (6H, Me_2C), 2.18 τ (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| XIб | 0.88 τ (6H, 2Me), 1.20 c (6H, Me_2COO), 1.17–1.67 м [36H, CH_2 и $(\text{CH}_2)_{16}$], 1.45 c (6H, Me_2C), 2.17 τ (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| XIв | 0.89 τ , 0.91 τ (6H, 2Me), 1.20 c (6H, Me_2COO), 1.19–1.61 м [38H, $(\text{CH}_2)_2$ и $(\text{CH}_2)_{18}$], 1.45 c (6H, Me_2C), 2.17 τ (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| XIIa | 1.24 c (9H, Me_2COO), 1.25 c (6H, Me_2C), 2.46 τ и 2.82 τ (2H и 2H, 2CH_3), 7.24 c (5H, Ph) |
| XIIб | 0.90 τ (3H, Me), 1.20 c (6H, Me_2COO), 1.45 c (6H, Me_2C), 1.50 κ (2H, CH_2Me), 2.45 τ и 2.82 τ (2H и 2H, 2CH_3), 7.24 c (5H, Ph) |
| XIIв | 0.90 τ (3H, Me), 1.20 c (6H, Me_2COO), 1.35–1.60 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 1.45 c (6H, Me_2C), 2.46 τ и 2.82 τ (2H и 2H, 2CH_3), 7.24 c (5H, Ph) |
| XIIIa | 1.25 c (9H, Me_2COO), 1.34 c и 1.40 c (6H, Me_2C), 5.82 д и 6.25 д (1H и 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ 7.3 Гц, 2-CH), 7.15–7.40 м (5H, Ph) |
| XIIIб | 0.87 τ (3H, Me), 1.20 c (6H, Me_2C), 1.35 c и 1.40 c (6H, Me_2C), 1.55 κ (2H, CH_3), 5.77 д и 6.22 д (1H и 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ 7.2 Гц, 2-CH), 7.05–7.40 м (5H, Ph) |
| XIIIв | 0.90 τ (3H, Me), 1.20 c (6H, Me_2COO), 1.35 c и 1.41 c (6H, Me_2C), 1.30–1.60 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 5.80 д и 6.21 д (1H и 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ 7.1 Гц, 2-CH), 7.05–7.40 м (5H, Ph) |

Наличие группы $\text{C}\equiv\text{C}$ в соединениях (IIIa-в-XIIIa-в) подтверждается полосой валентных колебаний при $2248\pm 1 \text{ см}^{-1}$ средней интенсивности. Присутствие группы $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ в соединениях (XIIIa-в) подтверждается полосой валентных колебаний при $1955\pm 1 \text{ см}^{-1}$ высокой интенсивности [163, 302]. Фенильные группы в ИК спектрах соединений (XIIIa-в-XIIIa-в) проявляются в виде группы из трех полос валентных колебаний связей C-H бензольного кольца при 3098 ± 4 , 3070 ± 4 и $3045\pm 2 \text{ см}^{-1}$, полосами 1600 ± 5 , 1500 ± 5 , 870 ± 5 и $700\pm 5 \text{ см}^{-1}$ деформационных колебаний скелета бензольного кольца.

В УФ спектрах соединений (Ia-в, IIIa-в-XIa-в) присутствует максимум поглощения при 210 ± 3 нм (ϵ 150), обусловленная $\pi \rightarrow \pi^*$ электронным переходом в группе $C \equiv C$.

Таблица 145.

Данные дериватографической оценки термической устойчивости дизамещенных пероксиалкинов (Va-в-XIIa-в) и алленов (XIIIa-в).

| № соеди- нения | Температура, °C | | | Потеря массы, % |
|-------------------|-----------------|------|-------|--------------------|
| | нач. | кон. | макс. | |
| Va | 137 | 195 | 165 | 83 |
| Vб | 134 | 200 | 170 | 85 |
| Vв | 135 | 200 | 168 | 82 |
| VIa | 138 | 205 | 167 | 74 |
| VIб | 137 | 205 | 166 | 68 |
| VIв | 139 | 210 | 169 | 71 |
| VIIa | 140 | 197 | 179 | 41 |
| VIIб | 139 | 200 | 177 | 45 |
| VIIв | 137 | 200 | 178 | 45 |
| VIIIa | 140 | 195 | 179 | 32 |
| VIIIб | 137 | 197 | 176 | 34 |
| VIIIв | 137 | 195 | 175 | 33 |
| IXa | 142 | 195 | 178 | 30 |
| IXб | 140 | 215 | 185 | 30 |
| IXв | 141 | 195 | 180 | 25 |
| Xa | 146 | 200 | 187 | 20 |
| Xб | 140 | 205 | 186 | 16 |
| Xв | 139 | 198 | 178 | 19 |
| XIa | 148 | 205 | 185 | 20 |
| XIб | 142 | 200 | 177 | 17 |
| XIв | 141 | 197 | 180 | 22 |
| XIIa | 132 | 205 | 179 | 67 |
| XIIб | 131 | 200 | 177 | 53 |
| XIIв | 132 | 198 | 174 | 40 |
| XIIIa | 129 | 195 | 175 | 31 |
| XIIIб | 127 | 192 | 171 | 36 |
| XIIIв | 126 | 197 | 170 | 32 |

В УФ спектрах соединений (ХIIа-в) присутствует полоса поглощения при 212 ± 2 нм (ϵ 10000), подтверждающая наличие фенильных групп. УФ спектры фенилсодержащих алленов (ХIIIа-в) содержат два максимума поглощения при 213 ± 2 нм (ϵ 12000) и 254 ± 1 нм (ϵ 12000), обусловленные группами Ph-C=C=C [302].

Методом дериватографии [100, 101, 192] произведена сравнительная оценка термической устойчивости пероксиалкинов (Va-в-ХIIа-в) и алленов (ХIIIа-в). Исследование соединений (IIIа-в-IVа-в) не проводились из-за их высокой летучести, обусловленной низкой молекулярной массой. Анализ данных термогравиметрии показывает, что на кривых ДТГ и ТГ наблюдается от одной (Va-в, VIа-в, XIIа) до двух (VIIа-в, VIIIа-в, XIIб, в, XIIIа-в) и трех выраженных стадий потери массы (IXа-в-XIа-в). Данные термической устойчивости синтезированных пероксидов на первой стадии разложения представлены в Таблице 145.

Пероксиалкины (Va-в-ХIIа-в) и пероксисодержащие аллены (ХIIIа-в) – относительно термически стабильные соединения. Пероксиды (Va-в-ХIIIа-в) начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом лишь при температурах $126-148^\circ\text{C}$. Пероксиалкины (Va-в-ХIIа-в) обладают несколько большей термической устойчивостью по сравнению с пероксисодержащими алленами (ХIIIа-в); последние разлагаются при $126-129^\circ\text{C}$, что на $\sim 5-7^\circ\text{C}$ ниже начала разложения соответствующих пероксиалкинов. В ряду пероксиалкинов (Va-в-ХIа-в) наблюдается понижение летучести и некоторое повышение термической устойчивости с увеличением длины углеводородного радикала у $\text{C}\equiv\text{C}$ группы. Наиболее термически стабильными являются пероксиалкины с длинноцепными гексадецильным (Ха-в) и октадецильным (ХIа-в) радикалами у $\text{C}\equiv\text{C}$ группы (Таблица 145). По сравнению с вышеназванными пероксидами, пероксиалкины (ХIIа-в) с алкильным радикалом у $\text{C}\equiv\text{C}$ группы несколько менее термически стабильны, они разлагаются при $131-132^\circ\text{C}$, что на $3-16^\circ\text{C}$ ниже начала разложения пероксиалкинов (Va-в-ХIа-в). Следует отметить также несколько большую термическую устойчивость длинноцепных пероксиалкинов (Ха, ХIа) с *трет.*-бутилпероксигруппой по сравнению с соединениями с *трет.*-пентилперокси- и 2-метил-2-пентилпероксигруппами (Хб, в, ХIб, в). В случае же пероксиалкинов с меньшей длиной углеводородного радикала у $\text{C}\equiv\text{C}$ группы (Va-в-IXа-в) различие в термической устойчивости в зависимости от строения алкилпероксигруппы менее заметно.

2-Метил-2-[*трет.*-бутил-(IIIа) или *трет.*-пентил-(IIIа), или 2-метил-2-пентил-(IIIв)]пероксипент-3-ины. 0.04 Моль бутиллития (гексановый раствор) прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до $-40 - -20^\circ\text{C}$ и интенсивно перемешиваемому раствору 0.02 моль пероксиалкина (Iа-в) в 10 мл абсолютного эфира. Смесь продолжали перемешивать 1 ч и прибавляли к ней 0.05 моль иодистого метила и 5 мл гексаметилтриамида фосфорной кислоты, поднимали

температуру до 20-23°C в течение 1-2 ч, перемешивали еще 3-4 ч и оставляли на 18 ч. К реакционной смеси добавляли 100 мл гексана, органический слой отделяли, промывали водой и насыщенным раствором NaHCO₃, сушили CaCl₂. Растворитель удаляли. Пероксиды перегоняли в вакууме.

2-Метил-2-[трет.-бутил-(IVа-ХIIа) или трет.-пентил-(IVб-ХIIIб), или 2-метил-2-пентил-(IVв-ХIIIв)]перокси[гексины (IVа-в) или октины (Va-в), или децины (VIа-в), или тетрадецины (VIIа-в), или гексадецины (VIIIа-в), или гексадецины (VIIIа-в), или нонадецины (IXа-в), или эйкозины (Ха-в), или докозины (XIа-в)]-3-ины или [6-фенилгекс-3-ины (ХIIа-в)] или [5-фенилпента-3,4-диены (ХIIIа-в)]. 0.022 Моль бутиллития (гексановый раствор) прибавляли в токе аргона за 0.5 ч к охлажденному до -40 - -20°C и интенсивно перемешиваемому раствору 0.025 моль пероксиалкина (Iа-в) в 10 мл абсолютного эфира. Смесь продолжали перемешивать 1 ч и прибавляли к ней 0.02 моль бромистого алкила или аралкила и 3 мл гексаметилтриамида фосфорной кислоты, поднимали температуру до 20-23°C в течение 1-2 ч, перемешивали еще 3-4 ч и оставляли на 18 ч. К реакционной смеси добавляли 100 мл гексана, органический слой отделяли, промывали водой и насыщенным раствором NaHCO₃, сушили CaCl₂. Растворитель удаляли. Пероксиды (IVа-в-VIа-в, XIIа, XIIIа) перегоняли в вакууме. Соединения (VIIа-в-XIа-в, XIIб, в, XIIIб, в) очищали с помощью колоночной хроматографии на оксиде алюминия, элюент – гексан.

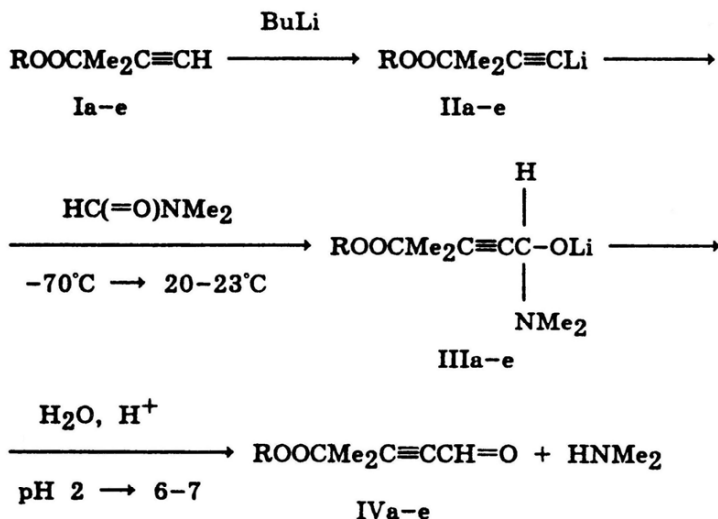
Более подробно материалы подглавы 9.1. изложены в работах [65, 478].

9.2. 4-Метил-4-трет.-алкил(аралкил)перокси-2-пентинали

В работе [64] описан синтез ацетиленовых пероксисодержащих альдегидов (IVа-е) реакцией пероксиацетиленидов лития (IIа-е), полученных действием бктиллития на 3-метил-3-трет.-алкил(циклоалкил, араалкил)перокси-1-бутины (Iа-е), с диметилформамидом (ДМФА) при -70°C (мольное соотношение пероксиацетиленид лития-ДМФА 1:1.25). При этом, как и в случае непероксидных ацетиленидов лития [377], следует ожидать присоединения пероксиацетиленидов лития (IIа-е) к карбонильной группе ДМФА с образованием комплексов присоединения (IIIа-е), последующий гидролиз которых водным раствором кислоты приводит к соответствующим пероксисодержащим альдегидам (IVа-е).

Синтезированные соединения (IVа-е) – бесцветные жидкости, хорошо растворимые в обычных органических растворителях и нерастворимые в воде. Соединения (IVа-е) стабильны при хранении при 0-5°C. При выдерживании при 20-23°C они постепенно темнеют. Физико-химические константы, выходы пероксидов (IVа-е) представлены в Таблице 146, данные ПМР спектров – в Таблице 147.

В ИК спектрах соединений (IVа-е) идентифицированы полосы, подтверждающие их строение [163, 212, 302, 361].



R = CMe₃ (a), CMe₂Et (б), CMe₂(CH₂)Me (в), CMe₂C₆H₁₁-цикло (г), CMe₂Ph (д), CPh₃ (е).

Таблица 146.

Ацетиленовые пероксисодержащие альдегиды (IVa-e).

| № | Выход, % | Т. кип., °C (μ, мм рт. ст.) | d ₂₀ ²⁰ | n _D ²⁰ | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | M ^a | |
|-----|----------|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------|-------|------------------------------------------------|--------------|------|----------------|-----------|
| | | | | | С | Н | | С | Н | найдено | вычислено |
| IVa | 72.4 | 55-56 (1) | 0.9513 | 1.4445 | 64.93 | 8.82 | C ₁₀ H ₁₆ O ₃ | 65.19 | 8.75 | 177.6 | 184.2 |
| IVб | 57.9 | 44-45 (0.02) | 0.9485 | 1.4460 | 67.40 | 9.11 | C ₁₁ H ₁₈ O ₃ | 66.64 | 9.15 | 190.0 | 198.3 |
| IVв | 52.9 | 47-48 (0.02) | 0.9327 | 1.4425 | 68.21 | 9.67 | C ₁₂ H ₂₀ O ₃ | 67.89 | 9.50 | 204.9 | 212.3 |
| IVг | 58.5 | 72-73 (0.02) | 0.9870 | 1.4730 | 71.44 | 10.03 | C ₁₅ H ₂₄ O ₃ | 71.39 | 9.59 | 241.5 | 252.4 |
| IVд | 62.2 | 76-77 (0.02) | 1.0101 | 1.5075 | 73.39 | 7.72 | C ₁₅ H ₁₈ O ₃ | 73.15 | 7.37 | 235.4 | 246.3 |
| IVе | 59.5 | - | 1.1925 | 1.5750 | 81.42 | 6.26 | C ₂₅ H ₂₂ O ₃ | 81.06 | 5.99 | 356.3 | 370.4 |

Примечание. а) Молекулярная масса соединений (IVa-e) определена методом криоскопии в бензоле.

Таблица 147.

Данные ПМР спектров пероксисодержащих альдегидов (IVa-e).

| № | δ, м. д. |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IVa | 1.25 с (Me ₃ COO), 1.55 с (Me ₂), 9.23 с (CHO) |
| IVб | 0.91 т (Me), 1.23 с (Me ₂ COO), 1.53 с (Me ₂ C), 1.56 κ (CH ₂), 9.25 с (CHO) |
| IVв | 0.91 т (Me), 1.22 с (Me ₂ COO), 1.52 с (Me ₂ C), 1.43-1.62 м [(CH ₂) ₂], 9.24 с (CHO) |
| IVг | 1.17 с (Me ₂ COO), 1.52 с (Me ₂ C), 0.85-2.04 м (C ₆ H ₁₁ -цикло), 9.27 с (CHO) |
| IVд | 1.54 с (Me ₂ COO), 1.64 с (Me ₂ C), 7.21-7.60 м (Ph), 9.25 с (CHO) |
| IVе | 1.37 с (Me ₂ C), 7.17-7.45 м (3Ph), 9.00 с (CHO) |

Таблица 148.

Геометрические и другие расчетные характеристики пероксидного фрагмента $\text{RMe}_2\text{C}^1\text{-O}^2\text{-O}^3\text{-C}^4\text{Me}_2\text{C}\equiv\text{CR}^1$ пероксисодержащих альдегидов (IVa-e).

| № | Длина связи, Å | | | Валентный угол, град | | Двугранный угол $\text{C}^1\text{O}^2\text{O}^3\text{C}^4$, град | Заряды на атомах, ед. эл. | | | |
|-----|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | $\text{C}^1\text{-O}^2$ | $\text{O}^2\text{-O}^3$ | $\text{O}^3\text{-C}^4$ | $\text{C}^1\text{O}^2\text{O}^3$ | $\text{O}^2\text{O}^3\text{C}^4$ | | C^1 | O^2 | O^3 | C^4 |
| Ia | 1.438 | 1.296 | 1.442 | 115.404 | 115.004 | 155.234 | 0.062 | -0.191 | -0.184 | 0.207 |
| IIa | 1.435 | 1.299 | 1.444 | 114.923 | 114.626 | 170.840 | 0.068 | -0.198 | -0.188 | 0.222 |
| IVa | 1.438 | 1.298 | 1.440 | 114.849 | 114.395 | 176.466 | 0.064 | -0.192 | -0.188 | 0.196 |
| IVb | 1.437 | 1.299 | 1.439 | 114.755 | 114.518 | 174.041 | 0.079 | -0.193 | -0.183 | 0.196 |
| IVв | 1.437 | 1.299 | 1.439 | 114.716 | 114.517 | 179.170 | 0.078 | -0.193 | -0.183 | 0.197 |
| IVг | 1.443 | 1.297 | 1.440 | 116.466 | 114.547 | 163.334 | 0.092 | -0.199 | -0.180 | 0.195 |
| IVд | 1.441 | 1.298 | 1.439 | 114.737 | 114.578 | 177.863 | 0.137 | -0.197 | -0.182 | 0.197 |
| IVe | 1.444 | 1.297 | 1.441 | 115.182 | 114.763 | 163.071 | 0.274 | -0.197 | -0.178 | 0.194 |

Продолжение таблицы 148.

| № | Энергия, эВ | | Дипольный момент, Д | Теплота образования, H_f , ккал/моль | Теплота гидрирования связи O-O, ккал/моль | Т. разл., °C (макс.), метод дериватографии |
|-----|-------------|-------|---------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|
| | ВЗМО | НВМО | | | | |
| Ia | -10.295 | 1.600 | 0.698 | 23.229 | -92.129 | - |
| IIa | -9.086 | 0.746 | 6.291 | 5.381 | -92.585 | - |
| IVa | -10.532 | 0.048 | 2.952 | -14.591 | -91.616 | 160 |
| IVб | -10.494 | 0.053 | 2.904 | -16.484 | -91.942 | 157 |
| IVв | -10.488 | 0.054 | 2.928 | -20.789 | -92.445 | 158 |
| IVг | -10.434 | 0.048 | 2.826 | -19.871 | -94.689 | 147 |
| IVд | -9.419 | 0.037 | 2.994 | 25.787 | -94.094 | 145 |
| IVe | -9.260 | 0.032 | 2.951 | 103.181 | -94.336 | 148 |

Наличие группы CHO подтверждается полосами валентных колебаний C=O при $1675\pm 5\text{ см}^{-1}$ (IVa-г), $1690\pm 5\text{ см}^{-1}$ (IVд, е) и связи C-H при $2745\pm 5\text{ см}^{-1}$ (IVa-д), последняя слабо выражена в спектре соединения (IVe) [163]. Колебания ацетиленовой группы представлены полосой поглощения высокой интенсивности при $2223\pm 2\text{ см}^{-1}$, указывающей на сопряжение с карбонильной группой фрагмента $\text{-C}\equiv\text{C-C=O}$ [477]. Полосы 1165 и $1055\pm 5\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям связи C-O фрагмента C-O-O-C . Сильная полоса поглощения при $866\pm 1\text{ см}^{-1}$ в спектре соединений (IVa-д) обусловлена колебаниями скелета $\text{C}_3\text{C-O}$ и связи O-O [148-150, 163]. Наличие *трет.*-бутильной группы в соединении (IVa) подтверждается также увеличением интенсивности одной из двух полос деформационных колебаний группы CH_3 при 1380 и $1370\pm 5\text{ см}^{-1}$. *гем*-Диметильные группы, поглощающие в этой же области в ИК спектрах соединений (IVб-е), имеют полосы поглощения приблизительно одинаковой интенсивности. В ИК спектре соединения (IVг) с циклогексановым заместителем наблюдается наложение полос поглощения групп CH_2 и CH_3 , проявляющиеся в увеличении интенсивности полос валентных колебаний связей C-H при 2930 и 2860 см^{-1} по сравнению с соединениями (IVa-в, д, е). Фенильные группы в ИК спектрах соединений (IVд, е) проявляются в виде группы из трех полос валентных колебаний связей C-H бензольного кольца при 3095 , 3068 и $3038\pm 2\text{ см}^{-1}$, полосой внеплоскостных

деформационных колебаний скелета бензольного кольца при 1610 и $1502 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ [163].

Сопряженная группировка $\text{C}\equiv\text{C}=\text{O}$ в УФ спектрах характеризуется двумя максимумами поглощения при $221 \pm 1 \text{ нм}$ (ϵ 5000) и $227 \pm 1 \text{ нм}$ (ϵ 5000) (IVa-г). В УФ спектрах соединений (IVд, е), содержащих также и фенильные группы, имеется один максимум поглощения при 210 нм (ϵ 10000) (IVд) и 207 нм (ϵ 38000) (IVе).

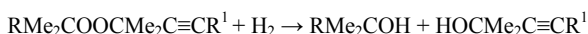
С целью определения прочности О-О связи в синтезированных пероксидах были проведены квантово-химические расчеты ацетиленовых пероксиальдгидов (IVa-е), исходного пероксиалкина (Ia), пероксиацетиленда лития (IIa) [437-439, 472], а также дериватографические исследования соединений (IVa-е) [100, 101, 192]. Для квантово-химических расчетов применяли полуэмпирический метод ССП МО ЛКАО в валентном приближении МПДП. Даже в более ранних модификациях и при неполной оптимизации геометрии (ограниченное число основных параметров) метод МПДП дает достаточно удовлетворительные результаты для пероксиалкинов, пероксиалкиновых кислот и их производных [2, 3, 62, 63, 64, 100, 101, 479].

Вышеприведенным методом [213-215] была проведена полная оптимизация всех геометрических параметров (длин связей, валентных и двугранных углов) соединений (Ia, IIa, IVa-е). Оптимизированные длины связей, валентные и двугранные углы, заряды на атомах пероксидного фрагмента $\text{RMe}_2\text{C}^1\text{-O}^2\text{-O}^3\text{-C}^4\text{Me}_2\text{C}\equiv\text{CR}^1$, а также энергии верхних занятых и нижних вакантных молекулярных орбиталей (ВЗМО и НВМО), дипольные моменты, теплоты образования и теплоты гидрирования связи О-О соединений (Ia, IIa, IVa-е) приведены в Таблице 148.

Метод МПДП достаточно полно передает структурные характеристики исследуемых соединений, за исключением некоторого систематического занижения длин связи О-О $\sim 0.15 \text{ \AA}$ по сравнению с данными работ [147, 480] и данными рентгеноструктурного анализа для родственных пероксидных соединений [52, 113].

Следует отметить достаточно большой разброс в величинах двугранных углов $\text{C}^1\text{-O}^2\text{-O}^3\text{-C}^4$. В связи с этим были проведены дополнительные исследования поверхности потенциальной энергии в зависимости от величины угла $\text{C}^1\text{-O}^2\text{-O}^3\text{-C}^4$ [464, 472], которые показали, что данный угол в соединениях (Ia, IIa, IVa-е) может изменяться в достаточно широких ($\sim 15^\circ\text{C}$) пределах при незначительном изменении теплоты образования ($\sim 0.5\text{-}0.7 \text{ кКал/моль}$). Это свидетельствует о том, что реальная величина данного угла будет в значительной степени зависеть от условий его определения и учета сольватационных эффектов [481-486].

Проведен расчет теплот гидрирования связи О-О в соединениях (Ia, IIa, IVa-е) [387-392].



Анализ полученных значений теплот гидрирования (Таблица 148) показывает, что прочность связи О-О в *трет.*-алкилпероксидах (IVа-в) несколько выше, чем у соединений с циклоалкил- (IVг) и аралкилпероксигруппами (IVд, е) [теплоты гидрирования соединений (IVг-е) на 2-3 7 кКал/моль выше, чем соединений (IVа-в)]. Значения теплот гидрирования связи О-О в соединениях (Iа, IIа), используемых для синтеза альдегида (IVа), показывают, что замена атома водорода в пероксиалкине на литий не приводит к заметному изменению прочности связи О-О в соединении (IIа). При переходе от пероксиацетиленида лития (IIа) к альдегиду (IVа) наблюдается уменьшение теплоты гидрирования на 1 кКал/моль, что указывает на некоторое увеличение прочности О-О связи у альдегида (IVа) по сравнению с пероксиацетиленидом лития (IIа).

Как следует из данных Таблицы 148, для соединений (IVа-в) с *трет.*-алкилпероксигруппами наблюдается незначительное различие значений зарядов на атомах кислорода связи О-О, что указывает на ее способность к преимущественному гомолитическому разрыву [148], в частности, при термическом воздействии (в отсутствие сольватирующих эффектов [481-486]). У соединений (IVг-е) с циклоалкил- и аралкилпероксигруппами различие в зарядах на атомах кислорода несколько более заметно, что указывает на возможный вклад гетеролитического разрыва связи О-О при термическом распаде.

Рассмотрение значений ВЗМО и НВМО пероксисодержащих альдегидов (IVг-е) с учетом основного вклада в заселенность ВЗМО и НВМО атомных орбиталей кислорода связи О-О [147] показывает, что устойчивость к нуклеофильным реагентам, определяемая энергией НВМО (чем она ниже, тем меньше энергия активации процесса), выше у аралкильных пероксидов (IVд, е). Они же обладают и большей склонностью к гетеролитическому разрыву связи О-О под действием электрофильных реагентов, определяемой энергией ВЗМО (чем она выше, тем легче протекает реакция).

Данные по термической устойчивости соединений (IVа-е), полученные методом дериватографии [100, 101, 192], показывают, что разложение пероксисодержащих альдегидов (IVг-в) представляет собой двухстадийный процесс, соединения (IVг, д) распадаются в три стадии. Температурный интервал их разложения на первой стадии составляет от 100-120 до 152-190°C с максимумом 145-160°C. Температура максимального разложения на первой стадии в случае соединений (IVа-в) с *трет.*-алкилпероксигруппами составляет 157-160°C, что на 10-15°C выше, чем для соединений с циклоалкил- (IVг) и аралкилпероксигруппами (IVд, е) (Таблица 148). Полученные данные находятся в соответствии с результатами квантово-химических расчетов.

4-Метил-4-трет.-бутилперокси (IVа)-, 4-трет.-пентилперокси (IVб)-, 4-(2-метил-2-пентилперокси) (IVв)-, 4-(2-циклогексил-2-пропилперокси) (IVг)-, 4-(2-фенил-2-пропилперокси) (IVд)-, 4-трифенилметилперокси (IVе)-2-пентинали. 0.02 Моль бутиллития (гексановый раствор) прибавляли в токе аргона в течение 0.5-1 ч к охлажденному до -40 - -20°C и интенсивно

перемешиваемому раствору 0.02 моль пероксиалкинов (Ia-e) в 20 мл абсолютного диэтилового эфира. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при этой температуре, охлаждали до -70°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 завершения гидролиза pH среды доводили до 6-7 (насыщенным раствором NaHCO_3), MgSO_4 . Растворитель удаляли. Полученные пероксисодержащие альдегиды (IVa-д) очищали перегонкой в вакууме. Соединение (IVe) растворяли в гексане, выдерживали при -5°C , отфильтровывали выпавший в виде осадка непрореагировавший пероксиалкин (Ie) и трифенилметанол, образующийся в результате частичного разложения пероксида (Ie) в процессе реакции, растворитель удаляли, остаток выдерживали в вакууме ($2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., 3 ч при $40-50^{\circ}\text{C}$).

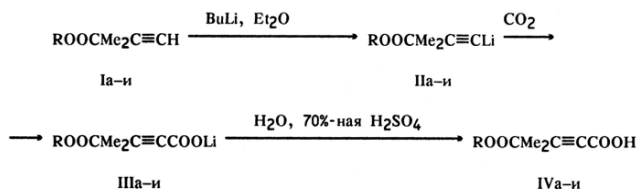
Более подробно материалы подглавы 9.2. изложены в работе [64].

9.3. 4-(2-*трет.*-Алкил(аралкил)перокси-4-метил-2-пентиновые кислоты

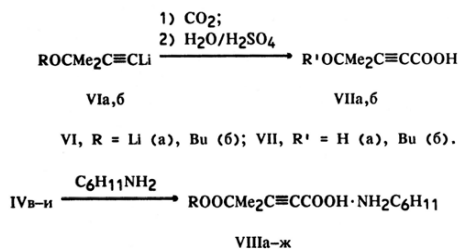
Возможность синтеза алкиновых кислот и их производных (сложные эфиры, амиды, N-ацилмочевины и соли), содержащих в составе молекулы реакционноспособные алкилпероксидные группы была показана в работе [62]. Такие соединения представляют интерес как высокотемпературные инициаторы для получения полимерных материалов и промоторов адгезии полимеров к металлам [61, 62]. Способ синтеза пероксиалкиновых кислот, изложенный в работе [62] и основанный на галоформном расщеплении пероксидных α -ацетиленовых кетонов [440, 471], позволил получить с препаративными выходами лишь два представителя 4-(2-*трет.*-алкил(аралкил)перокси-4-метил-2-пентиновых кислот с *трет.*-бутил и *трет.*-пентилпероксигруппами. Попытки получения других гомологов этих пероксисодержащих кислот приводили либо к низкой конверсии исходных пероксикетонов, либо к расщеплению их O-O связи.

В работе [36] описан метод синтеза различных пероксиалкиновых кислот с алкил(циклоалкил-, аралкил-)пероксигруппами (IVa-и) с использованием пероксиацетиленов лития (IIa-и) [127-130].

Пероксиацетилениды лития (IIa-и) получали металлизацией монозамещенных пероксиалкинов (Ia-и) бутиллитием [306] в среде диэтилового эфира и без выделения в индивидуальном состоянии, подвергали карбоксилированию твердой углекислотой с последующим выделением монопероксиалкиновых кислот (IVa-ж) и дипероксиалкиновых кислот с одной (IVз) или двумя (IVи) карбоксильными группами. Необходимым условием сохранения связей O-O пероксиалкинов (Ia-и) при действии на них бутиллития является молярное соотношение реагентов 1:1 и температура $-40 - -20^{\circ}\text{C}$.



I-IV, R = CMe₃ (а), CMe₂Et (б), CMe₂(CH₂)₂Me (в), CMe₂(CH₂)₄Me (г), CMe₂C₆H₁₁-цикло (д), CMe₂Ph (е), CPh₃ (ж), -CMe₂C≡CCMe₂OOCMe₃ (з); -CMe₂C≡CCMe₂OOCMe₂C≡CR' (и); R' = H (IIи), Li (IIи), COOLi (IIIи), COOH (IVи).



VIII, R = CMe₂(CH₂)₂Me (а), CMe₂(CH₂)₄Me (б), CMe₂C₆H₁₁-цикло (в), CMe₂Ph (г), CPh₃ (д), -CMe₂C≡CCMe₂OOCMe₃ (е), -CMe₂C≡CCMe₂OOCMe₂C≡CCOOH·NH₂C₆H₁₁ (ж).

При этом протекает только реакция замещения терминального протона этинильной группы соединений (Ia-и) на литий с образованием пероксиацетиленов лития (IIa-и), о чем свидетельствуют высокие выходы (до 80%) пероксиалкиновых кислот (IVa-и). Степень замещения протона этинильной группы пероксиалкинов (Ia-и) на литий была определена разложением ряда реакционных смесей D₂O, при этом выделены с выходами 56-79% дейтерированные пероксиацетилены ROOCMe₂C≡CD (Va-в) [R = CMe₃ (а), CMe₂C₆H₁₁-цикло (б), CMe₂Ph (в); степень замещения лития на дейтерий, по длинным спектров ПМР, составляла 95-97%]. При температуре выше 0°C происходит реакция бутиллития также по связи O-O пероксиалкинов (Ia-и) с ее разрывом, аналогично действию бутиллития на ди-*трет*-бутил- и дикумилпероксиды [487]. При этом образуются непероксидные ацетилены лития с группами LiO (VIa) и *n*-BuO (IVб), что подтверждается идентификацией среди продуктов карбоксилирования соответствующих непероксидных алкиновых кислот (VIIa, б).

Выходы пероксиалкиновых кислот (IVa-и) существенно снижаются. Так, при проведении стадии получения пероксиацетиленов лития (IIa) при 15-20°C выход кислоты (IVa) снижается с 80% (при оптимальных условиях) до ~37%, при 30-35°C – до 20%. Избыток бутиллития при металлизировании пероксиалкинов (Ia-и) приводит к увеличению выхода непероксидных ацетиленов лития и при оптимальных температурах (-40 - -20°C).

Таблица 149.
 Пероксисалкиновые кислоты (IVв-и), их циклогексиламмониевые соли (VIIIа-ж) и 1-дейтеропероксисалкины (Va-в).

| № | Выход, % | Т. пл., °С, или т. кип., °С (Р, мм рт. ст.) | d ₂₀ ²⁰ | n _D ²⁰ | Найдено, % | | | Формула | Вычислено, % | | | M ^в | |
|-------|----------|---------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------|-------|------|---------------------------------------------------------------|--------------|-------|------|----------------|-----------|
| | | | | | С | Н | N | | С | Н | N | найдено | вычислено |
| IVа | 45.2 | — | 1.0048 | 1.4570 | 63.57 | 8.71 | — | C ₁₂ H ₂₂ O ₄ | 63.14 | 8.83 | — | 222.0 | 228.3 |
| IVв | 58.3 | — | 0.9776 | 1.4565 | 65.64 | 9.73 | — | C ₁₄ H ₂₄ O ₄ | 65.60 | 9.44 | — | 250.4 | 256.3 |
| IVд | 52.3 | — | 1.0314 | 1.4770 | 67.31 | 9.20 | — | C ₁₅ H ₂₄ O ₄ | 67.14 | 9.01 | — | 262.6 | 268.4 |
| IVе | 45.0 | 64–65 | — | — | 68.39 | 6.78 | — | C ₁₅ H ₁₈ O ₄ | 68.69 | 6.92 | — | 263.0 | 262.3 |
| IVж | 58.3 | 109–110 | — | — | 78.13 | 6.25 | — | C ₂₅ H ₂₂ O ₄ | 77.70 | 5.74 | — | 378.4 | 386.4 |
| IVз | 80.9 | — | 1.0185 | 1.4635 | 63.27 | 8.28 | — | C ₁₈ H ₂₈ O ₆ | 65.51 | 8.29 | — | 332.8 | 340.4 |
| IVи | 50.8 | — | 1.0784 | 1.4765 | 61.36 | 6.90 | — | C ₂₀ H ₂₆ O ₈ | 60.90 | 6.64 | — | 391.5 | 394.4 |
| Vа | 76.6 | 43–44 (30) | 0.8556 | 1.4120 | 68.78 | 10.95 | — | C ₉ H ₁₅ D ₀₂ | 68.75 | 10.90 | — | 150.6 | 157.2 |
| Vб | 56.0 | 40–41 (0.1) | 0.9291 | 1.4605 | 75.06 | 11.19 | — | C ₁₄ H ₂₃ D ₀₂ | 74.62 | 11.18 | — | 210.6 | 225.3 |
| Vв | 78.8 | 70–71 (1) | 0.9915 | 1.4965 | 76.70 | 8.64 | — | C ₁₄ H ₁₇ D ₀₂ | 76.68 | 8.73 | — | 215.3 | 219.3 |
| VIIIа | 90.9 | 111–112 | — | — | 66.73 | 10.30 | 3.79 | C ₁₈ H ₃₃ N ₃ O ₄ | 66.02 | 10.16 | 4.28 | — | 327.5 |
| VIIIб | 71.4 | 111–112 | — | — | 67.43 | 10.60 | 3.95 | C ₂₀ H ₃₇ N ₃ O ₄ | 67.57 | 10.49 | 3.94 | — | 355.5 |
| VIIIв | 94.6 | 147–148 | — | — | 68.80 | 10.37 | 3.97 | C ₂₁ H ₃₇ N ₃ O ₄ | 68.63 | 10.15 | 3.81 | — | 367.5 |
| VIIIг | 97.2 | 119–120 | — | — | 69.92 | 8.78 | 3.49 | C ₂₁ H ₃₁ N ₃ O ₄ | 69.78 | 8.64 | — | — | 361.5 |
| VIIIд | 92.6 | 136–137 | — | — | 76.34 | 7.54 | 2.04 | C ₃₁ H ₃₅ N ₃ O ₄ | 76.67 | 7.26 | 2.88 | — | 485.6 |
| VIIIе | 68.2 | 100–101 | — | — | 65.56 | 9.54 | 3.43 | C ₂₄ H ₄₁ N ₃ O ₆ | 65.58 | 9.40 | 3.19 | — | 439.6 |
| VIIIж | 41.7 | 138–139 | — | — | 64.47 | 8.64 | 4.63 | C ₃₂ H ₅₂ N ₂ O ₈ | 64.84 | 8.84 | 4.73 | — | 592.8 |

Примечание. а) Молекулярная масса соединений (IVв-и) найдена по алкалметрическому определению карбоксильных групп, при титровании использован 0.1 н. водный раствор NaOH. Молекулярная масса соединений (Va-в) найдена криоскопически в бензоле.

Таблица 150.
 ПМР спектры пероксисалкиновых кислот (IVв-и), их циклогексиламмониевых солей (VIIIа-ж) и 1-дейтеропероксисалкинов (Va-в).

| № | δ, м. д. |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IVа | 0.85 с (3H, Me), 1.10 с (6H, Me ₂ COO), 1.43 с (6H, Me ₂ C), 1.20–1.50 м (6H, (CH ₂) ₂), 11.00 с (1H, COOH) |
| IVв | 0.82 с (3H, Me), 1.14 с (6H, Me ₂ COO), 1.44 с (6H, Me ₂ C), 1.12–1.52 м (8H, (CH ₂) ₄), 11.28 с (1H, COOH) |
| IVд | 1.16 с (6H, Me ₂ COO), 1.50 с (6H, Me ₂ C), 1.40–1.90 м (11H, C ₆ H ₁₁ -цикло), 10.70 с (1H, COOH) |
| IVе | 1.50 с (6H, Me ₂ COO), 1.60 с (6H, Me ₂ C), 7.14–7.46 м (5H, Ph), 10.62 с (1H, COOH) |
| IVж | 1.28 с (6H, Me ₂ C), 7.08–7.38 м (15H, 3Ph), 10.92 с (1H, COOH) |
| IVз | 1.23 с (9H, Me ₂ COO), 1.44 с, 1.49 с, 1.57 с (18H, 3Me ₂ C), 10.82 с (1H, COOH) |
| IVи | 1.50 с, 1.56 с (24H, 4Me ₂ C), 9.74 с (2H, 2COOH) |
| Vа | 1.22 с (9H, Me ₂ COO), 1.44 с (6H, Me ₂ C) |
| Vб | 1.14 с (6H, Me ₂ COO), 1.44 с (6H, Me ₂ C), 0.98–1.92 м (11H, C ₆ H ₁₁ -цикло) |
| Vв | 1.45 с (6H, Me ₂ COO), 1.57 с (6H, Me ₂ C), 7.12–7.49 м (5H, Ph) |
| VIIIа | 0.90 с (3H, Me), 1.22 с (6H, Me ₂ COO), 1.48 с (6H, Me ₂ C), 1.16–2.22 м (15H, C ₆ H ₁₁ -цикло), 7.86 с (3H, NH ₃) |
| VIIIб | 0.88 с (3H, Me), 1.22 с (6H, Me ₂ COO), 1.48 с (6H, Me ₂ C), 1.16–2.18 м (19H, (CH ₂) ₆ и C ₆ H ₁₁ -цикло), 8.24 с (3H, NH ₃) |
| VIIIв | 1.08–2.20 м (22H, 2C ₆ H ₁₁ -цикло), 1.16 с (6H, Me ₂ COO), 1.48 с (6H, Me ₂ C), 7.98 с (3H, NH ₃) |
| VIIIг | 1.12–2.16 м (11H, C ₆ H ₁₁ -цикло), 1.50 с (6H, Me ₂ COO), 1.62 с (6H, Me ₂ C), 7.24–7.56 м (5H, Ph), 7.90 с (3H, NH ₃) |
| VIIIд | 1.20 с (6H, Me ₂ C), 1.00–2.14 м (11H, C ₆ H ₁₁ -цикло), 7.20–7.48 м (15H, 3Ph), 7.94 с (3H, NH ₃) |
| VIIIе | 1.24 с (9H, Me ₂ COO), 1.44 с, 1.48 с, 1.52 с (18H, 3Me ₂ C), 1.20–2.20 м (11H, C ₆ H ₁₁ -цикло), 7.94 с (3H, NH ₃) |
| VIIIж | 1.50 с, 1.54 с (24H, 4Me ₂ C), 1.10–2.20 м (22H, 2C ₆ H ₁₁ -цикло), 7.68 с (6H, 2NH ₃) |

Таблица 151.
 Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксидов (IVв-и, VIIIа-ж).

| № | Стадии процесса разложения | Т. разл., °С | | | Потеря массы, % |
|-------|----------------------------|--------------|--------|-------|-----------------|
| | | нач. | конеч. | макс. | |
| IVв | 1 | 130 | 175 | 155 | 58 |
| | 2 | 185 | 375 | — | 30 |
| | 3 | 380 | 460 | — | 5 |
| IVг | 1 | 125 | 180 | 158 | 40 |
| | 2 | 190 | 235 | — | 18 |
| | 3 | 255 | 380 | — | 28 |
| IVд | 1 | 128 | 182 | 160 | 47 |
| | 2 | 182 | 205 | — | 10 |
| | 3 | 205 | 415 | — | 37 |
| IVе | 1 | 100 | 142 | 130 | 20 |
| | 2 | 155 | 210 | — | 27 |
| | 3 | 215 | 365 | — | 38 |
| IVж | 1 | 120 | 165 | 148 | 10 |
| | 2 | 130 | 385 | — | 73 |
| | 3 | 130 | 170 | 155 | 69 |
| IVи | 1 | 180 | 330 | — | 16 |
| | 2 | 125 | 180 | 165 | 32 |
| | 3 | 180 | 212 | — | 13 |
| VIIIа | 1 | 215 | 315 | — | 15 |
| | 2 | 122 | 170 | 150 | 82 |
| | 3 | 180 | 375 | — | 10 |
| VIIIб | 1 | 128 | 185 | 155 | 75 |
| | 2 | 200 | 320 | — | 16 |
| | 3 | 130 | 175 | 150 | 69 |
| VIIIв | 1 | 200 | 230 | — | 20 |
| | 2 | 125 | 190 | 145 | 75 |
| | 3 | 128 | 170 | 155 | 10 |
| VIIIг | 1 | 230 | 385 | — | 73 |
| | 2 | 120 | 195 | 147 | 77 |
| | 3 | 120 | 195 | 155 | 74 |

При молярном соотношении бутиллитий-пероксиалкин (Ia) 2:1 (-40 - -20°C) основными продуктами карбоксилирования являются алкиновые кислоты (VIIa, б) в количестве соответственно 0.18 и 0.37 моль на 1 моль исходного пероксиалкина (Ia).

Как было показано в работе [62], пероксиалкиновые кислоты являются реакционноспособными соединениями, позволяющими получать их различные функциональные производные по карбоксильной группе [440, 470, 471]. В работе [36] описано получение пероксидсодержащих циклогексиламмониевых солей (VIIIa-ж). Аналогичные соли кислот (IVa, б) были описаны в работе [62]. Циклогексиламмониевые соли (VIIIa-ж) получали взаимодействием кислот (IVв-и) с циклогексиламином в среде диэтилового эфира [207].

Пероксиалкиновые кислоты представляют собой бесцветные жидкости (IVв-д, з, и) или твердые вещества (IVе, ж). Циклогексиламмониевые соли (VIIIa-ж) – кристаллические соединения. Кислоты (IVa-и) растворимы в обычных органических растворителях и не растворимы в воде, циклогексиламмониевые соли (VIIIa-ж) растворимы в хлороформе. Соединения (IVa-и, VIIIa-ж) стабильны при хранении при 20 - 23°C и длительном хранении при 0 - 5°C . Физико-химические константы, выходы пероксиалкиновых кислот, циклогексиламмониевых солей, а также дейтерированных ацетиленовых пероксидов (Va-в) представлены в Таблице 149, данные ПМР спектров – в Таблице 150. Физико-химические параметры кислот (IVa, б) соответствуют данным, приведенным в работе [62].

В ИК спектрах соединений (IVв-и, Va-в, VIIIa-ж) обнаружен ряд характеристических полос, подтверждающих их строение. Карбоксильная группа пероксиалкиновых кислот (IVв-и) характеризуется полосами поглощения валентных колебаний групп $\text{C}=\text{O}$ и OH соответственно при 1685 ± 5 и 3550 - 2450 cm^{-1} , ацетиленовая группа проявляется в виде интенсивной полосы при 2250 ± 5 cm^{-1} [163]. Наличие сопряженной группировки $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{O}$ подтверждали данными УФ спектров, характеризующихся наличием двух максимумов поглощения при 210 ± 1 нм (ϵ 7000) и 215 ± 1 нм (ϵ 6000) – для соединений (IVв-д, з); 210 нм (ϵ 13000) и 215 нм (ϵ 10000) – для соединений (IVе); при 206 нм (ϵ 7000) и 232 нм (ϵ 2000) – для кислоты (IVи). В УФ спектре соединения (IVж) в результате наложения максимумов поглощения группировки $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{O}$ и фенильных групп имеется один максимум поглощения при 211 нм (ϵ 25000).

В ИК спектрах циклогексиламмониевых солей (VIIIa-ж) обнаружены характеристические полосы симметричных колебаний карбоксилат-ионов при 1565 ± 5 cm^{-1} , перекрывающиеся с полосами $\delta(\text{NH}_3^+)$ [207, 212]. В ИК спектрах дейтерированных пероксидов (Va-в) имеются полосы поглощения валентных колебаний связей $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\equiv\text{C}-\text{D}$ соответственно, при 1965 ± 5 и 2603 ± 2 cm^{-1} .

Методом дериватографии [100, 101, 192] произведена оценка термической устойчивости пероксиалкиновых кислот (IVв-и) и их циклогексиламмониевых солей (VIIIa-ж) (Таблица 151). Алкиновые кислоты с *трет.*-алкил- и циклоалкилпероксигруппами (IVв-д, з, и) являются термически более

устойчивыми соединениями по сравнению с кислотами (IVe, ж) с аралкилпероксигруппами. Циклогексиламмониевые соли (VIIIa-в, е, ж) по термической устойчивости находятся на уровне исходных кислот, соли же аралкилпероксисалкиновых кислот (VIIIг, д) обладают большей термической устойчивостью по сравнению с пероксидами (IVe, ж).

4-(2-Метил-2-пентилперокси)- (IVв), 4(2-метил-2-гептилперокси)- (IVг), 4-(2-циклогексил-2-пропилперокси)- (IVд), 4-(2-фенил-2-пропилперокси)- (IVе), 4-трифенилметилперокси- (IVж), 4-(1,1,4-триметил-4-трет-бутилперокси-2-пентилперокси)- (IVз) -4-метил-2-пентиновые кислоты; 4,4,7,7,10,10,13,13-октаметил-5,6,11,12-тетраокса-2,8,14-гексадекатрининдиновая кислота (IVи). В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, загружали раствор 0.02 моль пероксисалкина (IV-и) в 20 мл сухого эфира и охлаждали до -40 - -20°C. Затем при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона прибавляли за 1 ч раствор 0.02 моль бутиллития [для пероксисалкина (IVи) 0.04 моль] 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, экстрагировали диэтиловым эфиром для удаления непрореагировавших пероксисалкинов, водный слой обрабатывали 70%-ной H₂SO₄ (до pH 1.0). Целевые соединения из водного слоя экстрагировали диэтиловым эфиром (3 x 100 мл), сушили MgSO₄, растворитель удаляли. Соединения (IVв-д, з, и) очищали выдерживанием в вакууме в течение 3-4 ч при 60°C (*p* 2·10⁻² мм рт. ст.), пероксисалкиновые кислоты (IVе, ж) – кристаллизацией из гексана.

1-Дейтеро-3-метил-3-трет-бутилперокси- (Va), -3-(2-циклогексил-2-пропилперокси)- (Vб), -3-(2-фенил-2-пропилперокси)- (Vв) –бутины. К реакционной смеси, полученной, как описано выше для кислот (IVв-и) из 0.02 моль пероксисалкина (IIa, д, е) (до обработки сухим льдом), прибавляли по каплям при 0°C и перемешивании 0.06 моль D₂O. Температуру реакционной смеси поднимали за 1 ч до 20-23°C и перемешивали 2 ч. Осадок LiOD отделяли, соединения (Va-в) очищали перегонкой в вакууме.

4-н-Бутокси- (VIIa), 4-гидрокси- (VIIб), -4-метил-2-пентиновые кислоты. Получали взаимодействием 0.02 моль пероксисалкина (Ia) и 0.04 моль бутиллития (раствор в гексане) аналогично вышеприведенной методике получения пероксисодержащих алкиновых кислот (IVв-з). Продукт реакции выдерживали в вакууме в течение 2-3 ч при 60°C (*p* 2·10⁻² мм рт. ст.), затем растворяли в гексане. Из гексанового раствора при -5°C выпадали кристаллы гидроксикислоты (VIIa) (продукт дополнительно перекристаллизовывали из хлороформа). Получали 0.45 г соединения (VIIa) с т. пл. 88-90°C, что соответствует литературным данным [488]. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1690, 3300-2450 (COOH), 3405 (OH), 2248 (C≡C). Спектр ПМР (DMSO-*d*₆, 80МГц), δ , м. д.: 1.37 с (6H, Me₂C), 5.37 с (2H, COOH и OH). Найдено, %: С 56.25, 56.40; Н 6.44, 6.84; М 126.1 (по алкалиметрическому определению карбоксильной группы). C₆H₈O₃. Вычислено, %: С 56.25; Н 6.29; М

128.1. Остаток после отделения гидроксикислоты (VIIa) и удаления гексана представлял собой практически чистую кислоту (VIIб). ИК спектр (CCl_4), ν , cm^{-1} : 1680, 3400-2450 (COOH), 2245 ($\text{C}\equiv\text{C}$). Спектр ПМР (CCl_4 , 60МГц), δ , м. д.: 0.73 т (3H, Me), 1.16 с, 1.27с и 1.00-1.43 м [6H, Me_2C и 4H, $(\text{CH}_2)_2$], 3.30 т (2H, CH_2O), 9.93 с (1H, COOH). Найдено, %: С 63.89, 63.85; Н 8.01, 8.41; М 175.4 (по алкалиметрическому определению карбоксильной группы). $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 65.49; Н 8.75; М 184.2.

Циклогексиламмониевые соли пероксиалкиновых кислот (VIIа-ж).
Получали взаимодействием 0.01 моль пероксиалкиновых кислот (IVв-з) и 0.01 моль [0.02 моль для дикислоты (IVи)] циклогексиламина при 20-23°C в среде безводного эфира. Осадок соли отфильтровывали, промывали эфиром и сушили в вакууме (1 мм рт. ст.).

Более подробно материалы подглавы 9.3. изложены в работах [36, 97, 98].

9.4. 3-Метил-3-*трет.*-алкил(циклоалкил, аралкил)перокси-1-триалкил(арил)силил-1-бутины

Ацетиленовые пероксиды с триметилсилильной группой в γ -положении к группе О-О обладают малой летучестью, устойчивостью к гидролизу и могут быть использованы в качестве высокотемпературных инициаторов при получении резинотехнических изделий и отверждающих агентов лаковых композиций [66-68].

В работе [69] описан способ синтеза различных ацетиленовых γ -кремнийсодержащих алкил(циклоалкил, аралкил)пероксидов, заключающийся в реакции 3-метил-3-*трет.*-алкил(циклоалкил, аралкил)перокси-1-бутинов (Iа-и) с бутиллитием и в последующем взаимодействии образующихся пероксиацетиленидов лития [127-130] с триметил(фенил)хлорсиланом, диметилдихлорсиланом и винилтрихлорсиланом [138]. При этом образуются ацетиленовые кремнийсодержащие моно- (IIIа-ж, IVа-ж), ди- (IVз, V) и трипероксиды (VI).

Синтезированные пероксиды (IIIа-ж, IVа-з, V, VI) представляют собой бесцветные жидкости (IIIа-ж, IVб-е, з, V, VI) или твердые вещества (IVа, ж), хорошо растворимые в обычных органических растворителях, не летучи, устойчивы к гидролизу, стабильны при хранении. Их физико-химические константы и выходы представлены в Таблице 152, данные ПМР спектров – в Таблице 153.

В ИК спектрах пероксидов (IIIа-ж, IVа-з, V, VI) имеются полосы поглощения в области $2178\pm 2 \text{ cm}^{-1}$, характерные для связей $\text{C}\equiv\text{C}$; 1250 cm^{-1} (Si-Me); $1430, 1120-1110 \text{ cm}^{-1}$ (Si-Ph) [163]. В УФ спектрах алкил(циклоалкил)пероксидов (IVа-д, з), содержащих группу SiPh_3 имеется максимум поглощения при $221\pm 1 \text{ nm}$ (ϵ 30000), для аралкильных пероксидов (IVе, ж) – при 197 nm (ϵ 88000) (IVе); 201 nm (ϵ 145000) (IVж).

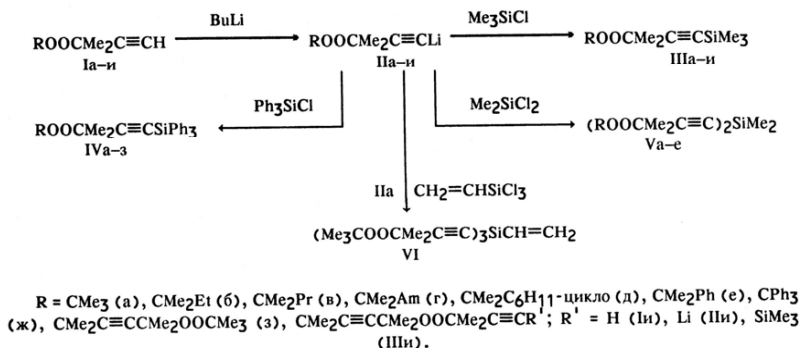


Таблица 152.

Ацетиленовые кремнийсодержащие пероксиды (IIIa-ж, IVa-з, V, VI).

| № | Выход, % | Т.пл. или т.кип., °С (р, мм рт.ст.) | d ₂₀ ²⁰ | n _D ²⁰ | Найдено, % | | | Формула | Вычислено, % | | | М | |
|------|----------|-------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------|-------|-------|---------------------------------------------------|--------------|-------|-------|--------------------------------------|-----------|
| | | | | | C | H | Si | | C | H | Si | найденно (сервис-копия в бензоле) | вычислено |
| IIIa | 67.2 | 69–70 (10) | 0.8362 | 1.4295 | 63.22 | 10.95 | 12.45 | C ₁₂ H ₂₄ O ₂ Si | 63.10 | 10.59 | 12.30 | 219.3 | 228.4 |
| IIIб | 52.3 | 32–33 (0.1) | 0.8453 | 1.4325 | 64.74 | 10.83 | 12.20 | C ₁₃ H ₂₆ O ₂ Si | 64.41 | 10.81 | 11.59 | 229.2 | 242.4 |
| IIIв | 51.0 | 38–39 (0.1) | 0.8459 | 1.4335 | 65.69 | 11.06 | 10.85 | C ₁₄ H ₂₈ O ₂ Si | 65.57 | 11.00 | 10.95 | 254.4 | 256.5 |
| IIIг | 63.2 | 45–46 (0.1) | 0.8629 | 1.4380 | 67.51 | 11.30 | 10.11 | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ Si | 67.55 | 11.34 | 9.87 | 279.0 | 284.5 |
| IIIд | 72.7 | 60–61 (0.1) | 0.9046 | 1.4600 | 68.70 | 11.14 | 9.74 | C ₁₇ H ₃₂ O ₂ Si | 68.86 | 10.88 | 9.47 | 288.5 | 296.5 |
| IIIе | 78.0 | 62–63 (0.1) | 0.9328 | 1.4875 | 70.96 | 9.22 | 9.67 | C ₁₇ H ₃₂ O ₂ Si | 70.29 | 9.02 | 9.69 | 280.3 | 290.5 |
| IIIж | 66.9 | – | 1.0319 | 1.5570 | 79.05 | 7.88 | 6.31 | C ₂₇ H ₅₀ O ₂ Si | 78.22 | 7.29 | 6.77 | 436.8 | 414.6 |
| IIIз | 62.3 | 74–75 (0.1) | 0.9076 | 1.4455 | 65.69 | 9.88 | 7.71 | C ₂₀ H ₃₆ O ₂ Si | 65.17 | 9.84 | 7.62 | 342.9 | 368.6 |
| IIIи | 48.8 | 92–93 (0.1) | 0.9070 | 1.4560 | 64.50 | 9.80 | 13.07 | C ₂₄ H ₄₂ O ₂ Si | 63.95 | 9.39 | 12.46 | 416.4 | 450.8 |
| IVa | 77.5 | 71–72 | – | – | 78.76 | 7.43 | 7.25 | C ₂₇ H ₅₀ O ₂ Si | 78.22 | 7.29 | 6.77 | 410.7 | 414.6 |
| IVб | 79.0 | – | 1.0593 | 1.5725 | 78.17 | 7.70 | 6.86 | C ₂₈ H ₅₂ O ₂ Si | 78.46 | 7.52 | 6.55 | 415.0 | 428.6 |
| IVв | 53.1 | – | 1.0637 | 1.5648 | 78.20 | 7.81 | 6.75 | C ₂₉ H ₅₄ O ₂ Si | 78.69 | 7.74 | 6.34 | 430.1 | 442.7 |
| IVг | 48.9 | – | 1.0285 | 1.5540 | 79.57 | 8.27 | 6.08 | C ₃₁ H ₅₈ O ₂ Si | 79.10 | 8.14 | 5.97 | 461.8 | 470.7 |
| IVд | 51.8 | – | 1.0243 | 1.5570 | 79.78 | 8.30 | 6.54 | C ₃₃ H ₆₂ O ₂ Si | 79.62 | 7.93 | 5.82 | 473.3 | 482.7 |
| IVе | 39.3 | – | 1.0728 | 1.5855 | 80.57 | 6.90 | 5.51 | C ₃₂ H ₆₂ O ₂ Si | 80.63 | 6.77 | 5.89 | 558.7 | 476.7 |
| IVж | 52.1 | 143–144 | – | – | 84.85 | 6.26 | 4.70 | C ₄₂ H ₈₂ O ₂ Si | 83.96 | 6.04 | 4.67 | 554.5 | 600.8 |
| IVз | 25.2 | – | 1.0824 | 1.5460 | 75.37 | 7.59 | 5.31 | C ₃₅ H ₇₂ O ₂ Si | 75.77 | 7.63 | 5.06 | 503.5 | 554.8 |
| Va | 76.0 | 80–81 (0.1) | 0.9065 | 1.4490 | 65.80 | 10.25 | 7.55 | C ₂₀ H ₃₆ O ₄ Si | 65.17 | 9.84 | 7.62 | 369.3 | 386.6 |
| Vб | 63.9 | 87–88 (0.1) | 0.9147 | 1.4550 | 66.64 | 10.23 | 7.09 | C ₂₂ H ₄₀ O ₄ Si | 66.62 | 10.16 | 7.08 | 380.5 | 396.6 |
| Vв | 71.4 | – | 0.8968 | 1.4525 | 68.14 | 10.67 | 6.80 | C ₂₄ H ₄₄ O ₄ Si | 67.88 | 10.44 | 6.61 | 400.8 | 424.7 |
| Vг | 81.7 | – | 0.9092 | 1.4520 | 69.86 | 10.96 | 5.82 | C ₂₈ H ₅₂ O ₄ Si | 69.95 | 10.90 | 5.84 | 462.4 | 480.8 |
| Vд | 76.0 | – | 0.9631 | 1.4810 | 71.79 | 10.62 | 5.14 | C ₃₀ H ₅₂ O ₄ Si | 71.38 | 10.38 | 5.56 | 491.9 | 504.8 |
| Vе | 70.0 | – | 1.0019 | 1.5155 | 73.88 | 8.64 | 5.66 | C ₃₀ H ₄₀ O ₄ Si | 73.13 | 8.18 | 5.70 | 482.0 | 492.7 |
| VI | 72.9 | – | 0.9380 | 1.4605 | 66.97 | 9.49 | 5.79 | C ₂₉ H ₄₈ O ₄ Si | 66.88 | 9.29 | 5.39 | 490.5 | 520.8 |

Методом дериватографии [100, 101, 192] произведена оценка термической устойчивости синтезированных пероксидов (IIIa-ж, IVa-з, V, VI) и ряда исходных пероксиалкинов (Iб-и) (Таблица 154). Ацетиленовые γ-кремнийсодержащие пероксиды (IIIa-ж, IVa-з, V, VI) термически более стабильны, чем исходные пероксиалкины (Iб-и) и распадаются при температурах на 10–40°C выше по сравнению с исходными соединениями. Температура максимального разложения для пероксидов (IIIa-ж, V) составляет 160–170°C, для соединений (IVa-з) – 170–185°C [для исходных пероксиалкинов (Iб-и) – 125–160°C].

Таблица 153.

Данные ПМР спектров кремнийсодержащих пероксидов (IIIa-ж, IVa-з, V, VI).

| N* | Спектр ЯМР ¹ H, δ, м.д. |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IIIa | 0.13 с (9H, Me ₃ Si), 1.23 с (9H, Me ₃ COO), 1.43 с (6H, Me ₂ C) |
| IIIб | 0.15 с (9H, Me ₃ Si), 0.93 т (3H, Me), 1.21 с (6H, Me ₂ COO), 1.47 с (6H, Me ₂ C), 1.51 к (2H, CH ₂) |
| IIIв | 0.15 с (9H, Me ₃ Si), 0.93 т (3H, Me), 1.21 с (6H, Me ₂ COO), 1.45 с (6H, Me ₂ C), 1.39–1.53 м (4H, (CH ₂) ₂) |
| IIIг | 0.15 с (9H, Me ₃ Si), 0.82 т (3H, Me), 1.12 с (6H, Me ₂ COO), 1.36 с (6H, Me ₂ C), 1.18–1.40 м (8H, (CH ₂) ₄) |
| IIIд | 0.15 с (9H, Me ₃ Si), 1.18 с (6H, Me ₂ COO), 1.46 с (6H, Me ₂ C), 1.10–1.06 м (11H, C ₆ H ₁₁ -цикло) |
| IIIе | 0.18 с (9H, Me ₃ Si), 1.26 с (6H, Me ₂ COO), 1.40 с (6H, Me ₂ C), 6.98–7.34 м (5H, Ph) |
| IIIж | 0.13 с (9H, Me ₃ Si), 1.20 с (6H, Me ₂ C), 7.10–7.42 м (15H, CPh ₃) |
| IIIз | 0.13 с (9H, Me ₃ Si), 1.18 с (9H, Me ₃ COO), 1.38 с, 1.42 с (18H, 3 Me ₂ C) |
| IIIи | 0.16 с (18H, 2 Me ₃ Si), 1.48 с (24H, 4 Me ₂ C) |
| IVa | 1.10 с (9H, Me ₃ COO), 1.48 с (6H, Me ₂ C), 7.14–7.60 м (15H, SiPh ₃) |
| IVб | 0.82 т (3H, Me), 1.12 с (6H, Me ₂ COO), 1.50 к (2H, CH ₂), 1.54 с (6H, Me ₂ C), 7.20–7.66 м (15H, SiPh ₃) |
| IVв | 0.82 т (3H, Me), 1.12 с (6H, Me ₂ COO), 1.38–1.58 м (4H, (CH ₂) ₂), 1.54 с (6H, Me ₂ C), 7.22–7.66 м (15H, SiPh ₃) |
| IVг | 0.82 т (3H, Me), 1.14 с (6H, Me ₂ COO), 1.54 с (6H, Me ₂ C), 1.12–1.58 м (8H, (CH ₂) ₄), 7.20–7.66 м (15H, SiPh ₃) |
| IVд | 1.10 с (6H, Me ₂ COO), 1.56 с (6H, Me ₂ C), 1.00–1.84 м (11H, C ₆ H ₁₁ -цикло), 7.26–7.70 м (15H, SiPh ₃) |
| IVе | 1.54 с (6H, Me ₂ COO), 1.56 с (6H, Me ₂ C), 7.10–7.70 м (20H, Ph и SiPh ₃) |
| IVж | 1.34 с (6H, Me ₂ C), 7.08–7.70 м (30H, CPh ₃ и SiPh ₃) |
| IVз | 1.18 с (9H, Me ₃ COO), 1.38 с, 1.46 с, 1.60 с (18H, 3 Me ₂ C), 7.26–7.70 м (15H, SiPh ₃) |
| Va | 0.29 с (6H, Me ₂ Si), 1.29 с (18H, 2 Me ₃ COO), 1.49 с (12H, 2 Me ₂ C) |
| Vб | 0.29 с (6H, Me ₂ Si), 0.89 т (6H, 2 Me), 1.18 с (12H, 2 Me ₂ COO), 1.45 с (12H, 2 Me ₂ C), 1.37–1.60 к (4H, 2 CH ₂) |
| Vв | 0.28 с (6H, Me ₂ Si), 0.91 т (6H, 2 Me), 1.18 с (12H, 2 Me ₂ COO), 1.35–1.49 м (8H, 2 (CH ₂) ₂), 1.43 с (12H, 2 Me ₂ C) |
| Vг | 0.29 с (6H, Me ₂ Si), 0.92 т (6H, 2 Me), 1.20 с (12H, 2 Me ₂ COO), 1.46 с (12H, 2 Me ₂ C), 1.15–1.65 м (16H, 2 (CH ₂) ₄) |
| Vд | 0.30 с (6H, Me ₂ Si), 1.15 с (12H, 2 Me ₂ COO), 1.43 с (12H, 2 Me ₂ C), 0.87–1.92 м (22H, 2 C ₆ H ₁₁ -цикло) |
| Ve | 0.30 с (6H, Me ₂ Si), 1.46 с (12H, 2 Me ₂ COO), 1.56 с (12H, 2 Me ₂ C), 7.18–7.54 м (10H, 2 Ph) |
| VI | 1.25 с (27H, 3 Me ₃ COO), 1.48 с (18H, 3 Me ₂ C), 6.08 с, 6.16 с (3H, CH=CH ₂) |

Таблица 154.

Данные дериватографической оценки термической устойчивости кремнийсодержащих пероксидов (IIIa-ж, IVa-з, V, VI) и ряда исходных пероксидов (Iб-и)^а.

| N* | Стадии разложения | Т. разл., °C | | | Потеря массы, % | N* | Стадии разложения | Т. разл., °C | | | Потеря массы, % |
|------|-------------------|--------------|----------|--------------|-----------------|-----|-------------------|--------------|----------|--------------|-----------------|
| | | начальная | конечная | максимальная | | | | начальная | конечная | максимальная | |
| Iб | 1 | 100 | 135 | 125 | 96 | IVa | 1 | 155 | 200 | 185 | 16 |
| Iв | 1 | 98 | 150 | 135 | 90 | | 2 | 240 | 365 | 340 | 36 |
| Iг | 1 | 100 | 182 | 145 | 66 | | 3 | 370 | 470 | – | 21 |
| | 2 | 190 | 320 | – | 25 | IVг | 1 | 155 | 215 | 180 | 15 |
| Iд | 1 | 120 | 175 | 150 | 58 | | 2 | 260 | 360 | 325 | 40 |
| | 2 | 200 | 345 | – | 22 | | 3 | 365 | 485 | – | 37 |
| Iе | 1 | 110 | 175 | 147 | 65 | IVд | 1 | 140 | 200 | 175 | 23 |
| | 2 | 180 | 305 | – | 15 | | 2 | 255 | 370 | 330 | 37 |
| Iж | 1 | 132 | 160 | 142 | 8 | | 3 | 375 | 465 | – | 22 |
| | 2 | 185 | 295 | 270 | 39 | IVе | 1 | 150 | 210 | 180 | 20 |
| | 3 | 298 | 415 | – | 25 | | 2 | 250 | 370 | 338 | 37 |
| Iз | 1 | 105 | 195 | 160 | 74 | | 3 | 375 | 455 | – | 16 |
| | 2 | 200 | 285 | – | 11 | IVж | 1 | 160 | 195 | 168 | 4 |
| Iи | 1 | 110 | 190 | 158 | 68 | | 2 | 198 | 345 | 270 | 42 |
| | 2 | 200 | 295 | – | 12 | IVз | 1 | 118 | 150 | 135 | 5 |
| IIIa | 1 | 135 | 180 | 162 | 83 | | 2 | 155 | 200 | 180 | 25 |
| IIIб | 1 | 105 | 195 | 165 | 90 | | 3 | 240 | 400 | – | 27 |
| IIIв | 1 | 110 | 205 | 165 | 85 | Va | 1 | 135 | 190 | 165 | 55 |
| IIIг | 1 | 130 | 200 | 168 | 78 | | 2 | 210 | 380 | – | 19 |
| IIIд | 1 | 125 | 205 | 170 | 75 | Vб | 1 | 130 | 187 | 158 | 50 |
| IIIе | 1 | 125 | 200 | 170 | 70 | | 2 | 200 | 365 | – | 28 |
| | 2 | 205 | 345 | – | 18 | Vв | 1 | 130 | 190 | 163 | 48 |
| IIIж | 1 | 140 | 180 | 160 | 21 | | 2 | 220 | 400 | – | 22 |
| | 2 | 190 | 295 | 275 | 39 | Vг | 1 | 128 | 192 | 162 | 40 |
| | 3 | 300 | 400 | – | 20 | | 2 | 230 | 428 | – | 51 |
| IIIз | 1 | 120 | 200 | 170 | 70 | Vд | 1 | 126 | 190 | 156 | 50 |
| | 2 | 205 | 350 | – | 17 | | 2 | 210 | 480 | – | 40 |
| IIIи | 1 | 125 | 200 | 168 | 63 | Ve | 1 | 125 | 200 | 148 | 50 |
| | 2 | 220 | 410 | – | 25 | | 2 | 230 | 430 | – | 37 |
| IVa | 1 | 155 | 200 | 183 | 17 | VI | 1 | 130 | 165 | 152 | 34 |
| | 2 | 232 | 350 | 320 | 25 | | 2 | 220 | 465 | – | 29 |
| | 3 | 360 | 455 | – | 26 | | | | | | |
| IVб | 1 | 145 | 195 | 177 | 15 | | | | | | |
| | 2 | 235 | 285 | 255 | 13 | | | | | | |
| | 3 | 288 | 435 | – | 34 | | | | | | |

Примечание. а) Дериватографическое исследование пероксида (Ia) затруднительно из-за его летучести.

3-Метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-триметилсил-1-бутин (IIIa). К 0.015 моль пероксиалкина (Ia) в гексане, охлажденному до -40 - -20°C , при перемешивании в атмосфере аргона прибавляли в течение 1-1.5 ч 0.015 моль бутиллития (гексанный раствор). Смесь продолжали перемешивать 1 ч, добавляли в течение 15-30 мин 0.015 моль Me_3SiCl (раствор в эфире), поднимали температуру до комнатной в течение 1-2 ч, перемешивали еще 4 ч [в случае синтеза соединения (IVa) с Ph_3SiCl смесь кипятили 4 ч] и оставляли на 18 ч. Органический слой декантировали, пропускали через колонку с оксидом алюминия – II степени активности по Брокману, нейтральный, элюент – гексан. Растворитель удаляли.

3-Органилперокси-1-триметилсил-1-бутины (IIIб-з), 2,5-диметил-2,5-ди(3-метил-1-триметилсил-1-бутин-3-илперокси-3-гексин) (IIIи), 3-органилперокси-1-трифенилсил-1-бутины (IVа-з), диметилди[3-метил-3-органилперокси-1-бутинил]силаны (Va-e), винилтри(3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутинил)силан (VI). Получали аналогично соединению (IIIa), но с тем отличием, что для реакций соответственно брали 0.03 моль Me_3SiCl и Ph_3SiCl [для соединения (IIIи)], по 0.00775 моль Me_2SiCl_2 [соединения (Va-e)] и 0.005 моль ViSiCl_3 [соединения (VI)].

Полученные кремнийсодержащие пероксидные продукты очищали перегонкой в вакууме (IIIа-е, з, и, Va, б), удалением летучих веществ вакуумированием в течение 3-4 ч при 50°C и $p\ 2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. (IIIж, IVб-е, з, Vв-е, VI) или низкотемпературной перекристаллизацией из гексана (IVа, ж).

Более подробно материалы подглавы 9.4. изложены в работах [69, 97-99, 489].

9.5. Диалкил(3-метил-3-*трет.*-алкилперокси-1-бутинил)фосфонаты

В работе [70] описан способ синтеза пероксисодержащих алкинилфосфонатов (IVа-и), заключающийся в реакции 3-метил-3-*трет.*-алкилперокси-1-бутинов (Iа-в) [84] с бутиллитием [306] при -40 - -20°C и последующим взаимодействием образующихся пероксиацетиленов лития (IIа-в) (молярное соотношение реагентов 1:1, температура от 0 до $20-23^{\circ}\text{C}$) с диалкилдихлорфосфатами (IIIа-в) [490-492] (молярное соотношение реагентов 1:1, температура от 0 до $20-23^{\circ}\text{C}$). При этом пероксиды (IVа-и) были выделены с препаративными выходами 47-83%. Синтезированные пероксиды (IVа-и) представляют собой бесцветные жидкости, хорошо растворимые в обычных органических растворителях и нерастворимы в воде, стабильные при хранении при $0-5^{\circ}\text{C}$. Фосфорсодержащие пероксиды очищали перегонкой в вакууме [соединения (IVа, б)] или молекулярной дистилляцией [соединения (IVв-и)] [220]. Состав и строение пероксидов (IVа-и) подтверждали элементарным анализом, определением молекулярной массы (Таблица 155), ПМР спектров (Таблица 156), ИК и УФ спектрами.

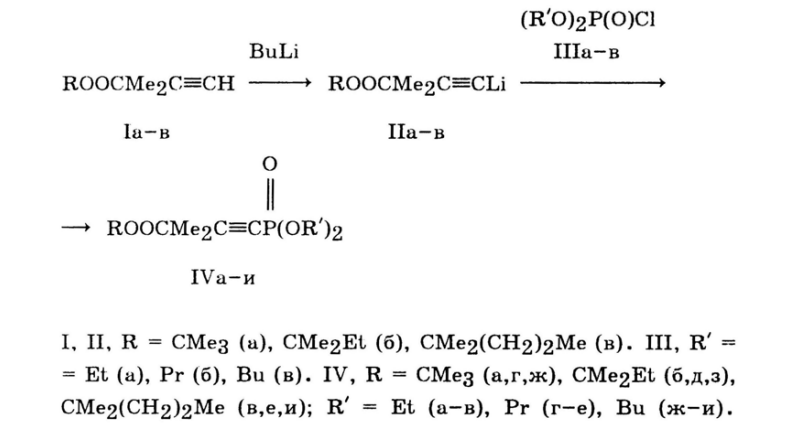


Таблица 155.
 Пероксисодержащие алкинилфосфонаты (IVа-и).

| № | Выход, % | d_4^{20} | n_D^{20} | Найдено, % | | | Формула | Вычислено, % | | | M ^а | |
|------------------|----------|------------|------------|------------|-------|-------|--------------------------------------------------|--------------|------|-------|----------------|-----------|
| | | | | С | Н | Р | | С | Н | Р | найдено | вычислено |
| IVа ^б | 47.0 | 1.2645 | 1.4425 | 53.55 | 9.61 | 10.50 | C ₁₂ H ₂₅ O ₅ P | 53.42 | 8.62 | 10.59 | 287.2 | 292.3 |
| IVб ^б | 49.2 | 1.0918 | 1.4440 | 54.85 | 9.19 | 10.08 | C ₁₄ H ₂₇ O ₅ P | 54.89 | 8.88 | 10.11 | 295.8 | 306.3 |
| IVв | 53.0 | 1.1755 | 1.4465 | 56.94 | 9.50 | 10.11 | C ₁₅ H ₂₉ O ₅ P | 56.24 | 9.12 | 9.67 | 307.6 | 320.4 |
| IVг | 82.8 | 1.1750 | 1.4435 | 56.26 | 9.47 | 9.15 | C ₁₅ H ₂₉ O ₅ P | 56.24 | 9.12 | 9.67 | 312.4 | 320.4 |
| IVд | 59.7 | 1.1477 | 1.4475 | 57.74 | 9.48 | 9.09 | C ₁₆ H ₃₁ O ₅ P | 57.47 | 9.34 | 9.26 | 320.6 | 334.4 |
| IVе | 80.0 | 1.1325 | 1.4495 | 59.05 | 9.70 | 8.71 | C ₁₇ H ₃₃ O ₅ P | 58.60 | 9.55 | 8.89 | 334.1 | 348.4 |
| IVж | 54.3 | 1.1141 | 1.4525 | 59.04 | 9.85 | 8.12 | C ₁₇ H ₃₃ O ₅ P | 58.60 | 9.55 | 8.89 | 338.4 | 348.4 |
| IVз | 55.6 | 1.0936 | 1.4480 | 60.10 | 9.94 | 8.18 | C ₁₈ H ₃₅ O ₅ P | 59.65 | 9.73 | 8.55 | 349.7 | 362.4 |
| IVи | 60.5 | 1.1034 | 1.4530 | 60.77 | 10.03 | 8.04 | C ₁₉ H ₃₇ O ₅ P | 60.62 | 9.91 | 8.23 | 361.9 | 376.5 |

Примечание. а) Молекулярная масса определена криоскопически в бензоле. б) Т. кип., °С (р, мм рт. ст.): 92–93 (0.02) [соединение (IVа)], 112–113 (0.02) [соединение (IVб)].

Таблица 156.
 ПМР спектры пероксисодержащих алкинилфосфонатов (IVа-и).

| № | Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д. |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IVа | 1.25 с (9H, Me ₃ COO), 1.38 т (6H, 2Me), 1.52 с (6H, Me ₂ C), 4.02–4.25 м (4H, 2CH ₂ O) |
| IVб | 0.88 т (3H, Me), 1.22 с (6H, Me ₂ COO), 1.37 с (6H, 2Me), 1.52 с (6H, Me ₂ C), 1.55 κ (2H, CH ₂), 4.02–4.32 м (4H, 2CH ₂ O) |
| IVв | 0.89 т (3H, Me), 1.21 с (6H, Me ₂ COO), 1.37 т (6H, 2Me), 1.40–1.57 м [4H, (CH ₂) ₂], 1.52 с (6H, Me ₂ C), 4.00–4.35 м (4H, 2CH ₂ O) |
| IVг | 0.97 т (6H, 2Me), 1.25 с (9H, Me ₃ COO), 1.53 с (6H, Me ₂ C), 1.75 κ (4H, 2CH ₂ Me), 3.90–4.17 м (2H, 2CH ₂ O) |
| IVд | 0.80–1.07 м (9H, 2MeCH ₂ CH ₂ O и MeCH ₂), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.52 с (6H, Me ₂ C), 1.45–1.87 м (6H, 2MeCH и MeCH ₂), 3.93–4.17 м (4H, 2CH ₂ O) |
| IVе | 0.80–1.07 м (9H, 2MeCH ₂ CH ₂ O и MeCH ₂), 1.21 с (6H, Me ₂ COO), 1.51 с (6H, Me ₂ C), 1.40–1.90 м (8H, 2MeCH и MeCH ₂ CH ₂), 3.93–4.17 м (4H, 2CH ₂ O) |
| IVж | 0.95 т (6H, 2Me), 1.25 с (9H, Me ₃ COO), 1.53 с (6H, Me ₂ C), 1.37–1.80 м [8H, 2Me(CH ₂) ₂ CH ₂ O], 3.98–4.20 м [4H, 2Me(CH ₂) ₂ CH ₂ O] |
| IVз | 0.80–1.03 м [9H, MeCH ₂ и 2Me(CH ₂) ₃ O], 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.37–1.87 м [10H, MeCH ₂ и 2Me(CH ₂) ₂ CH ₂ O], 1.53 с (6H, Me ₂ C), 3.97–4.20 м [4H, 2Me(CH ₂) ₂ CH ₂ O] |
| IVи | 0.80–1.04 м [9H, Me(CH ₂) ₂ и 2Me(CH ₂) ₃ O], 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.30–1.80 м [12H, Me(CH ₂) ₂ и 2Me(CH ₂) ₂], 1.50 с (6H, Me ₂ C), 3.94–4.24 м [4H, 2Me(CH ₂) ₂ CH ₂ O] |

Таблица 157.

Данные дериватографической оценки термической устойчивости пероксисодержащих алкинилфосфонатов (IVa-и).

| № | Стадии разложения | Т. разл., °С | | | Потеря массы, % | |
|-----|-------------------|--------------|----------|--------------|-----------------|-------|
| | | начальная | конечная | максимальная | по стадиям | общая |
| IVa | 1 | 130 | 190 | 180 | 40 | 65 |
| | 2 | 190 | 270 | 248 | 25 | |
| IVб | 1 | 132 | 198 | 176 | 44 | 70 |
| | 2 | 198 | 268 | 252 | 26 | |
| IVв | 1 | 135 | 196 | 178 | 32 | 57 |
| | 2 | 196 | 275 | 240 | 25 | |
| IVг | 1 | 141 | 206 | 185 | 38 | 59 |
| | 2 | 206 | 265 | 240 | 21 | |
| IVд | 1 | 137 | 200 | 177 | 37 | 63 |
| | 2 | 200 | 258 | 238 | 26 | |
| IVе | 1 | 142 | 210 | 182 | 32 | 60 |
| | 2 | 210 | 267 | 250 | 28 | |
| IVж | 1 | 142 | 197 | 182 | 43 | 63 |
| | 2 | 197 | 305 | – | 20 | |
| IVз | 1 | 143 | 203 | 181 | 36 | 65 |
| | 2 | 203 | 295 | – | 29 | |
| IVи | 1 | 148 | 198 | 182 | 33 | 60 |
| | 2 | 198 | 270 | – | 27 | |

В ИК спектрах соединений (IVa-и) отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний $\equiv\text{CH}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ исходных монозамещенных пероксиалкинов (Ia-в) [84], но присутствует полоса поглощения валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{C}$, характерная для дизамещенных ацетиленов [163]. Группа $\text{C}\equiv\text{C-P}$ алкинилфосфонатов (IVa-и) проявляется в их ИК спектрах в виде двух полос поглощения средней интенсивности при 2220 ± 5 и 2210 ± 5 cm^{-1} . Увеличение интенсивности полосы валентных колебаний группы $\text{C}\equiv\text{C}$ свидетельствует о ее сопряжении с группой P=O . Интенсивные полосы поглощения при 1260 ± 10 и 1025 ± 5 cm^{-1} обусловлены наличием в соединениях (IVa-и) групп P=O и $\text{P-O-C}_{\text{Alk}}$ [163, 492]. В УФ спектрах алкинилфосфонатов (IVa-и) присутствует максимум поглощения в области 210 ± 1 нм (ϵ 400) (IVa-в), 220 ± 2 нм (ϵ 400) (IVг-е), 207 ± 1 нм (ϵ 700) (IVж-и).

Методом дериватографии [192] произведена оценка термической устойчивости соединений (IVa-и) (Таблица 157). Пероксисодержащие алкинилфосфонаты (IVa-и) – относительно термически стабильные соединения и начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом при $130-140^\circ\text{C}$. При этом наблюдается некоторое увеличение термической устойчивости при переходе от диэтил(пероксиалкинил)фосфонатов (IVa-в) к дибутил(пероксиалкинил)фосфонатами (IVж-и).

Диалкил(3-метил-3-*трет.*-алкилперокси-1-бутинил)фосфонаты (IVа-и).
0.02 моль бутиллития (гексанный раствор) прибавляли в токе аргона в течение 0.5 ч к охлажденному до $-40 - -20^{\circ}\text{C}$ и интенсивно перемешиваемому раствору 0.02 моль пероксиалкинов (Iа-в) в 20 мл абсолютного диэтилового эфира. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при этой же температуре и прибавляли к ней 0.025 моль диалкилхлорфосфата (IIIа-в). Охлаждение прекращали, затем в течение 1-1.5 ч температуру реакционной смеси поднимали до комнатной ($20-23^{\circ}\text{C}$) и оставляли на 18 ч при эпизодическом перемешивании. Наблюдалось выпадение осадка LiCl. Реакционную смесь разбавляли 100 мл гексана, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO_3 и снова водой, сушили CaCl_2 . Растворитель удаляли. Целевые пероксисодержащие алкинилфосфонаты (IVа, б) очищали перегонкой в вакууме, а соединения алкинилфосфонатов (IVв-и) - молекулярной дистилляцией [220] при T $100-120^{\circ}\text{C}$ и p $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.

Более подробно материалы подглавы 9.5. изложены в работах [70, 493].

Глава 10.

Функционально замещенные моноацетилены меди, серебра и ртути

Взаимодействием 1-октадецина, 1-этиниладамантана, 2-нафтилацетилена и соответствующих гидроксипропиловых производных вербанола, вербенон, изокамфанона, камфары и адамантана с CuCl , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ или $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ были синтезированы соответствующие функционально монозамещенные ацетилены меди, серебра и ртути [12, 71, 72].

Функционально монозамещенные ацетилены меди, серебра и ртути, в отличие от ацетиленов и пероксиацетиленов лития [473, 494-496], легко получаемые в виде индивидуальных соединений, являются ценными синтонами для получения на их основе монозамещенных галоацетиленовых соединений [72] и служить перспективными объектами для изучения кинетических закономерностей их термического разложения [73].

Синтез функционально дизамещенных диацетиленовых соединений является перспективным направлением химии ацетилена [74, 75], поскольку на их основе возможно получение мультифенолов этих соединений по методу Лэнгмюра-Блуджета, необходимых для получения наноматериалов для нужд нанотехнологий [76-78].

Взаимодействием 1-алкинов с 1-алкин- ω -олами по реакции Глязера [8] были синтезированы диацетиленовые спирты, реакцией *n*- и *m*-этинилбензойной кислоты с 1-бромалкинами по реакции Ходкевича-Каджо [8] были получены *n*- и *m*-алкадиеновые производные бензойной кислоты [76, 77]. Реакции Глязера и Ходкевича-Каджо протекают в присутствии CuCl и проходят через стадию образования каталитических количеств функционально монозамещенных ацетиленов меди [74]. Попытки синтеза на основе 1-пероксиалкинов

соответствующих пероксиацетиленидов меди к успеху не привели — эти соединения оказались неустойчивы и разлагались с выделением кислорода в процессе их синтеза. Тем не менее, были разработаны методы препаративного синтеза пероксисодержащих диацетиленовых соединений по реакции Ходкевича-Кадио с использованием CuCl . Процесс проходит через стадию образования каталитических количеств функционально монозамещенных ацетиленидов и пероксиацетиленидов меди [74] и приводит к образованию пероксисодержащих диацетиленовых соединений [79-84].

10.1. Полициклоалифатические ацетилениды меди, серебра и ртути

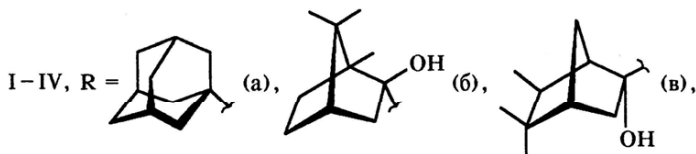
В работе [72] описан способ синтеза 1-адаментил- (IIa, IIIa, IVa), (\pm)-2-экто-гидрокси-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил- (IIб, IIIб, IVб), 2-эндо-гидрокси-5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил- (IIв, IIIв, IVв) ацетиленидов меди (IIa-в), серебра (IIIa-в) и ртути (IVa-в) и полученных для сравнения 1-октадецинилмеди (IIг), серебра (IIIг) и ди(1-октадецинил)ртути (IVг) взаимодействием 1-этиниладамантана (Ia), (\pm)-2-экто-гидрокси-2-эндо-этинил-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептана (Iб), 2-эндо-гидрокси-2-экто-этинил-5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гептана (Iв) и 1-октадецина (Iг) с CuCl , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ или $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ соответственно. Реакции протекали при комнатной температуре и позволяли получать не требующие дальнейшей очистки целевые ацетилениды (IIa-г-IVa-г) с препаративными выходами 77-93%.

Синтезированные ацетилениды (IIa-г-IVa-г) представляют собой ярко-желтые (IIa-г) или бесцветные (IIIa-г, IVa-г) кристаллические соединения, устойчивые при хранении при 0-5°C в темноте. Функционально монозамещенные ацетилениды меди (IIa-г) и ртути (IVa-г) хорошо растворимы в бензоле, ацетоне, гексане, хлороформе и четыреххлористом углероде. Соединения (IVб, в) в отличие от ацетиленидов (IIa-г, IIIa-г) растворимы также в метаноле и этаноле. Ацетиленид меди (IIг) и ацетилениды серебра (IIIa-г) не растворимы, а ацетилениды ртути (IVa, г) мало растворимы в указанных растворителях, за исключением их слабой растворимости в хлороформе и четыреххлористом углероде. При стоянии даже в темноте и на холоду из растворов соединений (IIa-г-IVa-г) в хлороформе и четыреххлористом углероде наблюдалось выпадение осадков окислов меди и соответственно металлического серебра в виде зеркала [73, 87-89, 96]. Ацетилениды (IIa-г-IVa-г) не растворимы в воде. Ацетилениды серебра (IIIa-г) гладко реагируют с иодом и бромом в среде хлороформа с образованием соответствующих иод- (Va-г) и бром- (Vд) этинилпроизводных. Полученные соединения (Va-д) очищали перекристаллизацией из гексана (Vб-г) или с помощью колоночной хроматографии на оксиде алюминия (Va, д). Этинилиодиды (Vб-г) — бесцветные кристаллические соединения, устойчивые при хранении при -19°C в темноте. При более высоких температурах и на свету они медленно разлагаются с выделением иода.

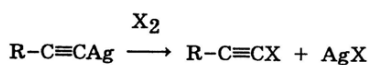


Ia-г

II-IVa-г

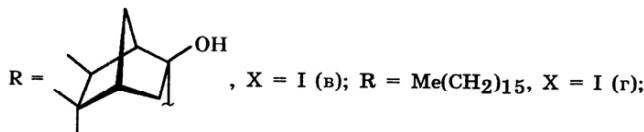
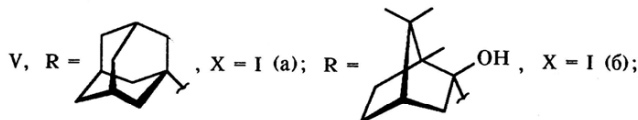


Me(CH₂)₁₅ (г); M = Cu (IIa-г), Ag (IIIa-г), 1/2Hg (IVa-г).



IIIa-г

Va-д



R = Me(CH₂)₁₅, X = Br (д).

Таблица 158.

Свойства соединений (Iг, IIa-г-IVa-г, Va-д).

| № | Выход, % | Т. пл., °C | Найдено, % | | | Формула | Вычислено, % | | | M | |
|------|----------|------------|------------|-------|-------|--------------------------------------------------|--------------|-------|-------|----------|-----------|
| | | | С | Н | Э | | С | Н | Э | найденно | вычислено |
| Iг | 80.0 | 22-23 | 86.67 | 13.67 | — | C ₁₈ H ₃₄ | 86.32 | 13.68 | — | 247.2 | 250.5 |
| IIa | 87.0 | 155-156 | 64.78 | 6.99 | 28.40 | C ₁₂ H ₁₅ Cu | 64.69 | 6.79 | 28.52 | 1420.0 | 222.8 |
| IIб | 85.1 | 113-114 | 59.83 | 7.31 | 26.42 | C ₁₂ H ₁₇ CuO | 59.85 | 7.12 | 26.39 | 3478.3 | 240.8 |
| IIв | 89.6 | 96-97 | 59.88 | 7.35 | 26.44 | C ₁₂ H ₁₇ CuO | 59.85 | 7.12 | 26.39 | 3527.6 | 240.8 |
| IIг | 89.9 | 120-121 | 69.90 | 10.46 | 20.10 | C ₁₈ H ₃₃ Cu | 69.07 | 10.63 | 20.30 | — | 313.0 |
| IIIa | 81.2 | 267-268 | 54.85 | 6.24 | 40.04 | C ₁₂ H ₁₅ Ag | 53.96 | 5.66 | 40.38 | — | 267.1 |
| IIIб | 81.2 | 140-141 | 51.45 | 6.46 | 37.04 | C ₁₂ H ₁₇ AgO | 50.55 | 6.01 | 37.83 | — | 285.1 |
| IIIв | 93.7 | 92-93 | 51.12 | 6.15 | 37.29 | C ₁₂ H ₁₇ AgO | 50.55 | 6.01 | 37.83 | — | 285.1 |
| IIIг | 90.0 | 91-92 | 61.33 | 9.61 | 29.30 | C ₁₈ H ₃₃ Ag | 60.50 | 9.31 | 30.19 | — | 357.3 |
| IVa | 85.7 | 208-209 | — | — | 38.43 | C ₂₄ H ₃₀ Hg | 55.53 | 5.82 | 38.64 | 496.8 | 519.1 |
| IVб | 76.9 | 163-164 | — | — | 36.04 | C ₂₄ H ₃₄ HgO ₂ | 51.93 | 6.17 | 36.13 | 554.3 | 555.1 |
| IVв | 77.0 | 161-162 | — | — | 36.12 | C ₂₄ H ₃₄ HgO ₂ | 51.93 | 6.17 | 36.10 | 558.5 | 555.1 |
| IVг | 92.9 | 89-90 | — | — | 28.71 | C ₃₆ H ₆₆ Hg | 61.81 | 9.51 | 28.68 | — | 699.5 |
| Va | 93.1 | 146-147 | 50.30 | 5.45 | 44.04 | C ₁₂ H ₁₅ I | 50.37 | 5.28 | 44.35 | 279.4 | 286.2 |
| Vб | 82.4 | 100-101 | 46.93 | 5.88 | 42.21 | C ₁₂ H ₁₇ IO | 47.39 | 5.63 | 41.72 | 291.8 | 304.2 |
| Vв | 88.2 | 115-116 | 46.88 | 5.91 | 42.25 | C ₁₂ H ₁₇ IO | 47.39 | 5.63 | 41.72 | 294.4 | 304.2 |
| Vг | 92.6 | 28-29 | 57.11 | 8.92 | 34.41 | C ₁₈ H ₃₃ I | 57.44 | 8.84 | 33.72 | 370.8 | 376.4 |
| Vд | 85.5 | а | 65.65 | 10.56 | 24.46 | C ₁₈ H ₃₃ Br | 65.64 | 10.10 | 24.26 | 320.2 | 329.4 |

Примечание. а) d_4^{20} 1.1544, n_D^{20} 1.4700.

Таблица 159.

Данные ПМР спектров соединений (Iг, IIа-г-IVа-г, Va-д).

| № | δ, м. д. |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Iг | 0.87 т (3H, Me), 1.10–1.60 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 1.91 т (1H, C≡CH), 2.08–2.27 м (2H, C≡CCH ₂) |
| IIа | 1.50–2.20 м (15H, Ad) |
| IIб | 0.75–1.15 м (9H, 3Me), 1.15–2.50 м (7H, 3CH ₂ и CH), 4.05 с (1H, OH) |
| IIв | 0.65–1.15 м (9H, 3Me), 1.15–2.20 м (7H, 2CH ₂ и 3CH), 3.75 с (1H, OH) |
| IIг | 0.88 т (3H, Me), 1.20–1.57 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 3.42 т (2H, C≡CCH ₂) |
| IIIа | 1.60–2.15 м (15H, Ad) |
| IIIб | 0.80–1.10 м (9H, 3Me), 1.10–2.50 м (7H, 3CH ₂ и CH), 3.70 с (1H, OH) |
| IIIв | 0.80–1.10 м (9H, 3Me), 1.10–2.50 м (7H, 2CH ₂ и 3CH), 3.45 с (1H, OH) |
| IIIг | 0.89 т (3H, Me), 1.20–1.57 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 3.40 т (2H, C≡CCH ₂) |
| IVа | 1.55–2.05 м (30H, 2Ad) |
| IVб | 0.85 с, 0.90 с, 1.10 с (18H, 6Me), 1.15–2.40 м (15H, 6CH ₂ , 2CH, OH) |
| IVв | 0.85 с, 0.90 с, 1.03 с (18H, 6Me), 1.10–2.90 м (14H, 4CH ₂ , 6CH, OH) |
| IVг | 0.92 т (6H, 2Me), 1.10–1.70 м [56H, 2(CH ₂) ₁₄], 3.40–3.70 м (4H, 2C≡CCH ₂) |
| Vа | 1.55 с, 1.67 с, 1.95 с (15H, Ad) |
| Vб | 0.86 с, 0.95 с, 1.04 с (9H, 3Me), 1.65–2.30 м (8H, 3CH ₂ , CH и OH) |
| Vв | 0.82 с, 0.89 с, 1.10 с (9H, 3Me), 1.48–2.18 м (8H, 2CH ₂ , 3CH и OH) |
| Vг | 0.89 т (3H, Me), 1.05–1.60 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 2.35 т (2H, C≡CCH ₂) |
| Vд | 0.89 т (3H, Me), 1.10–1.60 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 2.20 т (2H, C≡CCH ₂) |

Таблица 160.

Данные УФ спектров соединений (Iа-г, IIа-в-IVа-г, Va-д).

| № | λ _{макс} , нм (ε) | № | λ _{макс} , нм (ε) |
|-----|----------------------------|-----|----------------------------|
| Iа | 205 (200) | IVб | 205 (17000) |
| Iб | 204 (100) | IVв | 204 (17000) |
| Iв | 204 (100) | Vа | 205 (700), 242 (400) |
| Iг | 205 (80) | Vб | 209 (700), 242 (400) |
| IIа | 210 (4000) | Vв | 205 (700), 245 (400) |
| IIб | 215 (6000) | Vг | 207 (700), 243 (400) |
| IIв | 215 (5000) | Vд | 215 (500) |
| IVа | 208 (4000) | | |

Этинилбромид (Vд) – бесцветная жидкость. Соединения (Va-д) хорошо растворимы в обычных органических растворителях и не растворимы в воде.

Состав и строение синтезированных соединений (Iг, IIа-г-IVа-г, Va-д) подтверждали элементарным анализом [497], определением молекулярной массы методом криоскопии в бензоле [220, 221] (Таблица 158), данными ИК, ПМР (Таблица 159) и УФ спектров (для соединений с приемлемой для записи спектров растворимостью) (Таблица 160). Завышение молекулярной массы ацетиленидов меди (IIа-в) обусловлено образованием ассоциатов [494]. Молярная масса ацетиленидов (IIг, IIIа-г, IVг) из-за их нерастворимости не определялась.

В ИК спектрах ацетиленидов меди, серебра и ртути (IIa-IVa-г), а также этинилиодидов и бромида (Va-д) отсутствовали полосы поглощения валентных колебаний $\equiv\text{CH}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ исходных монозамещенных соединений (Ia-г) [163]. Колебаний связей $\text{C}\equiv\text{C}$ у ацетиленидов меди (IIa-г) не обнаружено; у ацетиленидов серебра (IIIa-г) они проявляются в виде слабой полосы поглощения при $2045\pm 5\text{ см}^{-1}$ [86]; у ацетиленидов ртути – при $2150\pm 5\text{ см}^{-1}$ (IVб, в) и $2165\pm 5\text{ см}^{-1}$ (IVa, г) [91]; у этинилиодидов (Va-г) проявляется полоса слабой интенсивности при $2175\pm 5\text{ см}^{-1}$ [91]; у этинилбромида она находится при 2225 см^{-1} [91]. В ИК спектрах 0.1 М растворов гидроксисодержащих ацетиленидов меди и ртути (IIa-г, IVб, в), а также иодидов (Vб, в) в CCl_4 присутствуют две полосы поглощения валентных колебаний ассоциированных и свободных гидроксильных групп в области 3400 ± 50 и $3625\pm 5\text{ см}^{-1}$.

Октадецин (Iг). К 100 мл абсолютного дифэтлового эфира (перегнанного над LiAlH_4) при охлаждении до -20°C и интенсивном перемешивании в токе аргона медленно по каплям в течение 2 ч прибавляли 0.03 моль гексанового раствора бутиллития. При этом одновременно через эфирный раствор барботировали сухой очищенный ацетилен [498]. По окончании прибавления бутиллития ацетилен пропускали при той же температуре еще 0.5 ч. Затем к реакционной смеси в один прием прибавляли 0.02 моль 1-бромгексадекана и 20 мл гексаметилтриамида фосфорной кислоты. Удаляли охлаждающую баню и реакционную смесь оставляли на 15-18 ч, разбавляли 0.5 л воды и продукт реакции экстрагировали гексаном. Экстракт сушили CaCl_2 , растворитель удаляли, остаток перегоняли в вакууме, т. кип. $131-132^\circ\text{C}$ (р 3 мм рт. ст.) (Таблица 158). ИК спектр (в тонком слое), ν , см^{-1} : 3310 ($\equiv\text{C-H}$), 2125 ($\text{C}\equiv\text{C}$) [163, 476, 499].

1-Адамантил- (IIa), или (\pm)-2-экзо-гидроксн-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил- (IIб), или 2-эндо-гидроксн-5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил- (IIв) ацетилениды меди, или 1-октадецинилмедь (IIг). К раствору 0.4 г CuCl , 0.5 г гидроксилamina солянокислого в смеси 1 мл воды, 3 мл моноэтаноламина и 20 мл метанола прибавляли в один прием 0.003 моль соединения (Ia-г). Смесь перемешивали в течение 3 ч при $20-23^\circ\text{C}$, разбавляли 100 мл воды. Продукты реакции отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали большим количеством воды, сушили в вакууме в темноте.

1-Адамантил- (IIIa), или (\pm)-2-экзо-гидроксн-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил- (IIIб), или 2-эндо-гидроксн-5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил- (IIIв) ацетилениды серебра, или 1-октадецинилсеребро (IIIг). К раствору 0.6 г AgNO_3 в 20 мл воды и 5 г 25%-ного водного NH_4OH прибавляли в один прием 0.003 моль соединения (Ia-г) в 10 мл диоксана. Смесь перемешивали в течение 3 ч при $20-23^\circ\text{C}$, разбавляли 100 мл воды. Продукты реакции отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали большим количеством воды, сушили в вакууме в темноте.

Ди{1-адамантил- (IVа), или (±)-2-экзо-гидрокси-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил- (IVб), или 2-эндо-гидрокси-5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил- (IVв) ацетилениды} ртути, или ди(1-октадецинил)ртуть (IVг). К 2.5 мл раствора Туле (насыщенный водный раствор $K_2[HgI_4]$), 4 г КОН и 35 мл воды прибавляли в один прием 0.003 моль соединения (Iа-г) в 10 мл диоксана. Смесь перемешивали в течение 3 ч при 20-23°C, разбавляли 100 мл воды. Продукты реакции отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали большим количеством воды, сушили в вакууме в темноте.

1-Адамантил- (Va), или (±)-2-экзо-гидрокси-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил- (Vб), или 2-эндо-гидрокси-5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил- (Vв) этинилиодиды, или 1-октадецинилиодид (Vг), или 1-октадецинилбромид (Vд). К суспензии 0.003 моль соединения (IIIа-г) в 20 мл хлороформа при 20-23°C и перемешивании прибавляли в один прием 0.0031 моль I_2 (или при -20°C в течение 0.5 ч раствор 0.003 моль Br_2 в 10 мл хлороформа). Смесь перемешивали при 20-23°C 5 ч и оставляли на 15-18 ч, фильтровали от осадка AgI (или AgBr), разбавляли 50 мл гексана, промывали водным раствором $Na_2S_2O_3$, сушили $MgSO_4$. Растворитель удаляли. Продукты реакции (Vб-г) перекристаллизовывали из гексана. Соединения (Va, д) очищали с помощью колоночной хроматографии на оксиде алюминия (II степени активности по Брокману, нейтральный), элюент – гексан.

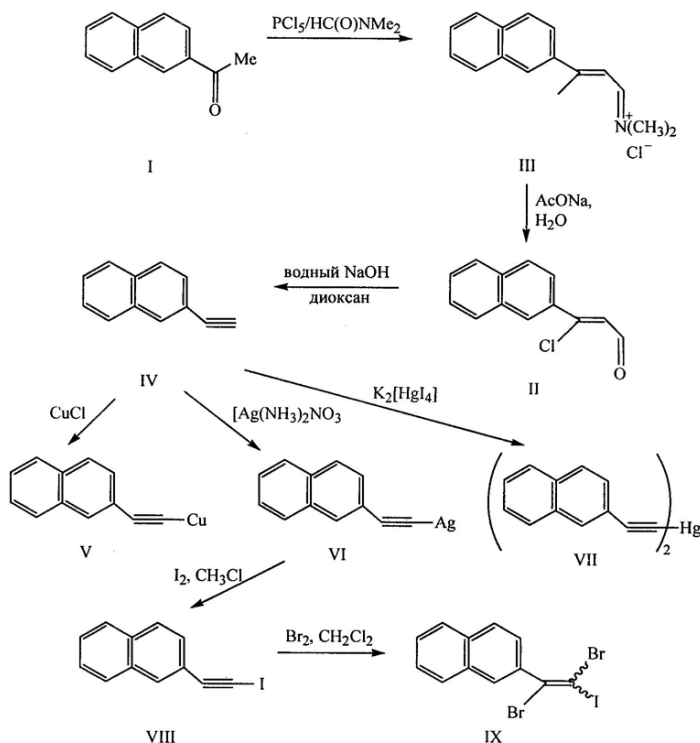
Более подробно материалы подглавы 10.1. изложены в работе [72].

10.2. (2-Нафтил)ацетилениды меди, серебра и ртути

Производные нафталина находят широкое применение в синтезе красителей, пестицидов и лекарственных препаратов [500, 501]. Одним из удобных препаративных путей получения функциональных производных нафталина является введение этинильной группы в боковую цепь нафталиновой системы [502] и последующий синтез высокореакционноспособных ацетиленидов металлов [494-496].

В работе [71] представлен синтез 2-нафтилацетиленидов меди, серебра и ртути на основе доступного 2-ацетилнафталина (I). Формилированием кетона (I) по реакции Вильсмайера-Хаака [8] по методике, аналогичной приведенной в работе [42], был синтезирован (Z)-3-(2-нафтил)-3-хлор-2-пропеналь (II). При этом нам удалось выделить и идентифицировать промежуточный продукт реакции – 3-(2-нафтил)-3-хлор-2-пропен-1-Н, N-(диметил)иминохлорид (III) (выход 90%), обработка которого ацетатом натрия в водном растворе приводила к нафтилхлорпропеналю (II) с выходом 72%.

Состав и структура соединений (II, III) установлены на основании данных элементного анализа [497], ИК, ПМР и масс-спектров.



В ИК спектрах веществ (II, III) валентные колебания связей $\text{C}=\text{C}$ характеризуются полосами поглощения в области $1505\text{--}1624\text{ см}^{-1}$. Интенсивная полоса поглощения с частотой 1645 см^{-1} в спектре иминоклорида (III) отвечает связи $\text{C}=\text{N}$. Связи $\text{C}=\text{O}$ в спектре нафтилхлорпропиналя (II) соответствует интенсивная полоса при 1668 см^{-1} .

В ПМР спектрах соединений (II, III) сигналы протонов ароматического фрагмента (мультиплет) и экзоциклической группы $\text{CCl}=\text{CH}$ проявляются в области $6.80\text{--}8.20$ м. д. Синглет с δ 8.31 и 8.75 м. д. для соединений (II, III) соответственно отвечает молекулярному фрагменту C^1H нафталиновой системы. Дублеты с δ 10.27 м. д. в спектре иминоклорида (III) и 9.10 м. д. в спектре нафтилхлорпропиналя (II) обусловлены резонансом протонов групп $\text{CH}=\text{N}$ и $\text{CH}=\text{O}$ соответственно.

Значения констант спин-спинового взаимодействия 3J для сигналов протонов боковой цепи обоих соединений, составляющие 7.7 и 9 Гц для соединений (II, III) соответственно, свидетельствуют, что эти атомы водорода находятся в *s-цис*-положении [302]. Авторами работы [503] в результате исследований соотношения изомерного состава альдегидов, получающихся в ходе реакции Вильсмайера-Хаака [8] из ряда кетонов, в том числе из 2-ацетонафта

(I), было показано, что нафтилхлорпропеналь (II) образуется исключительно в форме *Z*-изомера. На основании полученных данных было установлено, что нафтилиминохлорид (III) и альдегид (II) имеют *s-цис-Z*-конфигурацию боковой цепи.

В масс-спектре иминохлорида (III) присутствуют изотопные пики иона $[M-Cl]^+$, в масс-спектре хлорпропеналя (II) зафиксированы интенсивные пики молекулярного иона. Соотношение изотопных составляющих $^{35}Cl/^{37}Cl$ в группе пиков молекулярного иона соединения (II), равное 100:33, указывает на наличие одного атома хлора в молекуле (II) [504, 505].

Действием на хлоральдегид (II) водным раствором гидроксида натрия в диоксане был получен с выходом 35% 2-нафтилацетилен (IV), структура которого подтверждена спектральными методами. В спектре ПМР 2-нафтилацетилена (IV) протонам нафталинового фрагмента соответствует мультиплет в области 7.4-8.1 м. д. Уширенный синглет с δ 8.02 м. д. относится к фрагменту C^1H нафталиновой системы. Сигнал ацетиленового протона при атоме C^{12} (боковая цепь) проявляется в ПМР спектре в виде синглета при 3.16 м. д. Наличие связи $C\equiv C$ подтверждается характеристической полосой поглощения в ИК спектре при 2100 см^{-1} , а также полосой поглощения связи $\equiv C-H$ с частотой 3280 см^{-1} . Колебаниям связи $C\equiv C$ фрагмента $CBg=CBg$ соответствуют полосы поглощения в области $1500-1595\text{ см}^{-1}$. В масс-спектре вещества (IV) присутствует пик молекулярного иона (m/z 152) и пики продуктов его фрагментации под действием электронного удара [504].

Взаимодействие 2-нафтилацетилена (IV) с $CuCl$, $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ или $K_2[HgJ_4]$ были синтезированы 2-нафтилацетилениды меди (V), серебра (VI) и ртути (VII). Реакции протекали при комнатной температуре и позволяли получать не требующие дальнейшей очистки целевые ацетилениды с препаративными выходами 91-94%. Синтезированные монозамещенные ацетилениды металлов (V-VII) устойчивы при хранении при $0-5^\circ C$ в темноте.

Ацетилениды металлов (V-VII) идентифицированы на основании данных ИК спектров и элементного анализа [497]. Поскольку вещества (V-VII) практически не растворимы в ацетоне, хлороформе, бензоле, метаноле, диметилсульфоксиде и других органических растворителях, а также в воде, записать их ПМР спектры не удалось. В ИК спектрах соединений (V-VII) отсутствует полоса поглощения фрагмента $C\equiv C-H$ исходного 2-нафтилацетилена (IV). В ИК спектре моноацетиленида меди (V) полоса поглощения связи $C\equiv C$ не проявляется, в спектре моноацетиленида серебра (VI) она наблюдается при 2037 см^{-1} , в спектре ацетиленида ртути (VII) – при 2142 см^{-1} .

Синтезированный ацетиленид серебра (VI) был использован для получения экзоциклических галогенпроизводных. Реакция соединения (VI) с йодом в среде хлороформа приводила с выходом 91% к 2-нафтилэтинилюдииду (VIII), последний легко присоединял молекулу брома в растворе дихлорметана, давая соответствующий дибромйодид (IX). Методом хромато-масс-спектрометрии [504,

505] было установлено, что дибромид (IX) образуется в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров в соотношении ~3.5:1.

1-(2-Нафтил)-1-хлор-1-пропенил-3-*N,N*-(диметил)иминохлорид (III). К 134 мл диметилформамида при 25-30°C порциями в течение 30 мин прибавляли 50.2 г пятихлористого фосфора. Смесь перемешивали 2.5-3 ч при 20-25°C и оставляли на 8 ч. К образовавшейся скспензии комплекса Вильсмайера-Хаака при 25-30°C прибавляли в течение 30 мин раствор 33 г 2-ацетонафтона в 82.5 мл диметилформамида. При перемешивании и нагревании смеси до 35-40°C выпадал осадок ярко-желтого цвета. Полученный продукт реакции отфильтровывали, промывали водой, диэтиловым эфиром и сушили в вакууме. Получали 48.9 г (90%) иминохлорида (III), т. пл. 168-170°C. Найдено, %: C 64.50; H 4.93; Cl 25.68; N 4.89. $C_{15}H_{15}Cl_2N$. $[M]^+$ 279. Вычислено %: C 64.30; H 5.40; Cl 25.30; N 5.00. *M* 280.19.

***s*-цис-3-(2-Нафтил)-3-хлор-2-пропен-1-аль (II).** 30 г 1-(2-Нафтил)-1-хлор-1-пропенил-3-*N,N*-(диметил)иминохлорида (III) обрабатывали при нагревании и перемешивании 10 г водного раствора ацетата натрия. После охлаждения реакционной смеси выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, диэтиловым эфиром, сушили в вакууме и перекристаллизовывали из хлороформа. Получали 16.7 г (72%) соединения (II), т. пл. 62-63°C. Найдено, %: C 72.37; H 4.05; Cl 16.18. $C_{13}H_9ClO$. $[M]^+$ 216. Вычислено %: C 72.06; H 4.19; Cl 16.36. *M* 216.66.

2-Нафтилацетилен (IV). 2 г Хлоральдегида (II) в 18 мл диоксана по каплям добавляли в горячий раствор 1 г гидроксида натрия в 10 мл воды. Реакционную смесь кипятили 6 ч, после ее охлаждения диоксан отгоняли, остаток разбавляли водой, выпавший хлопьевидный осадок отфильтровывали, промывали холодным метанолом и перекристаллизовывали из метанола. Получали 0.49 г (35%) соединения (IV), т. пл. 35°C. Найдено, %: C 94.65; H 5.35. $C_{12}H_8$. $[M]^+$ 152. Вычислено %: C 94.69; H 5.31. *M* 152.18.

2-Нафтилацетиленид меди (V). К раствору 0.4 г CuCl, 0.5 г солянокислого гидроксилamina в смеси 1 мл воды, 3 мл моноэтаноламина и 20 мл метанола прибавляли в один прием 0.4 г 2-нафтилацетилена (IV). Смесь перемешивали 3 ч при 20-23°C, разбавляли 100 мл воды. Продукт реакции отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали большим количеством воды и сушили в вакууме в темноте. Получали 0.6 г (91%) ацетиленид (V), т. пл. 260°C. Найдено, %: C 67.30; H 3.48; Cu 29.83. $C_{12}H_7Cu$. Вычислено %: C 67.12; H 3.28; Cu 29.60. *M* 214.72.

2-Нафтилацетиленид серебра (VI). К раствору 0.6 г $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ в 20 мл воды и 5 мл 25%-ного водного NH_4OH прибавляли в один прием 0.4 г соединения (IV) в 10 мл диоксана. Смесь перемешивали 3 ч при 20-23°C, разбавляли 100 мл воды. Продукт реакции отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали большим количеством воды и сушили в вакууме в темноте. Выход

(VI) – 94%, т. пл. 170°C. Найдено, %: C 55.42; H 2.99; Ag 41.72. $C_{12}H_7Ag$. Вычислено %: C 55.63; H 2.73; Ag 41.64. *M* 259.05.

2-Нафтилацетиленид ртути (VII). К смеси 2.5 мл раствора Туле (насыщенный водный раствор $K_2[HgI_4]$), 4 г КОН и 35 г воды прибавляли в один прием 0.4 г соединения (IV) в 10 мл диоксана. Смесь перемешивали 3 ч при 20-23°C, разбавляли 100 мл воды. Продукт реакции отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали большим количеством воды и сушили в вакууме в темноте. Выход (VII) – 92%, т. пл. 170-171°C. Найдено, %: Hg 39.92. $C_{24}H_{14}Hg$. Вычислено %: Hg 39.88. *M* 502.94.

2-Нафтилэтинилюидид (VIII). К суспензии 0.78 г соединения (VI) в 20 мл хлороформа при 20-23°C и перемешивании прибавляли в один прием 0.78 г иода. Смесь перемешивали при 20-23°C 5 ч и оставляли на 15-18 ч, фильтровали от осадка AgI, разбавляли 50 мл гексана, промывали водным раствором $Na_2S_2O_3$, сушили $MgSO_4$. Растворитель удаляли. Продукт реакции (VIII) перекристаллизовывали из гексана и очищали с помощью колоночной хроматографии на оксиде алюминия (II степени активности по Брокману, нейтральный), элюент – гексан. Получали 0.6 г (91%) соединения (VIII), т. пл. 198-199°C. ИК спектр, cm^{-1} : 2170 ($C\equiv C$); 1623, 1592, 1576, 1496 (Ar); 481 (C-J). ПМР спектр, δ , м. д.: 7.39-7.84 м (6H, $C_{10}H_6$), 7.95 уш. с (1H, C^1H). Найдено, %: C 51.64; H 2.75; J 45.28. $C_{12}H_7J$. Вычислено %: C 51.83; H 2.54; J 45.63. *M* 278.08.

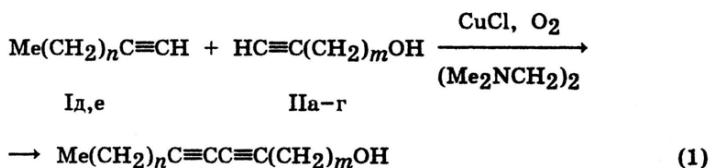
1,2-Дибром-1-иод-2-нафтилэтилен (IX). К раствору 2.78 г соединения (VIII) в 30 мл хлористого метилена при 20-23°C и перемешивании в темноте прибавляли в один прием 0.52 мл брома. Через 24 ч выдерживания реакционной смеси при этих условиях раствор обесцвечивался. Растворитель удаляли. Получали 3.63 г (83%) соединения (IX), т. пл. 38-39°C. ИК спектр, cm^{-1} : 1624, 1596, 1574, 1502 (Ar); 670 (C-Br); 475 (C-J). ПМР спектр, δ , м. д.: 7.44-7.89 м (7H, $C_{10}H_7$). Найдено, %: C 33.12; H 1.86; Br+J 56.38. $C_{12}H_7Br_2J$. Вычислено %: C 32.91; H 1.61; Br+J 65.47. *M* 437.90.

Более подробно материалы подглавы 10.2. изложены в работе [71].

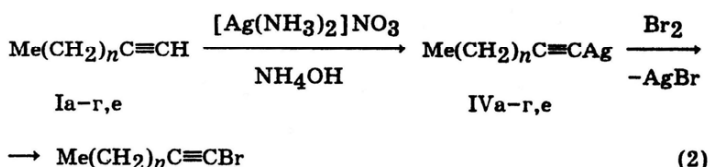
10.3. Функционально замещенные диацетиленовые спирты и карбоновые кислоты

Синтез функционально замещенных диацетиленовых соединений является перспективным направлением химии ацетилена, поскольку на их основе возможно получение мультислоев этих соединений по методу Лэнгмюра-Блуджетт [74-76]. Учитывая зависимость свойств таких соединений от расположения диацетиленовой группы и функциональных заместителей в цепи, представляется необходимым синтез амфифильных соединений с различным набором и расположением упомянутых групп [506-509].

В работе [77] описан синтез диацетиленовых спиртов взаимодействием 1-алкинов (Id, e) с 1-алкин- ω -олами (IIa-r) по реакции Глязера [8, 506].

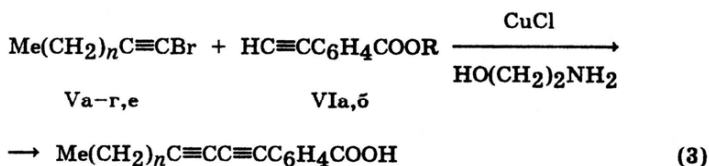


IIIа-е



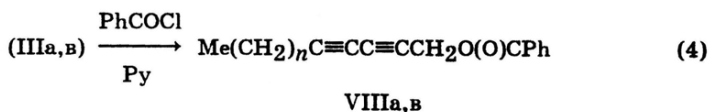
Vа-г,е

I, IV, V, $n = 2$ (а), 3 (б), 5 (в), 7 (г), 9 (д), 15 (е). II, $m = 1$ (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г). III, $n = 9$, $m = 1$ (а); $n = 9$, $m = 2$ (б); $n = 15$, $m = 1$ (в); $n = 15$, $m = 2$ (г); $n = 15$, $m = 3$ (д); $n = 15$, $m = 4$ (е);



VIIа-е

VI, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{Na}$ (а); $m\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{H}$ (б). VII, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $n = 2$ (а); $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $n = 3$ (б); $m\text{-C}_6\text{H}_4$, $n = 3$ (в); $m\text{-C}_6\text{H}_4$, $n = 5$ (г); $m\text{-C}_6\text{H}_4$, $n = 5$ (г); $m\text{-C}_6\text{H}_4$, $n = 7$ (д); $m\text{-C}_6\text{H}_4$, $n = 15$ (е).



III, VIII, $n = 9$ (а), 15 (в).

Диацетиленовые спирты (IIIа-е) были получены с выходами 45-79%. По реакции Ходкевича-Каджо [8, 508] из натриевой соли *n*-этинилбензойной (VIа) или *m*-этинилбензойной (VIб) кислот и 1-бромалкинов (Vа-г, е) {были получены взаимодействием ацетиленидов серебра (IVа-г, е) с бромом [72]} синтезированы *n*- (VIIа, б) и *m*- (VIIв-е) алкадиеновые производные бензойной кислоты с выходом 44-65%. Соединения (VIIа, б) очищали перекристаллизацией из хлороформа, (VIIв-е) – из гексана.

Таблица 161.

Свойства соединений (IIIa-e, VIIa-e, VIIIa, в).

| № | Выход, % | Т. пл., °С | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | М | |
|--------------------|----------|------------|------------|-------|------------------------------------------------|--------------|-------|---------|-----------|
| | | | С | Н | | С | Н | найдено | вычислено |
| IIIa | 55 | 41-42 | 81.70 | 10.93 | C ₁₃ H ₂₄ O | 81.76 | 10.93 | 215.7 | 220.4 |
| IIIб | 45 | 17-18 | 82.23 | 11.25 | C ₁₆ H ₂₆ O | 81.99 | 11.18 | 228.6 | 234.4 |
| IIIв | 79 | 71-72 | 83.11 | 12.07 | C ₂₁ H ₃₆ O | 82.83 | 11.92 | 288.6 | 304.5 |
| IIIг | 53 | 142-143 | 82.93 | 12.41 | C ₂₂ H ₃₈ O | 82.95 | 12.02 | 307.4 | 318.5 |
| IIIд | 50 | 51-52 | 83.56 | 12.33 | C ₂₃ H ₄₀ O | 83.07 | 12.12 | 320.2 | 332.6 |
| IIIе | 53 | 50-51 | 83.69 | 12.42 | C ₂₄ H ₄₂ O | 83.17 | 12.20 | 322.0 | 346.6 |
| VIIa | 46 | 237-238 | 79.22 | 5.72 | C ₁₄ H ₁₂ O ₂ | 79.23 | 5.70 | 210.9 | 212.2 |
| VIIб | 44 | 206-207 | 79.65 | 6.22 | C ₁₅ H ₁₄ O ₂ | 79.62 | 6.24 | 223.8 | 226.3 |
| VIIв | 65 | 169-170 | 80.03 | 6.29 | C ₁₅ H ₁₄ O ₂ | 79.62 | 6.24 | 225.1 | 226.3 |
| VIIг | 58 | 102-103 | 80.51 | 7.22 | C ₁₇ H ₁₈ O ₂ | 80.28 | 7.13 | 250.8 | 254.3 |
| VIIд | 60 | 103-104 | 80.88 | 7.78 | C ₁₉ H ₂₂ O ₂ | 80.82 | 7.85 | 281.0 | 282.4 |
| VIIе | 64 | 106-107 | 82.57 | 9.54 | C ₂₇ H ₃₈ O ₂ | 82.18 | 9.71 | 393.6 | 396.6 |
| VIIIa ^a | 75 | - | 81.49 | 9.15 | C ₂₂ H ₂₈ O ₂ | 81.44 | 8.70 | 318.7 | 324.5 |
| VIIIв | 59 | 52-53 | 82.30 | 10.03 | C ₂₈ H ₄₀ O ₂ | 82.30 | 9.87 | 394.9 | 408.6 |

Примечание. а) d_{20}^{20} 0.9996, n_D^{20} 1.5225.

Таблица 162.

Данные ПМР спектров соединений (IIIa-e, VIIa-e, VIIIa, в).

| № | δ, м. д. |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IIIa | 0.88 т (3H, Me), 1.10-1.75 м [16H, (CH ₂) ₈], 1.93 ум. с (1H, OH), 2.29 т [2H, C≡CCH ₂ (CH ₂) ₈], 4.81 с (2H, CH ₂ O) |
| IIIб | 0.89 т (3H, Me), 1.15-1.65 м [16H, (CH ₂) ₈], 1.95 ум. с (1H, OH), 2.26 т [2H, C≡CCH ₂ (CH ₂) ₈], 2.54 т (2H, C≡CCH ₂ CH ₂ OH), 3.74 т (2H, HOCH ₂ CH ₂ C≡C) |
| IIIв | 0.88 т (3H, Me), 1.10-1.65 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 1.90 ум. с (1H, OH), 2.30 т [2H, C≡CCH ₂ (CH ₂) ₁₄], 4.25 с (2H, CH ₂ O) |
| IIIг | 0.87 т (3H, Me), 1.10-1.80 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 1.92 ум. с (1H, OH), 2.26 т [2H, C≡CCH ₂ (CH ₂) ₁₄], 2.53 т (2H, C≡CCH ₂ CH ₂ OH), 3.73 т (2H, HOCH ₂ CH ₂ C≡C) |
| IIIд | 0.88 т (3H, Me), 1.20-1.70 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 1.77 т (2H, HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡C), 1.92 ум. с (1H, OH), 2.15-2.48 м (4H, 2CH ₂ C≡C), 3.49 т (2H, HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡C) |
| IIIе | 0.87 т (3H, Me), 1.10-1.70 м [32H, (CH ₂) ₁₆], 2.12-2.37 м (4H, 2CH ₂ C≡C), 3.67 т (2H, CH ₂ OH), 1.00 т (3H, Me), 1.62 к (2H, MeCH ₂), 2.42 т (2H, CH ₂ C≡C), 7.55-8.10 м (4H, n-C ₆ H ₄), 8.90 (1H, COOH) |
| VIIa | 0.90 т (3H, Me), 1.30-1.70 м [4H, (CH ₂) ₂ Me], 2.45 т (2H, CH ₂ C≡C), 7.55-8.16 м (4H, n-C ₆ H ₄), 8.80 с (1H, COOH) |
| VIIб | 0.90 т (3H, Me), 1.20-1.65 м [4H, (CH ₂) ₂ Me], 2.40 т (2H, CH ₂ C≡C), 7.30-8.30 м (4H, m-C ₆ H ₄), 9.15 с (1H, COOH) |
| VIIг | 0.91 т (3H, Me), 1.15-1.75 м [8H, (CH ₂) ₄ Me], 2.40 т (2H, CH ₂ C≡C), 7.30-8.30 м (4H, m-C ₆ H ₄), 9.50 с (1H, COOH) |
| VIIд | 0.90 т (3H, Me), 1.10-1.75 м [12H, (CH ₂) ₆ Me], 2.40 т (2H, CH ₂ C≡C), 7.20-8.25 м (4H, m-C ₆ H ₄), 8.85 с (1H, COOH) |
| VIIе | 0.89 т (3H, Me), 1.20-1.70 м [28H, (CH ₂) ₁₄ Me], 2.37 т (2H, CH ₂ C≡C), 7.32-8.30 м (4H, m-C ₆ H ₄), 9.25 с (1H, COOH) |
| VIIIa | 0.88 т (3H, Me), 1.10-1.70 м [16H, (CH ₂) ₈], 2.28 т (2H, CH ₂ C≡C), 4.97 с (2H, CH ₂ O), 7.32-8.12 м (5H, Ph) |
| VIIIв | 0.87 т (3H, Me), 1.00-1.80 м [28H, (CH ₂) ₁₄], 2.22 т [2H, C≡CCH ₂ (CH ₂) ₁₄], 4.93 с (2H, CH ₂ O), 7.40-8.08 м (5H, Ph) |

Диацетиленовые спирты (IIIa, в) реагируют с хлористым бензоилом в присутствии пиридина с образованием соответствующих бензоатов (VIIIa, в) с выходом 59-75%. Бензоаты (VIIIa, в) очищали методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, элюент – гексан.

Функционально замещенные диины (IIIa-e, VIIa-e, VIIIв) – белые кристаллические соединения, быстро темнеющие на свету, стабильны при хранении в запаянных ампулах в атмосфере аргона при -19°C в темноте. Бензоат (VIIIa) – бесцветная жидкость.

Таблица 163.
УФ спектры соединений (IIIa-e, VIIa-e, VIIIa, в).

| № | $\lambda_{\text{макс}}, \text{ нм (e)}$ |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IIIa | 202 (500), 212 (500), 221 (500), 232 (600), 245 (600), 260 (400) |
| IIIб | 202 (400), 211 (500), 224 (400), 241 (400), 256 (250) |
| IIIв | 204 (300), 214 (300), 224 (300), 242 (400), 256 (250) |
| IIIг | 205 (200), 215 (250), 223 (300), 241 (300), 255 (200) |
| IIIд | 205 (200), 214 (300), 222 (300), 242 (300), 254 (250) |
| IIIe | 205 (250), 215 (300), 223 (350), 241 (300), 255 (200) |
| VIIa | 205 (10000), 217 (14000), 234 (15000), 272 (14000), 287 (17000), 306 (17000), 323 (10000), 338 (10000) |
| VIIб | 204 (10000), 217 (13000), 236 (15000), 270 (14000), 289 (17000), 308 (17000), 324 (10000), 337 (9000) |
| VIIв | 215 (24000), 221 (24000), 260 (6000), 275 (9000), 291 (8000) |
| VIIг | 215 (24000), 221 (24000), 260 (6000), 274 (9000), 291 (8000) |
| VIIд | 212 (25000), 220 (26000), 237 (13000), 259 (13000), 270 (10000), 285 (8000) |
| VIIe | 212 (23000), 220 (25000), 236 (3000), 255 (7000), 270 (11000), 290 (9000) |
| VIIIa | 203 (12000), 232 (15000), 259 (1500), 268 (1500), 282 (1500) |
| VIIIв | 203 (13000), 225 (16000), 230 (16000), 238 (15000), 245 (10000), 260 (1500), 272 (1500), 282 (1500) |

Выходы, константы, данные элементного анализа соединений (IIIa-e, VIIa-e, VIIIa, в) представлены в Таблице 161, данные ПМР спектров – в Таблице 162, УФ спектров – в Таблице 163.

В ИК спектрах диацетиленовых соединений (IIIa-e, VIIa-e) отсутствуют полосы поглощения групп $\equiv\text{C-H}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C-Br}$ исходных соединений (Id, e, IIa-г, Va-г, e) и имеются полосы поглощения валентных колебаний $(\text{C}\equiv\text{C})_2$ при $2250\pm 5 \text{ см}^{-1}$. Карбоксильная группа алкадиновых производных бензойной кислоты (VIIa-e) характеризуется полосами колебаний $\nu \text{ C=O}$ при 1710 ± 5 и $1690\pm 5 \text{ см}^{-1}$ и группой полос поглощения колебаний OH при $3650\text{--}2375 \text{ см}^{-1}$ [163]. Наличие ароматического ядра подтверждается присутствием полос поглощения при 1610 ± 5 , 1560 ± 10 , 1500 ± 10 ; $(\text{CH}_{\text{Ar}}) - 850\pm 5$, 820 ± 5 , 765 ± 5 , 680 ± 5 , $660\pm 5 \text{ см}^{-1}$ [163]. В ИК спектрах бензоатов (VIIIa, в) имеются полосы поглощения при 2265 ± 5 $(\text{C}\equiv\text{C})_2$, 1730 ± 5 (C=O) , 1600 ± 5 (Ar), 710 ± 5 (CH_{Ar}) .

Диацетиленовые спирты (IIIa-e). К раствору 2 ммоль CuCl и 2 ммоль тетраметилэтилендиамина в 50 мл ацетона добавляли смесь 5 ммоль 1-алкина (Id, e) [65, 476] и 15 ммоль 1-алкин- ω -ола (IIa-г) [124]. Через полученную смесь в течение 5 ч барботировали кислород. Реакционную смесь выливали в 150 мл 10%-ной H_2SO_4 , выпавшие кристаллы (IIIa, в-д) отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали водой, сушили в вакууме в темноте. Соединения (IIIб, e) экстрагировали эфиром, сушили MgSO_4 , растворитель удаляли, остаток сушили в вакууме. Диацетиленовые спирты (IIIa-e) перекристаллизовывали из гексана.

n- и m-Алкадиновые производные бензойной кислоты (VIIa-e). К раствору 6 ммоль натриевой соли n-этинилбензойной кислоты (VIa) или самой m-этинилбензойной кислоты (VIa, б) [510, 511], 50 мл метанола, 5 мл моноэтаноламина, 3 мл воды, 1 г гидроксилана солянокислого и 0.05 г CuCl при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона медленно по каплям прибавляли за 5-6 ч при $30\text{--}35^\circ\text{C}$ раствор 10 ммоль 1-бромалкина (Va-г, e) в 25 мл

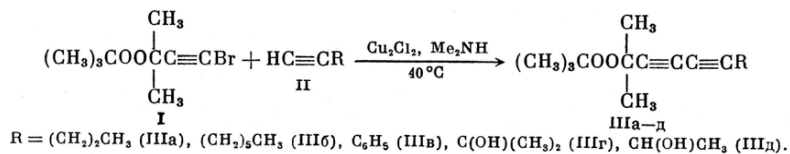
диоксана. Реакционную смесь перемешивали при той же температуре еще 3-4 ч, переносили в делительную воронку и экстрагировали 3 x 30 мл гексана, гексановые экстракты отделяли. К водно-метанольно-диоксановой фазе добавляли 150 мл 10%-ной H_2SO_4 . Продукты (VIIa-e) отфильтровывали, промывали водой, сушили в вакууме. Окончательную очистку проводили перекристаллизацией: соединений (VIIa, б) – из хлороформа, (VIIв-е) – из гексана.

1-Бензоилоксиналка-2,4-динны (VIIIa, в). К раствору 2.5 ммоль диацетиленового спирта (IIIa, в) в диэтиловом эфире прибавляли при 0-5°C раствор 3 ммоль хлорангидрида бензойной кислоты, и к полученной смеси при энергичном перемешивании прибавляли раствор 4 ммоль пиридина. Реакционную смесь перемешивали при 20-23°C 3-4 ч и оставляли на 18 ч. Выпавший осадок $RuHCl$ отфильтровывали, фильтрат разбавляли гексаном, промывали водой, 5%-ным раствором $NaHCO_3$, водой. Сушили $CaCl_2$. Растворитель удаляли, остаток вакуумировали. Очищали с помощью колоночной хроматографии на оксиде алюминия (II степени активности по Брокману, нейтральный), элюент – гексан. Соединение (VIIIв) перекристаллизовывали из гексана.

Более подробно материалы подглавы 10.3. изложены в работах [76, 77].

10.4. Диацетиленовые пероксиды и пероксиспирты

В работе [79] получение диацетиленовых спиртов распространено на синтез пероксисодержащих соединений. Был предложен способ синтеза диацетиленовых алкил- и гидроксилалкилпероксидов, заключающийся во взаимодействии 1-бром-3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутина (I) с монозамещенными ацетиленами (IIa-д) [124]. Условием получения пероксидов была модификация реакции Ходкевича-Кадио [8, 512], специально адаптированная для получения диацетиленовых пероксидов и пероксиспиртов. В разработанных условиях реакция протекала с сохвоанением пероксидной группы и приводила к образованию диацетиленовых моноалкилпероксидов (IIIa-в) и пероксисодержащих диацетиленовых спиртов (IIIг, д).



1-Бром-3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутин (I). К раствору $NaOBr$ (получен из 2.5 мл брома и 6 г $NaOH$ в 25 мл воды) прибавляли по каплям 2.4 г 3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутина [195] в 10 мл диоксана. Смесь перемешивали 22 ч при 35°C, добавляли 50 мл гексана, органический слой промывали водой, сушили $MgSO_4$, растворитель удаляли, остаток перегоняли в вакууме. Получали 2.78 г (76%) пероксида (I). Т. кип. 44°C (p 4 мм рт. ст.), d_{20}^{20}

1.1936, n_D^{20} 1.4538. Найдено, %: С 45.53; Н 6.48; Br 33.64. M 226. $C_9H_{15}BrO_2$. Вычислено %: С 45.97; Н 6.43; Br 33.99. M 235.12.

2-Метил-2-трет.-бутилперокси-3,5-нонадин (IIIa). К раствору 0.6 г 1-пентина в 15 мл диоксана, 9 мл 33%-ного водного раствора диметиламина, 0.14 г гидроксиламина солянокислого и 0.01г CuCl при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона медленно по каплям прибавляли за 1.5 ч при 40°C раствор 1.7 г пероксида бромпероксида (I) в 10 мл диоксана. Смесь выдерживали при этой температуре 1 ч, охлаждали, прибавляли избыток 10%-ной соляной кислоты, продукт экстрагировали гексаном, промывали водой, сушили сушили $MgSO_4$, растворитель удаляли, остаток вакуумировали. Получали 1.45 г (91%) пероксида (IIIa). Окончательную очистку проводили методом молекулярной дистилляции [220], d_{20}^{20} 0.8783, n_D^{20} 1.4740. Найдено, %: С 75.56; Н 9.99; M 215. $C_{14}H_{22}O_2$. Вычислено %: С 75.63; Н 9.97; M 222.16.

2-Метил-2-трет.-бутилперокси-3,5-додекадин (IIIб), 2-метил-2-трет.-бутилперокси-6-фенил-3,5-гексадин (IIIв), 2,7-диметил-2-трет.-бутилперокси-7-гидрокси-3,5-октадин (IIIг), 2-метил-2-трет.-бутилперокси-7-гидрокси-3,5-октадин (IIIд). Получали из бромпероксида (I) и соответствующих монозамещенных ацетиленовых соединений (IIa-д) аналогично синтезу соединения (IIIa). Пероксид (IIIб), выход 79%, d_{20}^{20} 0.9011, n_D^{20} 1.4705. Найдено, %: С 77.18; Н 10.53; M 259. $C_{17}H_{28}O_2$. Вычислено %: С 77.22; Н 10.67; M 264.21. Пероксид (IIIв), выход 82%, т. пл. 73-74°C (после сублимации). Найдено, %: С 79.12; Н 7.94; M 244. $C_{17}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 79.65; Н 7.86; M 256.15. Пероксид (IIIг), выход 80%, т. пл. 62-63°C (кристаллизация из гексана). Найдено, %: С 70.57; Н 9.16; M 231. $C_{14}H_{22}O_3$. Вычислено %: С 70.56; Н 9.30; M 238.32. Пероксид (IIIд), выход 91%, d_{20}^{20} 0.9600, n_D^{20} 1.4845. Найдено, %: С 69.37; Н 9.08; M 218. $C_{13}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 69.61; Н 8.99; M 224.30.

Более подробно материалы подглавы 10.4. изложены в работах [79, 83, 186].

10.5. Диацетиленовые диалкилдипероксиды

Интерес, проявляемый к ацетиленовым диалкилдипероксидам, обусловлен возможностью широкого их использования в качестве агентов структурирования полиолефинов [131], отверждения ненасыщенных полиэфирных смол [513], промоторов адгезии полимеров к различным материалам [514, 515]. Описано применение 2,7-диметил-2,7-ди-трет.-бутилперокси-3,5-октадина [516].

В работе [80] описан синтез диацетиленовых диалкилдипероксидов (IIIa-г), в том числе с различными алкилпероксигруппами (IIIа, б), полученных конденсацией 3-метил-3-трет.-алкилперокси-1-бутинов (Ia-в) с 1-бром-3-метил-3-трет.-алкилперокси-1-бутинами (IIа, б) [79, 195]. Наиболее подходящим растворителем для проведения реакции является диоксан, основанием – диметиламин. Пероксиды (Ia-в) и (IIа, б) использовались в эквимолекулярных

соотношениях, количество катализатора (CuCl) реакции Ходкевича-Кадио [8, 512] не превышало 0.01 моль на 1 моль исходных соединений (Ia-в) и (IIa, б), оптимальная температура реакции – +40°С.

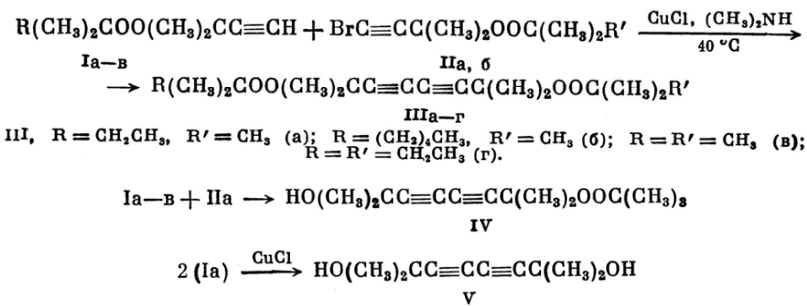


Таблица 164.

Свойства и ПМР спектры ацетиленовых пероксидов (Iб, в, IIб).

| № соединения | R | Выход, % | Т. кип., °С (р, мм рт. ст.) | d ₂₀ ^а | n _D ^а | Спектр ПМР (δ, м. л.) | Найдено % | | Формула | Вычислено % | | M | |
|--------------|-------------------------------------------------|----------|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------|---------------------------------------------------------------|-------------|-------|---------|-----------|
| | | | | | | | С | Н | | С | Н | найдено | вычислено |
| 1б | CH ₃ CH ₃ | 79 | 67–68 (30) | 0.8563 | 1.4205 | 0.98 т (2Н, CH ₃), 1.53 к (2Н, CH ₂), 1.43 с [6Н, (CH ₂) ₂ C], 1.17 с [6Н, OOC(CH ₃) ₂], 2.19 с (Н, ≡Н) | 70.27 | 10.56 | C ₁₀ H ₁₈ O ₂ | 70.55 | 10.66 | 155.9 | 170.2 |
| 1а | (CH ₂) ₄ CH ₃ | 75 | 33–39 (1) | 0.8625 | 1.4290 | 0.88 т (3Н, CH ₃), 1.43 с и 1.20–1.50 м [4Н, (CH ₂) ₂ C и (CH ₂) ₄], 1.17 с [6Н, OOC(CH ₃) ₂], 2.18 с (Н, ≡Н) | 73.69 | 11.16 | C ₁₈ H ₃₀ O ₂ | 73.54 | 11.39 | 218.6 | 212.3 |
| 11б | CH ₃ CH ₃ | 76 | 42–43 (1) | 1.1915 | 1.4580 | 0.85 т (3Н, CH ₃), 1.50 к (2Н, CH ₂), 1.44 с [6Н, (CH ₂) ₂ C], 1.18 с [6Н, OOC(CH ₃) ₂] | 48.05 | 7.05 | C ₁₀ H ₁₈ BrO ₂ ^а | 48.21 | 6.88 | 233.6 | 249.2 |

Примечание. ^а Найдено %: Br 31.83, Вычислено %: Br 32.07.

Таблица 165.

Свойства и ПМР спектры диацетиленовых диалкилдипероксидов

RMe₂COOMe₂CC≡CC≡CCMe₂OOCMe₂R' (IIIa-г).

| № соединения | R | R' | Выход, % | Т. пл., °С | Спектр ПМР (δ, м. л.) | Найдено % | | Формула | Вычислено % | | M | |
|-------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------|----------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------|------------------------------------------------|-------------|-------|---------|-----------|
| | | | | | | С | Н | | С | Н | найдено | вычислено |
| IIIa | CH ₃ CH ₃ | CH ₃ | 71 | 29–30 | 1.2 с [15Н, (CH ₃) ₂ COO и (CH ₃) ₂ COO], 1.42 с [12Н, 2(CH ₂) ₂ C], 1.53 к (2Н, CH ₂), 0.88 т (3Н, CH ₃) | 70.36 | 9.90 | C ₂₂ H ₃₈ O ₄ | 70.34 | 9.94 | 324.2 | 324.4 |
| IIIб | (CH ₂) ₄ CH ₃ | CH ₃ | 45 | 21–22 | 1.2 с [15Н, (CH ₃) ₂ COO и (CH ₃) ₂ COO], 1.43 с и 1.41–1.52 м [14Н, (CH ₂) ₂ C и (CH ₂) ₄], 0.88 т (3Н, CH ₃) | 71.72 | 10.29 | C ₂₈ H ₅₀ O ₄ | 72.09 | 10.45 | 357.4 | 368.5 |
| IIIв | CH ₃ | CH ₃ | 76 | 38–39 | 1.2 с [16Н, 2(CH ₂) ₂ COO], 1.43 с [12Н, 2(CH ₂) ₂ C] | 69.06 | 9.72 | C ₂₂ H ₃₈ O ₄ | 69.64 | 9.74 | 312.2 | 310.4 |
| IIIг ^а | CH ₃ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | 70 | — | 1.53 к (4Н, 2CH ₃), 1.45 с [12Н, 2(CH ₂) ₂ COO], 1.42 с [12Н, 2(CH ₂) ₂ C] 0.88 т (6Н, 2CH ₃) | 71.13 | 9.98 | C ₂₆ H ₄₆ O ₄ | 70.97 | 10.12 | 323.8 | 338.5 |

Примечание. ^а d₂₀^а 0.9413, n_D^а 1.4729.

Необходимым условием образования диацетиленовых диалкилдипероксидов (IIIa-г) являлось медленное (в течение 0.5 – 1.5 ч) равномерное прибавление раствора соединений (Ia-в) и (IIa, б) в диоксане к смеси диметиламина, однохлористой меди, солянокислого гидроксилamina и каталитического количества пероксидов (Ia-в) и (IIa, б), необходимых для предотвращения дезактивации катализатора в растворе диоксана.

Проведение реакции пероксидов (Ia-в) с (IIa, б) в условиях реакции Ходкевича-Кадио для непероксидных соединений [8, 512, 517], а также в

условиях способа получения диацетиленовых алкил- и гидроксилалкилмонопероксидов [79], оказались непригодными для синтеза диалкилдипероксидов (IIIa-г). В этих условиях происходит разрыв О-О связи соединений (Ia-в) и образованием 2,7-диметил-2-*трет.*-бутилперокси-7-гидрокси-3,5-октадина (IV) вместо диалкилдипероксидов (IIIa-г), для пероксида (Ia) выход соединения (IV) достигал 85-90%.

Разложение алкилпероксидной группы соединений (IIIa-г) происходил на стадии взаимодействия CuCl с $\equiv\text{C}-\text{H}$ группой пероксидов (Ia-в). На это указывает образование 2,7-диметил-3,5-октадин-2,7-диола (V) при окислительной конденсации [518, 519] двух молекул пероксида (Ia) в присутствии CuCl (0.015 моль CuCl на 1 моль исходного соединения) в среде пиридина, метанола и эфира в соотношении 1:1:4 (кипение с обратным холодильником в течение 20 мин).

Диалкилдипероксид (IIIв) при конденсации двух молекул пероксида (Ia) в вышеприведенных условиях не образуется (согласно данным ТСХ на пластинках Silufol, данных ИК и ПМР спектров).

Синтезированные соединения (Iб, в, IIб, IIIa-г) представляют собой бесцветные жидкости или кристаллические вещества (Таблицы 164 и 165). Индивидуальность и чистоту этих соединений устанавливали методом ТСХ. Строение соединений (Iб, в, IIб, IIIa-г) подтверждали данными элементного анализа, определением молекулярной массы, данными ИК, УФ и ПМР спектров.

В ИК спектрах соединений (Iб, в) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний $\equiv\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ групп при 3310 ± 1 и 2120 ± 1 cm^{-1} , характерные для монозамещенных ацетиленов [163]. У пероксида (IIб) имеются полосы поглощения валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{C}$ группы при 2225 cm^{-1} и $\equiv\text{C}-\text{Br}$ группы при 580 cm^{-1} . Полосы поглощения $\text{C}\equiv\text{C}$ группы соединений (Ia-в) в ИК спектрах диалкилдипероксидов (IIIa-г) отсутствуют, но имеются полосы поглощения валентных колебаний группы $(\text{C}\equiv\text{C})_2$ при 2167 ± 2 cm^{-1} . Наличие сопряженных $(\text{C}\equiv\text{C})_2$ групп в соединениях (IIIa-г) подтверждали данными УФ спектров, характеризующихся наличием четырех максимумов поглощения при 220, 231, 243 и 257 ± 1 нм [74].

3-Метил-3-*трет.*-пентилперокси-1-бутин (Iб) и 3-метил-3-(1,1-диметилгексилперокси)-1-бутин (Iв). Синтезировали реакцией 3-метил-3-гидрокси-1-бутина [195] с 2-метил-2-бутанолом и 2-метил-2-гептанолом в присутствии 70%-ной H_2SO_4 [84]. Выходы 75-80%. Очищали двукратной перегонкой в вакууме.

1-Бром-3-метил-3-*трет.*-пентилперокси-1-бутин (IIб). Получали бромированием 3-метил-3-*трет.*-пентилперокси-1-бутина (Iб) водно-диоксановым раствором NaOBr [79] (выход 76%).

2,7-Диметил-2-*трет.*-бутилперокси-7-*трет.*-пентилперокси-3,5-октадин (IIIa). К смеси 7.0 мл 33%-ного водного диметиламина, 15 мл диоксана и 0.17 г солянокислого гидроксилана при перемешивании при температуре 40°C прибавляли по каплям 0.5 мл раствора 0.90 г пероксида (Iб) и 1.25 г

бромзамещенного пероксида (IIa) в 15 мл диоксана. Затем прибавляли 0.005 г однохлористой меди [498], тщательно перемешанной с 0.20 г солянокислого гидроксилamina. Реакционную смесь выдерживали при перемешивании и температуре 40°C 15 мин, после чего в течение 45 мин прибавляли по каплям основное количество вышеприведенного раствора исходных соединений (Iб) и (IIa). После прибавления, перемешивание смеси продолжали 30 мин. Затем смесь охлаждажали, прибавляли избыток 10%-ной HCl, экстрагировали гексаном, промывали водой, сушили MgSO₄. Растворитель удаляли, остаток вакуумировали. Получали 1.2 г (70.6%) соединения (IIIa). Окончательную очистку проводили молекулярной дистилляцией [220].

2,7-Диметил-2-трет.-бутилперокси-7-(1,1-диметилгексилперокси)-3,5-октадин (IIIб), 2,7-диметил-2,7-ди(трет.-бутилперокси)-3,5-октадин (IIIв) и 2,7-диметил-2,7-ди(трет.-пентилперокси)-3,5-октадин (IIIг). Синтезировали из соответствующих соединений (Ia-в) и (IIa, б), аналогично синтезу дипероксида (IIIa). Получали диалкилдипероксиды (IIIб, в) с выходом 70-75% (в расчете на вакуумированный остаток), (IIIг) с выходом 45% (в расчете на продукт, очищенный молекулярной дистилляцией [220]).

Более подробно материалы подглавы 10.5. изложены в работах [80, 83, 186].

10.6. Диацетиленовые моно-, ди- и трипероксиды

Диацетиленовые пероксиды [79-83, 186] являются промоторами адгезии полиолефинов к металлам [119], превышающими по эффективности насыщенные [469, 520] и ацетиленовые алкилпероксиды [172, 514, 515]. Расширение диапазона свойств диацетиленовых пероксидных промоторов может быть достигнуто введением в их молекулы циклоалкил- или аралкильных заместителей и других функциональных групп.

В работе [81] сообщается, что в результате конденсации 3-метил-1-бутин-3-ола (I) и 3-метил-3-трет.-бутилперокси-1-бутина (II) [167] с 1-бром-3-метил-3-трет.-алкил-, циклоалкил-, аралкилперокси-1-бутинами (IIIa-ж) [91, 521] образуются пероксисодержащие диацетилены – алкил-, циклоалкил-, аралкилгидроксипероксиды (IVa-е), ди- и трипероксиды (IVж-и) и (IVк).

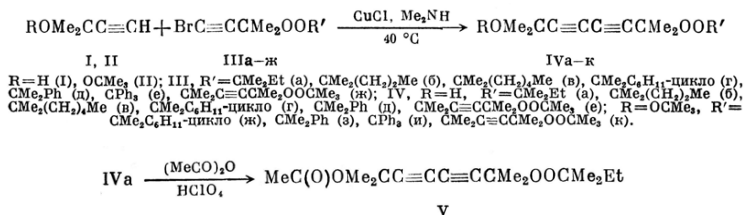


Таблица 166.

Свойства диацетиленовых пероксидов (IVа-к, V).

| № соединения | Выход, % | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Найдено % | | Формула | Вычислено % | | М | |
|------------------|----------|---------------|------------|-----------|-------|------------------------------------------------|-------------|-------|----------|-----------|
| | | | | С | Н | | С | Н | най-дено | вычислено |
| IVа ^а | 50 | — | — | 71.15 | 9.88 | C ₁₅ H ₂₄ O ₃ | 71.39 | 9.59 | 240.0 | 252.4 |
| IVб | 64 | 0.9683 | 1.4790 | 71.90 | 9.85 | C ₁₆ H ₂₆ O ₃ | 72.14 | 9.84 | 258.6 | 266.4 |
| IVв | 71 | 0.9195 | 1.4750 | 73.44 | 10.32 | C ₁₈ H ₃₀ O ₃ | 73.43 | 10.27 | 288.9 | 294.4 |
| IVг | 90 | 0.9753 | 1.4915 | 74.46 | 10.46 | C ₁₉ H ₃₀ O ₃ | 74.47 | 9.87 | 287.8 | 306.4 |
| IVд ^б | 48 | — | — | 76.26 | 8.50 | C ₁₆ H ₂₄ O ₃ | 75.97 | 8.05 | 290.7 | 300.4 |
| IVе | 82 | 0.9357 | 1.4670 | 69.85 | 9.30 | C ₂₂ H ₃₄ O ₅ | 69.81 | 9.05 | 371.8 | 378.5 |
| IVж | 63 | 0.9386 | 1.4770 | 72.77 | 10.59 | C ₂₂ H ₃₄ O ₄ | 72.98 | 10.12 | 369.9 | 378.6 |
| IVз | 54 | 0.9946 | 1.5125 | 74.84 | 8.73 | C ₂₀ H ₃₀ O ₄ | 74.16 | 8.66 | 354.3 | 372.5 |
| IVи | 80 | 1.1647 | 1.5715 | 79.95 | 7.26 | C ₂₃ H ₃₆ O ₄ | 79.81 | 7.31 | 461.3 | 496.6 |
| IVк | 66 | 0.9552 | 1.4590 | 68.97 | 9.26 | C ₂₆ H ₄₂ O ₆ | 69.30 | 9.39 | 425.1 | 450.6 |
| V | 70 | 0.9694 | 1.4775 | 69.51 | 9.20 | C ₁₇ H ₂₆ O ₄ | 69.36 | 8.90 | 293.5 | 294.4 |

Примечание. ^а Т. пл. 41–42 °С. ^б Т. пл. 37–38 °С.

Таблица 167.

ПМР спектры диацетиленовых пероксидов (IVа-к, V).

| № соединения | δ, м. д. |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IVа | 0.88 т (3H, Me), 1.20 с (6H, Me ₂ COO), 1.46 с, 1.50 с, 1.40—1.60 м (14H, 2Me ₂ C и CH ₂), 2.74 с (1H, OH) |
| IVб | 0.87 т (3H, Me), 1.14 с (6H, Me ₂ COO), 1.41 с, 1.47 с и 1.35—1.47 м (16H, 2Me ₂ C и 2CH ₂), 2.58 с (1H, OH) |
| IVв | 0.90 т (3H, Me), 1.17 с (6H, Me ₂ COO), 1.47 с, 1.50 с и 1.20—1.50 м (20H, 2Me ₂ C и 4CH ₂), 2.55 с (1H, OH) |
| IVг | 1.27 с (6H, Me ₂ COO), 1.60 с (12H, 2Me ₂ C), 1.40—1.90 м (11H, C ₆ H ₁₁ -цикло), 4.00 с (1H, OH) |
| IVд | 1.53 с, 1.56 с и 1.65 с (18H, 3Me ₂ C), 3.06 с (1H, OH), 7.65—8.04 м (5H, Ph) |
| IVе | 1.14 с (9H, Me ₃ COO), 1.36—1.50 м (24H, 4Me ₂ C), 2.28 с (1H, OH) |
| IVж | 1.06 с (9H, Me ₃ COO), 1.16 с (12H, 2Me ₂ C), 1.40 с (6H, Me ₂ C), 1.54—1.84 м (11H, C ₆ H ₁₁ -цикло) |
| IVз | 1.19 с (9H, Me ₃ COO), 1.41 с, 1.53 с (18H, 3Me ₂ C), 7.17—7.45 м (5H, Ph) |
| IVи | 1.16 с (9H, Me ₃ COO), 1.20 с (6H, Me ₂ C), 1.42 с (6H, Me ₂ C), 7.16—7.78 м (15H, CPh ₃) |
| IVк | 1.18 с (18H, 2Me ₂ COO), 1.34—1.48 м (24H, 4Me ₂ C) |
| V | 0.82 т (3H, Me), 1.12 с (6H, Me ₂ COO), 1.40 с, 1.58 с и 1.36—1.62 м (12H, Me ₂ C и 2H, CH ₂), 1.90 с (3H, MeCO) |

Как и в случае пероксидных диацетиленов [79, 80], конденсацию соединений (I) и (II) с пероксисодержащими ацетиленами (III) проводили в условиях реакции Ходкевича-Кадио, адаптированных для получения пероксидных соединений в среде диоксана в присутствии катализатора реакции Ходкевича-Кадио – CuCl [522], восстановителя – NH₂ОН·HCl и основания – Me₂NH. Связь О-О пероксидов сохраняется лишь при определенном порядке проведения конденсации, аналогичном для получения ди(*трет.*-алкилпероксидов) [79, 80]. При синтезе диацетиленовых алкил-, циклоалкил(аралкил)гидроксипероксидов (IVа-е), 1-бромацетилены (IIIа-д, ж) прибавляют при 40°С к непероксидному моноацетилену (I), мольное соотношение реагентов – 1:1.2-1.4. При использовании

пероксисодержащего моноацетилен (II) для синтеза пероксидов (IVж-к), вышеприведенный порядок прибавления исходных соединений, как было показано в работе [80], оказался непригодным из-за разрыва связи O-O соединения (II) в реакционной смеси, содержащей CuCl. Целевые пероксиды (IVж-к) с высокими выходами (до 80%) получены лишь при совместном прибавлении эквимольных количеств исходных соединений (II, III) в виде раствора в диоксане к остальным компонентам реакционной смеси.

Синтезированные соединения представляют собой кристаллические вещества (IVа, д) или бесцветные жидкости (IVб-г, е-к). Пероксиды (IVа-к) хорошо растворимы в органических растворителях и нерастворимы в воде, стабильны при хранении. Эти соединения очищали низкотемпературной кристаллизацией (IVа, д) или колоночной хроматографией на силикагеле (IVб-г, е-к). Индивидуальность и чистоту пероксидов (IVа-к) устанавливали методом тонкослойной хроматографии на силуфоле [219].

Физико-химические константы, выходы, данные ПМР спектров соединений (IVа-к) представлены в Таблицах 166 и 167. В ИК спектрах пероксидов (IVа-к) отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний $\equiv\text{CH}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\equiv\text{CBr}$ групп исходных соединений (I, II, IIIа-ж) и имеются полосы поглощения валентных колебаний $(\text{C}\equiv\text{C})_2$ при $2155\pm 5\text{ см}^{-1}$. В ИК спектрах пероксидов (IVа-е) имеются полосы поглощения валентных колебаний ассоциированных групп OH [305, 382, 383] в области 3400 см^{-1} . Алкилароматические группы в пероксидах (IVд, з, и) проявлялись соответствующими характеристическими полосами поглощения [163].

Наличие сопряженных диацетиленовых групп $(\text{C}\equiv\text{C})_2$ в соединениях (IVа-к) подтверждали данными УФ спектров, характеризующихся наличием четырех максимумов поглощения при $217\pm 3, 231, 243, 257\pm 1\text{ нм}$ [74].

Методом дериватографии [192] произведена оценка термической устойчивости ряда синтезированных гидроксипероксидов (IVа, г, д). Согласно полученным данным, пероксиды (IVа, г, д) с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом распадаются в интервале температур от 85 до 185°C с потерей массы $\sim 40\text{-}60\%$, их устойчивость возрастает в ряду: $(\text{IVа}) < (\text{IVг}) < (\text{IVд})$. Интервал интенсивного разложения для пероксида (IVа) $85\text{-}165^\circ\text{C}$ с максимумом $\sim 152^\circ\text{C}$, для пероксида (IVд) – $110\text{-}185^\circ\text{C}$ с максимумом $\sim 163^\circ\text{C}$.

Гидроксипероксиды (IVа-е) могут служить исходными соединениями для синтеза других функциональных пероксидов. При взаимодействии соединения (IVа) с уксусным ангидридом в присутствии 57%-ной хлорной кислоты, образуется диацетиленовый пероксид с ацетилоксигруппой (V).

Замена гидроксильной группы в пероксиде (IVа) ацетилоксигруппой, как и в случае ацилирования других гидроксипероксидов [31, 82, 147, 100, 101], приводит к повышению термической устойчивости образующегося соединения (V).

Согласно полученных методом дериватографии [192] данных, температура интенсивного разложения пазложения пероксида (V) (100-185°C с максимумом 162°C), что примерно на 20°C выше, по сравнению с исходным гидроксипероксидом (IVa).

Пероксиды (IVa-к, V) с широким интервалом интенсивного разложения могут использоваться в качестве промоторов адгезии полиолефинов к металлам [468, 469], позволяющим формировать адгезионные соединения при более широком технологическом интервале температур по сравнению с обычно применяемыми для этих целей ацетиленовыми и диацетиленовыми пероксидами [119, 172, 514, 515].

2,7-Диметил-2- R^1 -перокси-7-гидрокси-3,5-октадины (IVa-e). К смеси 0.012-0.014 моль 3-метил-1-бутин-3-ола (I) [124], 60-80 мл диоксана [523], 15 мл 33%-ного водного диметиламина и 0.3 г солянокислого гидроксиламина прибавляли при перемешивании и температуре 40°C 0.01 г CuCl [498], тщательно перемешанной с 0.3 г солянокислого гидроксиламина, и в течение 1.5 ч прибавляли по каплям раствор 0.01 моль 1-бромацетилена (Ша-д, ж) [91, 521] в 10 мл диоксана. После прибавления, перемешивание смеси продолжали 1 ч. Затем смесь охлаждали, прибавляли избыток 10%-ной HCl, экстрагировали пентаном, промывали водой, сушили MgSO₄. Растворитель удаляли, остаток вакуумировали. Получали гидроксипероксиды (IVa-e) с выходами 50-90% в расчете на исходные 1-бромацетилены (Ша-д, ж). Окончательную очистку проводили низкотемпературной кристаллизацией из гексана (IVa, д) или методом колоночной хроматографии на силикагеле L 100/400 мкм (ЧССР) [370], элюент – пентан, эфир.

2,7-Диметил-2- R^1 -перокси-7-трет.-бутилперокси-3,5-октадины (IVж-к). Синтезировали при медленном (1 ч) прибавлении по каплям раствора 0.0075 моль исходных пероксидов (II, IIIг-ж) в 20 мл диоксана при 40°C и интенсивном перемешивании к смеси 10 мл 33%-ного водного диметиламина и 0.3 г солянокислого гидроксиламина, 15 мл диоксана, 0.5 мл вышеуказанного раствора пероксидов (II, IIIг-ж) и 0.008 г CuCl [498], тщательно перемешанной с 0.3 г солянокислого гидроксиламина. Реакционную смесь выдерживали при перемешивании при температуре 40°C в течение 1 ч. Затем смесь охлаждали, прибавляли избыток 10%-ной HCl, экстрагировали пентаном, промывали водой, сушили MgSO₄. Растворитель удаляли, остаток вакуумировали. Получали пероксиды (IVж-к) с выходами 53-80%. Окончательную очистку пероксидов (IVж-к) проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле L 100/400 мкм (ЧССР) [370], элюент – пентан.

2,7-Диметил-2-трет.-пентилперокси-7-ацетилокси-3,5-октадин (V). К смеси 0.005 моль гидроксипероксида (IVa) и 0.01 моль уксусного ангидрида при перемешивании и температуре -10 - -5°C прибавляли по каплям 0.5 мл раствора, приготовленного из 0.01 мл 57%-ной водной хлорной кислоты (HClO₄) и 25 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь выдерживали при интенсивном

перемешивании при температуре 20-23°C в течение 2.5 ч, затем добавляли насыщенный водный раствор бикарбоната натрия (NaHCO_3), экстрагировали пентаном, промывали водой, сушили MgSO_4 . Растворитель удаляли, остаток вакуумировали. Получали 1.05 г ацетилоксипероксида (V) с выходом 70%. Окончательную очистку пероксидов (IVж-к) проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле L 100/400 мкм (ЧССР) [370], элюент – пентан.

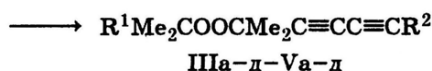
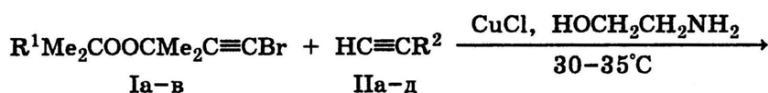
Более подробно материалы подглавы 10.6. изложены в работе [81].

10.7. Функционально замещенные диацетиленовые пероксиды

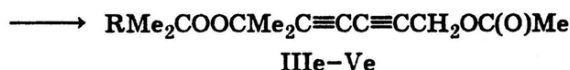
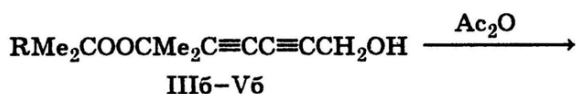
В работе [82] описан синтез функциональных диацетиленовых монопероксидов – первичных пероксиспиртов (IIIб-Vб), пероксисодержащих карбоновых кислот (IIIв-д-Vв-д), сложных эфиров (IIIе-Vе) и исследована их термическая устойчивость по сравнению со специально синтезированными пероксиалкадиинами (IIIа-Vа). Диацетиленовые пероксиспирты (IIIб-Vб), пероксисодержащие карбоновые кислоты (IIIв-д-Vв-д) и пероксиалкадиины (IIIа-Vа) были получены с препаративными выходами (50-65%) в результате конденсации 3-*мет.*-алкилперокси-1-бром-3-метилбут-1-инов (Iа-в) с пропаргиловым спиртом (IIб), пропиоловой (IIв), *м*- (IIг) и *п*- (IIд) – этинилбензойными кислотами или 1-гексином (IIа) при 30-35°C в водно-метанольной среде в присутствии катализатора реакции Ходкевича-Кадио – CuCl [8, 74, 522], восстановителя – $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ и основания – моноэтаноламина ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$). При этом в случае синтеза пероксиспиртов (IIIб-Vб) и пероксиалкадиinov (IIIа-Vа) использовался двукратный избыток монозамещенных ацетиленов (IIа, б); в синтезе пероксисодержащих карбоновых кислот (IIIв-д-Vв-д) – избыток 3-*мет.*-алкилперокси-1-бром-3-метилбут-1-инов (Iа-в) [мольное соотношение (Iа-в) : (IIв-д) составляло 1 : 0.6], что было обусловлено необходимостью достижения полной конверсии более высокомолекулярного компонента реакционной смеси в целевой продукт и легкостью его очистки от взятого в большом избытке низкомолекулярного второго компонента конденсации Ходкевича-Кадио [470, 471].

Диацетиленовые пероксиспирты (IIIб-Vб) гладко реагируют с уксусным ангидридом в присутствии каталитических количеств 57%-ной водной хлорной кислоты (HClO_4) с образованием диацетиленовых пероксисодержащих сложных эфиров (IIIе-Vе).

Синтезированные соединения – бесцветные жидкости (IIIа, б, е, IVа, б, е, Va, в,е) или твердые кристаллические вещества (IIIв-д, IVв-д, Vг, д), хорошо растворимые в обычных органических растворителях и не растворимые в воде. Соединения (IIIа-е-Vа-е) стабильны при длительном хранении при 0-5°C в темноте. Строение синтезированных пероксидов (IIIа-е-Vа-е) подтверждали данными элементного анализа, определения молекулярной массы, ПМР, УФ (Таблицы 168-170) и ИК спектрами.



I, $\text{R}^1 = \text{Me}$ (a), Et (б), Pr (в); II, $\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_3\text{Me}$ (a), CH_2OH (б), COOH (в), $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (г), $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{COONa}$ (д); III, $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_3\text{Me}$ (a), CH_2OH (б), COOH (в), $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (г), $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (д); IV, $\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_3\text{Me}$ (a), CH_2OH (б), COOH (в), $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (г), $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (д); V, $\text{R}^1 = \text{Pr}$, $\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_3\text{Me}$ (a), CH_2OH (б), COOH (в), $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (г), $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (д).



$\text{R} = \text{Me}$ (IIIe), Et (IVe), Pr (Ve).

Таблица 168.

Свойства диацетиленовых пероксидов (IIIa-e-Va-e).

| № соединения | Выход, % | Т. кип., °C (р. мм рт. ст.), т. пл., °C | n_D^{20} | n_D^{25} | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | M | |
|--------------|----------|-----------------------------------------------|------------|------------|------------|-------|----------------------------------------|--------------|-------|-------|-------|
| | | | | | С | Н | | С | Н | выч. | найд. |
| IIIa | 53 | — | 1.0094 | 1.4695 | 76.74 | 10.41 | $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ | 76.23 | 10.23 | 226.8 | 236.4 |
| IIIб | 53 | 79-80 (0.1) | 1.1410 | 1.4900 | 68.92 | 8.68 | $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ | 68.54 | 8.3 | 202.4 | 210.3 |
| IIIв | 53 | 61-62 | — | — | 64.11 | 7.15 | $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ | 64.27 | 9.19 | 221.8 | 224.3 |
| IIIг | 51 | 98-99 | — | — | 71.55 | 6.44 | $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$ | 71.98 | 6.71 | 298.8 | 300.4 |
| IIIд | 52 | 158-159 | — | — | 72.10 | 6.94 | $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$ | 71.98 | 6.71 | 297.8 | 300.4 |
| IIIe | 77 | — | 1.1240 | 1.4775 | 67.03 | 8.11 | $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ | 66.65 | 7.99 | 239.7 | 252.3 |
| IVa | 56 | — | 1.0134 | 1.4720 | 77.03 | 10.64 | $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$ | 76.75 | 10.47 | 245.0 | 250.4 |
| IVб | 58 | — | 1.1400 | 1.4890 | 70.02 | 9.04 | $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ | 69.61 | 8.99 | 215.6 | 224.3 |
| IVв | 58 | 34-35 | — | — | 66.01 | 7.72 | $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$ | 65.53 | 7.61 | 238.4 | 238.3 |
| IVг | 51 | 77-78 | — | — | 72.94 | 7.05 | $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4$ | 72.59 | 7.05 | 314.4 | 314.4 |
| IVд | 56 | 159-160 | — | — | 72.78 | 7.22 | $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4$ | 72.59 | 7.05 | 315.4 | 314.4 |
| IVe | 74 | — | 1.1043 | 1.4770 | 67.93 | 8.50 | $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ | 67.65 | 8.33 | 255.9 | 266.3 |
| Va | 53 | — | 1.0899 | 1.4675 | 77.81 | 10.80 | $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$ | 77.22 | 10.67 | 249.2 | 264.4 |
| Vб | 63 | — | 1.1361 | 1.4870 | 70.89 | 9.45 | $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ | 70.56 | 9.30 | 223.1 | 238.3 |
| Vв | 52 | — | 1.1907 | 1.4860 | 67.03 | 8.12 | $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ | 66.65 | 7.99 | 252.1 | 252.3 |
| Vг | 59 | 35-36 | — | — | 73.61 | 7.52 | $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ | 73.15 | 7.37 | 329.0 | 328.4 |
| Vд | 64 | 131-132 | — | — | 76.59 | 7.48 | $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ | 73.15 | 7.37 | 328.5 | 328.4 |
| Ve | 79 | — | 1.1450 | 1.4760 | 69.07 | 8.84 | $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4$ | 68.55 | 8.63 | 269.6 | 280.4 |

Таблица 169.

Данные ПМР спектров диацетиленовых пероксидов (IIIa-e-Va-e).

| № соединения | Спектры ЯМР ^1H , δ , м.д. |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IIIa | 0.88 т (3H, Me), 1.23 с (9H, Me_3COO), 1.48 с (6H, Me_2C), 1.97–1.57 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 2.27 т (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| IIIб | 1.26 с (9H, Me_3COO), 1.49 с (6H, Me_2C), 2.06 с (1H, OH), 4.34 с (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| IIIв | 1.25 с (9H, Me_3COO), 1.52 с (6H, Me_2C), 8.09 с (1H, COOH) |
| IIIг | 1.25 с (9H, Me_3COO), 1.55 с (6H, Me_2C), 7.20–8.30 м (4H, C_6H_4), 9.35 с (1H, COOH) |
| IIIд | 1.27 с (9H, Me_3COO), 1.55 с (6H, Me_2C), 7.50–8.15 м (4H, C_6H_4), 8.40 с (1H, COOH) |
| IIIе | 1.25 с (9H, Me_3COO), 1.50 с (6H, Me_2C), 2.10 с [3H, MeC(O)], 4.78 с (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| IVa | 0.88 т (6H, 2Me), 1.20 с (6H, Me_2COO), 1.37–1.72 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 1.48 с (6H, Me_2C), 1.53 с (2H, CH_2Me), 2.27 т (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| IVб | 0.89 т (3H, Me), 1.20 с (6H, Me_2COO), 1.47 с (6H, Me_2C), 1.57 к (2H, CH_2), 2.00 с (1H, OH), 4.34 с (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| IVв | 0.89 т (3H, Me), 1.20 с (6H, Me_2COO), 1.51 с (6H, Me_2C), 1.55 к (2H, CH_2), 10.10 с (1H, COOH) |
| IVг | 0.90 т (3H, Me), 1.22 с (6H, Me_2COO), 1.55 с (6H, Me_2C), 1.60 к (2H, CH_2), 7.22–8.30 м (4H, C_6H_4), 9.40 с (1H, COOH) |
| IVд | 0.91 т (3H, Me), 1.22 с (6H, Me_2COO), 1.55 с (6H, Me_2C), 1.56 к (2H, CH_2), 7.50–8.15 м (4H, C_6H_4), 8.55 с (1H, COOH) |
| IVе | 0.88 т (3H, Me), 1.20 с (6H, Me_2COO), 1.48 с (6H, Me_2C), 1.57 к (2H, CH_2Me), 2.10 с [3H, MeC(O)], 4.74 с (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| Va | 0.90 т (6H, 2Me), 1.22 с (6H, Me_2COO), 1.48 с (6H, Me_2C), 1.35–1.60 м [8H, $2(\text{CH}_2)_2$], 2.27 т (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| Vб | 1.90 т (3H, Me), 1.22 с (6H, Me_2COO), 1.35–1.53 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 1.50 с (6H, Me_2C), 2.03 с (1H, OH), 4.37 с (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |
| Vв | 0.91 т (3H, Me), 1.21 с (6H, Me_2COO), 1.45–1.60 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 1.55 с (6H, Me_2C), 8.72 с (1H, COOH) |
| Vг | 0.92 т (3H, Me), 1.23 с (6H, Me_2COO), 1.40–1.65 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 1.55 с (6H, Me_2C), 7.25–8.30 м (4H, C_6H_4), 9.50 с (1H, COOH) |
| Vд | 0.91 т (3H, Me), 1.25 с (6H, Me_2COO), 1.45–1.65 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 1.53 с (6H, Me_2C), 7.53–8.15 м (4H, C_6H_4) |
| Ve | 0.91 т (3H, Me), 1.21 с (6H, Me_2COO), 1.40–1.55 м [4H, $(\text{CH}_2)_2$], 1.48 с (6H, Me_2C), 2.08 с [3H, MeC(O)], 4.73 с (2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$) |

Таблица 170.

Данные УФ спектров диацетиленовых пероксидов (IIIa-e-Va-e).

| № соединения | $\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ε) |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| IIIa | 207 (900), 231 (500), 243 (600), 257 (400) |
| IIIб | 204 (1200), 217 (800), 232 (700), 244 (700), 257 (400) |
| IIIв | 207 (3000), 220 (1500), 234 (1500), 247 (2000), 260 (3000), 274 (2000) |
| IIIг | 214 (30000), 224 (30000), 259 (7000), 270 (10000), 289 (8000) |
| IIIд | 202 (27000), 223 (14000), 236 (18000), 259 (8000), 270 (13000), 284 (19000), 302 (18000) |
| IIIе | 211 (1000), 221 (800), 233 (800), 245 (800), 259 (500) |
| IVa | 205 (900), 220 (600), 232 (600), 242 (600), 257 (300) |
| IVб | 207 (900), 221 (800), 232 (1000), 244 (900), 258 (400) |
| IVв | 207 (2500), 221 (1700), 232 (2100), 245 (3200), 259 (4000), 275 (2700) |
| IVг | 222 (22000), 259 (7000), 272 (10000), 289 (8000) |
| IVд | 205 (22000), 224 (20000), 237 (20000), 259 (10000), 270 (12000), 285 (20000), 305 (20000) |
| IVе | 212 (900), 221 (800), 232 (900), 245 (1000), 260 (700), 280 (300) |
| Va | 205 (600), 220 (500), 232 (700), 258 (300) |
| Vб | 205 (1000), 221 (1100), 232 (1300), 244 (1100), 257 (500) |
| Vв | 205 (3000), 223 (1600), 235 (1800), 245 (2500), 260 (3100), 277 (2100) |
| Vг | 220 (26000), 259 (9000), 271 (13000), 290 (10000) |
| Vд | 205 (23000), 224 (20000), 236 (34000), 260 (13000), 270 (24000), 284 (35000), 305 (37000) |
| Ve | 211 (1300), 221 (1100), 232 (1300), 244 (1200), 260 (600), 280 (200) |

В ИК спектрах синтезированных диацетиленовых пероксидов (IIIa-e-Va-e) отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний групп $\text{C}\equiv\text{CH}$ и $\text{C}\equiv\text{CBr}$ соединений (Ia-в, IIa-д) и имеются полосы поглощения валентных колебаний ($\text{C}\equiv\text{C}$)₂. Положение, интенсивность и количество полос поглощения валентных колебаний ($\text{C}\equiv\text{C}$)₂ зависит от строения пероксидов [163]. Так, в ИК спектрах пероксиалкадинов (IIIa-Va) сопряженные связи ($\text{C}\equiv\text{C}$)₂ проявляются в виде полосы при $2255\pm 5\text{ см}^{-1}$, в случае первичных пероксиспиртов (IIIб-Vб) имеются две полосы при 2255 ± 5 и $2165\pm 5\text{ см}^{-1}$, при этом интенсивность полосы поглощения при $2165\pm 5\text{ см}^{-1}$ несколько выше.

Таблица 171.

Данные оценки термической устойчивости диацетиленовых пероксидов (IIIa-e-Va-e).

| № соединения | 1-ая стадия разложения | | |
|--------------|------------------------|---------------|-----------------|
| | начало, °C | окончание, °C | потеря массы, % |
| IIIa | 135 | 180 | 60 |
| IIIб | 116 | 175 | 57 |
| IIIв | 92 | 138 | 19 |
| IIIг | 143 | 175 | 18 |
| IIIд | 134 | 153 | 35 |
| IIIе | 128 | 180 | 64 |
| IVa | 132 | 175 | 47 |
| IVб | 113 | 182 | 66 |
| IVв | 84 | 133 | 60 |
| IVг | 138 | 175 | 14 |
| IVд | 134 | 165 | 27 |
| IVе | 127 | 175 | 63 |
| Va | 128 | 185 | 48 |
| Vб | 115 | 175 | 63 |
| Vв | 90 | 140 | 35 |
| Vг | 140 | 180 | 20 |
| Vд | 131 | 162 | 25 |
| Ve | 125 | 175 | 62 |

Две выраженные полосы поглощения при 2260 ± 5 и 2165 ± 5 см^{-1} практически одинаковой интенсивности присутствуют также в ИК спектрах сложных эфиров (IIIe-Ve). В ряду диацетиленовых карбоновых кислот (IIIв-д-Vв-д) наблюдается различие в характере поглощения валентных колебаний $(\text{C}\equiv\text{C})_2$ в зависимости от их строения. Сопряжение карбоксильной группы с $(\text{C}\equiv\text{C})_2$ группой приводит к резкому повышению интенсивности полос поглощения валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{C}$ связей. Группировка $(\text{C}\equiv\text{C})_2$ проявляется в виде трех интенсивных полос при 2265, 2240 и 2156 ± 5 см^{-1} . При переходе от алифатических к алкилароматическим кислотам (IIIг, д-Vг, д), у которых отсутствует прямое сопряжение карбоксигруппы с $(\text{C}\equiv\text{C})_2$ группой, наблюдается поглощение валентных колебаний $(\text{C}\equiv\text{C})_2$ в виде двух полос слабой интенсивности при 2240 и 2160 ± 5 см^{-1} .

Помимо полос поглощения валентных колебаний $(\text{C}\equiv\text{C})_2$ в ИК спектрах синтезированных пероксидов (IIIa-e-Va-e) имеется ряд других характеристических полос поглощения, подтверждающих их строение. Пероксиспирты (IIIб-Vб) характеризуются полосой поглощения валентных колебаний ассоциированных групп OH при 3375 ± 5 см^{-1} [163]. В ИК спектрах сложных эфиров (IIIe-Ve) отсутствует полоса поглощения валентных колебаний групп OH исходных пероксиспиртов (IIIб-Vб) и присутствует интенсивная полоса поглощения валентных колебаний $\nu \text{C}=\text{O}$ при 1765 ± 5 см^{-1} . Карбоксильная группа пероксисодержащих кислот (IIIв-д-Vв-д) характеризуется полосами поглощения

валентных колебаний ν групп C=O и OH. Для алифатических кислот (IIIв-Vв) – ν C=O проявляется при $1710 \pm 15 \text{ см}^{-1}$, для алкилароматических кислот (IIIг, д-Vг, д) – при $1700 \pm 15 \text{ см}^{-1}$. Область поглощения валентных колебаний OH карбоксильной группы соединений (IIIв-д-Vв-д) характеризуется группой полос при $3700\text{--}2350 \text{ см}^{-1}$ [163]. Наличие ароматического фрагмента в алкилароматических кислотах (IIIг, д-Vг, д) подтверждается присутствием полос поглощения при 1610 ± 5 , 1560 ± 5 , 865 ± 10 , 775 ± 5 , 680 ± 5 и $660 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ [163].

Методом дериватографии [192] произведена сравнительная оценка термической устойчивости синтезированных функционально замещенных диацетиленовых пероксидов (IIIб-е-Vб-е) и пероксиалкадинов (IIIа-Vа). Данные по термической устойчивости пероксидов на первой стадии разложения пероксидов (IIIа-е-Vа-е) представлены в Таблице 171. Термическая устойчивость синтезированных пероксидов зависит от их строения. Пероксиалкадины (IIIа-Vа) являются относительно термически стабильными соединениями и начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом лишь при $128\text{--}135^\circ\text{C}$. При переходе от пероксиалкадинов (IIIа-Vа) к функционально замещенным алифатическим диацетиленовым пероксидам (IIIб, в, е-Vб, в, е) наблюдается некоторое понижение термической устойчивости. Так, пероксиспирты (IIIб-Vб) начинают разлагаться при $113\text{--}116^\circ\text{C}$, что на $\sim 15\text{--}20^\circ\text{C}$ ниже пероксиалкадинов (IIIа-Vа). Замена гидроксильной группы в соединениях (IIIб-Vб) на сложноэфирную приводит к заметному повышению термической устойчивости пероксисодержащих сложных эфиров (IIIе-Vе) [31, 147, 100, 101]. Последние по термической устойчивости приближаются к пероксиалкадином (IIIа-Vа).

В ряду пероксисодержащих карбоновых кислот (IIIв-д-Vв-д), наименьшей термической устойчивостью обладают алифатические кислоты (IIIв-Vв) с карбоксильной группой, сопряженной с группой $(\text{C}\equiv\text{C})_2$. Они начинают разлагаться от $84\text{--}92$ до $133\text{--}140^\circ\text{C}$, что существенно ниже термической устойчивости пероксиспиртов (IIIб-Vб) и сложных эфиров (IIIе-Vе). Алкилароматические кислоты (IIIг, д-Vг, д) являются достаточно термически стабильными соединениями и начинают разлагаться только при температурах $131\text{--}143^\circ\text{C}$. Следует отметить, что *n*-изомеры (IIIд-Vд) разлагаются при более низкой температуре и в более узком температурном интервале ($131\text{--}134^\circ\text{C}$ – $153\text{--}165^\circ\text{C}$) по сравнению с *m*-изомерами (IIIг-Vг) – ($138\text{--}149^\circ\text{C}$ – $175\text{--}180^\circ\text{C}$). Согласно данным термогравиметрии (кривые ДТГ и ТГ) для всех исследованных диацетиленовых пероксидов (IIIб-е-Vб-е) после первой стадии разложения образуются малолетучие продукты. Так для пероксиалкадинов (IIIа-Vа) после первой стадии разложения от $175\text{--}185$ до $300\text{--}330^\circ\text{C}$ потеря массы не превышает 12%, остаток после подъема температуры до 450°C составляет 17–23%; для пероксиспиртов (IIIб-Vб) от $175\text{--}182$ до $250\text{--}300^\circ\text{C}$ составляет 4–5%, остаток после 400°C – 19–20%, для сложных эфиров (IIIе-Vе) от $175\text{--}180$ до $250\text{--}260^\circ\text{C}$ – 5%, нелетучий остаток после разложения алифатических кислот (IIIв-Vв) до 400°C

составляет 25-35%, при разложении алкилароматических кислот (IIIг, д-Vг, д) до 450°C – 40-60%. Можно предположить, что нелетучие соединения, образующиеся при распаде функционально замещенных диацетиленовых пероксидов, являются, в основном, полимерными продуктами. Их образование можно объяснить самоинициируемой полимеризацией диацетиленовых соединений свободными радикалами, образующимися при термическом распаде диацетиленовых пероксидов [201].

2-Метил-2-[*трет.*-бутил- (IIIа,б) или *трет.*-пентил- (IVа, б) или 2-метил-2- (Va, б)]пероксидека-3,5-диины (IIIа, IVа, Va) или -7-гидроксигепта-3,5-диины (IIIб, IVб, Vб). К раствору, содержащему 0.02 моль 1-гексина (IIа) или пропаргилового спирта (IIб), 30 мл метанола, 5 мл моноэтаноламина, 3 мл воды, 1 г гидрохлорида гидроксиламина и 0.1 г CuCl, при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона, медленно по каплям прибавляли за 5-6 ч при 30-35°C раствор 0.01 моль 3-*трет.*-алкилперокси-1-бром-3-метилбут-1-ина (Iа-в) [79, 80] в 15 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали при той же температуре еще 3-4 ч. К реакционной смеси добавляли 100 мл 10%-ной H₂SO₄. Продукты экстрагировали гексаном, промывали водой, сушили MgSO₄, растворитель удаляли. Пероксиды (IIIа-Va) очищали методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, элюент – гексан; (IIIб) – перегонкой в вакууме; (IVб, Vб) – вакуумной молекулярной дистилляцией.

2-Метил-2-[*трет.*-бутил- (IIIв, г, д) или *трет.*-пентил- (IVв, г, д) или 2-метил-2- (Vв, г, д)]пероксигепта-3,5-диин-7-овые кислоты (IIIв, IVв, Vв) или 6-(3-карбоксифенил)гекса-3,5-диин (IIIг, IVг, Vг) или 6-(4-карбоксифенил)гекса-3,5-диин (IIIд, IVд, Vд). К раствору, содержащему 0.006 моль пропиоловой кислоты (IIв) или 3-этинилбензойной кислоты (IIг) [511], или натриевой соли 4-этинилбензойной кислоты (IIд) [510], 30 мл метанола, 5 мл моноэтаноламина, 3 мл воды, 1 г солянокислого гидроксиламина и 0.05 г CuCl, при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона, медленно по каплям прибавляли за 5-6 ч при 30-35°C раствор 0.01 моль 3-*трет.*-алкилперокси-1-бром-3-метилбут-1-ина (Iа-в) [79, 80] в 15 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали при той же температуре еще 3-4 ч, переносили в делительную воронку и проводили экстракцию гексаном (3 x 30 мл), гексановые экстракты отбрасывали. К водно-метанольной фазе добавляли 100 мл 10%-ной H₂SO₄. Продукты экстрагировали гексаном, промывали водой, сушили MgSO₄, растворитель удаляли, остатки подвергали вакуумной возгонке (IIIв, IVв) или молекулярной дистилляции (Vв) [220, 221]. Вещества (IIIг, д-Vг, д) отфильтровывали, промывали водой, сушили в вакууме. Окончательную очистку соединений (IIIг, д-Vг, д) проводили перекристаллизацией из гексана.

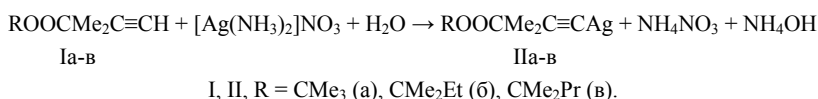
2-Метил-2-[*трет.*-бутил- (IIIе) или *трет.*-пентил- (IVе) или 2-метил-2- (Ve)]перокси-7-ацетил оксигепта-3,5-диины. К смеси 0.005 моль соединения (IIIб-Vб), 3 мл уксусного ангидрида и 5 мл диэтилового эфира при перемешивании и охлаждении до 0-5°C прибавляли по каплям 0.5 мл раствора,

приготовленного из 0.01 мл 57%-ной HClO_4 и 0.5 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь выдерживали при 20-23°C 18 ч, разбавляли 50 мл гексана, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO_3 , сушили MgSO_4 , растворитель удаляли. Пероксиды (IIIe-Ve) методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, элюент – гексан.

Более подробно материалы подглавы 10.7. изложены в работе [82, 186].

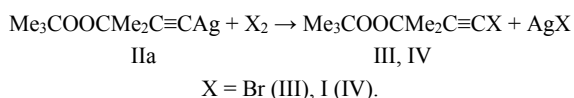
10.8. *трет.*-Алкилпероксиацетилениды серебра

В работе [85] описан синтез *трет.*-алкилпероксиацетиленидов серебра (IIa-в), полученных реакцией пероксиалкинов (Ia-в) [84, 167] с нитратом серебра в адаптированных для получения пероксидсодержащих соединений условиях реакции металлизации [494].



В разработанных условиях реакция металлизации протекает с сохранением О-О группы без разложения и образованием *трет.*-алкилпероксиацетиленидов серебра (IIa-в).

Реакцией соединения (IIa) с бромом и иодом в CHCl_3 были получены пероксиды (III, IV), что также является дополнительным подтверждением строения пероксидов (IIa-в).



Физико-химические характеристики 1-бром-3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутина (III) идентичны характеристикам этого соединения, полученного взаимодействием пероксида (Ia) с NaOBr [79].

***трет.*-Алкилпероксиацетилениды серебра (IIa-в).** К охлажденному до -5°C раствору 0.85 г AgNO_3 в 10 мл воды, 4 мл 25%-ного водного NH_4OH и 80 мл диоксана [523] прибавляли в один прием охлажденный раствор 0.005 моль пероксиалкина (Ia-в) в 20 мл диоксана. Реакционную смесь выдерживали при температуре 20-23°C и перемешивании в течение 48-72 ч, после чего разбавляли 200 мл воды. Пероксид (IIa) отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали водой и сушили в вакууме. Пероксиды (IIб, в) экстрагировали хлороформом (3 x 50 мл), экстракт промывали водой, сушили MgSO_4 , растворитель удаляли, остатки вакуумировали.

3-Метил-3-трет.-бутилперокси-1-бутинилсеребро (Па). Выход 93%, т. пл. 94-95°C (из гексана). Спектр ПМР (CCl₄), δ, м. д.: 1.28 с (9H, Me₃C), 1.55 с (6H, Me₂C). Найдено, %: C 41.58; H 5.96; Ag 41.71. C₉H₁₅AgO₂. Вычислено, %: C 41.09; H 5.75; Ag 41.00. *M* 263.08.

3-Метил-3-трет.-пентилперокси-1-бутирилсеребро (Пб). Выход 78%, d_{20}^{20} 1.4336, n_D^{20} 1.5358. Спектр ПМР (CCl₄), δ , м. д.: 0.86 т (3Н, Ме), 1.20 с (6Н, Ме₂COO), 1.62 с (6Н, Ме₂С), 1.42-1.68 к (2Н, СН₂). Найдено, %: С 43.58; Н 6.52; Ag 39.03. C₁₀H₁₇AgO₂. Вычислено, %: С 43.34; Н 6.18; Ag 38.93. *М* 277.11.

3-Метил-3-(2метил-2-пентилперокси)-1-бутинилсеребро (Пв). Выход 65%, d_{20}^{20} 1.4306, n_D^{20} 1.5345. Спектр ПМР (CCl₄), δ , м. д.: 0.90 т (3H, Me), 1.20 с (6H, Me₂COO), 1.60 с (6H, Me₂C), 1.42-1.68 м [4H, 2CH₂]. Найдено, %: С 45.26; Н 6.77; Ag 36.32. C₁₁H₁₉AgO₂. Вычислено, %: С 45.38; Н 6.58; Ag 37.05. *M* 291.14.

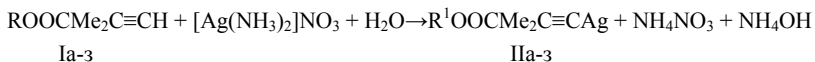
1-Иод-3-метил-3-трет.-бутилпероксид-1-бутин (IV). Выход 96%, d_{20}^{20} 1.3931, n_D^{20} 1.4880. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 1.22 с (9H, Me_3C), 1.44 с (6H, Me_2C). Найдено, %: С 38.13; Н 5.52; I 45.52. M 265.4. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{IO}_2$. Вычислено, %: С 38.32; Н 5.36; I 44.98. M 282.1.

Более подробно материалы подглавы 10.8. изложены в работах [85, 98, 99, 450].

10.9. Синтез и реакции *трет.*-алкил(циклоалкил, аралкил)пероксиацетиленидов серебра

В работе [86] описано получение *трет.*-алкил(циклоалкил, аралкил)пероксиацетиленидов серебра (Па-3) и изучены их реакции с хлорангидридами карбоновых кислот, иодом и дитиоцианом.

Взаимодействие ацетиленовых *трет.*-алкил(циклоалкил, аралкил)пероксидов (Ia-з) с нитратом серебра в аммиачной водно-диоксановой среде в адаптированных для получения пероксидсодержащих соединений условиях реакции металлизирования [494]. Реакция протекает аналогично реакции 3-метил-3-*трет.*-алкилперокси-1-бутинов [85] с сохранением группы О-О и образованием Ag-содержащих моно- (IIa-д) и дипероксидов (IIIe-з).



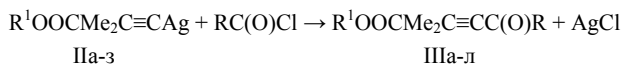
I, R = CMe₂(CH₂)₄Me (а), CMe₂C₆H₁₁-цикло (б), CMe₂Ph (в), CPh₃ (г), CMe₂C≡CH (д), CMe₂C≡CCMe₂OOCMe₃ (е), CMe₂C≡CCMe₂OOCMe₂C≡CH (ж), CMe₂CH₂CH₂CMe₂OOCMe₂C≡CH (з); II, R¹ = CMe₂(CH₂)₄Me (а), CMe₂C₆H₁₁-цикло (б), CMe₂Ph (в), CPh₃ (г), CMe₂C≡Cag (д), CMe₂C≡CCMe₂OOCMe₃ (е), CMe₂C≡CCMe₂OOCMe₂C≡Cag (ж), CMe₂CH₂CH₂CMe₂OOCMe₂C≡Cag (з).

Синтезированные соединения представляют собой бесцветные жидкости (Па-в, е) или твердые вещества (Пг, д, ж, з). Пероксиды (Па-з), за исключением

соединений (IIд, з), растворимы в органических растворителях и не растворимы в воде. Соединения (IIа-з) стабильны при хранении при температуре 0-5°C, при 20-23°C на свету они темнеют и медленно разлагаются [73, 87-89, 96]. Пероксиацетилениды серебра (IIа-з), как и пероксидные ацетилениды [494, 496], образуют комплексы с нитратом серебра ($R^1 = CMe_3, CMe_2Et$) и трифенилфосфином ($R^1 = CMe_3$) [ИК спектры, ν, cm^{-1} : 1380±5 (NO_3^-), 1430 (P- C_6H_5); данные элементного анализа]. Однако, выделить изученные комплексы в индивидуальном состоянии и охарактеризовать их не удалось из-за изменения состава в процессе очистки. Физико-химические константы, выходы, данные спектров ПМР пероксиацетиленидов (IIа-з) представлены в Таблице 172.

В ИК спектрах соединений (IIа-з) отсутствовали полосы поглощения терминальной ацетиленовой группы $C\equiv CH$ [163].

Пероксиацетилениды серебра (IIа-з), в отличие от пероксиацетиленидов ртути [90, 91, 521], являются более реакционноспособными соединениями, позволяющими использовать их для синтеза ацетиленовых кето- и иодпероксидов, пероксисодержащих тиоцианатов. Реакция пероксиацетиленидов серебра (IIа-з) с хлорангидридами уксусной, пропионовой, масляной и 2-этилгексановой кислот в среде хлористого метилена при 20-23°C приводит к образованию пероксисодержащих α -ацетиленовых кетонов (IIIа-л) (Таблица 173).



Наиболее гладко пероксиацетилениды серебра (IIа-з) реагируют с хлорангидридами уксусной кислоты [реакция завершается за ~18-24 ч, выходы α -ацетиленовых кетонов (IIIа-е) составляют 70-95%]. В случае хлорангидридов пропионовой и масляной кислот, ацилирование пероксиацетилениды серебра (IIа-з) протекает значительно медленнее, высокие выходы целевых соединений (IIIж-к) достигаются лишь через 4-7 сут. Реакция хлорангидрида 2-этилгексиновой кислоты с $Me_3COOCMe_2C\equiv CAg$ [85] в вышеприведенных условиях не идет, а протекает лишь в присутствии безводного $AlCl_3$ [522] с образованием кетопероксида (IIIл) с низким выходом (30-35%).

Получение пероксисодержащих α -ацетиленовых кетонов (IIIа-л) через пероксиацетилениды серебра (IIа-з) обеспечивает более высокую степень конверсии и чистоту целевых соединений, по сравнению с использованием для этих целей пероксиацетиленидов лития [127-130]. Единственный представитель этого класса соединений – $[MeC(O)C\equiv CCMe_2O]_2$, полученный аутоокислением кетона $MeC(O)C\equiv CCHMe_2$ (при этом указанный кетопероксид был выделен из смеси продуктов реакции с выходом лишь ~6.5% в расчете на взятый в реакцию кетон) [524]. Попытки получения α -ацетиленовых кетонов (IIIа-л) ацилированием пероксиацетиленидов ртути [90, 91] оказались безуспешными. Реакция ди(3-метил-3-*трет*.-бутилперокси-1-бутирил)ртути с хлорангидридом уксусной

Таблица 173.

Пероксисодержащие α -ацетиленовые кетоны (IIIa-л),
алкилнилтиоцианаты (IVa-г), диiodпероксиды (Va, б).

| № соеди- нения | R | R' | Вы- ход, % | d_{40}^{20} , т. пл., °C | n_D^{20} | Спектр ЯМР 1H (δ , м. д.) |
|-------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------------------------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IIIa ^б | Me | CMe ₃ | 93 | 0.9387 | 1.4430 | 1.20 с (Me ₃ COO), 1.46 с (Me ₂ C), 2.24 с (Me) |
| IIIб ^б | Me | CMe ₂ Et | 77 | 0.9251 | 1.4445 | 0.84 т (MeCH ₂), 1.15 с (Me ₂ COO), 1.46 с (Me ₂ C), 1.38—1.58 к (CH ₂), 2.22 с (Me) |
| IIIв | Me | CMe ₂ C \equiv C— CMe ₂ O— OCMe ₃ | 90 | 0.9679 | 1.4560 | 1.18 с (Me ₃ COO), 1.38 с, 1.44 с, 1.50 с (2 Me ₂ C и Me ₃ COO), 2.24 с (Me) |
| IIIг | Me | CMe ₂ C ₆ H ₁₁ — цикло | 70 | 0.9770 | 1.4735 | 1.10 с (Me ₂ COO), 1.44 с (Me ₂ C), 1.54—1.88 м (C ₆ H ₁₁ —цикло), 2.22 с (Me) |
| IIIд | Me | CMe ₂ Ph | 96 | 1.0250 | 1.5180 | 1.46 с (Me ₂ COO), 1.54 с (Me ₂ C), 2.20 (Me), 7.12—7.46 м (Ph) |
| IIIе | Me | CPh ₃ | 85 | 80—81 | — | 1.28 с (Me ₂ C), 2.10 с (Me), 7.10—7.34 м (3 Ph) |
| IIIж | Et | CMe ₃ | 87 | 0.9327 | 1.4425 | 1.06 т (Me), 1.20 с (Me ₃ COO), 1.44 с (Me ₂ C), 2.46 к (CH ₂) |
| IIIз | Et | CMe ₂ Ph | 96 | 1.0158 | 1.5025 | 1.13 т (Me), 1.58 с (Me ₂ COO), 1.63 с (Me ₂ C), 2.55 к (CH ₂), 7.12—7.46 м (Ph) |
| IIIи | Et | CPh ₃ | 94 | 96—97 | — | 1.07 т (Me), 1.35 с (Me ₂ C), 2.40 к (CH ₂) ₂ , 7.12—7.47 м (3 Ph) |
| IIIк | Me(CH ₂) ₂ | CMe ₃ | 76 | 0.9172 | 1.4445 | 0.90 т (Me), 1.22 с (Me ₃ COO), 1.46 с (Me ₂ C), 1.56—1.86 м (CH ₂ Me), 2.42 т CH ₂ C(O) |
| IIIл | Me(CH ₂) ₃ CHEt | CMe ₃ | 35 | 0.9134 | 1.4500 | 0.83 т (2 Me), 1.20 с (Me ₃ COO), 1.40 с (Me ₂ C), 1.34—1.72 м (CH ₂) ₃ и CH ₂ 2.14—2.36 м (CH) |
| IVa | — | CMe ₃ | 66 | 0.9378 | 1.4685 | 1.20 с (Me ₃ COO), 1.41 с (Me ₂ C) |
| IVб | — | CMe ₂ C ₆ H ₁₁ — цикло | 79 | 1.0255 | 1.4955 | 1.10 с (Me ₂ COO), 1.44 с (Me ₂ C), 1.56—1.86 м (C ₆ H ₁₁ —цикло) |
| IVв | — | CMe ₂ Ph | 95 | 1.0841 | 1.5295 | 1.50 с (Me ₃ COO), 1.62 с (Me ₂ C), 7.19—7.48 м (Ph) |
| IVг | — | CPh ₃ | 86 | 123— 124 | — | 1.35 с (Me ₂ C), 7.16—7.38 м (Ph) |
| Va | — | CMe ₂ C \equiv Cl | 91 | 78—79 | — | 1.42 с (Me ₂ C) |
| Vб | — | CMe ₂ (CH ₂) ₂ — CMe ₂ OCMe ₂ — C \equiv Cl | 93 | 81—82 | — | 1.18 с (2 Me ₂ CO), 1.42 с (2 Me ₂ C), 1.50 с (CH ₂) ₂ |

Продолжение таблицы 173.

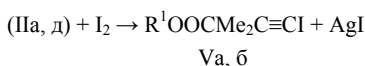
| № соеди- нения | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | M | |
|-------------------|------------|------|------------------------------------------------|--------------|------|----------|-----------|
| | C | H | | C | H | найденно | вычислено |
| IIIa ^б | 66.97 | 8.93 | C ₁₁ H ₁₃ O ₃ | 66.64 | 9.15 | 187.1 | 198.3 |
| IIIб ^б | 67.78 | 9.79 | C ₁₂ H ₂₀ O ₃ | 67.89 | 9.50 | 209.5 | 212.3 |
| IIIв | 68.15 | 9.18 | C ₁₆ H ₃₀ O ₅ | 67.43 | 8.93 | 321.0 | 338.4 |
| IIIг | 72.06 | 9.74 | C ₁₆ H ₂₆ O ₃ | 72.14 | 9.84 | 252.0 | 266.4 |
| IIIд | 73.95 | 7.65 | C ₁₆ H ₂₆ O ₃ | 73.82 | 7.74 | 253.5 | 260.3 |
| IIIе | 81.51 | 6.15 | C ₂₆ H ₂₁ O ₃ | 81.22 | 6.29 | 373.9 | 384.5 |

Продолжение таблицы 173.

| № соединения | Найдено, а % | | Формула | Вычислено, % | | М | |
|--------------|--------------|-------|---------------------------------------------------------------|--------------|-------|---------|-----------|
| | С | Н | | С | Н | найдено | вычислено |
| IIIж | 68.13 | 9.55 | C ₁₂ H ₂₀ O ₃ | 67.89 | 9.50 | 205.8 | 212.3 |
| IIIз | 74.66 | 8.17 | C ₁₇ H ₂₂ O ₃ | 74.42 | 8.08 | 252.0 | 274.4 |
| IIIи | 81.72 | 6.71 | C ₂₇ H ₂₆ O ₃ | 81.38 | 6.58 | 383.1 | 398.5 |
| IIIк | 68.90 | 10.17 | C ₁₃ H ₂₂ O ₃ | 68.99 | 9.80 | 220.4 | 226.3 |
| IIIл | 72.24 | 10.57 | C ₁₇ H ₃₀ O ₃ | 72.30 | 10.71 | 267.1 | 282.4 |
| IVа | 56.13 | 7.43 | C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ S | 56.31 | 7.09 | 204.3 | 213.3 |
| IVб | 64.05 | 8.30 | C ₁₅ H ₂₃ NO ₂ S | 64.02 | 8.24 | 259.7 | 281.4 |
| IVв | 65.50 | 6.34 | C ₁₅ H ₁₇ NO ₂ S | 65.43 | 6.22 | 273.1 | 275.4 |
| IVг | 75.87 | 5.89 | C ₂₅ H ₂₁ NO ₂ S | 75.16 | 5.30 | 396.9 | 399.5 |
| Vа | 29.10 | 3.11 | C ₁₀ H ₁₂ I ₂ O ₂ | 28.73 | 2.89 | 401.1 | 418.0 |
| Vб | 39.31 | 5.16 | C ₁₈ H ₂₈ I ₂ O ₄ | 38.45 | 5.02 | 554.7 | 562.2 |

Примечание. а) Найдено, %: N 7.23 (IVа), 5.18 (IVб), 5.61 (IVв), 3.20 (IVг); S 14.32 (IVа), 11.85 (IVб), 10.46 (IVв), 8.89 (IVг), I 60.27 (Vа), 44.77 (Vб). Вычислено, %: N 6.57 (IVа), 4.98 (IVб), 5.09 (IVв), 3.51 (IVг); S 15.03 (IVа), 11.39 (IVб), 11.64 (IVв), 8.03 (IVг); I 60.72 (Vа), 45.14 (Vб). б) Т. кип., °C (1 мм рт. ст.): 42–43 (IIIа), 64–65 (IIIб).

В результате этой реакции синтезированы диодсодержащие пероксидные ацетилены (Vа, б), выходы 90-93%.



Пероксисодержащие α-ацетиленовые кетоны (IIIа-л), алкинилтиоцианаты (IVа-г) и диодпероксиды (Vа, б) представляют собой жидкости (IIIа-д, ж, з, к, л, IVа-в) или кристаллические соединения (IIIе, и, IVг, Vа, б), хорошо растворимые в органических растворителях и нерастворимые в воде. Пероксиды (IIIа-л, IVа-г, Vа, б) устойчивы при хранении при -5°C; при 20-23°C алкинилтиоцианаты (IVа-г) постепенно приобретают бурую окраску, а иодпероксиды (Vа, б) частично разлагаются с выделением иода.

Физико-химические константы, выходы, данные элементного анализа, данные ПМР спектров пероксисодержащих α-ацетиленовых кетонов (IIIа-л), алкинилтиоцианатов (IVа-г) и диодпероксидов (Vа, б) представлены в Таблице 173. В ИК спектрах α-ацетиленовых кетонов (IIIа-л) имеются полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы при 1680±5 см⁻¹ [пероксиды (IIIа, б, е-л)] и 1705±5 см⁻¹ [пероксиды (IIIв-д)] и C≡C группы при 2230±5 см⁻¹ [163]. У алкинилтиоцианатов (IVа-г) присутствует характеристическая полоса поглощения валентных колебаний C≡N группы при 2170±5 см⁻¹. В ИК спектрах иодпероксидов имеются полосы поглощения валентных колебаний C≡CI группы при 2190±5 см⁻¹. Наличие сопряженной C≡C-C=O группы в соединениях (IIIа-л) подтверждено УФ спектрами, содержащими полосы поглощения при 216±1 и 224±2 нм [9].

Методом дериватографии [100, 101, 192] произведена оценка термической устойчивости ряда синтезированных α-ацетиленовых кетонов (IIIа, б, г, д). Наличие в указанных соединениях карбонильной группы, сопряженной с

ацетиленовой, $C\equiv C=O$, не оказывает заметного влияния на устойчивость пероксидной функции. По термической устойчивости, указанные соединения находятся на уровне известных диалкильных пероксидов [227] 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. Процесс распада алкинилтиоцианата (IVa) с заметной скоростью протекает при 75-170°C с максимумом 140°C.

3-Метил-3-(2-метил-2-гептилперокси)- (IIa), -3-(2-циклогексил-2-пропилперокси)- (IIб), -3-(2-фенил-2-пропилперокси)- (IIв), -3-трифенилметилперокси- (IIг) -1-бутинилсеребро; ди(2-метил-4-аргентин-3-бутин-2-ил)пероксид (IIд); 3-метил-3-(2,5-диметил-5-трет.-бутилперокси-3-гексин-2-илперокси)-1-бутинилсеребро (IIе); 2,5-диметил-2,5-ди(2-метил-4-аргентин-3-бутин-2-илперокси)-3-гексин (IIж); 2,5-диметил-2,5-ди(2-метил-4-аргентин-3-бутин-2-илперокси)гексан (IIз). К охлажденному до -5°C раствору 0.85 г $AgNO_3$ в 10 мл воды, 4 мл 25%-ного водного NH_4OH и 80 мл диоксана [523] прибавляли в один прием охлажденный раствор 0.005 моль пероксиалкина (Ia-г, е) или 0.0025 моль соединений (Id, ж, з) в 20 мл диоксана. Реакционную смесь выдерживали при температуре 20-23°C и перемешивании в течение 24 ч, прибавляли 10 мл 0.5 н раствора $NaOH$, после чего перемешивание осуществляли еще в течение 48-96 ч, разбавляли 200 мл воды. Пероксиды (IIг, д, ж, з) отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали водой и сушили в вакууме. Пероксиды (IIа-в, е) экстрагировали хлористым метиленом (3 x 50 мл), экстракт промывали водой, сушили $MgSO_4$, растворитель удаляли, остатки вакуумировали.

2-Метил-2-трет.-бутилперокси- (IIIа), 2-трет.-пентилперокси- (IIIб), -2-(2,5-диметил-5-трет.-бутилперокси-3-гексин-2-илперокси)- (IIIв), -2-(2-циклогексил-2-пропилперокси)- (IIIг), -2-(2-фенил-2-пропилперокси)- (IIIд), -2-трифенилметилперокси- (IIIе) -3-гексин-5-оны; 2-метил-2-трет.-бутилперокси- (IIIж), -2-(2-фенил-2-пропилперокси)- (IIIз), -2-трифенилметилперокси- (IIIи) -3-гептин-5-оны; 2-метил-2-трет.-бутилперокси-3-октин-5-он (IIIк). К раствору 0.01 моль пероксиацетиленида серебра (IIа-з) в 25 мл CH_2Cl_2 при 20°C прибавляли 0.01 моль хлорангидрида карбоновой кислоты в 10 мл CH_2Cl_2 . Протекание реакции контролировали методом ТСХ (Silufol UV-254) [219, 368-370] по исчезновению пятна исходного пероксида (IIа-з). Выпавший осадок $AgCl$ отфильтровывали с целью последующей его утилизации, растворитель удаляли. Выходы пероксисодержащих α -ацетиленовых кетонов (IIIа-к) составляли 70-95% (в расчете на вакуумированные остатки). Окончательную очистку этих соединений проводили перегонкой в вакууме [соединения (IIIа, б)], кристаллизацией из гексана (IIIе, и) или методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле (L 100/400 мкм), элюент – пентан, эфир) (IIIв-д, ж, з, к) [370].

2-Метил-6-этил-2-*трет.*-бутилперокси-3-децин-5-он (III). Получали из 0.01 моль соединения (III) и 0.01 моль хлорангидрида 2-этилгексановой кислоты в среде 30 мл CH_2Cl_2 в присутствии 0.1 г безводного AlCl_3 [522]. Выход пероксида (III) составил 35% (в расчете на вакуумированный остаток). Окончательную очистку проводили методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле (L 100/400 мкм), элюент – пентан, эфир) (IIIв-д, ж, з, к) [370].

3-Метил-1-тиоцианато-3-*трет.*-бутилперокси- (IVа), -3-(2-циклогексил-2-пропилперокси)- (IVб), -3-(2-фенил-2-пропилперокси)- (IVв), -3-трифенилметилперокси- (IVг) -1-бутины. К раствору 0.01 моль пероксиацетиленда серебра (IIа-г) в 30 мл хлороформа при $-10 - 0^\circ\text{C}$ и интенсивном перемешивании в один прием прибавляли свежеприготовленный раствор 0.01 моль дитиоциана в CCl_4 [полученного действием Br_2 на $\text{Pb}(\text{SCN})_2$] [525]. Охлаждение прекращали, температуру реакционной смеси поднимали за 0.5 ч до $20-23^\circ\text{C}$, выпавший осадок AgSCN отфильтровывали для дальнейшей его утилизации, растворитель удаляли. Остаток растворяли в пентане, дополнительно выпавший осадок отфильтровывали, растворитель удаляли. Выходы соединений (IVа-г) составляли 65-90% (в расчете на вакуумированные остатки). Окончательную очистку этих соединений проводили методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле (L 100/400 мкм), элюент – пентан, эфир) (IVа-в) [370] или низкотемпературной кристаллизацией из гексана (IVг).

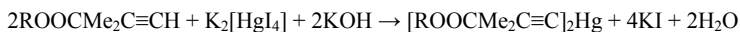
Ди(4-иод-2-метил-3-бутин-2-ил)пероксид (Va), 2,5-диметил-2,5-ди(4-иод-2-метил-3-бутин-2-илперокси)гексан (Vб). К смеси 0.004 моль пероксиацетиленда серебра (IIд, з) в хлороформе при 20°C и перемешивании прибавляли 0.008 моль кристаллического иода. Реакционную смесь перемешивали 6 ч при $20-23^\circ\text{C}$ и оставляли на 18 ч при той же температуре, отфильтровывали от осадка AgI с целью последующей его утилизации, растворитель удаляли. Остаток растворяли в гексане, дополнительно выпавший осадок отфильтровывали, растворитель удаляли. Выходы иодпероксидов (Va, б) составляли 91-93% (в расчете на вакуумированные остатки). Окончательную очистку этих соединений проводили низкотемпературной кристаллизацией из гексана.

Более подробно материалы подглавы 10.9. изложены в работах [86, 98, 99, 450, 526].

10.10. Ди(*трет.*-алкилпероксиацетиленыды) ртути

Известно меркурирование ацетиленовых соединений щелочным раствором иодной ртути или оксидом ртути в спирте в присутствии щелочи [495]. В работе [90] описано меркурирование пероксиалкинов (Iа-г) в адаптированных для получения пероксисодержащих ацетиленидов ртути (IIа-г) условиях проведения реакции. Меркурирование пероксиалкинов (Iа-г)

тетраиодмеркуратом калия в щелочной среде в водно-диоксановом растворе протекало с сохранением пероксидной группы и образованием ди(*трет.*-алкилпероксиацетиленидов) ртути (Па-г).



Ia-г

Па-г

I, II, R = CMe₂Et (a), CMe₂(CH₂)₂Me (б), CMe₂(CH₂)₄Me (в),

$$\text{CMe}_2\text{C}\equiv\text{CCMe}_2\text{OOCMe}_3 \text{ (r).}$$

Ди(*трет.*-алкилпероксиацетилениды) ртути (II-г). К 28 мл насыщенного водного раствора $K_2[HgI_4]$ (раствор Туле, d 3.196 г/мл), 40 г КОН и 360 мл воды прибавляли в течение 5 мин 0.05 моль пероксиалкина (Iа-г) в 150 мл диоксана [523]. Смесь выдерживали при интенсивном перемешивании 6 ч при температуре 20–23°C и оставляли на ночь, добавляли 250 мл воды, продукты экстрагировали пентаном (3 x 100 мл). Экстракт промывали водой, сушили $MgSO_4$, растворитель удаляли, остатки выдерживали в вакууме. Получали пероксиды (II-г), представляющие собой бесцветные маслообразные жидкости (выходы 80–98%). Окончательную очистку проводили методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле (L 100/400 мкм) [370], элюент – гексан.

Ди(3-метил-3-трет.-пентилперокси-1-бутинил) ртуть (IIa). Выход 95%, d_{20}^{20} 1.6162, n_D^{20} 1.4965. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0.91 т (6H, 2Me), 1.20 с (12H, 2Me₂COO), 1.60 с (12H, 2Me₂C), 1.60 к [4H, 2CH₂]. Найдено, %: O_{акт.} 5.69; Hg 37.59. M 499.1. $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{HgO}_4$. Вычислено, %: O_{акт.} 5.94; Hg 37.21. M 539.1.

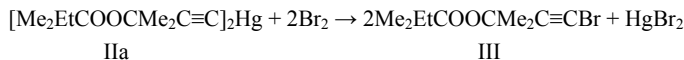
Ди[3-метил-3-(2-метил-2-пентилпероксид)-1-бутинил] ртуть (IIб). Выход 92%, d_{20}^{20} 1.3752, n_D^{20} 1.4915. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0.90 т (6H, 2Me), 1.20 с (12H, 2Me₂COO), 1.47 с (12H, 2Me₂C), 1.46-1.73 м [8H, 2(CH₂)₂]. Найдено, %: O_{акт.} 5.80; Hg 35.14. M 527.9. C₂₂H₃₈HgO₄. Вычислено, %: O_{акт.} 5.64; Hg 35.36. M 567.1.

Ди[3-метил-3-(2-метил-2-гептилперокси)-1-бутинил] ртуть (Пв). Выход 98%, d_{20}^{20} 1.3111, n_D^{20} 1.4895. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0.90 т (6H, 2Me), 1.20 с (12H, 2Me₂COO), 1.50 с (12H, 2Me₂C), 1.27-1.55 м [16H, 2(CH₂)₄]. Найдено, %: O_{акт.} 4.83; Hg 32.23. M 593.2. C₂₆H₄₈HgO₄. Вычислено, %: O_{акт.} 5.13; Hg 32.19. M 623.2.

Ди[3-метил-3-(2,5-диметил-5-*трет.*-бутилперокси-3-гексин-2-илперокси)-1-бутинил] ртуть (IIг). Выход 79%, d_{20}^{20} 1.2212, n_D^{20} 1.4815. Спектр ПМР (CCl₄), δ , м. д.: 1.20 с (18H, 2Me₃COO), 1.40 с и 1.43 с (36H, 4Me₂C и 2Me₂COO). Найдено, %: O_{акт.} 7.90; Hg 25.39. M 765.8. C₃₄H₅₄HgO₈. Вычислено, %: O_{акт.} 8.09; Hg 25.37. M 791.4.

В ИК спектрах 0.1 М растворов соединений (IIa-г) отсутствовали полосы поглощения группы $\text{C}\equiv\text{CH}$, но наблюдались полосы поглощения группы $(-\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$ в области $2170\pm 5\text{ см}^{-1}$. Реакцией соединения (IIa) с бромом в CCl_4 был получен 1-бром-3-метил-3-*трет*-пентилперокси-1-бутин (III), что является дополнительным подтверждением строения пероксидов (IIa-г). Физико-

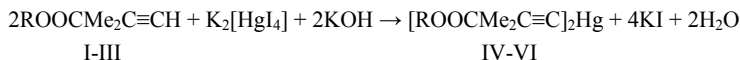
химические характеристики пероксида (III) идентичны характеристикам этого же соединения, полученного в результате действия пероксида (Ia) с NaOBr [80].



Более подробно материалы подглавы 10.10. изложены в работах [90, 98, 99, 521, 527].

10.11. Синтез и реакции ди(алкилпероксиацетиленов) ртути

В работе [91] продолжено изучение реакции меркурирования ацетиленовых циклоалкил(аралкил)пероксидов (I-III) [90] и рассмотрены реакции пероксиацетиленов ртути с галогенами (Cl, Br и I). Меркурирование 3-метил-3-циклоалкил(аралкил)перокси-1-бутинов (I-III) тетраиодмеркуратом калия в щелочной среде, как и в случае ацетиленовых *трет.*-алкилперокси-1-бутинов [90], протекает с сохранением пероксидной группы и образованием соответствующих ди(пероксиацетиленов) ртути (IV-VI). Меркурирование пероксидов, содержащих две монозамещенные ацетиленовые группы: $(\text{HC}\equiv\text{CCMe}_2\text{O})_2$ и $(\text{HC}\equiv\text{CCMe}_2\text{OOCMe}_2\text{C}\equiv)_2$ в этих условиях приводит к труднорастворимым высокоплавким (Т. пл. > 160°C) пероксиацетилендиам ртути олигомерного строения.



$\text{R} = \text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ -цикло (I, IV), CMe_2Ph (II, V), CPh_3 (III, VI).

Синтезированные соединения представляют собой бесцветные жидкости (IV, V) или кристаллическое вещество (VI). Пероксиды (IV, V) хорошо растворимы в обычных органических растворителях и не растворимы в воде. Соединение (VI) растворимо в хлороформе, диоксане, плохо растворимо в углеводородах и спиртах. Пероксиды (IV-VI) стабильны при хранении. Соединения (IV, V) очищали методом колоночной хроматографии, пероксид (VI) – низкотемпературной кристаллизацией.

Физико-химические константы, выходы, данные анализа на ртуть [497] и активный кислород [530], а также данные ПМР спектров соединений (IV-VI) представлены в Таблице 174. В ИК спектрах пероксидов (IV-VI) отсутствуют полосы поглощения группы $\text{C}\equiv\text{CH}$, но наблюдаются полосы поглощения группы $(-\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$ в области $2170\pm 5 \text{ см}^{-1}$.

Пероксиацетилены ртути (IV-VI) – термически устойчивые соединения. В отличие от ртутьорганических пероксидов, содержащих группировку Hg-O-O-C , которые разлагаются с заметной скоростью уже при 90-100°C [141, 528, 529], пероксиацетилены ртути (IV-VI) активно начинают разлагаться лишь при 140-150°C.

Таблица 174.

Свойства пероксиацетиленов ртути (IV-VI).

| № соединения | R | Выход, % | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Данные спектров ЯМР ^1H (δ , м. д.) |
|--------------|----------------------------------------------|----------|---------------|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IV | $\text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ -цикло | 69 | 1.3634 | 1.5115 | 1.17 с ($2\text{Me}_2\text{COO}$), 1.47 с ($2\text{Me}_2\text{C}$), 1.65—1.92 м ($2\text{C}_6\text{H}_{11}$ -цикло) |
| V | CMe_2Ph | 99 | 1.4302 | 1.5590 | 1.47 с ($2\text{Me}_2\text{COO}$), 1.63 с ($2\text{Me}_2\text{C}$) |
| VI а | CPh_3 | 84 | — | — | 7.45—7.70 м (2Ph) 1.27 с ($2\text{Me}_2\text{C}$), 7.25—7.52 м (6Ph) |

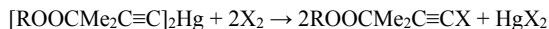
Продолжение таблицы 174.

| № соединения | Найдено, % | | Формула | Вычислено, % | | M | |
|--------------|------------|-------|-------------------------------------------------|--------------|-------|----------|------------|
| | Hg | Oакт. | | Hg | Oакт. | най-дено | вычи-слено |
| IV | 30.55 | 4.80 | $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{Hg}$ | 30.99 | 4.94 | 629.6 | 647.3 |
| V | 31.44 | 4.79 | $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{Hg}$ | 31.58 | 5.04 | 608.0 | 635.2 |
| VI а | 22.61 | 3.54 | $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{Hg}$ | 22.71 | 3.62 | 869.9 | 883.4 |

Примечание. а) Т. пл. 182—183 °С.

Для пероксидов (V, VI) потеря активного кислорода в кипящем *n*-ксилоле (в атмосфере азота) в течение 2 ч составляет в среднем 40-55%. В отличие от ртутьорганических пероксидов [528, 529], термическое разложение пероксидов (IV-VI) протекает без выделения ртути, что позволяет использовать эти соединения для получения полимеров, обладающих фунгицидными свойствами и обладающих повышенной биостойкостью к разрушающему воздействию плесневых грибов [118, 121].

Пероксиацетилены ртути (IV-VI) являются удобными реагентами для получения галогенсодержащих пероксидов. Реакция пероксиацетиленов ртути с бромом и иодом гладко протекает с замещением атома ртути на атомы галогенов — X. В результате этой реакции с высокими были синтезированы 1-бром- (VII-XIII), 1-иод- (XIV-XX) содержащие пероксиацетиленовые соединения.



IV-VI, [90]

VII-XX

X = Br, R = CMe_2Et (VII), $\text{CMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{Me}$ (VIII), $\text{CMe}_2(\text{CH}_2)_4\text{Me}$ (IX),
 $\text{CMe}_2\text{C}\equiv\text{CCMe}_2\text{OOCMe}_3$ (X), $\text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ -цикло (XI), CMe_2Ph (XII), CPh_3 (XIII);

X = I, R = CMe_2Et (XIV), $\text{CMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{Me}$ (XV), $\text{CMe}_2(\text{CH}_2)_4\text{Me}$ (XVI),
 $\text{CMe}_2\text{C}\equiv\text{CCMe}_2\text{OOCMe}_3$ (XVII), $\text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ -цикло (XVIII), CMe_2Ph (XIX),

CPh_3 (XX); X = Cl, R = CPh_3 (XXI).

Таблица 175.

Свойства галогенсодержащих пероксидов (VII-XX).

| № соеди- нения | R | X | Выход, % | Т. кип., °C (р, мм рт. ст.) | d_{20}^{20} | n_D^{20} | Данные спектров ЯМР ^1H (δ , м. д.) |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----|-------------|-----------------------------------|---------------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| VII | CMe_2Et | Br | 70 | 42—43 (1) | 1.1915 | 1.4580 | 0.84 т (Me), 1.17 с (Me_2COO), 1.43 с (Me_2C), 1.50 к (CH_2) |
| VIII | $\text{CMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{Me}$ | Br | 62 | 66—67 (1) | 1.1516 | 1.4560 | 0.87 т (Me), 1.11с (Me_2COO), 1.37 с и 1.29— 1.41 м [Me_2C и (CH_2) ₂] |
| IX | $\text{CMe}_2(\text{CH}_2)_4\text{Me}$ | Br | 77 | 55—56 (0.02) | 1.1246 | 1.4590 | 0.90 т (Me), 1.20 с (Me_2COO), 1.47 с и 1.20—1.48 м [Me_2C и (CH_2) ₄] |
| X | $\text{CMe}_2\text{C}\equiv\text{C}-$ $\text{CMe}_2\text{CO}-$ | Br | 82 | 74—75 (0.02) | 1.1119 | 1.4625 | 1.26 с (Me_2COO), 1.44 с, 1.50с, 1.53 с, (2 Me_2C и Me_2COO) |
| XI | $\text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_{11}-$ цикло | Br | 69 | 66—67 (0.04) | 1.1698 | 1.4865 | 1.10 с (Me_2COO), 1.42 с (Me_2C), 1.62—1.94 м (C_6H_{11} -цикло) |
| XII | CMe_2Ph | Br | 86 | 73—74 (0.03) | 1.2424 | 1.5195 | 1.50 с (Me_2COO), 1.62 с (Me_2C), 7.26—7.53 м (Ph) |
| XIII | CPh_3 | Br | 83.5 | 69—70 ^a | — | — | 1.25 с (Me_2C), 7.25— 7.70 м (3Ph) |
| XIV | CMe_2Et | I | 99 | — | 1.3682 | 1.4875 | 0.87 т (Me), 1.18 с (Me_2COO), 1.47 с (Me_2C), 1.51к (CH_2) |
| XV | $\text{CMe}_2(\text{CH}_2)_4\text{Me}$ | I | 90 | — | 1.2717 | 1.4820 | 0.87 т (Me), 1.14 с (Me_2COO), 1.41 с и 1.32—1.50 м [Me_2C и (CH_2) ₂] |
| XVI | $\text{CMe}_2(\text{CH}_2)_4\text{Me}$ | I | 79 | — | 1.2183 | 1.4805 | 0.93 т (Me), 1.23 с (Me_2COO), 1.49 с и 1.26—1.50 м [Me_2C и (CH_2) ₄] |
| XVII | $\text{CMe}_2\text{C}\equiv\text{C}-$ $\text{CMe}_2\text{CO}-$ OCMe_2 | I | 95 | — | 1.1861 | 1.4835 | 1.26 с (Me_2COO), 1.50 с, 1.53 с, 1.56 с (2 Me_2C и Me_2COO) |
| XVIII | $\text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_{11}-$ цикло | I | 85 | — | 1.2935 | 1.5070 | 1.10 с (Me_2COO), 1.42 с (Me_2C), 1.64—1.90 м (C_6H_{11} -цикло) |
| XIX | CMe_2Ph | I | 88 | 64—65 ^a | — | — | 1.53 с (Me_2COO), 1.65 с (Me_2C), 7.71— 7.95 м (Ph) |
| XX | CPh_3 | I | 85 | 85—86 ^a | — | — | 1.32 с (Me_2C), 7.65—7.95 (3Ph) |
| XXI | CPh_3 | Cl | 70 | 68—69 ^a | — | — | 1.22 с (Me_2C), 7.10—7.36 (3Ph) |
| XXII | — | — | 67 | — | 1.5690 | 1.0803 | 1.20 с и 1.44 с (2 Me_2C), 2.34 с (OH), 7.05—7.35 м (3Ph) |

Продолжение таблицы 175.

| № соеди- нения | Найдено, % | | | Формула | Вычислено, % | | | М | |
|-------------------|------------|------|-------|---------------------|--------------|------|-------|---------|-----------|
| | С | Н | Х | | С | Н | Х | найдено | вычислено |
| VII | 48.50 | 7.08 | 31.93 | $C_{10}H_{17}BrO_2$ | 48.21 | 6.88 | 32.07 | 237.8 | 249.2 |
| VIII | 49.92 | 7.43 | 30.96 | $C_{11}H_{19}BrO_2$ | 50.20 | 7.28 | 30.36 | 248.2 | 263.2 |
| IX | 53.14 | 8.09 | 27.48 | $C_{13}H_{23}BrO_2$ | 53.62 | 7.96 | 27.44 | 272.3 | 291.2 |
| X | 54.22 | 7.39 | 21.58 | $C_{17}H_{27}BrO_4$ | 54.40 | 7.25 | 21.29 | 343.9 | 375.3 |
| XI | 56.11 | 8.05 | 26.48 | $C_{14}H_{23}BrO_2$ | 55.45 | 7.64 | 26.35 | 291.2 | 303.2 |
| XII | 56.73 | 6.05 | 26.50 | $C_{14}H_{17}BrO_2$ | 56.58 | 5.77 | 26.89 | 291.6 | 297.2 |
| XIII | 68.20 | 5.12 | 18.40 | $C_{24}H_{21}BrO_2$ | 68.42 | 5.02 | 18.96 | 413.6 | 421.4 |
| XIV | 40.44 | 6.14 | 42.83 | $C_{10}H_{17}IO_2$ | 40.56 | 5.79 | 42.85 | 277.5 | 296.2 |
| XV | 43.23 | 6.16 | 40.94 | $C_{11}H_{19}IO_2$ | 42.60 | 6.17 | 40.91 | 307.6 | 310.2 |
| XVI | 46.34 | 6.75 | 38.95 | $C_{13}H_{23}IO_2$ | 46.17 | 6.85 | 37.52 | 329.0 | 338.2 |
| XVII | 48.85 | 6.49 | 30.44 | $C_{17}H_{27}IO_4$ | 48.35 | 6.44 | 30.05 | 416.9 | 422.3 |
| XVIII | 48.32 | 6.50 | 36.60 | $C_{14}H_{23}IO_2$ | 48.01 | 6.62 | 36.23 | 341.3 | 350.2 |
| XIX | 48.55 | 5.29 | 36.99 | $C_{14}H_{17}IO_2$ | 48.86 | 4.98 | 36.87 | 322.6 | 344.2 |
| XX | 61.75 | 4.90 | 26.72 | $C_{24}H_{21}IO_2$ | 61.55 | 4.52 | 27.10 | 444.3 | 468.3 |
| XXI | 76.75 | 5.79 | 9.14 | $C_{24}H_{21}ClO_2$ | 76.49 | 5.62 | 9.41 | 366.6 | 376.9 |
| XXII | 82.59 | 7.07 | — | $C_{29}H_{28}O_3$ | 82.05 | 6.65 | — | 407.4 | 424.5 |

Примечание. а) Т. пл., °С.

Наиболее подходящими растворителями для проведения реакции пероксиацетиленидов ртути с галогенами – X, является хлороформ и четыреххлористый углерод. Пероксиацетилениды ртути и галогены использовались в мольном соотношении 1 : 2. Энергично реагируют пероксиацетилениды ртути (IV-VI) и соединения, описанные в работе [90], с бромом (температура проведения реакции -35 - -40°С, время реакции – 2 ч). Для протекания процесса с менее реакционноспособным иодом необходимо длительное выдерживание реакционной смеси в течение 18-24 ч при 20-23°С.

Получение бромпероксидов (VII-XIII) из пероксиацетиленидов ртути обеспечивает более быстрое протекание реакции, высокую степень конверсии и чистоты целевых соединений по сравнению с синтезом этих пероксидов непосредственным бромированием ацетиленовых циклоалкил(аралкил)пероксидов (I-III) с помощью NaOBr [91]. С использованием NaOBr бромпероксид (XIII) получить не удается.

Реакция пероксиацетиленидов ртути с хлором приводит к сложной смеси ацетиленовых хлорсодержащих соединений и исходных ацетиленовых циклоалкил(аралкил)пероксидов (I-III). При этом наряду с замещением атома ртути на хлор одновременно протекает хлорирование углеводородной цепи с выделением HCl, вызывающим разрыв C-Hg связи соединений (IV-VI) [495]. Из сложной смеси продуктов реакции лишь в случае ди(3-метил-3-трифенилметилперокси-1-бутинил)ртути (VI) методом низкотемпературной кристаллизации был выделен хлорсодержащий пероксиалкин (XXI) в индивидуальном состоянии с выходом 70%.

Галогенсодержащие пероксиды представляют собой жидкости (VII-XII, XIV-XVIII) или кристаллические вещества (XIII, XIX-XXI). Пероксиды хорошо

растворимы в органических растворителях. Бромпероксиды (VII-XIII) и хлорпероксид (XXI) устойчивы при хранении при 0 - -5°C, иодпероксиды (XIV-XX) стабильны при хранении в течение нескольких месяцев при -15 - -10°C в темноте. При 20-23°C они частично разлагаются с выделением иода. Физические константы, данные элементного анализа и ПМР спектров соединений (VII-XXII) представлены в Таблице 175. В ИК спектрах пероксидов (VII-XXI) отсутствуют полосы поглощения в области $2170 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ группы $(\text{C} \equiv \text{C})_2\text{Hg}$, но присутствуют полосы поглощения валентных колебаний группы $\text{C} \equiv \text{CX}$ при $2225 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ – у бромпероксидов (VII-XIII), $2190 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ – у иодпероксидов (XIV-XX), и две полосы поглощения при 2220 и 2255 см^{-1} – у хлорпероксида (XXI) [163].



Бром- и иодсодержащие пероксиды (VII-XX) являются исходными соединениями для синтеза диацетиленовых пероксидов реакцией Ходкевича-Кадио [79-81]. Конденсацией пероксида (XIII) с 3-метил-1-бутин-3-олом в присутствии CuCl был получен диацетиленовый гидроксипероксид – 2,7-диметил-2-трифенилметилперокси-7-гидрокси-3,5-октадин (XXII) (Таблица 175). Пероксиацетилениды ртути, в частности, ди(3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутинил) ртуть, являются эффективными структурирующими агентами для полиолефинов и промоторами адгезии полиолефинов к металлам, одновременно проявляющие фунгицидные и биоцидные свойства [118, 121]. 1-Бромпероксиалкины – исходными соединениями для получения антипиренов [198].

Ди[3-метил-3-(2-циклогексил-2-пропилперокси)-1-бутинил] ртуть (IV), ди[3-метил-3-(2-фенил-2-пропилперокси)-1-бутинил] ртуть (V), ди[3-метил-3-трифенилметилперокси-1-бутинил] ртуть (VI). Получали меркурированием соответствующих пероксиалкинов (I-III) [84]: к 28 мл насыщенного водного раствора $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ (раствор Туле, d 3.196 г/мл), 40 г КОН и 360 мл воды прибавляли в течение 5 мин 0.05 моль пероксиалкина (I-III) в 150 мл диоксана [523]. Смесь выдерживали при интенсивном перемешивании 6 ч при температуре 20-23°C и оставляли на ночь, добавляли 250 мл воды, продукты экстрагировали пентаном (3 x 100 мл). Экстракт промывали водой, сушили MgSO_4 , растворитель удаляли, остатки выдерживали в вакууме. Получали пероксиды (IV-VI) с выходом 69-90%. Окончательную очистку соединений (IV, V) проводили методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле (L 100/400 мкм) [370], элюент – гексан. Пероксид (VI) – низкотемпературной кристаллизацией из смеси хлороформа и этанола.

1-Бром-3-метил-3-*трет.*-пентилперокси- (VII), -3-(2-метил-2-пентилперокси)- (VIII), -3-(1,1-диметилгексилперокси)- (IX), -3-(2,5-диметил-5-*трет.*-бутилперокси-3-гексин-2-илперокси)- (X), -3-(2-циклогексил-2-пропилперокси)- (XI), -3-(2-фенил-2-пропилперокси)- (XII), -3-

трифенилметилперокси- (XIII) -1-бутины. К раствору 0.01 моль пероксиацетиленидов ртути в 100 мл хлороформа при интенсивном перемешивании при -35 - -40°C прибавляли по каплям раствор 0.02 моль брома в 50 мл хлороформа. После 0.5 ч перемешивания при -40°C реакцию смесь отфильтровывали от выпавшего осадка HgBr_2 . Остаток после удаления хлороформа растворяли в 100 мл пентана, раствор промывали водой, 10%-ным раствором тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), водой, сушили MgSO_4 . Растворитель удаляли, остатки перегоняли в вакууме. Получали 1-бромпероксиалкины (VII-XII) с выходами 62-86% (после первой перегонки). Очистку пероксида (XIII) проводили методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле (L 100/400 мкм) [370], элюент – гексан и последующей низкотемпературной кристаллизацией из гексана, выход 85.3%.

1-Иод-3-метил-3-трет.-пентилперокси- (XIV), -3-(2-метил-2-пентилперокси)- (XV), -3-(1,1-диметилгексилперокси)- (XVI), 3-(2,5-диметил-5-трет.-бутилперокси-3-гексин-2-илперокси)- (XVII), -3-(2-циклогексил-2-пропилперокси)- (XVIII), -3-(2-фенил-2-пропилперокси)- (XIX), -3-трифенилметилперокси- (XX) -1-бутины. К раствору 0.005 моль пероксиацетиленидов ртути в 50 мл хлороформа при перемешивании при 20°C прибавляли 0.01 моль иода. Реакционную смесь перемешивали 6 ч при 20-23°C и оставляли на 18 ч, отфильтровывали от выпавшего осадка HgI_2 . Остаток после удаления хлороформа растворяли в 100 мл пентана, раствор промывали водой, 10%-ным раствором тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), водой, сушили MgSO_4 . Растворитель удаляли, остатки выдерживали в вакууме. 1-Иодпероксиалкины (XIV-XX) получали с выходами 79-99%. Окончательную очистку пероксидов (XIV-XX) проводили методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле (L 100/400 мкм) [370], элюент – гексан, и с последующей низкотемпературной кристаллизацией из гексана (XIX, XX).

1-Хлор-3-метил-3-трифенилметилперокси-1-бутин (XXI). К раствору 0.005 моль пероксиацетиленидов ртути (VI) в 40 мл хлороформа при перемешивании при -30°C прибавляли по каплям раствор 0.01 моль хлора [498] в 7 мл четыреххлористого углерода. Температуру реакционной смеси за 0.5 ч поднимали до 20-23°C и выдерживали 1 ч, отфильтровывали от выпавшего осадка HgCl_2 . Остаток после удаления хлороформа растворяли в 100 мл пентана, раствор промывали водой, 10%-ным раствором тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), водой, сушили MgSO_4 . Растворитель удаляли, остаток выдерживали в вакууме. 1-Хлорпероксиалкин (XXI) получали с выходом 70% (в расчете на вакуумированный остаток). Окончательную очистку пероксида (XXI) проводили методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле (L 100/400 мкм) [370], элюент – гексан и последующей низкотемпературной кристаллизацией из 96%-ного этанола.

Более подробно материалы подглавы 10.11. изложены в работах [91, 98, 99, 521, 527].

Глава 11.

Применение функционально замещенных производных ацетилена

Многие из третичных ацетиленовых спиртов и диолов проявили себя в качестве ценных синтонов для проведения на их основе дальнейших химических превращений [11-13, 15-17, 19, 27-30, 56, 57, 92-96]. Ряд диацетиленовых спиртов и карбоновых кислот проявили себя в качестве исходных соединений для получения нанопленок Ленгмюра-Блоджетт [78]. Были исследованы особенности структурирования полиэтилена моно- и дизамещенными пероксиалкинами, в том числе содержащими кремниевые и карборановые фрагменты [116, 117]: было установлено, что использование в качестве структурирующего агента ди(3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутинил)ртути, способно придать полиэтилену и его наполненным композициям повышенную биостойкость [118]. Изучены особенности структурирования и функционализации полиолефинов с использованием ацетиленовых пероксидов [228, 229, 531]. Отдельные представители синтезированных пероксидов проявили себя в качестве промоторов адгезии полимеров к металлам – это пероксиды, содержащие диацетиленовый фрагмент [119, 120], ди(3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутинил)ртуть [121], 4-метил-4-*трет.*-бутилперокси-2-пентонат натрия [61]; кремнийорганические пероксиды [173]. Исследована иницирующая активность ряда ацетиленовых пероксидов [532] и ферроценсодержащих ацетиленовых пероксидов в процессе радикальной полимеризации стирола [122]. Для оценки термической устойчивости синтезированных пероксидов, позволяющей сравнивать устойчивость и прочность пероксидной связи без применения трудоемкого титрования и приготовления растворов пероксидов в высококипящих растворителях, был разработан удобный и технологичный метод их дериватографического исследования [100, 101]. Были исследованы термодинамические параметры теплот образования и энтальпии испарения некоторых из синтезированных кремний- и карборансодержащих ацетиленовых пероксидов [102-104, 534], проводилось изучение особенностей полярографического восстановления ряда ацетиленовых пероксидов [107-109]. Исследован термолит и фотолит некоторых пероксидов, а также их разложение под действием температуры и СВЧ излучения [111, 112, 535, 536]. Пероксиацетилениды серебра представляют интерес для изучения кинетики генерирования ими свободных радикалов при термолите и фотолите O-O и \equiv C-Ag связей [87, 88]. Исследовано фотопревращение ацетиленовых дипероксидов в жидкой фазе [174].

11.1. Формирование и свойства пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе диацетиленсодержащих соединений

Полиацетилены (ПДА) весьма перспективны при создании на их основе нелинейно-оптических материалов [537], фоторезистов [538], химических сенсоров [539, 540] и т. д. К достоинствам ПДА следует отнести их термостабильность в агрессивных растворителях при температурах вплоть до 200°C [541]. Свойства ПДА в значительной мере обусловлены наличием полиеновой цепи в полимере, который может быть получен только путем «топохимической» полимеризации регулярно расположенных диацетиленовых групп. Использование метода Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) позволяет формировать такие «квазикристаллические» высокоорганизованные пленки, упаковка молекул в которых такова, что расстояния между диацетиленовыми звеньями соседних молекул при полимеризации диацетиленов (ДА) не превышают 4 Å [542, 543].

Строение диацетиленовой молекулы, условия полимеризации и структура боковых радикалов результирующей полимерной цепи «ен-ин» существенно влияют на свойства образующегося ПДА. В частности, известно [544], что окраска ЛБ-пленок диацетиленовых высших жирных кислот при УФ-облучении изменяется и приобретает голубой цвет, который при длительном облучении переходит в оранжево-красный. Изменение окраски образовавшегося ПДА зачастую носит обратимый характер, и в настоящее время уже известен термо- [545], механо- [546] и биохролизм [547] пленок ПДА. Механизм изменения окраски в ПДА до конца не выяснен, но считают [548], что это изменение обусловлено сосуществованием двух резонансных структур полиацетиленовой цепи, переход между которыми зависит от ориентации в ней заместителей. Наиболее изученным классом ДА-мономеров, пригодных для формирования пленок по технологии ЛБ являются диацетиленовые аналоги высших жирных кислот общей формулы $\text{Me}(\text{CH}_2)_m\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$. Плотная упаковка углеводородных хвостов в пленке реализуется в том случае, когда диацетиленовая группа расположена примерно посередине линейной цепи молекулы, например, при $n, m = 8, 10$ [549]. Однако, в данном случае полиеновая цепочка в полимере окружена диэлектрической прослойкой углеводородных заместителей. В этой связи представляется актуальным поиск новых амфифильных диацетиленовых структур, в которых ацетиленовые звенья расположились бы вблизи полярной головки молекулы, что давало бы возможность непосредственного контакта полиеновой цепи с твердой поверхностью.

В работе [78] исследована взаимосвязь структуры диацетиленовых соединений с терминальным диацетиленовым фрагментом и свойствами формируемых на их основе моно- и мультислойных пленок. Амфифильные диацетиленовые спирты и кислоты (Таблица 176) были получены согласно методикам, приведенным в работе [77]. Диацетиленовые спирты (ДАС1, ДАС2, ДАС3) при хранении изменяли окраску с белой на голубую.

Таблица 176.

Поверхностно-активные свойства диацетиленовых спиртов и кислот (s_{min} – минимальная площадь молекулы в монослое, π_K – давление коллапса).

| Соединение | $s_{min}, \text{нм}^2$ | | $\pi_K, \text{мН/м}$ |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-----------------|----------------------|
| | расчет | опыт | |
| $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ (ДАС1) | 0.295 ± 0.01 | 0.25 ± 0.04 | 30 |
| $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (ДАС2) | 0.323 ± 0.01 | 0.30 ± 0.03 | 45 |
| $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (ДАС3) | 0.351 ± 0.01 | 0.30 ± 0.04 | 42 |
| $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (ДАК1) | – | 0.28 ± 0.03 | 7 |
| $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (ДАК2) | 0.340 ± 0.04 | 0.34 ± 0.02 | 48 |

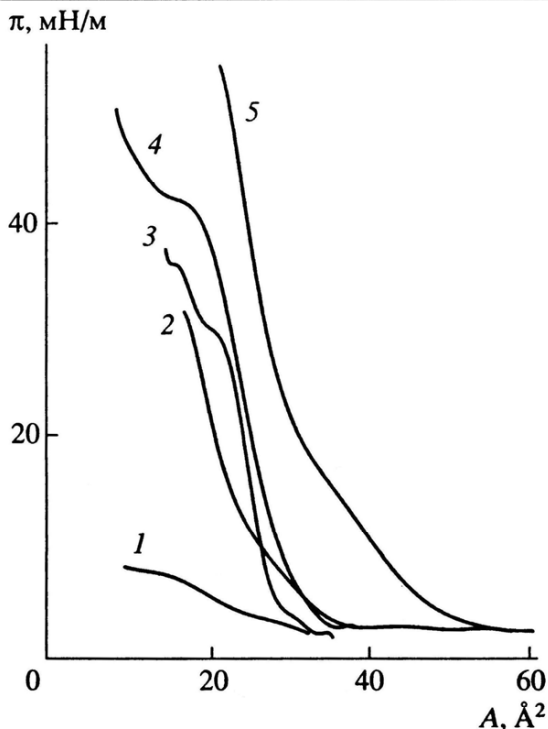


Рис. 6. Изотермы сжатия производных диацетиленовых кислот и спиртов на водной поверхности, A – площадь на молекулу; 1 – ДАК1, 2 – ДАС1, 3 – ДАК2, 4 – ДАС2, 5 – ДАС3.

Таблица 177. Изменение толщины пленки (нм) от числа циклов (n) выделения монослоев ДАС1 с водной поверхности при поверхностном давлении $\pi = 30$ и 15 мН/м

| n | 30 | 15 | n | 30 | 15 |
|-----|------|-----|-----|------|------|
| 1 | 4.0 | 2.3 | 5 | 33.0 | 16.0 |
| 2 | 9.0 | 5.0 | 7 | 55.0 | 20.0 |
| 3 | 21.0 | 7.2 | 10 | 70.0 | 25.0 |

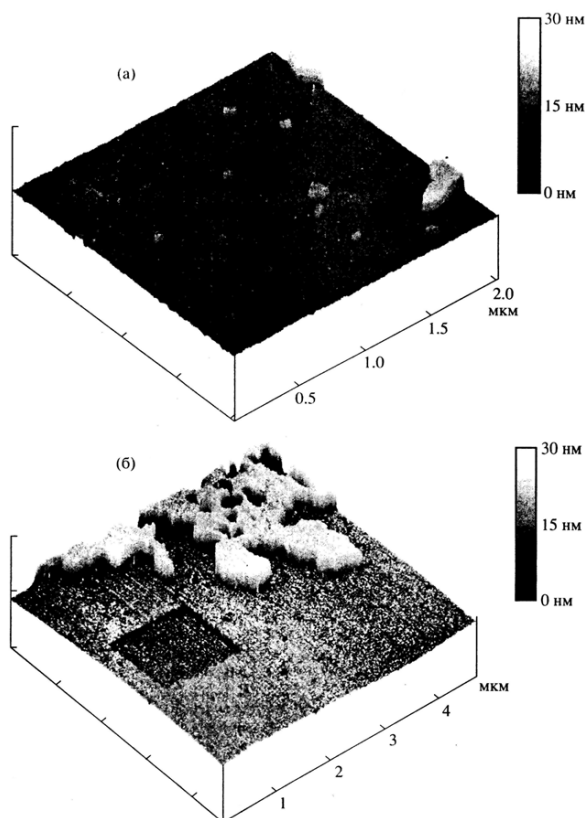


Рис. 7. АСМ-изображение участка поверхности мономолекулярной пленки ДАС1, выделенной методом горизонтального осаждения на слюду с водной поверхности при поверхностном давлении 15 (а) и 30 мН/м (б).

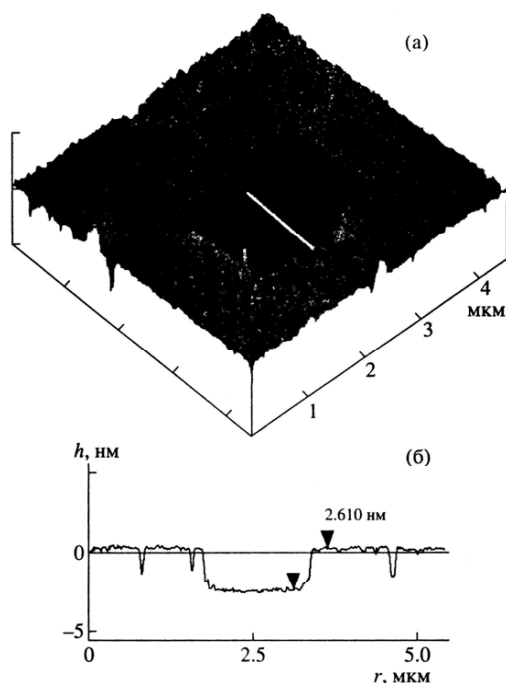


Рис. 8. АСМ-изображение участка поверхности мономолекулярной пленки ДАС1с искусственно сформированным дефектом (а) и профиль сечения (б); пленка выделена методом горизонтального осаждения на слюду с водной поверхности при поверхностном давлении 15 мН/м.

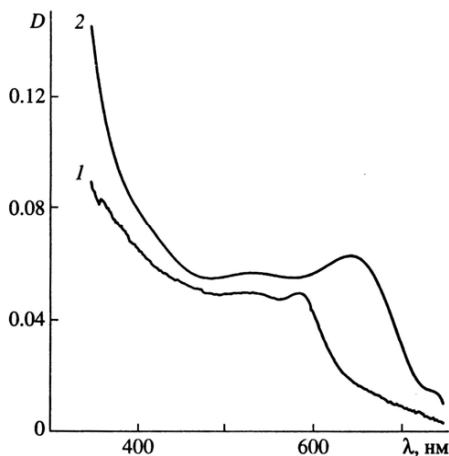


Рис. 9. Спектры поглощения мультимолекулярных (~50 бислоев) пленок диацетиленового спирта ДАС2 (1) и производного *м*-бензойной кислоты ДАК2 (2) после облучения монохроматичным светом (254 нм) лампы ДРШ-500 в течение 45 мин.

Поэтому перед изучением поверхностно-активных свойств их подвергали доочистке на колонке с силикагелем, а в качестве элюента использовали хлороформ. Очистку диацетиленовой кислоты (ДАК2), которая со временем приобретала розовую окраску, проводили перекристаллизацией из этанола при красном свете.

Поверхностно-активные свойства диацетиленовых спиртов и кислот на водной поверхности изучали по данным изотерм «поверхностное давление – площадь на молекулу» (π -А) аналогично работе [550]. Монослои на водной поверхности формировали при нанесении растворов ДА в хлороформе $[(0.5-0.7) \times 10^{-3} \text{ М}]$. Скорость поджигания монослоя составляла $15 \text{ \AA}^2/(\text{молек. мин})$.

На твердые подложки монослои выделяли двумя методами: на кварцевые стекла – традиционным вертикальным методом Ленгмюра-Блоджетт [551], а на слюду – способом «горизонтального осаждения» (ГО) [552, 553], который позволяет получать существенно более однородные покрытия. Вертикальным методом формировали пленки Y-типа (1 цикл) при поверхностном давлении 30 мН/м и скорости перемещения подложки 1 см/мин, а методом горизонтального осаждения – монослойные структуры Z-типа при медленном (0.5-0.6 мл/мин) понижении уровня водной поверхности [553]. Непосредственно перед нанесением монослоя, поверхность слюды очищали путем отрывного скола верхнего слоя клеейкой лентой.

Для полимеризации пленок, содержащих диацетиленовые соединения, использовали ртутную лампу ДРШ-500, снабженную водяным фильтром; свет длиной волны 254 нм выделяли с помощью монохроматора МУМ. Облучение пленок на подложках проводили в токе азота при 20°C. Спектры поглощения растворов исследуемых соединений и пленок на их основе регистрировали на спектрометре КСВУ-23.

Толщины формируемых пленок определяли методом отражательной эллипсометрии [554] на эллипсометре ЛЭФ-3М ($\lambda_{\text{пад}} = 6328 \text{ \AA}$). Показатели преломления и толщины пленок рассчитывали методом Монте-Карло на многомерных сетках и Ньютона-Рафсона (IBM PC-AT), используя модель идеальной оптической системы «среда-пленка параллельных n слоев-подложка» [550, 554].

Морфологию поверхности мономолекулярной пленки, выделенной при различных давлениях, изучали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), используя микроскоп Nanoscope-IIIa (Digital Instruments), стандартные кантилеверы длиной 100 и 200 мкм с иглой Si_3N_4 с константой упругости 0.06, 0.12 и 0.36 Н/м (Nanoprobes, Digital Instruments) [553]. Скорость сканирования варьировали в диапазоне 1-12 Гц, а силу воздействия при сканировании – от единиц до десятков и сотен наноньютон, плотность информации составляла 512×512 точек.

Установлено, что существенное влияние на поверхностно-активные свойства ДА-мономеров и прочность мономолекулярной пленки оказывает длина

углеводородного хвоста молекулы. Так, в случае диацетиленовых спиртов при $R = C_{16}H_{33}$ на водной поверхности формируется прочная «твердая» пленка (Рис. 6.). Площадь посадочной площадки молекулы ДА-спиртов в мономолекулярной пленке возрастает с увеличением числа CH_2 -групп между диацетиленовой и спиртовой группами (Рис. 6.), причем наблюдается корреляция между экспериментальными и расчетными значениями (расчет проекции модели молекулы на плоскость проводили по специально разработанной В.Н. Староверовым программе после оптимизации геометрии молекулы по программе «Alchemy-II»). Можно предположить, что для всех исследованных соединений при формировании мономолекулярной пленки диацетиленовая группа остается на межфазной границе вода-воздух. В противном случае посадочная площадь молекулы в монослой не зависела бы от числа CH_2 -групп, и на изотерме сжатия наблюдался бы более резкий ее изгиб в области фазового перехода L-S (жидкость-твердое).

При переносе пленок на твердую поверхность (кремний, кварц) было установлено, что толщина пленки существенно зависит от прикладываемого поверхностного давления в процессе выделения. В частности, в случае ДАС1 при давлении 30 мН/м толщина пленки, закономерно возрастающая с увеличением числа циклов переноса, в несколько раз превышала аналогичную величину для пленки, выделенной при 15 мН/м (Таблица 177). Логично было предположить, что при давлении на монослой, близком к давлению при коллапсе пленки, на водной поверхности происходит формирование мультимолекулярной структуры.

Для АСМ-исследований, чтобы предотвратить искажения структуры в процессах выделения монослоя (например, кристаллизацию пленки в мениске жидкости), пленки формировали способом горизонтального осаждения монослоя. Действительно, в этом случае при давлении 15 мН/м образуется равномерная мономолекулярная пленка с незначительным выдавливанием материала пленки во второй слой (Рис. 7а). Толщина монослоя, измеренная по глубине рельефа искусственно сформированного дефекта, составляет ~2.4 нм (Рис. 8), что удовлетворительно коррелирует с расчетной длиной молекулы в максимально линейно вытянутой конформации ~2.7 нм. В то же время при давлении ~30 мН/м на поверхности пленки наблюдается значительно большее количество мультимолекулярных структурных (Рис. 7б), при этом высота «ступеньки» в таких структурах оказалась кратной толщине монослоя. Образование таких мультислойных ансамблей свидетельствует о формировании упорядоченной мультимолекулярной пленки с «жесткой» фиксацией линейно вытянутых ДА-молекул в монослое.

При фотополимеризации пленок диацетиленовых спиртов образуется красная форма ПДА с максимумом поглощения 580 нм, в то время как исходные пленки мономеров не поглощают в этом диапазоне длин волн. Для сопоставления с диацетиленовыми спиртами были также изучены поверхностно-активные и пленкообразующие свойства диацетилензамещенных *m*-бензойной кислоты

(Таблица 176). Было установлено, что прочность мономолекулярной пленки существенно возрастает с увеличением длины углеводородного хвоста молекулы кислоты. Действительно, из ДАК1 при длине углеводородного хвоста C_8 формируется только жидкорастянутая пленка ($\pi \approx 7$ мН/м), а в случае ДАК2 – твердая пленка (Рис. 6), которая легко быть перенесена на подложку.

Среди особенностей структуры пленок ДАК2 можно отметить высокую однородность пленки и наличие островковых «доменов», что связано, по-видимому, с частичной полимеризацией кислоты уже в процессе формирования пленки.

При УФ-облучении ($\lambda = 254$ нм) мультимолекулярной ЛБ-пленки амфифильного диацетиленового производного *м*-бензойной кислоты (ДАК2) в результате полимеризации мономера образуется голубая форма ПДА с максимумом поглощения около 680 нм, в отличие от красной формы ПДА, полученной из пленок на основе диацетиленовых спиртов (Рис. 9). Существенное различие спектров поглощения облученных пленок ПДА в случае диацетиленовых спиртов и производного *м*-бензойной кислоты связано, по-видимому, с большей степенью разупорядоченности исходной пленки из ДА-спиртов вследствие существенной разориентации углеводородных хвостов молекул по сравнению с более упорядоченной структурой пленки из кислоты, в которой при облучении реализуется алленовая резонансная структура ПДА [549].

Пленки голубой формы ПДА из производного *м*-бензойной кислоты могут оказаться перспективным как при создании устройств, в которых реализуются обратимые фотохромные переходы, свойственные полидиацетиленам, так и при формировании проводящих слоев при их непосредственном контакте с металлическими электродами [468, 469].

Более подробно материалы подглавы 11.1. изложены в работах [76-78].

11.2. Термоокислительная деструкция полиэтилена, структурированного моно- и дизамещенными пероксидальными

Нестабилизированный полиэтилен [466] при нагревании на воздухе подвергается термоокислительной деструкции [555-558]. В процессе вальцевания полиэтилен окисляется уже при 160°C, при этом резко ухудшаются его диэлектрические свойства и прочностные характеристики [466, 467, 555]. В целях повышения устойчивости полиэтилена к термическому окислению используют антиоксиданты – ароматические амины, фенолы, фосфиты и серосодержащие фенолы [558]. Имеющиеся в литературе данные относятся в основном к неструктурированному полиэтилену. Практически отсутствуют сведения об исследовании термоокислительной деструкции полиэтилена, структурированного органическими пероксидами.

В работе [116] изучена термоокислительная деструкция полиэтилена высокого давления, структурированного моно- и дизамещенными

пероксиалкинами – 3-метил-3-(2-фенил-2-пропилперокси)-1-бутином (I) [84], 3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-(1-метоксициклогексил)-1-бутином (II) [33]; кремнийсодержащими пероксидами – 3-метил-3-*трет.*-бутил(*трет.*-пентил)перокси-1-триметилсилил-1-бутинами (III, IV) [69]; гидроксисодержащими моно-, ди- и трипероксидами – 5-гидрокси-2-*трет.*-бутил(*трет.*-пентил)перокси-2,5-диметил-3-гептинами (V, VI) [32], ди(3-метил-3-*трет.*-пентилперокси-1-бутинил)хлорметилкарбинолом (VII) [37], три(3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутинил)карбинол (VIII) [38].

$\text{PhMe}_2\text{COOCMe}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (I), $\text{Me}_3\text{COOCMe}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{OMe})\text{C}_6\text{H}_{11}$ -цикло (II),
 $\text{Me}_3\text{COOCMe}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (III), $\text{EtMe}_2\text{COOCMe}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (IV),
 $\text{Me}_3\text{COOCMe}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{MeEt}$ (V), $\text{EtMe}_2\text{COOCMe}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{MeEt}$ (VI),
 $(\text{EtMe}_2\text{COOCMe}_2\text{C}\equiv\text{C})_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ (VII), $(\text{Me}_3\text{COOCMe}_2\text{C}\equiv\text{C})_3\text{COH}$ (VIII).

Определены также эффективность структурирования полиэтилена пероксидами (I-VIII) и его прочностные характеристики. Для сравнения получены данные о термоокислительной деструкции нестабилизированного полиэтилена, структурированного традиционным агентом – пероксидом дикумила.

Использовали полиэтилен высокого давления ПЭ 10803-020. Образцы получали смешением расплава полимера со структурирующим агентом (2 мас.%). Композиции готовили как с использованием антиоксиданта, так и без него. В качестве антиоксиданта применяли Диафен-ФП (0.4 мас.%). Образцы готовили на лабораторных микровальцах с фрикцией 1.23 при температуре $125\pm 5^\circ\text{C}$ (время 5 мин). Процесс структурирования полиэтилена осуществляли при прессовании отвальцованных образцов при 180°C в течение 5 (I-VIII, пероксид дикумила) и 10 мин (I, пероксид дикумила). Давление при прессовании 3.8 МПа. Для структурированного полиэтилена определяли следующие показатели: геле-фракцию [559], прочность при растяжении σ_p , относительное удлинение при разрыве ϵ (в соответствии с действующими стандартами). Термоокислительную деструкцию структурированного полиэтилена в интервале температур $20\text{--}500^\circ\text{C}$ в воздушной среде изучали на дериватографе системы MOM типа OD-103 с линейной скоростью подъема температуры $2.5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Навески структурированного полиэтилена составляли 500 мг, ДТА 1/10, ДТГ 1/10. Температуру начала окисления $T_{\text{н.о.}}$ определяли по кривым ДТА, температуру начала деструкции – по кривым ДТГ и ДТА [560]. Экспериментальные данные о термоокислительной деструкции полиэтилена, структурированного ацетиленовыми пероксидами (I-VIII) и пероксидом дикумила, прочностные характеристики полученных материалов представлены в Таблице 178.

Анализ полученных данных показывает, что устойчивость структурированного полиэтилена к воздействию тепла и кислорода воздуха, его физико-механические свойства зависят от строения пероксидов.

Таблица 178.

Свойства полиэтилена, структурированного пероксиалкинами (I-VIII) и пероксидом дикумила. Температура прессования 180°C.

| Структурирующий агент | Анти-оксидант (%) | Время прессования (мин) | Гель-фракция (%) | σ_p (МПа) | ε (%) | Температура* (°C) | | | | Δm (%) |
|-----------------------|-------------------|-------------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------|------------|------------|----------------|
| | | | | | | $T_{пл}$ | $T_{н.о.}$ | $T_{м.о.}$ | $T_{н.р.}$ | |
| Пероксид дикумила | 0.4 | 5 | 72 | 10.7 | 460 | 102 | 195 | 237 | 355 | 4.5 |
| | – | 5 | 75 | 10.6 | 440 | 102 | 160 | 227 | 360 | 6.0 |
| | – | 10 | 91 | 10.6 | 450 | 100 | 168 | 225 | 350 | 7.5 |
| (I) | 0.4 | 5 | 60 | 10.6 | 500 | 105 | 248 | – | 375 | 1.0 |
| | – | 5 | 55 | 10.4 | 450 | 105 | 180 | 228 | 360 | 2.0 |
| | – | 10 | 70 | 10.5 | 500 | 107 | 185 | 234 | 365 | 3.0 |
| (II) | 0.4 | 5 | 66 | 11.0 | 500 | 104 | 205 | 240 | 365 | 3.0 |
| (III) | 0.4 | 5 | 40 | 9.9 | 420 | 103 | 250 | – | 360 | 1.0 |
| (IV) | 0.4 | 5 | 40 | 9.2 | 427 | 105 | 255 | – | 358 | 1.0 |
| (V) | 0.4 | 5 | 48 | 9.0 | 418 | 104 | 252 | – | 357 | 1.0 |
| (VI) | 0.4 | 5 | 52 | 9.3 | 470 | 103 | 250 | – | 355 | 1.0 |
| (VII) | 0.4 | 5 | 48 | 10.7 | 650 | 105 | 185 | 225 | 380 | 9.5 |
| (VIII) | 0.4 | 5 | 54 | 10.7 | 540 | 105 | 185 | 228 | 385 | 12.0 |

* $T_{пл}$, $T_{м.о.}$, $T_{н.р.}$ – температуры плавления, максимального окисления, начала разложения соответственно.

Структурирование полиэтилена монозамещенным пероксиалкином (I) в присутствии антиоксиданта Диафена-ФП и без него) позволяет получить материал, существенно превосходящий по устойчивости к термическому окислению полиэтилен, сшитый традиционным агентом – пероксидом дикумила. Так, структурированный пероксиалкином (I) полиэтилен (без антиоксиданта) начинает поглощать кислород воздуха при 180-185°C, что на 17-20°C выше по сравнению с образцом полиэтилена, сшитого пероксидом дикумила (160-168°C). Еще более значительное увеличение устойчивости к термоокислению наблюдается для образца полиэтилена, структурированного пероксиалкином (I) в присутствии антиоксиданта. Окисление наступает лишь при 248°C, что на 53°C выше температуры окисления образца полиэтилена, сшитого пероксидом дикумила в аналогичных условиях. Следует отметить также различие в характере протекания процесса окисления полиэтилена, сшитого пероксиалкином (I) и пероксидом дикумила (при наличии в полиэтилене антиоксиданта). Процесс окисления полиэтилена, структурированного пероксидом (I), протекает без заметного выделения тепла (экзотермический подъем на линии ДТА практически отсутствует). Окисление полиэтилена, структурированного пероксидом дикумила, протекает с явно выраженным экзотермическим эффектом. При этом в процессе окисления до начала деструкции макромолекул полиэтилена при использовании пероксиалкина (I) потеря массы составляет лишь 1%, при использовании пероксида дикумила – 4.5% (Таблица 178). При сшивке полиэтилена пероксиалкином (I), наличии или отсутствии антиоксиданта протекает довольно глубокое структурирование (гель-фракция до 70%), при этом прочностные характеристики полученных образцов полиэтилена не уступают аналогичным показателям полиэтилена, структурированного пероксидом дикумила. Сшитый пероксиалкином (I) полиэтилен имеет также более высокую температуру плавления (105-107°C) по сравнению с полиэтиленом с использованием пероксида

дикумила (100-102°C). Образцы полиэтилена, структурированного пероксиалкином (I) и пероксидом дикумила, имеют также различную скорость набухания в *л*-ксилоле. При практически одинаковой степени набухания за 25 ч – 15-15.5 (время прессования образцов 5 мин) и 15-14.5% (10 мин) набухание за 3 ч составило (%): для образцов с пероксидом дикумила – 11-12, с пероксиалкином (I) – 10-10.5; за 4 ч – 12-13 для образцов с пероксидом дикумила и 10.5-11 для образцов с пероксидом (I). Полученные данные свидетельствуют об образовании при структурировании полиэтилена пероксиалкином (I) более упорядоченной, менее аморфной и менее дефектной пространственной сетки по сравнению с полиэтиленом, сшитым традиционным агентом – пероксидом дикумила [143-152].

Анализ полученных данных (Таблица 178) о структурировании дизамещенными пероксиалкинами (II-VIII) полиэтилена, содержащего антиоксидант Диафен-ФП, показывает, что наибольшей устойчивостью к термическому окислению обладают образцы полиэтилена, структурированного кремний- (III, IV) и гидроксисодержащими монопероксидами (V, VI). Окисление этих образцов наступает при 250-255°C, что на 55-60°C выше температуры начала окисления образцов полиэтилена, структурированного пероксидом дикумила. При этом, как и в случае использования монозамещенного пероксиалкина (I), окисление полиэтилена протекает без заметного выделения тепла (экзотермический пик на линии ДТА практически отсутствует). Глубина сшивки (гель-фракция 50-52%), прочностные характеристики полиэтилена, структурированного пероксиалкинами (III-VI), несколько ниже аналогичных показателей полиэтилена, структурированного пероксидом дикумила и монозамещенным пероксиалкином (I). Полиэтилен, структурированный дизамещенным пероксиалкином с метоксигруппой (II), уступает по термоустойчивости образцам полиэтилена, структурированного кремний- и гидроксисодержащими пероксиалкинами (III-VI), но несколько превосходит (на 10°C) окисление образцов полиэтилена, сшитого пероксидом дикумила. Пероксиалкин с метоксигруппой (II) и пероксид дикумила структурируют полиэтилен, содержащий антиоксидант, при 180°C (5 мин) практически с одинаковой эффективностью [гель-фракция при использовании пероксида (II) – 68%, при использовании пероксида дикумила – 72%]. При этом прочностные характеристики не уступают аналогичным показателям полиэтилена, сшитого пероксидом дикумила, и происходят прочностные показатели полиэтилена, структурированного кремний- и гидроксисодержащими пероксиалкинами (III-VI).

При переходе от моно- и дизамещенных ацетиленовых монопероксидов (I-VI) к ди- и трипероксидам с гидроксигруппами (VII, VIII) изменяется характер протекания процесса термоокислительной деструкции. Образцы полиэтилена, структурированного ди- и трипероксидами (VI, VIII), начинают окисляться при более низких температурах (185°C), чем образцы с пероксидом дикумила и ацетиленовыми монопероксидами (I-VI), и наоборот, деструкция макромолекул полиэтилена, структурированного ди- и трипероксидами (VII, VIII), наступает при

температурах 380-385°C, что на 15-25°C выше температур начала деструкции макромолекул полиэтилена, сшитого пероксидом дикумила и пероксиалкинами (I-VI). При этом окисление протекает с явно выраженным экзотермическим эффектом аналогично образцам полиэтилена, структурированного пероксидом дикумила. В процессе окисления до начала деструкции макромолекул полиэтилена наблюдается заметная потеря массы (9.5-12.0%). Образцы полиэтилена, структурированного ди- и трипероксидами (VII, VIII), более эластичны [относительное удлинение в случае дипероксида (VII) на 40% выше, чем при использовании пероксида дикумила]. Полученные данные о структурировании полиэтилена дизамещенными пероксиалкинами (II-VIII), так же как и в случае использования монозамещенного пероксиалкина (I), могут свидетельствовать о различном строении и характере пространственной сетки, образующейся при сшивке полиэтилена пероксидами (II-VIII), по сравнению с использованием традиционного агента – пероксида дикумила [143-152].

Таким образом, при изменении типа ацетиленового пероксида в процессе структурирования полиэтилена можно получать материалы с широким диапазоном прочностных характеристик и устойчивости к термоокислительной деструкции [469, 555-559].

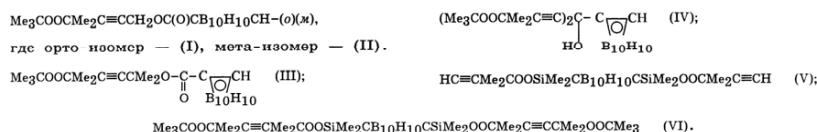
Более подробно материалы подглавы 11.2. изложены в работе [116].

11.3. Структурирование и термостабилизация полиэтилена пероксисодержащими карборанами

Пероксисодержащие карбораны являются малоизученным типом пероксидных инициаторов. В работах [299, 300] была показана возможность использования отдельных карборансодержащих диацильных пероксидов и дипероксиэфиров в качестве инициаторов полимеризации стирола и метилметакрилата, придающих одновременно полимерам повышенную стабильность к термоокислительной деструкции и действию УФ и γ -излучения [556, 557]. Следует также ожидать, что пероксисодержащие карбораны, помимо структурирования полиолефинов радикалами, образующимися при распаде пероксидной группы, будут оказывать влияние и на термостабильность сшитого полимера за счет наличия карборанового нанокластера [279, 280].

В работе [117] исследовано структурирование полиэтилена ацетиленовыми карборансодержащими моно-, ди- и тетрапероксидами: *трет.*-бутилпероксиалкиниловыми эфирами *о*-(*м*-)карборан-1-карбоновых кислот – 4-метил-4-*трет.*-бутилперокси-2-пентин-1-иловым эфирами *о*- (I) и *м*-карборан-1-карбоновой кислоты (II) [43], 2,5-диметил-5-*трет.*-бутилперокси-3-гексин-2-иловым эфиром *о*-карборан-1-карбоновой кислоты (III) [289]; гидроксисодержащим дипероксидом – ди(3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутинил)-1-*о*-карборанилметанолом [333]; кремнийорганическим дипероксидом – 1,7-*бис*(1,1-диметил-2-пропин-1-илпероксидиметилсиллил)-*м*-карбораном (V)

[301]; тетрапероксидом с алкилпероксидными и силлилпероксидными группами – 1,7-бис(2,5-диметил-2-мет.-бутилперокси-5-диметилсиллилперокси)-м-карбораном (VI) [289].



Методом ТГ и ДТА [192] изучена термостабильность полиэтилена, структурированного пероксисодержащими карборанами (I-VI) и традиционным агентом структурирования – пероксидом дикумила [143-152]. Для оценки степени влияния содержания пероксисодержащих карборанов на термостабильность полиэтилена дипероксиды (IV, V) исследованы в смеси с пероксидом дикумила [143-152].

Таблица 179.

Свойства структурированного полиэтилена.

| Структури- рующий агент | Концент- рация (%) | Прочность при рас- тяжении σ_p (МПа) | Относитель- ное удли- нение ϵ (%) | Гель- фракция (%) | Термостабильность | | | | |
|-------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------|-------------------|------------------|----------|---------------------------------------------|-------------------------------|
| | | | | | $T_{пл}$ (°C) | $T_{окисл}$ (°C) | | потеря массы в процессе окисления (%) | $T_{разл}$ (°C), начало |
| | | | | | | начало | максимум | | |
| ПДК | 2.0 | 10.6 | 450 | 91.0 | 100 | 168 | 225 | 7.5 | 350 |
| (I) | 2.0 | 9.3 | 350 | 36.0 | 101 | 178 | 228 | 5.0 | 378 |
| (II) | 2.0 | 10.8 | 450 | 47.0 | 101 | 174 | 227 | 5.0 | 382 |
| (III) | 2.0 | 9.0 | 300 | 37.0 | 103 | 182 | 230 | 5.0 | 384 |
| (VI) | 2.0 | 11.5 | 650 | 83.0 | 106 | 185 | 237 | 3.5 | 361 |
| Смесь ПДК и: (IV) | 1.0 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 1.0 | 10.2 | 370 | 50.0 | 101 | 173 | 225 | 6.0 | 385 |
| (V) | 1.0 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 1.0 | 10.1 | 400 | 65.0 | 103 | 180 | 235 | 6.2 | 386 |
| | 1.6 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 0.4 | 11.0 | 500 | 80.0 | 100 | 174 | 232 | 7.0 | 389 |

Был использован полиэтилен высокого давления ПЭ 10803-020. Композиции полиэтилена получали смешением компонентов (2 мас.% пероксида от полимера) на лабораторных микровальцах с фрикцией 1.23 при температуре $125 \pm 5^\circ\text{C}$ (время 5 мин). Процесс структурирования полиэтилена осуществляли при прессовании отвальцованных образцов при 180°C в течение 10 мин. Давление при прессовании 3.8 МПа. Для полученных образцов структурированного полиэтилена были определены следующие показатели: гель-фракция [559], прочность при растяжении σ_p , относительное удлинение при разрыве ϵ в соответствии с ГОСТом 11262-80, степень набухания [561]. Термомеханические испытания проводили на приборе УМИВ-3 ($v_n = 5^\circ\text{C мин}^{-1}$, $\sigma_{вн} = 1\text{МПа}$) [562]. Оценку термоокислительной стойкости структурированного полиэтилена проводили методом ТГ и ДТА [192].

Экспериментальные данные об эффективности структурирования полиэтилена высокого давления пероксисодержащими карборанами (I-III, VI) или смесями дипероксидов (IV, V) с пероксидом дикумила (ПДК) и свойства

структурированного полиэтилена представлены в Таблице 179.

Эффективность структурирования полиэтилена карборансодержащими пероксидами зависит от их строения. Монопероксиды (I-III) – производные ацетиленовых пероксиспиртов и монозамещенных *о*-(*м*-)карборан-1-карбоновых кислот – структурируют полиэтилен с показателями гелефракции 37-47 мас.%. При этом наблюдается различие в эффективности структурирования в ряду *орто*- и *мета*-изомеров (I, II). *мета*-Изомер (II) является более эффективным структурирующим агентом (гель-фракция – 47, при использовании *орто*-изомера – 36%). Физико-механические свойства полиэтилена не отличаются от свойств полиэтилена, структурированного пероксидом дикумила (Таблица 179). Прочностные характеристики полиэтилена, структурированного *орто*-изомерами (I, III) ниже аналогичных показателей для полиэтилена, структурированного пероксидом дикумила. Следует отметить заметное уменьшение эластичности полиэтилена (относительное удлинение ε на 30-50% ниже, чем при использовании пероксида дикумила) при сравнительно небольшой глубине сшивки (гель-фракция 36-37 мас.%). Это указывает на различие в построении и характере пространственной сетки, образующейся при структурировании полиэтилена карборансодержащими пероксидами (I-III) и пероксидом дикумила. Об этом может свидетельствовать и характер набухания полиэтилена, структурированного пероксидом дикумила и пероксидами (I-III) в *n*-ксилоле. Несмотря на глубокое структурирование полиэтилена пероксидом дикумила (гель-фракция 91 мас.%), степень его набухания несколько выше (14% за 24 ч), чем в случае полиэтилена, структурированного карборансодержащими пероксидами (I-III) (12-13% за 24 ч). Зависимость степени набухания от его продолжительности (до 4 ч) для полиэтилена, структурированного монопероксидом (I) и пероксидом дикумила представлена на Рис. 10 (кривые 1 и 2).

Эффективным структурирующим агентом полиэтилена высокого давления является тетрапероксид (VI) – производное ацетиленового гидропероксипероксида и хлорсилкарборана. Указанное соединение содержит две *трет*-бутилпероксидные группы и две пероксидные группы у атомов кремния, непосредственно связанные с карборановым кластером. С использованием тетрапероксида (VI) протекает глубокое структурирование полиэтилена (гель-фракция 83 мас.%), при этом прочностные характеристики выше, чем у полиэтилена, структурированного пероксидом дикумила. Полиэтилен, структурированный пероксидом (VI), обладает также меньшей степенью набухания [8.5% за 4 ч (Рис. 10, кривая 4) и 11% за 24 ч] по сравнению с образцом полиэтилена, сшитого пероксидом дикумила [12% за 4 ч (Рис. 10, кривая 1) и 14% за 24 ч]. Наблюдается высокая эластичность материала; относительное удлинение ε на 45% выше аналогичного показателя при использовании пероксида дикумила. О высокой формоустойчивости и эластичности материала свидетельствуют также термомеханические характеристики (Рис. 11а). Как видно из термомеханической кривой, образец

полиэтилена, структурированный тетрапероксидом (VI), достаточно устойчив к воздействию тепла и механических нагрузок, он выдерживает температуру 240°C с деформацией 117%. Полиэтилен, структурированный пероксидом дикумила, выдерживает несколько более высокую температуру 264°C, однако степень деформации при этом составляет 32% (Рис. 116, кривая 3). Структурированный тетрапероксидом (VI) полиэтилен имеет также более высокую температуру плавления (106°C), чем полиэтилен, структурированный пероксидом дикумила (100°C). Полученные данные показывают, что образуется более упорядоченная, менее дефектная пространственная сетка при структурировании полиэтилена тетрапероксидом (VI), чем при структурировании пероксидом дикумила.

Анализ данных дериватографической оценки термоокислительной устойчивости образцов полиэтилена (Таблица 179) показывает, что образцы структурированного полиэтилена, полученные с использованием карборансодержащих пероксидов (I-III, VI), обладают повышенной устойчивостью к воздействию тепла и кислорода воздуха по сравнению с образцами полиэтилена, структурированного пероксидом дикумила. Наибольшей устойчивостью к термоокислению обладает полиэтилен, структурированный тетрапероксидом (VI), поглощение кислорода воздуха указанным образом начинается при 185°C, что на 17°C выше температуры начала окисления образца полиэтилена с пероксидом дикумила (168°C). В процессе окисления образца полиэтилена с тетрапероксидом (VI) выделяется значительно меньше летучих продуктов (3.5%), чем при окислении полиэтилена с пероксидом дикумила (7.5%).

Термоокисление образцов полиэтилена с карборансодержащими пероксидами (I-III) наступает при 174-182°C, а деструкция макромолекул – при 478-384°C, что на 28-34°C выше, чем деструкция макромолекул полиэтилена, сшитых пероксидом дикумила (350°C). Показано, что использование смеси пероксида дикумила с карборансодержащими дипероксидами – пероксисодержащим карбораниловым спиртом (IV) и пероксисодержащим силлилкарбораном (V) в различных соотношениях при структурировании полиэтилена (Таблица 179) также приводит к повышению устойчивости полученных образцов к термоокислению и деструкции.

Прочностные характеристики структурированного полиэтилена зависят от соотношения пероксидных компонентов. При соотношениях пероксид дикумила : дипероксид (IV) – 1 : 1, пероксид дикумила : дипероксид (V) – 1 : 1 прочностные характеристики несколько ниже аналогичных показателей при использовании только пероксида дикумила. Однако при использовании смеси пероксида дикумила (1.6%) и дипероксида (V) (0.4%) структурированный полиэтилен не только приобретает повышенную устойчивость к термоокислительному разложению, но и обладает несколько большей эластичностью ($\epsilon = 500\%$) и прочностью при растяжении ($\sigma_p = 11.0$ МПа) по сравнению с полиэтиленом, структурированным пероксидом дикумила. На повышение эластичности указывают термомеханические показатели образца полиэтилена,

структурированного смеси пероксида дикумила (1.6%) с дипероксидом (V) (0.4%) (Рис. 11б, кривая 2), при этом образец полиэтилена выдерживает температуру 264°C с деформацией 44% (для образца полиэтилена с пероксидом дикумила степень деформации 32%).

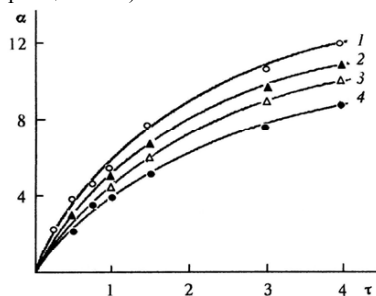


Рис. 10. Кривые зависимости степени набухания α (%) структурированного полиэтилена от продолжительности набухания τ (ч).

Структурирующие агенты: 1 – пероксид дикумила, 2 – монопероксид (I), 3 – смесь пероксида дикумила и дипероксида (V) (1:1), 4 – тетрапероксид (VI).

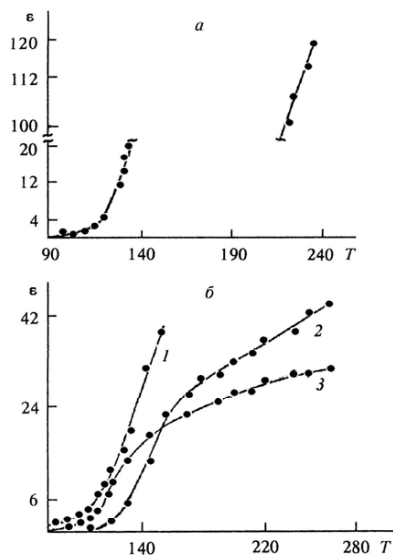


Рис. 11. Термомеханическая кривая структурированного полиэтилена (а) и полиэтилена (б).

ε – деформация (%), T – температура (°C).

а: структурирующий агент – тетрапероксид (VI).

б: 1 – ПЭВД марки 10803-020; 2 – полиэтилен, структурированный смесью пероксида дикумила (1.6%) и дипероксида (V) (0.4%); 3 – полиэтилен, структурированный пероксидом дикумила.

Более подробно материалы подглавы 11.3. изложены в работе [117].

11.4. Структурирование полиэтилена ди(3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутирил) ртутью

Пероксиацетилениды ртути [90, 91, 98, 99, 521, 527] могут служить не только исходными соединениями для функционализации органических пероксидов [5, 127-130], но и представляют самостоятельный интерес в качестве промоторов адгезии полиолефинов к алюминию и никелю [121]. Установлено, что пероксиацетилениды ртути обладают большей термической устойчивостью [91, 121] по сравнению с промышленными инициаторами [143-152, 563, 564] и с известными ртутьорганическими пероксидами [528, 529]. Поэтому представляет интерес их исследование в качестве высокотемпературных структурирующих добавок к полиолефинам. Наличие атома ртути в молекуле пероксиацетиленидов может придать им, как и ртутьорганическим пероксидам [565], фунгицидные свойства, что может привести к повышению устойчивости полимеров к микробиологическому воздействию.

В работе [118] изучена возможность использования пероксиацетиленидов ртути, в частности ди(3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутирил) ртути (I) как агента структурирования полиэтилена и его наполненных композиций с одновременным приданием ему повышенной биостойкости.



Использовали полиэтилен низкой плотности ПЭ 108-03-20 и его наполненные композиции с тальком, двуокисью кремния и титана, техуглеродом. Образцы для физико-механических испытаний готовили по следующему рецепту: температура – 180°C для промышленных инициаторов: пероксида дикумила и 1,3-ди(3-метил-3-*трет.*-бутилперокси)изопропилбензола – 160°C, время – 40 мин, удельное давление – 4 МПа; разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве по ГОСТ 11262-76 на лопатках типа I на разрывной машине РМИ-60 при скорости перемещения подвижного зажима 100 мм/мин. Стойкость композиций к преждевременной сшивке (подвулканизации) [465-469] определяли на пластометре «Муни» при температурах 180 и 200°C и скорости вращения ротора 2 об/мин по времени с момента начала вращения ротора до повышения вязкости на 50° Муни выше минимального значения, одновременно определяли скорость структурирования по времени повышения вязкости на 30° Муни. Фунгицидную активность пероксида (I), пероксида дикумила и структурированных ими образцов полиэтилена определяли в жидкой питательной среде Чепека-Докса. Как видно из данных Таблицы 180, физико-механические свойства полиэтилена, структурированного пероксидом (I), не отличаются от свойств аналогичных композиций с пероксидом дикумила и 1,3-ди(3-метил-3-*трет.*-бутилперокси)изопропилбензолом (при 160°C).

Таблица 180.

Физико-химические свойства структурированного полиэтилена.

| Структурирующий агент | Концентрация пероксида, мас. % | Свойства композиций | | | Кинетика сшивки | |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| | | разрушающее напряжение при растяжении, кгс/см ² | относительное удлинение при разрыве, % | гель-фракция, % | время подвулканизации при 180°C | скорость сшивки, °Мунн/мин при 180°C |
| Пероксид I | 0,5 | 130 | 450 | 60 | 6,1 | 8 |
| | 1,0 | 138 | 510 | 84 | 6,9 (3,2 при 200°C) | 8,5 (23 при 200°C) |
| | 2,0 | 145 | 460 | 88 | 5,4 (2,35 при 200°C) | 15 (33 при 200°C) |
| Пероксид дикумила 1,3-Ди (трет-бутилперокси) бензол | 1,0 | 150 | 490 | 82 | 3,4 | 20 |
| | 2,0 | 152 | 440 | 92 | 2,9 | 27 |
| | 1,0 | 140 | 500 | 83 | 3,3 | 21 |
| | 2,0 | 145 | 570 | 90 | 2,5 | 25 |

Примечание. Во всех примерах использован антиоксидант Диафен НН в количестве 0,4 мас. %.

Таблица 181.

Физико-химические свойства наполненного полиэтилена, структурированного пероксидом (I).

| Тип наполнителя | Количество наполнителя, мас. % | Количество пероксида, мас. % | Антиоксидант Диафен НН, мас. % | Характеристика композиций | | | Кинетика сшивки | |
|------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|----------------------------------------------|
| | | | | разрушающее напряжение при растяжении, кгс/см ² | относительное удлинение при разрыве, % | гель-фракция, % | время подвулканизации при 180°C, мин | скорость структурования при 180°C, °Мунн/мин |
| | | | | | | | | |
| Техулерод | 10 | 1,0 | 0,3 | 141 | 450 | 73 | 5,5 | 10 |
| ПМЭ-100 В | 40 | 3,0 | 0,5 | 150 | 210 | 90 | 4,0 | 18 |
| Двуокись кремния | 10 | 1,5 | 0,4 | 142 | 410 | 78 | 4,9 | 14 |
| Двуокись титана | 50 | 3,5 | 1,0 | 150 | 200 | 88 | 5,2 | 16 |
| Тальк | 20 | 2,5 | 0,6 | 133 | 440 | 86 | 4,8 | 17 |
| | 60 | 2,0 | 0,6 | 131 | 260 | 81 | 5,0 | 16 |
| | 20 | 3,0 | 0,5 | 152 | 260 | 85 | 4,2 | 18 |
| | 40 | 4,0 | 1,0 | 146 | 360 | 93 | 3,8 | 21 |

Таблица 182.

Оценка степени роста грибов на образцах структурированного пероксидами полиэтилена (по шестибальной шкале согласно ГОСТ 9.048-75).

| Структурирующий агент | Концентрация, % | Оценка степени обрастания (баллы) | | |
|-------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|--------|--------|
| | | 28 сут | 56 сут | 84 сут |
| Пероксид I * | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | 2 | 0 | 0 | 0 |
| Пероксид дикумила | 2 | 1 | 2 | 3 |
| | 0,01 | 0 | 0 | 0 |
| Смесь пероксида I и пероксида дикумила | 1,99 | | | |
| | 0,1 | 0 | 0 | 0 |
| Смесь пероксида I и пероксида дикумила | 1,9 | | | |
| | — | 3 | 3 | 3 |
| Контроль (образцы ПЭНП 108-03-20 без пероксида) | | | | |

* Имеется зона задержки роста грибов для 1% пероксида I — 5 см, для 2% — 6 см.

Использование пероксида (I) при 180°C (по сравнению с применением промышленных инициаторов) для изучения стойкости композиций к преждевременной сшивке (подвулканизации), дает возможность проводить переработку полиэтилена, структурированного пероксидом (I), различными методами, особенно методом литья под давлением. Скорость сшивки полиэтилена пероксидом (I) при 180°C ниже, а при 200°C на 20-30% выше скорости сшивки пероксидом дикумила и 1,3-ди(*трет.*-бутилперокси)изопропилбензолом при 180°C (пластомер «Муни»).

Анализ данных Таблицы 181 показывает, что пероксид (I) при 180°C может быть также использован как структурирующий агент высоконаполненных (талек, двуокись кремния и титана, техуглерод) композиций полиэтилена с достаточными механическими характеристиками, необходимым временем подвулканизации и скоростью сшивки.

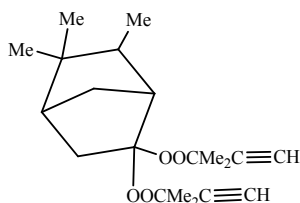
Микробиологические испытания показали, что пероксид (I) в отличие от пероксида дикумила проявляет высокую противогрибную активность, минимальная ингибирующая активность – 0.01%. Как видно из данных Таблицы 182, в течение 28-84 суток на поверхности образцов полиэтилена (хотя полиэтилен и считается относительно биостойким [566, 567], однако в процессе эксплуатации под воздействием факторов окружающей среды, грибоустойчивость его снижается и физико-механические характеристики ухудшаются, что особенно недопустимо для электроизоляционных материалов и диэлектриков [567-569]), структурированного пероксидом (I), грибы не растут. На поверхности питательной среды вокруг образцов имеется очень широкая зона задержки роста грибов, свидетельствующая об их чрезвычайно высокой фунгицидной активности. Количество грибов на образцах полиэтилена, структурированного пероксидом дикумила, в начале периода инкубации меньше, чем в контроле (исходный полиэтилен ПЭ 108-03-20), однако к концу этого периода их рост достигает такой же степени, как и на контрольных образцах. Повысить фунгицидность полиэтилена, структурированного пероксидом дикумила, можно добавлением в композиции даже незначительных количеств пероксида (I). Так, уже при использовании в качестве агента структурирования смеси от 0.01 до 0.1% пероксида (I) и 1.9-2.0% пероксида дикумила на образцах полиэтилена грибы не растут в течение всего периода испытаний. При этом сохраняются его физико-механические характеристики (прочность при разрыве 135-175 кгс/см², относительное удлинение при разрыве 470-490%, степень деформации при продавливании 40-47%).

Более подробно материалы подглавы 11.4. изложены в работе [118].

11.5. Структурирование наполненного сополимера этилена с винилацетатом 2,2-ди(3-метил-1-бутин-3-илперокси)-5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гептаном

Для получения структурированных материалов на основе полиолефинов в промышленных условиях используется ряд сшивающих агентов. К ним относятся органические пероксиды, в частности 2,5-диметил-2,5-ди-*трет.*-бутилпероксигексан, 1,3-ди-*трет.*-бутилпероксиизопропилбензол и пероксид дикумила [563].

В работе [228] при исследовании процесса структурирования наполненного сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА), наряду с традиционным сшивающим агентом – пероксидом дикумила (ПДК) [143-152] – использован дипероксид, 2,2-ди(3-метил-1-бутин-3-илперокси)-5,5,6-триметилбицикло[2.2.1]гептан.



Дипероксид имеет температуру плавления 37°C, интервал интенсивного разложения 88-105°C. В работе [228] использован СЭВА «Miravithen» марки V-107 с содержанием винилацетатных групп 19 мас.%. В качестве наполнителей взяты каолин (ГОСТ 6138-61), белая сажа (ГОСТ 18307-77) и древесная пыль. Древесная пыль является отходом в производстве древесно-стружечных плит (стадия шлифования ДСП) и, по имеющимся в литературе сведениям, количество ее составляет ~7-9 мас. % от объема перерабатываемого сырья [570].

Композиционные материалы, включающие 5-30 мас. % наполнителей, получали на лабораторных микровальцах при температуре 110°C для композитов с ПДК и 90°C для композитов с дипероксидом. Для равномерного распределения структурирующего агента (2 мас. % от полимера) по объему композиции перед получением композиционного материала наполнитель обрабатывали растворами пероксида в гексане, растворитель удаляли высушиванием.

Процесс структурирования композиционного материала осуществлялся при прессовании отвальцованного образца при температуре 140°C (композит с ПДК), 110°C (композит с дипероксидом) в течение 10 мин. Давление при прессовании – 2 МПа.

Для получения композиционных материалов были определены следующие показатели: гель-фракция [671], прочность при растяжении (σ_p) и относительное удлинение при разрыве (ϵ) в соответствии с ГОСТ 11262-80.

Таблица 183.

Гель-фракция наполненного структурированного СЭВА, масс. %.

| Структурирующий агент | СЭВА | Белая сажа в композиции, мас. % | | | | Кислин в композиции, мас. % | | | Древесная пыль в композиции, мас. % | | |
|-----------------------|------|---------------------------------|------|------|------|-----------------------------|------|------|-------------------------------------|------|------|
| | | 5 | 10 | 20 | 30 | 10 | 20 | 30 | 10 | 20 | 30 |
| ПДК | 91 | 77,2 | 56,9 | 28,4 | 23,9 | 81,3 | 54,2 | 43,8 | 39,5 | 26,7 | 19,2 |
| Дипероксид | 47,3 | 44,8 | 37,7 | 20,4 | 14,1 | 46,6 | 20,7 | 13,1 | 31,7 | 15,2 | 13,1 |

Таблица 184.

Прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве композитов на основе СЭВА.

| Структурирующий агент | Показатель | СЭВА | Белая сажа, мас. % | | | | Кислин, мас. % | | | Древесная пыль, мас. % | | |
|-----------------------|------------------|------|--------------------|------|------|------|----------------|------|-----|------------------------|-----|-----|
| | | | 5 | 10 | 20 | 30 | 10 | 20 | 30 | 10 | 20 | 30 |
| Отсутствует | σ_p , МПа | 14,0 | 13,7 | 12,5 | 9,5 | 6,0 | 11,3 | 8,0 | 5,9 | 5,3 | 2,0 | 1,3 |
| | ϵ , % | 770 | 690 | 630 | 500 | 430 | 680 | 590 | 510 | 610 | 370 | 140 |
| ПДК | σ_p , МПа | 18,2 | 19,5 | 18,2 | 15,3 | 12,0 | 12,9 | 10,9 | 9,8 | 10,0 | 4,7 | 4,6 |
| | ϵ , % | 600 | 570 | 540 | 475 | 380 | 550 | 510 | 480 | 500 | 250 | 110 |
| Дипероксид | σ_p , МПа | 14,5 | 18,0 | 19,3 | 16,0 | 11,2 | 11,1 | 8,5 | 7,0 | 8,0 | 4,7 | 4,0 |
| | ϵ , % | 700 | 640 | 600 | 495 | 390 | 600 | 520 | 460 | 550 | 290 | 120 |

Результаты определения гель-фракции приведены в Таблице 183. Анализ этих данных констатирует, что при структурировании ненаполненного СЭВА ПДК наблюдается достаточно высокое значение кель-фракции (91 мас. %), при использовании же дипероксида показатель этот значительно ниже – 47,3 мас. %. Это свидетельствует о том, что образующиеся при распаде дипероксида радикалы не обладают достаточной активностью для отрыва атомов водорода от третичных атомов углерода полимерной цепи, что, по-видимому, определяется природой дипероксида. При структурировании наполненных материалов наблюдается уменьшение гель-фракции с увеличением содержания наполнителя в композите. Это подтверждает известные факты из литературных источников [572], что, когда осуществляются процессы стабилизации или структурирования наполненных полимеров, наполнитель адсорбирует молекулы низкомолекулярных веществ или радикалы, из них образующиеся, и тем самым как бы «гасит» их активность. Эффект присутствия наполнителя может быть настолько велик, что, как в случае с белой сажой (при 30% ее массовой доли в композите), структурирование практически сводится на нет. Значение гель-фракции для этого композита составляет всего 14,1 мас. %. На величины гель-фракции влияют также степень дисперсности наполнителя и его природа (органическая или минеральная).

Поэтому при 10% массовой доли белой сажи и каолина в композите величины гель-фракции составляют 56.9 и 81.3 мас. % соответственно при использовании сшивающим агентом ПДК, 37.7 и 45.6 мас. % в случае применения в качестве такового дипероксида.

Органическая природа древесной пыли обеспечивает, по всей вероятности, более активный захват радикалов пероксида поверхностью наполнителя. И поэтому здесь величина гель-фракции не достигает и 40 мас. % в композитах с 10 мас. % наполнителя, а при достаточно большом количестве наполнителя в композите (30 мас. %) понижается до 13.1 мас. %, т.е. сшивка СЭВА в данном случае практически не протекает.

Эффективность процесса структурирования оценивалась по изменению прочности материалов при растяжении и относительного удлинения при разрыве (Таблица 184).

Как свидетельствуют приведенные данные, эти показатели изменяются у неструктурированных материалов в соответствии с общеизвестными теоретическими положениями поведения наполненных термопластов [573], т.е. с увеличением содержания наполнителя падает прочность при растяжении и понижается эластичность композитов. Менее резко изменяется σ_p при использовании белой сажи в качестве наполнителя. Это обусловлено тем, что белая сажа имеет большую удельную поверхность и отсюда больший вклад в свойства композита вносит граничный слой полимера у поверхности наполнителя [573].

В структурированных композициях с этим же наполнителем σ_p проходит через максимум при содержании наполнителя 5-10 мас. %. Прочность структурированного материала возрастает на 30-35%, мало отличаясь для композитов с различными структурирующими агентами. При этом достигаются наибольшие абсолютные величины этой характеристики в ~ 20 МПа; для композиций с каолином и древесной пылью соответственно ~ 13 и 10 МПа. Выше изучаемая прочностная характеристика при использовании в качестве сшивающего агента ПДК. Полученные зависимости σ_p от содержания наполнителя в композите хорошо коррелирует с аналогичной зависимостью для ϵ и гель-фракции. Материалы, характеризующиеся меньшими величинами гель-фракции (Таблица 183), отличаются большей эластичностью. Несколько выше эластичность композиционных материалов на основе СЭВА при использовании сшивающим агентом дипероксида (Таблица 184).

Проведенные исследования свидетельствуют о меньшем структурирующем эффекте дипероксида по сравнению с ПДК. Однако, его использование обеспечивает более низкие температуры процесса структурирования композиционных материалов. В целом же можно говорить о возможности варьировать свойства композиционных материалов на основе структурированного СЭВА, применяя различные по природе сшивающие агенты и наполнители [469].

Более подробно материалы подглавы 11.5. изложены в работе [228].

11.6. Влияние органических пероксидов на прививку метилтенбутиандиовой кислоты к полиэтилену в экструзионном реакторе

Сравнительно новой областью применения органических пероксидов являются непрерывные технологические процессы, основанные на химической прививке к макромолекулам полимеров разнообразных мономеров, содержащих в своем составе те или иные функциональные группы, осуществляемой в полимерном расплаве [466, 574]. В качестве реактора в подобных процессах используют пластикационный узел экструдера, являющийся одновременно смесителем (гомогенизатором) реакционной системы, а также осуществляющий ее транспорт и отвод образовавшихся продуктов из зоны реакции.

Процессы прививки в экструзионном реакторе протекают в непрерывно движущемся расплаве полимера, находящемся под действием механического сдвига в сложнапряженном состоянии, при изменяющейся температуре по мере продвижения реакционной системы от зоны загрузки к зоне выдавливания (выгрузки готового продукта) и в течение сравнительно короткого времени [574]. В этих условиях, как показывают результаты отдельных работ [575-579], применение органических пероксидов в качестве инициаторов реакций прививки, протекающих по свободнорадикальному механизму, является достаточно эффективным. Однако накопленных экспериментальных данных явно недостаточно для описания характера влияния пероксидов на ход реакций прививки, а также сопутствующих макромолекулярных превращений и реакций, входящих в состав используемых реакционных систем, что в конечном счете затрудняет выбор и оптимизацию последних.

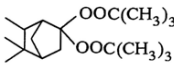
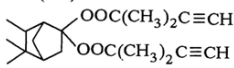
В работе [229] рассмотрена роль органических пероксидных инициаторов в протекании реакций прививки, осуществляемых методом реакционной экструзии на примере прививки метилтенбутиандиовой кислоты (МК) к полиэтилену высокого давления (ПЭВД).

Использовали ПЭВД, выпускаемый Новополюцким ПО «Полимир» (марка 15803-020, ГОСТ 16337-77, плотность 0.92 г·см^{-3} , т. пл. 105°C), МК фирмы «Chemical Division Pfizer» (США), а также органические пероксиды различного строения: монопероксиды – пероксид *трет.*-бутила (ПТБ), пероксид дикумила (ПДК; предприятие-производитель – АО «Оргсинтез», Россия) [143-152]; 2,5-диметил-2-гидрокси-5-*трет.*-бутилперокси-3-гексин (ОП-2) [157] и дипероксиды – 2,5-диметил-2,5-ди(*трет.*-бутилперокси)гексан (L-101; фирма «ELF Atochem», Франция) [130], 2,2-ди(*трет.*-бутилперокси)-5,5,6-триметилбисцикло[2.2.1]гептан (D-1) и 2,2-ди(3-метил-1-бутин-3-илперокси)-5,5,6-триметилбисцикло[2.2.1]гептан (D-2) [218].

Характеристика указанных пероксидов дана в Таблице 185. Значения параметров растворимости δ пероксидов определяли расчетным путем методом групповых вкладов [580] (1).

Таблица 185.

Характеристика пероксидных инициаторов.

| Пероксид | δ , (Дж·см ⁻³) ^{0.5} | Содержание активного кислорода, % |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{OO} - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>(ПДК)</p> | 17.4 | 5.92 |
| $\begin{array}{c} \text{OOC}(\text{CH}_3)_3 \quad \text{OOC}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>(L-101)</p> | 15.5 | 11.03 |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{OO} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>(ПТВ)</p> | 15.3 | 10.95 |
|  <p>(D-1)</p> | 16.1 | 10.17 |
|  <p>(D-2)</p> | 16.3 | 9.57 |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OOC}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ <p>(ОП-2)</p> | 19.1 | 7.5 |

$$\delta = \frac{\sum_i \Delta E_i}{N_A \sum_i \Delta V_i}, \quad (1)$$

где ΔE_i – вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в величину молярной энергии когезии вещества; N_A – число Авогадро; $\sum_i \Delta V_i$ – ван-дер-ваальсов объем элементарного звена молекулы, складывающийся из ван-дер-ваальсовых объемов атомов ΔV_i ; ΔE_i и ΔV_i – табличные величины.

$$\ln \delta_T = \ln \delta_{298} - \beta k(T - 298), \quad (2)$$

где δ_T , δ_{298} – значения δ при температуре T и 298 К; k – коэффициент ($k \approx 1$ для полиолефина и $k \approx 1.25$ для пероксидов и мономера МК [581, 582]); β – коэффициент линейного термического расширения.

Расчеты δ проведены для температуры 25°C (298 К). Естественно, что при варьировании температуры величина δ пероксидов будет изменяться. Однако характер температурного изменения δ полимеров и низкомолекулярных веществ примерно одинаков и определяется зависимостью (2).

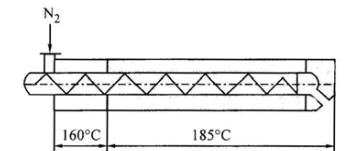


Рис. 12. Схема одношнекового экструдера-реактора.

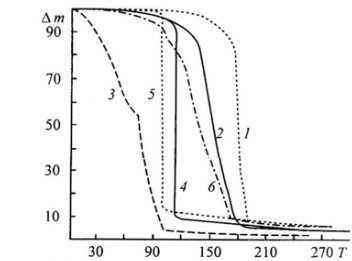


Рис. 13. Термогравиметрические кривые пероксидов. Δm – потеря массы (мас%), T – температура нагрева (°C). 1 – ПДК, 2 – L-101, 3 – ПТВ, 4 – D-1, 5 – D-2, 6 – ОП-2.

Таблица 186.

Дериватографическая оценка термической устойчивости пероксидов и значения их периодов полураспада в углеводородной среде.

| Пероксид | ДТГ | | | $\Delta m, \%$ | ДТА | | Параметры распада пероксида | | |
|----------|---------------------------|-----------|----------|----------------|------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------|------------|--------------|
| | начало пика разложения | окончание | максимум | | $T_{пл}, \text{ }^{\circ}\text{C}$ | экзотермический пик, $^{\circ}\text{C}$ | | | |
| | | | | | | | $^{\circ}\text{C}$ | | |
| ПДК | 131 | 202 | 162 | 74.5 | 43 | 131 | 162 | 160 180 | 4–7 0.9 |
| L-101 | 118 | 176 | 155 | 94.0 | – | 123 | 162 | 160 180 | 6–8 0.6 |
| ПТВ | 15* | 125* | 103* | 96.0* | – | 30* | 98* | 160 180 | 22–25 2.3 |
| D-1 | 95 | 125 | 117 | 84.0 | 52 | 96 | 118 | – | – |
| D-2 | 85 | 110 | 104 | 86.0 | 40 | 86 | 104 | – | – |
| ОП-2 | 130 | 200 | 170 | 88.0 | – | 133 | 172 | – | – |

* Параметры, характеризующие процессы испарения и частичного распада ПТВ.

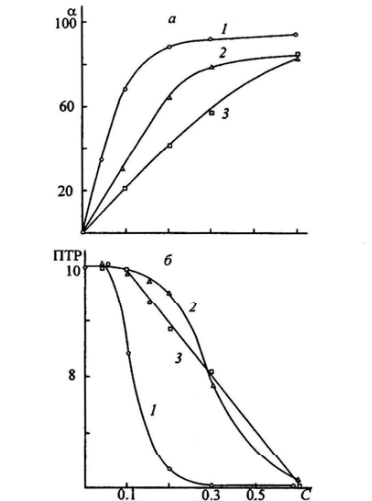


Рис.14. Влияние концентрации пероксидов C (мас%) на эффективность прививки α (%) (а) и показатель текучести расплава ПТР (г/10 мин) полимера (б). Скорость вращения шнека 27 об·мин⁻¹. 1 – L-101, 2 – D-1, 3 – ОП-2.

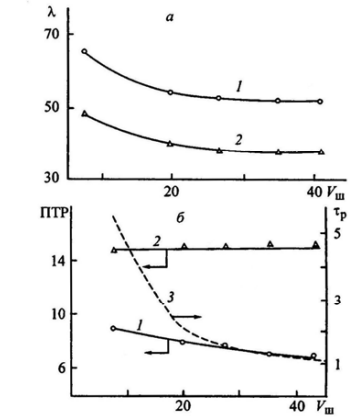


Рис. 15. Зависимость эффективности прививки α (%) (а), показателя текучести расплава ПТР (г/10 мин) и длительности τ_p (мин) нахождения порции расплава реакционной смеси в экструзионном реакторе (б) от скорости вращения шнека $V_{ш}$ (об·мин⁻¹). 1 – ПДК, 2 – D-1.

Таблица 187.

Влияние типа пероксида на эффективность прививки и показатель текучести расплава ПЭВД с привитой МК.

| Пер- оксид | Концентрация пероксида, мас% | α , % | Показатель текучести, $\text{г} \cdot \text{мин}^{-1}$ |
|---------------|---------------------------------|--------------|-----------------------------------------------------------|
| ПДК | 0.1 | 49.6 | 13.2 |
| | 0.2 | 67.4 | 6.4 |
| | 0.3 | 83.2 | 2.4 |
| ПТБ | 0.1 | 11.0 | 14.0 |
| | 0.2 | 30.4 | 6.9 |
| | 0.3 | 59.9 | 2.0 |
| D-2 | 0.1 | 24.1 | 15.3 |
| | 0.2 | 41.1 | 14.3 |
| | 0.3 | 60.8 | 13.4 |

Поэтому растворимость пероксидов и МК в полиэтилене, характеризующая параметрами растворимости при 25°C составили соответственно 16.1 и 26.4 (Джсм^{-3})^{0.5}.

Следует отметить, что величина δ , определенная расчетным путем из выражения (1), хорошо коррелирует (ошибка не превышает 10%) с экспериментально полученными величинами на основании измерения теплот испарения веществ. Согласно данным работы [583], расчетные значения δ , абсолютная ошибка определения которых составляет ± 0.1 (Джсм^{-3})^{0.5}, во многих случаях более точны, чем экспериментальные.

Реакции прививки осуществляли в одношнековом экструдере (диаметр шнека 36 мм, $L/D = 20$) при скорости вращения шнека 7-43 об/мин⁻¹; температура по зонам (°C): I – 160, II-IV – 185. Схема экструзионного реактора приведена на Рис. 12.

Для приготовления реакционной смеси вначале гранулы ПЭВД опудривали 1 мас. % порошкообразной МК и пропускали через экструдер при температуре 125-135°C. Экструдат охлаждали, гранулировали и высушивали. Прививка МК к макромолекулам ПЭВД в этих условиях не происходила. Затем полученный гранулят обрабатывали раствором пероксида в ацетоне, тщательно перемешивая его до полного испарения растворителя. После чего гранулят загружали в экструдер и проводили прививку при непрерывной подаче азота в загрузочную воронку, расплав после выхода из экструдера охлаждали в воде и гранулировали.

В качестве параметра, характеризующего ход реакций прививки, использовали эффективность прививки (α) – отношение прививки кислоты к ее общему количеству, введенному в полимер. Значения α определяли методом абсорбционной ИК спектроскопии, анализируя содержание введенной МК в исходном ПЭВД и ПЭВД, подвергнутом экстрагированию этанолом при температуре 70°C [584, 585].

Вязкость расплава полимера оценивали по показателю текучести, который определяли при температуре 190°C и нагрузке 10 кг на приборе ИИРТ-АМ (Тульское АОЗТ «Зкодатчик», Россия).

Термическое разложение пероксидов исследовали на дериватографе ОД-102 (фирма МОМ, Венгрия) при скорости нагрева 5 град/мин⁻¹ и массе навески 100 мг.

Из данных Таблицы 185 следует, что наилучшей растворимостью в ПЭВД должны обладать пероксиды D-1 и D-2, имеющие практически одинаковые с полимером параметры растворимости. Параметр растворимости пероксида L-101 [130] также близок к величине δ ПЭВД, что позволяет рассчитывать на хорошую растворимость этого пероксида в расплаве полимера (согласно данным работы [583], при отсутствии сильных специфических взаимодействий между молекулами растворителя и растворяемого вещества термодинамическая совместимость между ними наблюдается при различии в значениях параметров растворимости не более 2 (Джсм⁻³)^{0.5}). Параметр растворимости пероксида ОП-2 значительно более высок, чем ПЭВД. Кроме того, в его составе содержится гидроксильная группа, что должно обеспечивать повышенное термодинамическое сродство ОП-2 к мономеру [583]. Анализ данных дериватографии (Рис. 13, Табл. 186) показывает, что используемые пероксиды существенно различаются по термоустойчивости. Следует отметить, что более достоверная информация получена для твердых пероксидов ПДК, D-1 и D-2, для которых наблюдается хорошее совпадение температур начала и максимальной скорости разложения по кривым ДТГ и ДТА. Для жидких пероксидов ОП-2 и L-101 наблюдается некоторое смещение максимумов по кривым ДТГ и ДТА в сторону более высоких температур, связанное с их летучестью. В случае пероксида *трет.*-бутила из-за его чрезвычайно высокой летучести в процессе нагревания, получить достоверные данные о термораспаде затруднительно. Наибольшей термической устойчивостью обладают пероксид дикумила и ацетиленовый гидроксипероксид ОП-2. Они начинают разлагаться с заметной скоростью и явно выраженным экзотермическим эффектом при температурах 130-133°C. Наименее устойчивыми, как и следовало ожидать, являются гемм-дипероксиды D-1 и D-2, среди которых более термостабилен D-1. Интервал температур его интенсивного разложения составляет 95-125°C с максимумом 117°C (по данным ДТГ). Пероксид D-2 распадается при температуре от 85 до 110°C с максимумом при 104°C. Проведенная в работе [218] оценка термического распада D-1 в декане показала, что по термоустойчивости в углеводородной среде он находится на уровне *гемм*-дипероксидов на основе циклоалифатических кетонов [131]. Приведенные в

таблице 186 периоды полураспада ($\tau_{0.5}$) ПДК и L-101 в углеводородной среде при 180°C коррелируют с данными дериватографии.

Определить значения периодов полураспада пероксидов в движущемся расплаве ПЭВД при воздействии на него сдвиговых напряжений (расчетные значения скорости сдвига при скорости вращения шнека 27 об/мин⁻¹ составляли 30 с⁻¹) не представлялось возможным. Однако, поскольку в условиях эксперимента температура в основной зоне реакции экструдера составляли 185°C (рис. 12), то очевидно, что при этом распад пероксидов ПДК, L-101, ОП-2, D-1 и D-2 происходил полностью.

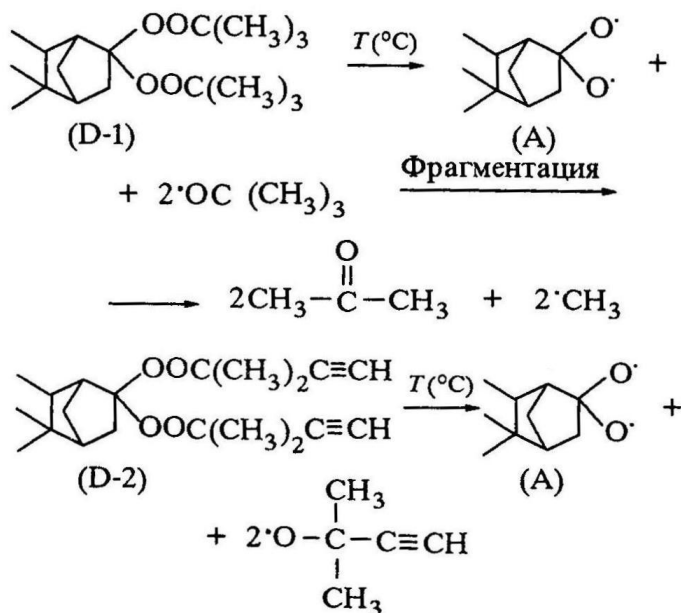
На Рис. 14 представлены концентрационные зависимости эффективности прививки и показателя текучести для пероксидов L-101, D-1 и ОП-2. Согласно данным, приведенным в Таблице 186 и на Рис. 13, пероксиды L-101 и D-1 должны хорошо растворяться в ПЭВД. Однако, они существенно различаются по термостабильности: интенсивный распад пероксида D-1 происходит при сравнительно низкой температуре (температура начала экзотермического пика 96°C, в случае L-101 – 123°C). Различие в термоустойчивости пероксидов L-101 и ОП-2 не столь значительно, однако параметры их растворимости существенно различаются (Таблица 185). Как видно из Рис. 14, характер концентрационных зависимостей эффективности α и показателя текучести для L-101 и D-1 идентичен, а в случае пероксида ОП-2 он заметно отличается. Во всем концентрационном интервале дипероксид L-101 эффективно инициирует прививку МК к ПЭВД (α 50-90% при концентрациях L-101 0.05-0.30 мас.%). Однако, при концентрациях выше 0.1 мас.% наблюдается также заметная сшивка макромолекул ПЭВД, сопровождающаяся значительным снижением показателя текучести от 16 при С 0.05 мас.% до 9.5 г/10 мин при С 0.1 мас.%). В случае использования пероксида D-1 прививка интенсифицируется при более высоких концентрациях пероксида и составляет 50-80% при С 0.15-0.30 мас.%. Следует отметить, что в отличие от L-101 при концентрациях пероксида D-1 0.05-0.25 мас.% сшивка макромолекул ПЭВД незначительна (от 16 при С 0.05 мас.% до 15 г/10 мин при С 0.25 мас.%). Различие в эффективности инициирования свободнорадикальных реакций прививки МК и сшивки макромолекул пероксидами L-101 и D-1, хорошо растворимыми в ПЭВД, обусловлено, видимо, более низкой термостабильностью соединения D-1. Согласно Рис. 12, температура в зоне загрузки экструзионного реактора составляет 160°C. В этой зоне происходит растворение дипероксида D-1 в расплаве ПЭВД и его полный распад на радикалы. Поскольку температура плавления МК составляет 172°C, растворение пероксида D-1 в кислоте, находящейся в твердом состоянии, исключено и маловероятны какие-либо взаимодействия продуктов радикального распада с ней, очевидно, что объектом радикальной атаки являются макромолекулы полиэтилена. Образующиеся макрорадикалы затем реагируют с молекулами МК с образованием привитых продуктов, а также рекомбинируют между собой, приводя к межмолекулярному сшиванию макромолекул. Так как

при использовании дипероксидов D-1 значения эффективности прививки сравнительно велики, то можно полагать, что образующиеся макрорадикалы обладают достаточно большим временем жизни (в условиях экспериментов Рис. 14, суммарная длительность нахождения реакционной смеси в экструзионном реакторе, по данным Рис. 15б, составляла 1.5 мин). Полученный результат свидетельствует о принципиальной возможности использования пероксидов с пониженной термоустойчивостью для инициирования реакций прививки ненасыщенных мономеров к макромолекулам полиолефинов, осуществляемых методом реакционной экструзии.

Заметное снижение иницирующей активности пероксида ОП-2 по сравнению с L-101, что особенно характерно для области малых (0.05-0.25 мас.%) концентраций пероксида (Рис. 15а), может быть объяснено различиями в растворимости пероксидов в компонентах реакционной системы мономер-полимер. В отличие от L-101, пероксид ОП-2 нерастворим в ПЭВД. Поэтому в условиях недостаточно хорошего диспергирования, что имеет место в случае одношнекового экструдера [579], реакции образования макрорадикалов и прививки могут протекать лишь в местах локальных контактов агрегатов пероксида ОП-2 с ПЭВД [464]. С учетом возможности реализации специфических взаимодействий ОП-2 с молекулами МК [464], можно считать вполне вероятным иницирование радикальными продуктами распада пероксида процесса олигомеризации МК в расплаве ПЭВД.

Таким образом, на ход реакций прививки и выход привитого продукта при реакционной экструзии определяющее влияние может иметь не реакционная способность пероксидного инициатора, а растворимость его в основных компонентах реакционной системы. Очевидно также, что олигомеризация прививаемого ономера становится маловероятной при резком различии в значениях параметров растворимости его и пероксида. Влияние других типов пероксидов на значения эффективности прививки МК к ПЭВД и показатель текучести ПЭВД с привитой МК представлено в Таблице 187. Из сопоставления приведенных данных в Таблице 187 и на Рис. 14 следует, что среди исследуемых пероксидов наименьшей иницирующей активностью обладает пероксид *трет.*-бутила (при С 0.1-0.3 мас.% эффективность прививки 11-60%), при этом с увеличением концентрации пероксида существенно возрастает степень сшивки макромолекул ПЭВД. От других пероксидов ПТБ отличается высокой летучестью, термической устойчивостью (Рис. 13, Таблица 186) и высоким содержанием активного кислорода (Таблица 185). При его распаде выход активных радикалов $\text{Me}_2\text{CO}^\bullet$ и Me^\bullet [131] выше, чем для остальных последующих пероксидов. В результате следует ожидать образования большего количества макрорадикалов ПЭВД уже в зоне загрузки экструдера, которые преимущественно рекомбинируют между собой. Поэтому при использовании ПТБ реализуется высокий выход сшитого полимера при низкой эффективности прививки МК.

Одна из причин снижения иницирующей активности пероксида D-2 по сравнению с близким к нему по структуре и растворимости в ПЭВД пероксидом D-1 состоит в пониженной термостабильности D-2 (Рис. 13, Таблица 186). Другой причиной может быть то, что термораспад инициатора D-2 сопровождается образованием менее активных радикалов. Возможные схемы распада пероксидов D-1 и D-2 на начальных стадиях можно представить следующим образом [131].



Как видно из данных Таблицы 187, пероксид дикумила по эффективности инициирования реакции прививки МК к ПЭВД при концентрациях 0.1-0.3 мас.% приближается к дипероксиду L-101. Несколько меньшая эффективность прививки (примерно на 20% при С 0.1-0.2 мас.%) объясняется увеличением сродства пероксида дикумила к мономеру (Таблица 185). Следует отметить, что в концентрационном интервале 0.1-0.3 мас.% степень сшивки полимера значительно меньше при использовании пероксида дикумила по сравнению с дипероксидом L-101 (значения показателя текучести в Таблице 186 и на Рис. 146). Интервал температур распада ПДК оптимален с точки зрения осуществления прививки МК (Рис. 13, Таблица 186). Максимальное количество свободных радикалов при его распаде должно образоваться в момент, когда МК находится в расплавленном (реакционноспособном) состоянии. Поэтому, несмотря на пониженное по сравнению с другими пероксидами содержание активного кислорода (Таблица 185), ПДК активно инициирует реакции прививки МК и сшивки макромолекул (Рис. 14, Таблица 187). Гем-Дипероксид D-2, который можно рассматривать как ненасыщенный аналог пероксида D-1,

обладает несколько меньшей иницирующей активностью (Таблица 187) по сравнению с пероксидом D-1. Однако, при его использовании в концентрации 0.3 мас.% можно обеспечить достаточно эффективную прививку МК к ПЭВД (α 61%) при практическом отсутствии сшивки полимера (показатель текучести при С 0.3 мас.% составляет 13.4, при С 0.1 мас.% - 15.3 г·мин⁻¹).

Следует ожидать, что радикалы $\text{Me}_3\text{CO}\cdot$ и $\text{Me}\cdot$ [131], образующиеся в случае разложения дипероксида D-1, обладают большей иницирующей активностью по сравнению с радикалом $\text{HC}\equiv\text{CCMe}_2\text{O}\cdot$, образующемся при распаде пероксида D-2. Бирадикал (А) ввиду действия стерических факторов [131] малоактивен и не должен существенно влиять на иницирующую активность пероксидов.

Различия в ходе реакций прививки и сшивки, установленные для отдельных пероксидов (Рис. 14, Таблица 187), сохраняются при варьировании в достаточно широких пределах скорости вращения шнека, определяющей скорость транспорта реакционной смеси, а значит, и возможное время химических превращений (Рис. 15). Следовательно, определяющее значение на протекание радикальных реакций в условиях данного эксперимента оказывает природа пероксида, а не технологические параметры, влияющие на длительность взаимодействия реагентов.

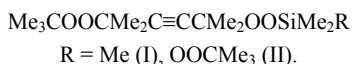
Следует отметить, что в случае ПДК, активно иницирующего реакцию прививки МК и сшивки макромолекул, при увеличении скорости вращения шнека от 7 до 43 об·мин⁻¹ (снижение τ_p от 5.30 до 1.05 мин) происходит заметное снижение показателя текучести, свидетельствующее об интенсификации сшивания макромолекул в ПЭВД с прививкой МК (Рис. 15б, прямая 2). Этот результат обусловлен тем, что МК недостаточно хорошо растворима в ПЭВД и снижение значения α может происходить из-за сокращения времени реакции и уменьшения вероятности установления молекулярного контакта МК с образующимися макрорадикалами. Поэтому последние расходуются преимущественно в реакциях рекомбинации между собой, приводящих к сшиванию. В случае пероксида D-1 с пониженной термостабильностью можно полагать, что при интенсификации сдвигового воздействия на расплав с ростом скорости транспорта расплава распад пероксида ускоряется в поле механических напряжений в зоне загрузки экструзионного реактора. В результате, несмотря на повышенную концентрацию свободных радикалов из-за протекания реакций при пониженной температуре, которая установлена в зоне загрузки, степень сшивания макромолекул остается практически неизменной (Рис. 15б, кривая 1), а эффективность прививки, как и в случае использования ПДК, снижается (Рис. 15а).

Более подробно материалы подглавы 11.6. изложены в работе [229].

11.7. Влияние кремнийорганических пероксидов ацетиленового ряда на адгезию полиэтилена к металлам

Пероксидные соединения являются эффективным средством для улучшения адгезии полиэтилена к металлам [586-589]. Для этой цели применяют органические пероксиды (пероксид дикумила, гидропероксид изопропилбензола и др.) [587, 588]. Имеются также сведения об использовании металлоорганических [586], кремнийорганических [589] пероксидов и пероксидных соединений, содержащих ацетиленовую группу [158, 586]. Ряд ацетиленовых пероксидов с силилпероксигруппами обладают более высокой термической устойчивостью, чем органические пероксиды. Для практического использования кремнийорганических пероксидов ацетиленового ряда с целью увеличения адгезии полиолефинов к металлам важным является изучение влияния на адгезию температурно-временных условий формирования адгезионных соединений на основе модифицированных пероксидами полиолефинов [173].

В экспериментах использовались порошкообразный полиэтилен высокой плотности марки 21006-075 (ГОСТ 16338-70), металлы в виде фольги: сталь 08 КП (ГОСТ 513-71, толщина 50 мкм), медь М1 (ГОСТ 5638-51, толщина 60 мкм), алюминий А 99 (ГОСТ 618-73, толщина 100 мкм), ацетиленовые ди-*трет.*-алкилпероксиды, содержащие силилпероксигруппы: 2,5-диметил-2-*трет.*-бутилперокси-5-триметилсилилпероксигексин-3 (I) и 2,5-диметил-2-*трет.*-бутилперокси-5-диметил(*трет.*-бутилперокси)силилпероксигексин-3 (II).



Пероксиды (I, II) получали реакцией 2,5-диметил-2-*трет.*-бутилперокси-5-гидропероксигексина-3 (III) [158] с триметилхлорсиланом (I) и диметил(*трет.*-бутилперокси)хлорсиланом [590] (II). Реакцию проводили прикапыванием раствора хлорсилана в сухом гексане при 273-278 К к раствору гидропероксипероксида (III) и пиридина в гексане, аналогично получению кремнийорганических пероксидов. Пероксиды (I, II) – бесцветные жидкости, их очищали двукратной перегонкой в вакууме [чистота (I) – 98/9%, (II) – 98.1%]. Они довольно устойчивы, мало чувствительны к трению и удару, хорошо растворимы в диэтиловом эфире, гексане, ацетоне. Их строение подтверждали данными элементного анализа, молекулярной массой, содержанием активного кислорода (Таблица 188), ИК и ПМР спектрами.

Пероксиды вводили в полиэтилен из растворов в гексане с последующим высушиванием композиции до постоянной массы. Адгезионные соединения полимер-металл (покрытия) и металл-полимер-металл (склейки) формировали при 413 К в течение 60 с на прессе с обогреваемыми плитами.

Таблица 188.
Свойства пероксидов (I, II).

| № соедине- ния | Выход, % | $t_{\text{кип}}, \text{K}(\text{кН/м}^2)$ | n_D^{20} | d_{20}^{20} | Найдено, % | | | |
|-------------------|-------------|-------------------------------------------|------------|---------------|------------|------|------|--------------------|
| | | | | | C | H | Si | O _{акт} * |
| I | 75,3 | 325—326 (0,133) | 1,4311 | 0,8942 | 59,38 | 9,90 | 8,99 | 5,24 |
| II | 51,2 | 335—337 (0,133·10 ⁻²) | 1,4340 | 0,9236 | 57,73 | 9,68 | 7,51 | 8,35 |

Продолжение таблицы 188.

| Формула | Вычислено, % | | | | М | |
|---------------------------------------------------|--------------|------|------|--------------------|----------|-----------|
| | C | H | Si | O _{акт} * | найденно | вычислено |
| C ₁₅ H ₃₀ O ₄ Si | 59,56 | 9,99 | 9,28 | 5,29 | 284,0 | 302,5 |
| C ₁₈ H ₃₆ O ₆ Si | 57,40 | 9,63 | 7,46 | 8,50 | 354,2 | 376,6 |

Примечание. * Из-за отсутствия способа количественного определения активного кислорода в ацетиленовых ди-*трет*-алкилпероксидах [158] был определен активный кислород силлилпероксигрупп [162].

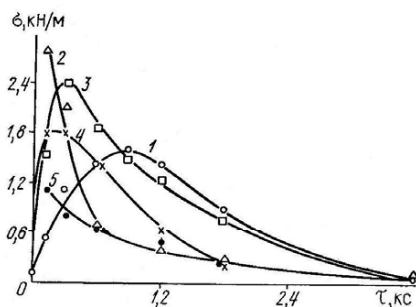


Рис.16. Зависимость адгезии σ покрытий на стали из исходного полиэтилена (1) и полиэтилена, содержащего 0,1% мас. (2, 3) и 1,0% мас. (4, 5) пероксидов I (2, 5) и II (3, 4) от времени формирования τ при 453 К.

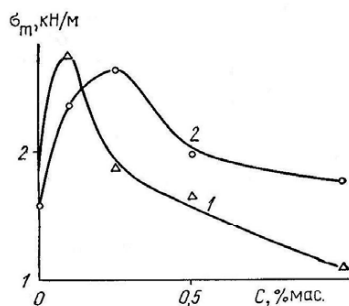


Рис.17. Зависимость максимальных значений адгезии σ_m покрытий на стали от концентрации C в полиэтилене пероксидов I (1) и II (2).

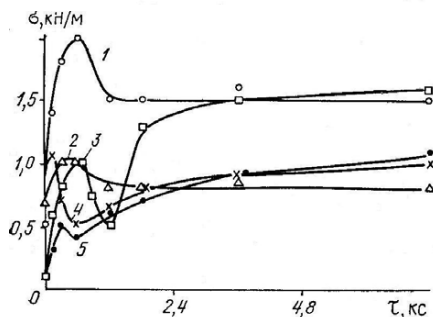


Рис.18. Зависимость адгезии σ покрытий на алюминии (1, 2) и меди (3—5) из исходного полиэтилена (1, 3) и полиэтилена, содержащего 0,1 (4) и 1,0% мас. (2, 5) пероксида II, от времени формирования τ при 453 К.

Таблица 189.

Влияние пероксидов (I, II) на адгезию, кН/м полиэтилена к алюминию и стали в соединении металл-полиэтилен-металл.

| Материал | Металл | Время термообработки соединения, кс | | | | |
|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|------|------|------|------|
| | | 0,12 | 0,3 | 0,6 | 1,2 | 1,8 |
| Полиэтилен | Алюминий | 0,55 | 0,5 | 0,55 | 0,65 | 0,7 |
| | Сталь | 0,3 | 0,4 | 0,25 | 0,2 | 0,4 |
| Полиэтилен, содержащий 0,1% мас. I | Алюминий | 1,15 | 1,35 | 1,35 | 1,35 | 1,2 |
| | Сталь | 0,5 | 0,65 | 0,55 | 0,5 | 0,45 |
| Полиэтилен, содержащий 0,1% мас. II | Алюминий | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 0,95 | 0,95 |
| | Сталь | 0,6 | 0,35 | 0,35 | 0,55 | 0,7 |

Толщина полимерного слоя составляла 300 мкм. Металлы перед формированием соединений обрабатывали абразивной бумагой (ГОСТ 5009-75). Формование соединений проводили в термошкафах при температуре 453 К. Адгезию оценивали методом отслаивания фольги-подложки от полимера под углом 180° со скоростью 0.03 мм/с и характеризовали усилием отслаивания в кН/м.

Адгезия полиэтиленовых покрытий к металлам (сталь, медь, алюминий) в зависимости от времени их формирования в окислительной среде (воздух) описывается кривой с максимумом (Рис. 16, кривая 1, Рис. 18, кривые 1, 3). Наличие максимума связано с окислением полимера кислородом окружающей среды [591]. Введение пероксидов (I, II) в полиэтилен не изменяет характера зависимости адгезии покрытий от времени формирования, однако смещает максимум в область меньших длительностей термического воздействия (Рис. 16, 18). Уменьшение времени достижения максимума при наличии в полиэтилене пероксидов может быть связано с ускорением окисления полимера под действием последних. Вследствие этого скорость образования полярных групп увеличивается, что способствует более быстрому достижению степени окисления полиэтилена, обеспечивающей максимальную прочность.

Для покрытий на каталитически активных к окислению полиэтилена металлах (сталь, медь) введение пероксидов (I, II) увеличивает, а для покрытий на малоактивном металле (алюминий) уменьшает их адгезию в исследованном диапазоне концентраций (0.1-1 мас.%) пероксидов (Рис. 16, 18). Эффективность влияния пероксидов на адгезию покрытий зависит от типа пероксида и его концентрации в полиэтилене. Как показали результаты исследований, наибольшее увеличение адгезии наблюдается при малом (до 0.5 мас.%) содержании пероксида. Зависимость максимально достигаемых значений адгезии покрытий на стали от концентрации пероксида описывается кривой с максимумом (Рис. 17). Для покрытий, содержащих пероксид (I), максимум достигается при концентрации 0.1 мас.%, а для покрытий, содержащих пероксид (II), – при концентрации 0.25 мас.%. При этом абсолютные значения адгезии на максимуме

в первом случае выше, чем во втором. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что пероксид (I) с точки зрения увеличения адгезии полиэтиленовых покрытий к стали эффективнее, чем пероксид (II).

Для покрытий на алюминии введение пероксидов (I, II) в объем полиэтилена неэффективно с точки зрения увеличения их адгезии: пероксиды снижают адгезию покрытий по сравнению с исходным полиэтиленом (Рис. 18, кривая 2), а также в сравнении с покрытиями на стали (Рис. 16) и меди (Рис. 18, кривая 4). Поскольку пероксиды ускоряют окисление полиэтилена, то различие в характере влияния пероксида на адгезию для покрытий на неактивном (алюминий) и каталитически активных (сталь, медь) к окислению полиэтилена металлах связано с особенностями окисления полимера в поверхностном и граничащем с металлом слоях покрытия. При термообработке в среде воздуха окисление полиэтиленового покрытия на каталитически неактивной подложке, начинаясь по всему объему покрытия, затем наиболее интенсивно протекает в поверхностном слое, контактирующем с воздухом. В этом слое создаются наиболее благоприятные условия для окисления за счет свободного подвода кислорода к полимеру и удаления продуктов окисления. Увеличение степени окисления граничащего с металлом слоя приводит к росту адгезии покрытия. Однако наряду с окислением макромолекул из поверхностного слоя к границе адгезионного контакта диффундируют низкомолекулярные продукты окисления (карбоновые кислоты, альдегиды, кетоны и др.), снижающие адгезию покрытия. В результате этого на зависимости адгезии покрытия от времени формирования реализуется максимум [591]. Чем выше температура формирования, тем интенсивнее идет процесс окисления полиэтилена и тем выше скорость диффузии низкомолекулярных соединений. Соответственно максимум адгезии покрытия смещается в область меньших длительностей термического воздействия [592]. Введение пероксидов в полиэтилен ускоряет его окисление как в объеме покрытия содержащимся в нем кислородом, так и в поверхностном слое покрытия кислородом окружающей среды. В результате максимум адгезии смещается в область меньших длительностей термообработки, как это имеет место при повышении температуры формирования покрытия. Таким образом, введение пероксидов в полиэтилен по характеру влияния на зависимость адгезии покрытия от времени формирования аналогично повышению температуры формирования. В обоих случаях этот эффект связан с ускорением окисления полиэтилена.

Снижение адгезии покрытий на алюминии при введении в полиэтилен пероксидов может быть связано с локализацией процесса окисления в поверхностном слое покрытия. Образующиеся при окислении полиэтилена низкомолекулярные продукты диффундируют к границе покрытие-алюминий, вызывая снижение адгезии [593]. Чем выше концентрация пероксида в полиэтилене, тем интенсивнее идет процесс окисления в поверхностном слое и тем больше образуется низкомолекулярных продуктов. Соответственно с увеличением концентрации пероксида адгезия на максимуме и на стабильном

уровне (полке) снижается. Например, при введении в полиэтилен 0.5 и 1 мас.% пероксида (II) адгезия покрытий на алюминии на максимуме и на полке соответственно равна 1.4 и 1.1; 1.05 и 0.8 кН/м (для исходного полиэтилена 2.0 и 1.5 кН/м). Для покрытий на каталитически активных к окислению полиэтилена металлах (сталь, медь) окисление может начаться в первую очередь в граничащем с металлом слое. Введение пероксидов ускоряет этот процесс и вследствие увеличения степени окисления полиэтилена вызывает рост адгезии покрытия. С увеличением концентраций пероксида степень окисления граничащего с металлом слоя может оказаться более высокой, чем необходимо для обеспечения максимальной адгезии, в результате чего адгезия должна снизиться. Это и наблюдается экспериментально (Рис. 16, кривые 4, 5, Рис. 18, кривая 5). Снижение адгезии покрытий при больших концентрациях пероксида может быть связано также с ростом в граничащем слое количества низкомолекулярных соединений – продуктов окисления полиэтилена и распада пероксидов. Таким образом, увеличение адгезии покрытий при введении в полиэтилен пероксидов (I, II) наблюдается только для металлов, являющихся катализаторами окисления полиэтилена. Анализ полученных и литературных данных показывает, что адгезия полиэтиленовых покрытий зависит преимущественно от природы металла и концентрации пероксидного соединения.

Можно предположить, что если окисление полиэтилена при введении пероксида будет преимущественно происходить в объеме покрытия или в граничащем с металлом слое, а не локализоваться у поверхности покрытия, то будет наблюдаться увеличение адгезии и для соединений с алюминием. Рост адгезии полиэтилена к алюминию при введении пероксидов наблюдается для системы алюминий-полиэтилен-алюминий, т. е. в склейках (Таблица 189). В отличие от покрытий, адгезия которых описывается кривой с максимумом в зависимости от времени их формирования, в склейках адгезия практически не изменяется с увеличением времени термического воздействия. Это характерно также для склеек на основе полиэтилена и стали (Таблица 189). При формировании склеек доступ кислорода к полиэтилену из окружающей среды блокирован. Вследствие этого степень окисления полиэтилена и величина адгезии зависят от количества кислорода, содержащегося в пленке. При формировании соединения весь кислород расходуется на окисление полиэтилена в начальный период термического воздействия. С увеличением времени формирования степень окисления полиэтилена не изменяется, соответственно не изменяется и адгезия полиэтилена к металлу.

Таким образом, пероксиды (I, II) можно использовать для увеличения адгезии полиэтилена к стали, меди и алюминию в склейках, а к стали и меди – в покрытиях. При этом наибольшее увеличение адгезии полиэтилена к металлам достигается при низких концентрациях (до 0.5 мас.%) пероксидных кремнийорганических соединений (I, II).

Более подробно материалы подглавы 11.7. изложены в работе [173].

11.8. Функционализация полиэтилена пероксисодержащими композициями на основе маленинизированных смол и свойства его смесей с полиамидом 6

Применение смесевых полимерных материалов становится все более универсальным и экономически целесообразным решением проблем улучшения эксплуатационных характеристик пластмасс машиностроительного и общетехнического назначения [469]. Однако, создание смесевых композиций осложнено тем, что многие полимеры несовместимы друг с другом и при их смешении происходит фазовое разделение [594, 595]. Одним из основных приемов, позволяющих исключить или снизить негативное влияние несовместимости полимерных компонентов, является реакционное смешение, при котором наряду с процессом смешения реализуются физико-химические взаимодействия реакционноспособных функциональных групп, входящих или специально вводимых в структуру макромолекул смешиваемых компонентов [594-596]. Функционализированные (реакционноспособные) полимеры на базе полиолефинов (ПО) получают путем прививки функциональных мономеров к их макромолекулам в полимерных расплавах [596].

Весьма технологичным и высокопроизводительным способом функционализации ПО является прививка ненасыщенных мономеров в расплаве полимера с использованием специальных экструзионных реакторов [466, 574, 597-599]. Для иницирования прививки по технологии реакционной экструзии (РЭ) в состав реакционной смеси помимо ненасыщенных мономеров обычно вводят химические инициаторы радикального типа. В качестве последних наиболее часто применяют диалкилпероксиды [599].

Одним из путей получения функционализированных ПО (ФПО) является применение функциональных пероксидных инициаторов (ФПИ), содержащих помимо пероксидных, функциональные группы того или иного типа [599, 600]. Представляется перспективным использование для этих целей также пероксидных инициаторов, содержащих в составе своих молекул способных к полимеризации реакционноспособных ненасыщенных С=С функциональных групп [14, 34, 35, 47, 59, 60, 92, 93-95, 127-130, 184-186, 193]. Предполагается, что в ходе РЭ при распаде ФПИ образуются фрагменты, содержащие функциональные группы, которые могут прививаться к полимерной цепи.

Очевидно, что ход реакции при прививке и свойства получаемых ФПО в значительной степени будут зависеть от химической природы функциональных пероксидов [4, 5, 127-130]. Так, в работе [600] на примере прививки к полипропилену карбоксилсодержащих пероксидов было установлено, что варьирование молекулярной структуры пероксида позволяет управлять степенью прививки функциональных групп к полипропилену и деструкцией его макромолекул [600].

Поскольку круг доступных и изученных ФПИ постоянно расширяется [4, 5, 127-152, 156], являются актуальными работы по их дальнейшему синтезу и

оптимизации условий прививки к макромолекулам ПО, а также исследования свойств ФПО и смесевых композиций, получаемых при их использовании.

В работе [531] описан синтез пероксисодержащих композиций (ПК) на основе канифольно-малеиновой (КМС) и канифольно-терпеномалеиновой (КТМС) смол, изучены закономерности прививки их в процессе РЭ к полиэтилену, а также свойства полученных привитых продуктов и их смесей с полиамидом 6 (ПА6).

Объектами исследования в работе [531] служили полиэтилен низкой плотности, ПЭНП (марка 15803-20, ГОСТ 16337-77, плотность 0.92 г см^{-3} , температура плавления 105°C), функциональные пероксиды на основе КМС и КТМС, пероксид дикумила (ПДК) [131, 152]. Для приготовления смесевых материалов использовали ПА6 марки 210/310.

Функционализацию ПЭНП осуществляли путем прививки к его макромолекулам ПК в одношнековом экструзионном реакторе (диаметр шнека 25 мм, $L/D = 25$), снабженном статическим смесителем [601], при следующем режиме: скорость вращения шнека $27 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ (скорость сдвига составляла примерно 30 с^{-1}), температура в зоне реакции 185°C . Концентрация ПК в реакционной системе составляла 1.5 мас. %.

Смесевые композиции ПА6 с функционализированным ПЭНП (ПЭНП-*н*-ФПИ) получали путем экструзионного совмещения механической смеси соответствующих гранулятов в одношнековом пластикаторе (диаметр шнека 45 мм, $L/D = 20$) при температуре расплава в зоне выдавливания $180\text{--}240^\circ\text{C}$. Содержание ПЭНП-*н*-ФПИ в смесях составляло 15 мас. %.

В качестве параметра, характеризующего ход реакций прививки, использовали эффективность прививки α – отношение массы привитой смолы к ее общему количеству, введенному в полимер. Значение α определяли методом абсорбционной ИК спектроскопии, основанным на анализе содержания ПК в исходном ПЭНП-*н*-ФПИ и ПЭНП-*н*-ФПИ, подвергнутом экстрагированию в этаноле при 70°C [601].

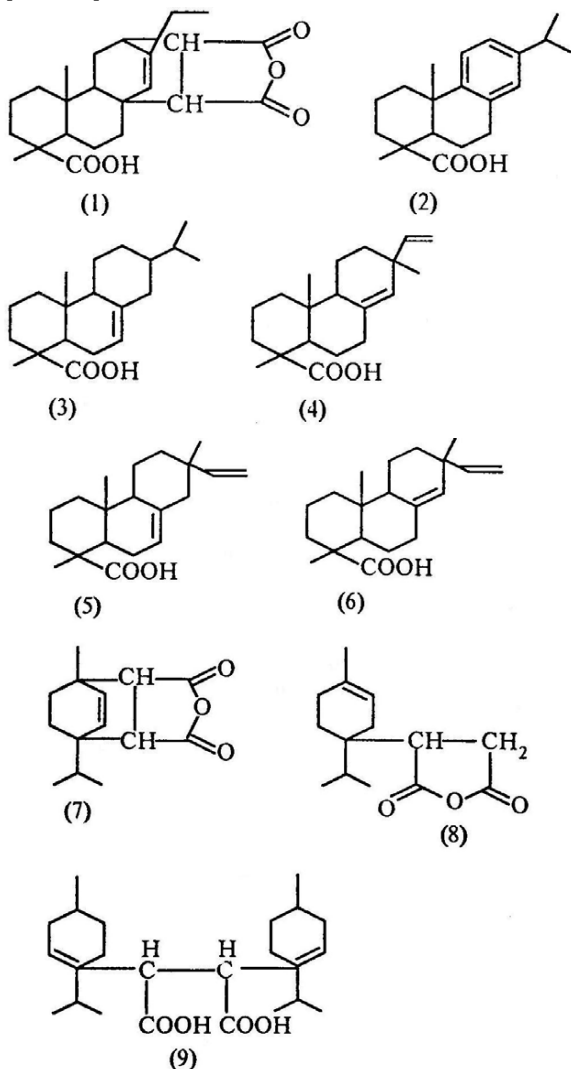
Вязкость полимерных расплавов оценивали по показателю текучести, который определяли при температуре 190°C и нагрузке 10 кг на приборе ИИРТ-АМ.

Морфологию смесевых композиций изучали методом РЭМ на сколах охлажденных в жидком азоте образцов (бруски с надрезом для определения ударной вязкости), тонированных золотом. Использовали электронный микроскоп JSM 50 Å (Jeol, Япония).

Показатели механических свойств смесей определяли методами растяжения и ударного разрушения по стандартным методикам на образцах, полученных литьем под давлением.

Для синтеза ФПИ использовали КМС и КТМС. Канифольно-малеиновую смолу получали из канифоли и малеинового ангидрида при $180\text{--}190^\circ\text{C}$. Она состояла из 75% малеопимаровой кислоты (1) и 25% смоляных кислот (2-6) [10].

Канифольно-терпеномалеиновую смолу получали обработкой терпентина maleиновым ангидридом при 180-190°C. Она содержала 40% maleопимаровой кислоты (1), 40% смеси аддуктов (7, 8) и диаддукта (9), а также 20% смоляных кислот (2-6) [603, 604].



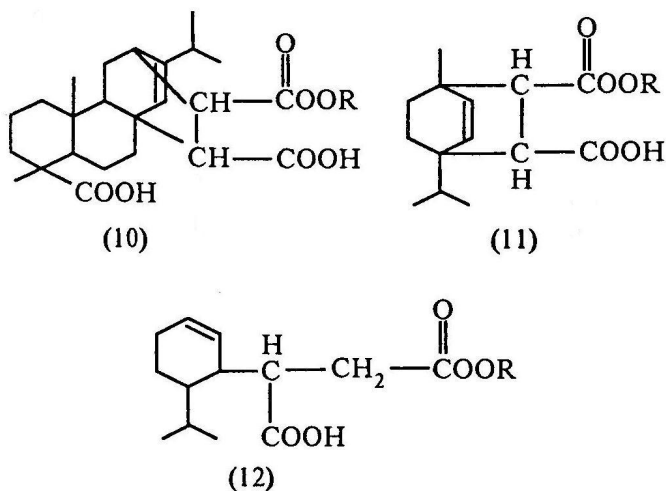
Синтез ФПИ осуществляли обработкой КМС и КТМС гидропероксидами – гидропероксидом *трет.*-бутила (ГПТБ) и ацетиленовым гидропероксидом – 3-метил-3-гидроперокси-1-бутином (ГП-1) в среде хлороформа и в присутствии пиридина.



Для этого раствор расчетных количеств смолы, гидропероксида и пиридина в хлороформе выдерживали при комнатной температуре в течение 7 сут. После чего реакционную смесь разбавляли эфиром, промывали 18%-ным раствором HCl и водой до получения нейтральной реакции, органический слой сушили над CaCl_2 . Затем осуществляли отгонку эфира, а остаток сушили под вакуумом при температуре 40°C . Составы реакционных систем для получения ПК представлены в Таблице 190. Из этих данных следует, что содержание активного кислорода в полученных ПК составляет от 1.53 до 2.48%.

Один из образцов ФПИ на основе КТМС (Таблица 190, образец С.40) был получен по технологии, основанной на использовании вместо пиридина ортофосфата лития. Согласно этой технологии к раствору 100 г КТМС, 37.5 мл ГПТБ в 200 мл хлороформа прибавляли 6 г ортофосфата лития. Реакционную смесь выдерживали при перемешивании 7 сут, добавляли для коагуляции ортофосфата лития 5 г активированного угля, катализатор удаляли, хлороформ отгоняли, остаток сушили при $P = 1$ мм рт. ст. при 40°C . Получали 84 г продукта с т. пл. $70-115^\circ\text{C}$ и содержанием активного кислорода 2.34%. Было установлено, что замена пиридина на ортофосфат лития значительно упрощает и удешевляет технологию получения ФПИ, так как исключает необходимость использования легколетучих пожароопасных растворителей, раствора соляной кислоты, воды, а также сушку над CaCl_2 при обработке реакционной смеси. При использовании ортофосфата лития целевые продукты выделяются сразу после удаления катализатора и отгонки хлороформа.

Взаимодействие КМС и КТМС с гидропероксидами происходит путем раскрытия ангидридных групп аддуктов с образованием соответствующих пероксиэфиров (10-12).



где $R - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ (а), $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (б).

Таблица 190.

Условия проведения синтеза различных типов ФПИ и физические свойства полученных продуктов
Время синтеза 7 сут, температура синтеза 25°C.

| ПК | Исходные компоненты | | | | | $T_{пл}, ^\circ C$ | Выход в расчете на исходную смолу, % | Концентрация активного кислорода, % | |
|------------------|---------------------|------------|---------------|---------------------|---------------|--------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-----------|
| | КМС, КТМС, г | ГПТБ, моль | пиридин, моль | литий ортофосфат, г | хлороформ, мл | | | найденно | вычислено |
| КМС-ГПТБ | 10 | 0.0375 | 0.0625 | — | 50 | 55–85 | 76 | 2.27 | 2.54 |
| КТМС-ГПТБ | 10 | 0.075 | 0.125 | — | 50 | 50–75 | 70 | 2.48 | 2.34 |
| КТМС-ГПТБ (С.40) | 100 | — | — | 6 | 200 | 70–115 | 75 | 1.91 | 2.34 |
| КМС-ГП-1 | 8 | 0.02 | 0.05 | — | 40 | 50–105 | 84 | 1.58 | 2.50 |
| КТМС-ГП-1 | 8 | 0.025 | 0.075 | — | 40 | 40–70 | 80 | 1.53 | 2.24 |

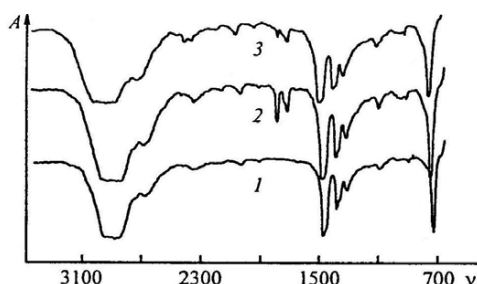


Рис.19.ИК спектры исходного ПЭНП (1) и ПЭНП, функционализированного КМС-ГПТБ, до (2) и после (3) экстракции в этиловом спирте.

A – пропускание, ν – волновое число (cm^{-1}).

Таблица 191.

Механические свойства смесевых материалов.*

| Образец | σ_T , МПа | ϵ_p , % | K , % | a , кДж·м ⁻² | |
|---------------------------------------------------------------|------------------|------------------|----------|---------------------------|----------------------|
| | | | | острый надрез | прямоугольный надрез |
| ПА6 | 61±4 | 265±17 | 99.2±5.0 | 8.0±0.4 | 6.0±0.4 |
| ПА6/ПЭНП – 15% | 42±3 | 40±3 | 70.0±3.5 | 12.0±0.6 | 11.0±0.5 |
| ПА6/ПЭНП-п-ФПИ-15%, ПЭНП-п-ФПИ, полученный при использовании: | | | | | |
| КМС-ГПТБ | 51±3 | 77±5 | 98.4±5.0 | 16.0±0.8 | 19.0±0.9 |
| КТМС-ГПТБ | 47±2 | 78±5 | 92.0±4.6 | 15.0±0.7 | 18.0±0.7 |
| КМС-ГП-1 | 51±3 | 127±8 | 95.7±4.6 | 16.0±0.8 | 20.0±0.9 |
| КТМС-ГП-1 | 50±3 | 114±6 | 95.2±5.0 | 18.0±0.9 | 24.0±0.8 |
| КТМС-ГПТБ (С.40)] | 49±3 | 89±5 | 91.0±5.0 | 18.0±0.9 | 24.0±1.0 |
| (КМС-ГПТБ)+ПДК | 54±4 | 138±7 | 99.0±5.0 | 16.0±0.8 | 24.0±1.0 |
| (КТМС-ГПТБ)+ПДК | 55±4 | 108±5 | 98.2±4.2 | 17.0±0.9 | 23.0±1.0 |
| (КМС-ГП-1)+ПДК | 53±3 | 88±6 | 98.5±4.3 | 18.0±0.9 | 23.0±0.9 |
| (КТМС-ГП-1)+ПДК | 52±3 | 78±6 | 96.2±4.0 | 17.0±0.7 | 23.0±0.8 |
| [КТМС-ГПТБ(С.40)]+ПДК | 51±2 | 186±11 | 94.7±5.0 | 18.0±0.7 | 25.0±1.2 |

* σ_T – верхний предел текучести при растяжении для образцов, полученных при выпрыскивании в торец с одного конца; ϵ_p – относительное удлинение при растяжении для образцов, полученных при выпрыскивании в торец с одного конца; K – коэффициент прочности спая при литье под давлением, равный отношению предела текучести образцов, полученных при выпрыскивании расплава в торец с обоих концов лопаток, к пределу текучести образцов, полученных при выпрыскивании в торец с одного конца; a – ударная вязкость по Шарпи.

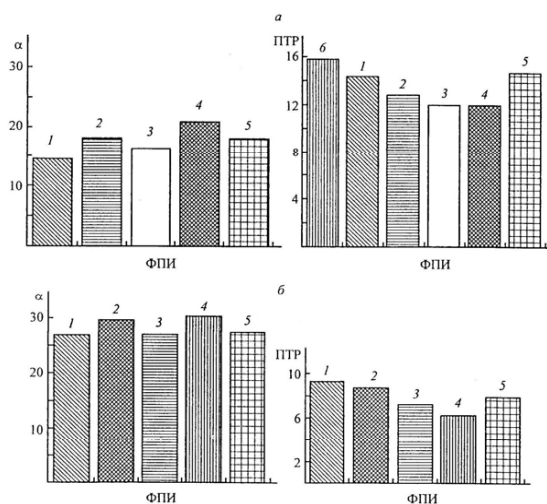


Рис. 20. Влияние типа ФПИ (а) и добавки ПДК (0.2 мас%) к ФПИ (б) на эффективность прививки α (%) пероксидных фрагментов к ПЭНП и показатель текучести расплава ПТР ($\eta/10$ мПа) ПЭНП-п-ФПИ. Концентрация модификатора 1.5 мас%.

1 – КМС-ГПТБ, 2 – КТМС-ГПТБ, 3 – КМС-ГП-1, 4 – КТМС-ГП-1, 5 – С-40; 6 – ПЭНП.

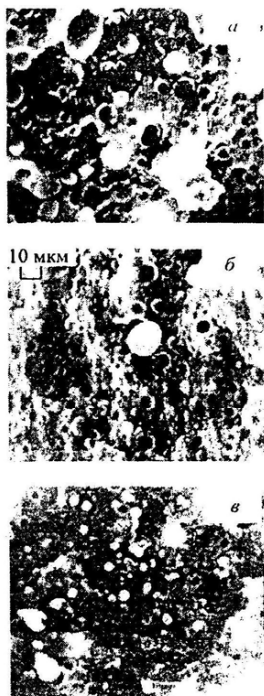


Рис. 21. Электронные микрофотографии смесей ПА6/ПЭНП (а) и ПА6/ПЭНП-п-ФПИ (КМС-ГПТБ) без ПДК (б) и с использованием ПДК (в).

Концентрация ПЭНП и ПЭНП-п-ФПИ в смесях 15 мас%.

В состав ПК на основе КМС входит пероксизфир (10а), а также часть непрореагировавшей малеопимаровой кислоты (1) и смоляные кислоты (2-6), обнаруженные в составе исходной КМС.

При использовании КТМС реакция гидропероксидов ГПТБ и ГП-1 протекает как по ангидридной группе малеопимаровой кислоты (5), так и по ангидридной группе аддуктов (16, 17). Функциональные пероксидные инициаторы на основе КТМС содержат пероксидные инициаторы на основе КТМС содержат смесь пероксизфиров (10б-12б), смоляные кислоты (2-6) и диаддукт (9). Некоторые свойства полученных ПК приведены в Таблице 190.

Анализ химической структуры синтезированных ФПИ свидетельствует о том, что они могут быть использованы при функционализации ПЭНП одновременно как компоненты иницирующей системы за счет наличия пероксизфирных групп и как функциональные мономеры за счет присутствия фрагментов смоляных кислот – пимаровой (4), изопимаровой (5) и сандаракопимаровой (6), содержащих в своей структуре фрагменты $-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Из сравнительного анализа ИК спектров исходного ПЭНП и ПЭНП-*n*-ФПИ следует, что в ходе соэкструзии реакционной смеси ПЭНП с ФПИ происходит прививка фрагментов молекул пероксидов к макромолекулам (Рис. 19). В ИК спектрах модифицированного ПЭНП наблюдается сложная полоса поглощения в области $1700\text{--}1790\text{ см}^{-1}$, характерная для валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ эфирных, карбоксильных, альдегидных и других кислородсодержащих групп. Подтверждением того, что молекулы ПК химически связаны с ПЭНП, является сохранение сложной полосы карбонильного поглощения после экстракции образцов модифицированного ПЭНП в этиловом спирте. Однако интенсивность поглощения полосы в области $1700\text{--}1790\text{ см}^{-1}$ при этом заметно снижается. Данный факт был использован при определении эффективности прививки. Поскольку спектры ПЭНП, модифицированного прививкой ПК, характеризуются интенсивным карбонильным поглощением в области $1700\text{--}1790\text{ см}^{-1}$, состоящим из нескольких перекрывающихся полос, эффективность прививки определяли как отношение площадей пиков, отнесенных к единице толщины пленки, в этой области спектра после и до экстракции пленочных образцов ПЭНП-*n*-ФПИ в этаноле при 70°C .

Результаты определения α ПЭНП-*n*-ФПИ, полученном при использовании различных типов ФПИ, а также данные о показателе текучести расплава (ПТР) образцов ПЭНП-*n*-ФПИ представлены на Рис. 20а. Значения эффективности прививки фрагментов ФПИ к макромолекулам составляют 15-21% и зависят от состава модификатора. Вязкость образцов ПЭНП-*n*-ФПИ при этом в соответствии со значениями ПТР повышается незначительно по сравнению с исходным полимером. Различия в значениях ПТР исходного и модифицированного ПЭНП составляют максимум 16%. Сравнительно низкие значения эффективности прививки обусловлены рядом причин, основной из которых является малая концентрация активного кислорода. В связи с этим концентрация образующихся

при термораспаде свободных радикалов мала для генерирования достаточного количества макрорадикалов полиэтилена, к которым прививаются фрагменты ФПИ [600].

В связи с этим была выполнена серия экспериментов по функционализации ПЭНП пероксисодержащими композициями в присутствии ПДК, который является одним из эффективных инициаторов реакций прививки функциональных мономеров к макромолекулам ПО [601]. Установлено, что введение в состав иницирующей системы помимо ФПИ пероксида дикумила (0.2 мас.%) способствует заметному увеличению эффективности прививки – до 31% в случае использования ФПИ на базе КТМС и ГП-1 (Рис. 20б). При этом рост эффективности прививки сопровождается снижением ПТР расплава в 1.8-2.5 раза. Очевидной причиной этого является повышение концентрации активного кислорода в смесевой иницирующей системе при введении ПДК (содержание активного кислорода в ПДК составляет 5.92%).

Наиболее эффективными модификаторами с точки зрения достижения максимальных в условиях эксперимента значений эффективности прививки являются ФПИ, полученные на базе КТМС-ГП-1 как в присутствии ПДК, так и без него (Рис 20а, б). Что касается С.40, полученного по отличной от других ФПИ технологии, то значения α и ПТР для ПЭНП-*н*-ФПИ, полученного при использовании данного продукта, достаточно близки к значениям, характерным для образца КТМС-ГПТБ (Рис. 20а, б).

Анализ литературных данных [605-607] свидетельствует о том, что присутствие в структуре ПО функциональных кислородсодержащих групп (ангидридных, карбоксильных и др.) способствует улучшению их совместимости с целым рядом полимеров и, в частности, с алифатическими полиамидами. В связи с этим представляло интерес дать оценку перспектив использования ПЭНП-*н*-ФПИ при разработке композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами на основе его смесей с ПА6. Основное внимание при этом уделялось морфологическим особенностям и физико-механическим свойствам смесевых композиций.

На Рис. 21 представлены микрофотографии сколов в жидком азоте, полученных путем разрушения блочных (бруски размером 80 x 10 x 4 мм) образцов смесей ПА6 с исходным ПЭНП и ПЭНП-*н*-ФПИ. Видно, что все смеси двухфазны. Дисперсная полиэтиленовая фаза в них агрегируется в каплеподобные частицы различных размеров (от ≤ 1 до 10 мкм). Особенностью морфологии смесей ПА6 и ПЭНП-*н*-ФПИ, полученного без введения ПДК, является уменьшение размеров сферических агрегатов дисперсий ПО фазы в смеси, а также снижение концентрации крупных агрегатов по сравнению со смесью ПА6/ПЭНП (Рис. 21а, б). Вместе с тем, гладкая поверхность агломератов свидетельствует о достаточно низком уровне межфазной адгезии между полиамидной матрицей и дисперсной фазой, образованной ПЭНП-*н*-ФПИ. Введение ПДК в состав реакционной смеси при получении ПЭНП-*н*-ФПИ

способствует повышению эффективности прививки полярных фрагментов ФПИ, что в свою очередь отражается на морфологии его смесей с ПА6: размер агломератов еще более снижается (до $\leq 1-2$ мкм), а межфазные зоны становятся в отдельных случаях менее четкими (Рис. 21в). Очевидно, что снижение размеров сферических агломератов является результатом интенсификации межфазных взаимодействий и повышения адгезии между компонентами смеси благодаря росту концентрации привитых к макромолекулам полярных фрагментов ФПИ [608].

Анализ значений предела текучести и относительного удлинения полученных смесевых материалов свидетельствует о том, что механические свойства подобных систем определяются интенсивностью взаимодействий между компонентами и, следовательно, зависят от содержания привитых полярных фрагментов к макромолекулам ПЭНП (Таблица 191). Так, для смесей, полученных с использованием ПЭНП, модифицированного в присутствии ПДК, характерны более высокие показатели предела текучести и относительного удлинения при растяжении, чем для композиции ПА6/ПЭНП-*n*-ФПИ, функционализированный без введения ПДК. Однако следует отметить, что смеси ПА6 и ПЭНП-*n*-ФПИ, полученного без добавок ПДК, обладают существенно более высокой (в 2-3 раза) ударопрочностью по сравнению с исходным ПА6 и композицией ПА6/ПЭНП. Она близка по значениям к смесям ПА6 с ПЭНП-*n*-ФПИ, полученным в присутствии ПДК (Таблица 191). Важно отметить также, что последние смеси характеризуются в целом заметно более высоким уровнем коэффициента прочности спаев потоков расплава, образующихся при литье под давлением образцов (лопаток) (Таблица 191). Это является косвенным подтверждением интенсификации межфазной адгезии в смесях ПА6 с ПЭНП-*n*-ФПИ, для которого свойственны более высокие значения эффективности прививки.

Повышенные ударная вязкость, технологичность и экологическая безопасность производства смесевых композиций ПА6/ПЭНП-*n*-ФПИ предопределяют возможные перспективы их практического применения.

Более подробно материалы подглавы 11.8. изложены в работе [531].

11.9. Полимеризация стирола, инициированная ацетиленовыми пероксидами

Ацетиленовые пероксиды являются устойчивыми и взрывобезопасными инициаторами радикальных процессов [131], перспективными высокотемпературными инициаторами полимеризации вулканизирующими агентами для каучуков [609]. 2,5-Диметил-2,5-ди(*трет.*-бутилперокси)гексин-3 производится в промышленном масштабе нидерландской фирмой «Akzonobel» под торговой маркой Trigonoх 145-E-85 и используется в качестве инициатора полимеризации акрилатов, стирола, а также для сшивки полиэтилена, особенно для кабельной промышленности. В работе [122] было показано, что

ферроценсодержащие ацетиленовые пероксиды являются эффективными инициаторами полимеризации стирола, инициирующую активность которых можно изменять в широких пределах в зависимости от строения радикалов.

В работе [532] представлено исследование полимеризации стирола, инициированной ацетиленовыми пероксидами: 2-метил-2-*мет.*-бутилперокси-3-гексадецином (I), 4-*транс*-[2-метил-2-(2-метил-2-бутилпероксибут-3-ин-4-ил)]-*цис*-2,2,6-триметилбицикло[3.1.1]гептан-4-олом (II), 2-метил-2-(2-метил-2-бутилперокси)-5-фенил-5-метокси-5-(4-метоксифенил)-3-пентиним (III), 4-*транс*-[2-метил-2-(2-метил-2-пентилпероксибут-3-ин-4-ил)]-*цис*-2,2,6-триметилбицикло[3.3.1]гептан-4-олом (IV), 2-метил-2-(2-метил-2-пентилперокси)-5-фенил-5-метокси-5-(4-метоксифенил)-3-пентиним (V), 1-(1-ацетоксиадамантил)-3-метил-3-(2-метил-2-пентилперокси)-1-бутином (VI), для сравнения был выбран незамещенный по ацетиленовой группе 2-*мет.*-бутилперокси-2-метил-3-бутин (VII) [14, 49, 50, 65, 167].

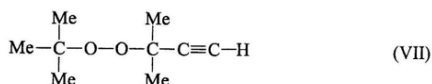
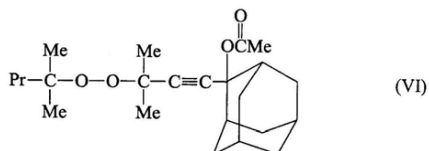
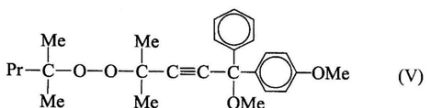
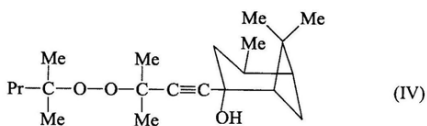
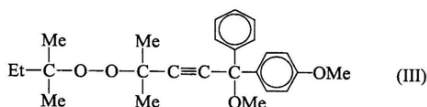
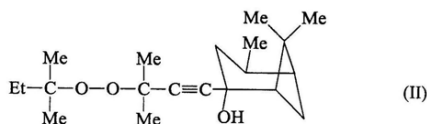
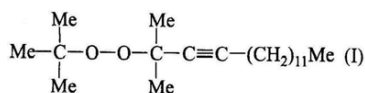


Таблица 192.

Кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной ацетиленовыми пероксидами.

| Ини- циатор | T, °C | $\omega_n \cdot 10^5$, моль·л ⁻¹ | $k_n \cdot 10^5$, моль·л ⁻¹ | A_n , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹ | E_n , кДж·моль ⁻¹ | $k_{ин} \cdot 10^6$, с ⁻¹ | $A_{ин}$, с ⁻¹ | $E_{ин}$, кДж·моль ⁻¹ |
|----------------|-------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| (I) | 90 | 3.8 | 3.9 | 3.06·10 ¹⁰ | 103.5±5.4 | 0.7 | 4.90·10 ¹⁵ | 151.7±10.8 |
| | 110 | 22.4 | 26.7 | | | 12.9 | | |
| | 120 | 37.9 | 50.5 | | | 29.8 | | |
| (II) | 90 | 6.1 | 7.7 | 1.60·10 ⁹ | 92.5±1.9 | 2.8 | 1.79·10 ¹³ | 130.7±3.4 |
| | 100 | 14.1 | 18.2 | | | 9.5 | | |
| | 110 | 29.2 | 38.3 | | | 26.4 | | |
| (III) | 100 | 1.6 | 20.7 | 4.56·10 ⁹ | 95.5±8.8 | 12.2 | 1.38·10 ¹³ | 136.4±17.3 |
| | 110 | 29.2 | 38.8 | | | 27.2 | | |
| | 120 | 74.6 | 99.4 | | | 115.0 | | |
| (IV) | 100 | 8.34 | 10.8 | 1.73·10 ⁹ | 94.2±6.0 | 3.3 | 2.10·10 ¹³ | 134.1±11.9 |
| | 110 | 20.5 | 26.8 | | | 13.0 | | |
| | 120 | 37.9 | 50.5 | | | 30.0 | | |
| (V) | 90 | 5.4 | 6.3 | 8.63·10 ⁹ | 98.1±7.8 | 1.8 | 4.67·10 ¹⁴ | 141.6±15.9 |
| | 100 | 13.6 | 17.6 | | | 8.9 | | |
| | 110 | 25.6 | 34.0 | | | 20.8 | | |
| (VI) | 90 | 6.0 | 7.6 | 2.28·10 ¹⁰ | 100.7±1.2 | 2.7 | 3.60·10 ¹⁵ | 147.0±2.5 |
| | 100 | 14.0 | 18.1 | | | 9.3 | | |
| | 110 | 32.9 | 43.2 | | | 33.7 | | |
| (VII) | 110 | 16.8 | 18.3 | 2.15·10 ¹⁰ | 103.2±1.6 | 6.1 | 2.90·10 ¹⁵ | 151.8±3.3 |
| | 120 | 40.5 | 40.5 | | | 19.2 | | |
| | 130 | 75.9 | 91.4 | | | 64.7 | | |

Полимеризация стирола под влиянием ацетиленовых пероксидов (I-VII) проводили при 90-130°C в массе дилатометрическим методом при концентрации пероксидов при комнатной температуре 0.01 моль·л⁻¹. Кинетические кривые скорости полимеризации стирола, инициированной пероксидами (I-VII), описываются линейной зависимостью. Скорость полимеризации стирола в присутствии пероксидов (I-VII) пропорциональна корню квадратному из их концентрации, что позволяет применить для расчета констант скорости полимеризации k_n и инициирования полимеризации $k_{ин}$ следующие уравнения:

$$k_n = \left(\frac{\theta_n^2 - \theta_T^2}{[\text{ROOR}][\text{M}]^2} \right)^{0.5},$$

$$k_{ин} = \left(\frac{k_p}{k_p / k_o^{0.5}} \right)^2,$$

где θ_n – скорость полимеризации в присутствии инициатора, θ_T – скорость термической полимеризации стирола, $[\text{ROOR}]$ – концентрация пероксида (моль·л⁻¹), $[\text{M}]$ – концентрация стирола (моль·л⁻¹), k_p и k_o – константы скорости роста и обрыва цепи соответственно.

Значения отношения констант $k_p/k_o^{0.5}$ (л^{0.5}·моль^{-0.5}·с^{-0.5}) для стирола вычисляли по формуле [610] (энергия активации приведена в калориях на моль)

$$k_p/k_o^{0.5} = 380 \exp(-6500/RT).$$

Кинетические параметры полимеризации представлены в Таблице 192. Сравнение значений констант скорости элементарных стадий инициирования цепей, приведенных в Таблице 192, указывает на то, что ацетиленовые пероксиды располагаются в следующий ряд по возрастанию иницирующей активности: (VII) < (I) ≈ (IV) < (V) < (II) ≈ (III) < (VI). Замена атома водорода в перексиде (VII) на додецильный радикал приводит к увеличению иницирующей активности пероксида (I) приблизительно в 2 раза. Замена этильного радикала в пероксидах (II, III) на пропильный приводит к снижению иницирующей активности пероксидов (IV, V). Данные по исследованию термической устойчивости пероксидов (III, V) методом дериватографии [192], приведенные в работе [50], показывают, что замена этильной группы на пропильную приводит к повышению температуры разложения пероксидов. Это свидетельствует об увеличении термической устойчивости. Аналогичные закономерности обнаружены при исследовании иницирующей активности ферроценсодержащих пероксидов в процессе полимеризации стирола [122].

Введение ацетоксидамантильной группы в молекулу ацетиленового пероксида (VI) приводит к увеличению иницирующей активности в 2.5 и 1.5 раза по сравнению с пероксидами (IV, V) соответственно. Сравнение иницирующей активности пероксидов (I-VII) с близкими по строению пероксидами, содержащими ферроценовую группу [122], указывает на то, что введение ферроценового фрагмента приводит к увеличению иницирующей активности 2.5-3 раза. Сравнение иницирующей активности пероксидов (I-VII) с промышленными высокотемпературными инициаторами пероксидом дикумила и пероксидом ди-*трет.*-бутила [611] указывает на перспективность их использования в качестве высокотемпературных инициаторов и сшивающих агентов. Термическая устойчивость пероксидов (I-VII) в 3-5 раз выше, чем пероксида дикумила и пероксида ди-*трет.*-бутила.

Определение иницирующей активности пероксидов (I-VII) в процессе полимеризации стирола в массе проводили dilatометрическим методом при 90-130°C в ультратермостатах UTU-2/77 до глубины полимеризации не более 10%, термостатирующая жидкость при 90°C – вода, при 100-130°C – силиконовое масло. Колебания температуры при 90-100°C не превышали ±0.05, при 110-130°C – ±0.1°.

Объем рабочей ячейки dilatометров 4-6 мл, цена деления измерительного капилляра 0.001 мл. Калибровку объема ячеек проводили при помощи очищенной ртути [612]. Стирол очищали четырехкратной промывкой 10%-ным раствором NaOH и дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили безводным CaCl₂ и перегоняли в вакууме, т. кип. 46-47°C/20 мм рт. ст.

Плотность стирола при температуре полимеризации определяли dilatометрическим методом по методике, описанной в работе [612], в присутствии ингибитора полимеризации агидола-2. Концентрацию стирола при температуре полимеризации вычисляли по формуле:

$$[M_t] = \rho_t 1000 [M_{20}]^{-1},$$

где $[M_t]$ – концентрация стирола при температуре полимеризации (моль·л⁻¹), $[M_{20}]$ – концентрация стирола при 20°C (моль·л⁻¹), ρ_t – плотность стирола при температуре полимеризации (г·л⁻¹).

Используя значение коэффициента теплового расширения стирола, вводили поправку, учитывающую истинную концентрацию пероксидов при температуре полимеризации, которую вычисляли по формуле:

$$[ROOR_t] = [ROOR_{20}] \cdot \rho_t \cdot \rho_{20}^{-1},$$

где $[ROOR_t]$ – концентрация пероксида при температуре полимеризации (моль·л⁻¹), $[ROOR_{20}]$ – концентрация пероксида при 20°C (моль·л⁻¹), ρ_t – плотность стирола при температуре полимеризации (г·л⁻¹), ρ_{20} – плотность стирола при 20°C (г·л⁻¹).

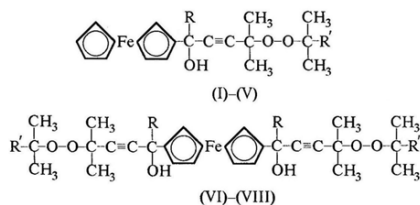
Коэффициенты контракции взяты из работы [613]. Скорость термической полимеризации стирола (моль·л⁻¹·с⁻¹) определена по методике [122] и описывается формулой:

$$\Theta_T = 1.746 \cdot 10^7 \exp(-82620 \pm 440 R^{-1} T^{-1}).$$

Более подробно материалы подглавы 11.9. изложены в работе [532].

11.10. Полимеризация стирола, инициированная ферроценосодержащими ацетиленовыми пероксидами

Ферроцен был признан одной из «молекул века», оказавшей наибольшее влияние на развитие химической мысли и фундаментальной науки [454, 473, 614]. Сополимеры винилферроцена с 4-винилпиридином [615]. Сополимеризацией винилферроцена с N-этилакриламидом или N,N-диэтилакриламидом получены термочувствительные и активные окислительно-восстановительные полимеры [616]. Производные ферроцена используют в качестве добавок, снижающих горючесть полимерных материалов [617, 618]. Введение ферроцена в метилметакрилат, полимеризующийся под действием пероксида бензоила, приводит к увеличению скорости полимеризации, вызванной образованием инициирующей системы пероксид-ферроцен [619]. Ферроценосодержащие пероксиды сравнительно мало изучены [452, 453]. Исследование их инициирующей активности представляет интерес в связи с возможностью генерирования свободных радикалов при разрыве связей О-О и участием ферроценового фрагмента в образовании инициирующей системы с пероксидной связью. Ферроценосодержащие пероксиды – перспективные потенциальные антипиренирующие модификаторы и синергисты замедлителей горения [618].



где R=R'=CH₃ (I); R - CH₃, R' - C₂H₅ (II), (VI); R - CH₃, R' - C₃H₇ (III); R - C₆H₅, R' - CH₃ (IV), (VII); R - C₆H₅, R' - C₂H₅ (V), (VIII).

Таблица 193.

Иницирующая активность ферроценсодержащих ацетиленовых пероксидов в процессе полимеризации стирола.

| Пероксид | T, °C | γ_n | k_n | A_n | E_n , Дж·моль ⁻¹ | k_{nn} | A_{nn} | E_{nn} , Дж·моль ⁻¹ |
|----------|-------|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| | | моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹ | | | | с | | |
| (I) | 90 | 8.66·10 ⁻⁵ | 1.07·10 ⁻⁴ | 3.07·10 ¹¹ | 107700± | 5.25·10 ⁻⁶ | 3.10·10 ¹⁷ | 158700± |
| | 100 | 1.87·10 ⁻⁴ | 2.33·10 ⁻⁴ | | ±6500 | 1.56·10 ⁻⁵ | | ±15000 |
| | 110 | 5.21·10 ⁻⁴ | 6.74·10 ⁻⁴ | | | 8.20·10 ⁻⁵ | | |
| (II) | 90 | 1.15·10 ⁻⁴ | 1.44·10 ⁻⁴ | 9.42·10 ⁸ | 75100± | 9.54·10 ⁻⁶ | 6.17·10 ⁸ | 95900± |
| | 100 | 2.33·10 ⁻⁴ | 2.95·10 ⁻⁴ | | ±2600 | 2.49·10 ⁻⁵ | | ±5100 |
| | 110 | 4.11·10 ⁻⁴ | 5.26·10 ⁻⁴ | | | 5.00·10 ⁻⁵ | | |
| (III) | 90 | 8.57·10 ⁻⁵ | 1.05·10 ⁻⁴ | 3.71·10 ⁹ | 94200± | 5.12·10 ⁻⁶ | 8.90·10 ¹³ | 133800± |
| | 100 | 1.94·10 ⁻⁴ | 2.43·10 ⁻⁴ | | ±100 | 1.69·10 ⁻⁵ | | ±300 |
| | 110 | 4.18·10 ⁻⁴ | 5.35·10 ⁻⁴ | | | 5.17·10 ⁻⁵ | | |
| (IV) | 90 | 8.91·10 ⁻⁵ | 1.00·10 ⁻⁴ | 1.41·10 ⁷ | 77400± | 5.58·10 ⁻⁶ | 3.87·10 ⁸ | 96400± |
| | 100 | 1.69·10 ⁻⁴ | 2.00·10 ⁻⁴ | | ±3800 | 1.14·10 ⁻⁵ | | ±6700 |
| | 110 | 3.22·10 ⁻⁴ | 4.05·10 ⁻⁴ | | | 2.96·10 ⁻⁵ | | |
| (V) | 90 | 8.62·10 ⁻⁵ | 1.06·10 ⁻⁴ | 1.10·10 ⁸ | 83700± | 5.20·10 ⁻⁶ | 8.53·10 ¹⁰ | 113000± |
| | 100 | 1.55·10 ⁻⁴ | 1.92·10 ⁻⁴ | | ±7100 | 1.05·10 ⁻⁵ | | ±14300 |
| | 110 | 3.57·10 ⁻⁴ | 4.59·10 ⁻⁴ | | | 3.69·10 ⁻⁵ | | |
| (VI) | 90 | 9.79·10 ⁻⁵ | 1.21·10 ⁻⁴ | 7.88·10 ⁷ | 82200± | 6.81·10 ⁻⁶ | 3.71·10 ¹⁰ | 109600± |
| | 100 | 1.85·10 ⁻⁴ | 2.33·10 ⁻⁴ | | ±3800 | 1.53·10 ⁻⁵ | | ±7800 |
| | 110 | 3.93·10 ⁻⁴ | 5.02·10 ⁻⁴ | | | 4.54·10 ⁻⁵ | | |
| (VII) | 90 | 6.66·10 ⁻⁵ | 7.98·10 ⁻⁵ | 3.43·10 ⁷ | 80900± | 2.94·10 ⁻⁶ | 8.20·10 ⁹ | 107500± |
| | 100 | 1.29·10 ⁻⁴ | 1.55·10 ⁻⁴ | | ±2700 | 6.81·10 ⁻⁶ | | ±5500 |
| | 110 | 2.63·10 ⁻⁴ | 3.24·10 ⁻⁴ | | | 1.89·10 ⁻⁵ | | |
| (VIII) | 90 | 9.14·10 ⁻⁵ | 1.13·10 ⁻⁴ | 1.20·10 ⁹ | 90600± | 5.88·10 ⁻⁶ | 1.05·10 ¹³ | 127000± |
| | 100 | 1.89·10 ⁻⁴ | 2.36·10 ⁻⁴ | | ±3200 | 1.59·10 ⁻⁵ | | ±6300 |
| | 110 | 4.23·10 ⁻⁴ | 5.42·10 ⁻⁴ | | | 5.30·10 ⁻⁵ | | |
| (IX) | 110 | 1.68·10 ⁻⁴ | 1.83·10 ⁻⁴ | 2.15·10 ¹⁰ | 103200± | 6.08·10 ⁻⁶ | 2.94·10 ¹⁵ | 151800± |
| | 120 | 3.55·10 ⁻⁴ | 4.05·10 ⁻⁴ | | ±1600 | 1.92·10 ⁻⁵ | | ±3300 |
| | 130 | 7.59·10 ⁻⁴ | 9.14·10 ⁻⁴ | | | 6.47·10 ⁻⁵ | | |
| (X) | 110 | 1.87·10 ⁻⁴ | 2.24·10 ⁻⁴ | — | — | 9.07·10 ⁻⁶ | — | — |

В работе [122] исследована полимеризация стирола, инициированная ферроценсодержащими ацетиленовыми моно- (I-V) и дипероксидами (VI-VIII): 2-метил-2-*трет.*-бутилперокси-5-(1-ферроценил)-3-гексин-5-олом (I), 2-метил-2-*трет.*-пентилперокси-5-(1-ферроценил)-3-гексин-5-олом (II), 2-метил-2-(2-метил-2-пентилперокси)-5-(1-ферроценил)-3-гексин-5-олом (III), 2-метил-2-*трет.*-бутилперокси-5-фенил-5-(1-ферроценил)-3-пентин-5-олом (IV), 2-метил-2-*трет.*-пентилперокси-5-фенил-5-(1-ферроценил)-3-пентин-5-олом (V), 1,1'-ди-(2-метил-2-*трет.*-пентилперокси-5-гидрокси-5-гидрокси-3-гексинил)ферроценом (VI), 1,1'-ди-(2-метил-2-*трет.*-бутилперокси-5-фенил-5-гидрокси-3-пентинил)ферроценом

(VII), 1,1¹-ди-(2-метил-2-*мет.*-пентилперокси-5-фенил-5-гидрокси-3-пентил)ферроценом (VIII) [52]. В качестве контроля для изучения влияния ферроценовой группы на инициирующую активность пероксидов были взяты ацетиленовые пероксиды, не содержащие ферроценовых групп: 2-*мет.*-бутилперокси-2-метил-3-бутин (IX) [167] и промышленный инициатор полимеризации Luregox-130 – 2,5-диметил-2,5-ди-*мет.*-бутилперокси-3-гексин (X).

Полимеризацию стирола под влиянием ферроценовых пероксидов (I-VIII) проводили при 90-110°C в массе dilatометрическим методом при концентрации монопероксидов (I-V) 0.01, дипероксидов (VI-VIII) – 0.005 моль·л⁻¹, что в пересчете на одну пероксидную группу также составило 0.01 моль·л⁻¹. Концентрация ацетиленового пероксида (IX) 0.01, пероксида (X) – 0.045 моль·л⁻¹. В связи с более низкой инициирующей активностью пероксидов (IX, X), полимеризацию стирола с вышеуказанными пероксидами проводили при 110-130°C.

Скорость полимеризации стирола в присутствии пероксидов (I-X) пропорциональна корню квадратному из их концентрации, что позволяет применить для расчета констант скорости полимеризации k_{π} и инициирования полимеризации $k_{ин}$ [532].

Кинетические кривые скорости полимеризации стирола, инициированной пероксидами (I-X), описываются линейной зависимостью. Кинетические параметры полимеризации представлены в Таблице 193. Из представленных данных следует, что введение ферроценовой группировки в молекулу ацетиленового пероксида приводит к увеличению инициирующей активности. Ферроценсодержащие монопероксиды (I-V) превосходят пероксид (IX) по инициирующей активности в 5-10 раз. Менее выражено различие инициирующей активности между ферроценсодержащими ацетиленовыми дипероксидами (VI-VIII) и ацетиленовым дипероксидом (X). Инициирующая активность дипероксидов (VI-VIII) в 2-6 раз выше, чем дипероксида (X). Подобная зависимость может быть объяснена образованием инициирующей системы пероксидная группа-ферроценовая группа [619].

Монопероксиды (I-V) незначительно различаются по инициирующей активности. Отмечено повышение инициирующей активности в 1.2-1.5 раза при замене метильной группы в радикале R¹ на этильную и понижение инициирующей активности в 1.5-2.5 раза при замене метильной группы в радикале R на фенильную. Для дипероксидов (VII, VIII) аналогичное изменение строения радикала R¹ приводит к увеличению инициирующей активности в 2.5 раза. Ферроценсодержащие дипероксиды, как правило, менее активны, чем соответствующие монопероксиды. Аналогичные закономерности обнаружены при изучении термического распада ферроценсодержащих пероксидов [52].

Константы инициирования полимеризации для пероксидов (I-III) могут представлять собой эффективные величины. В работе [52] было обнаружено, что

термический распад данных пероксидов носит сложный характер. На кривых дифференциально-термического анализа [192] обнаружены два экзотермических пика, различающихся на 35–40°C.

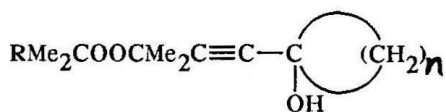
Блоки полистирола, полученные в результате полимеризации стирола, инициированной ферроценсодержащими ацетиленовыми пероксидами (I-VIII), имеют стойкую желтую или красную окраску, что позволяет получить окрашенные полимеры без дополнительного введения красителей на стадии переработки полимеров [466–469].

Более подробно материалы подглавы 11.10. изложены в работах [122, 460].

11.11. Исследование термической устойчивости моно- и полициклических пероксиспиртов и их производных методом дериватографии

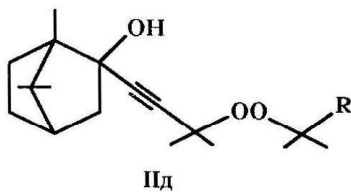
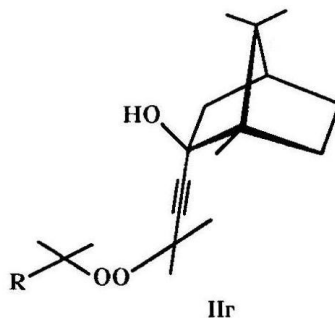
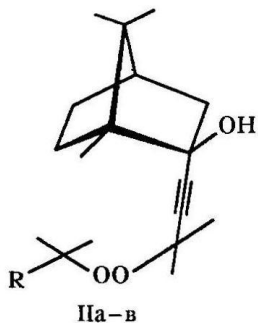
В работе [100] представлено изучение термической устойчивости функционально замещенных пероксиалкинов методом дериватографии [192] на примере третичных моно- и полициклических пероксиспиртов – 1-[3-*мет.*-алкил(циклоалкил)перокси-3-метилбут-1-инил]циклоалканолов (Iа-ж) [33], (1R, 2R, 4R)-(+)-, (±)-2-(3-*мет.*-алкилперокси-3-метилбут-1-инил)-1,7,7-триметилбисцикло[2.2.1]гептан-2-экс-олов (IIа-г) [14], 2-экс-(3-*мет.*-алкилперокси-3-метилбут-1-инил)-5,5,6-тетраметлбисцикло[2.2.1]гептан-2-эндо-олов (IIIа-в) [35], 2-(3-*мет.*-алкилперокси-3-метилбут-1-инил)адамантан-2-олов (IVа-в) [49] – и их производных – 3-метил-3-*мет.*-бутил(пентил)перокси-1-[1-метокси (Va-в), 1-ацетилокси (Vг-е), 1-октаноилокси (Vж-и), 1-триметилсилилокси (Vк-м) циклогексил(циклопентил)]бутин-1-ов [33]; 2-ацетокси-2-(3-*мет.*-алкилперокси-3-метилбут-1-инил)адамантанов (Vн-п) [49].

Сравнительную оценку термоустойчивости пероксидов (I-V) осуществляли по температуре начала разложения ($T_{н.р.}$), характеру процесса разложения и величине потери массы (Таблицы 194 и 195). Анализ данных термогравиметрии (ДТГ и ТГ) показывает, что в зависимости от летучести и устойчивости продуктов распада наблюдается от одной до четырех выраженных стадий потери массы (Таблицы 194 и 195). На первой стадии (до 190–240°C) разложение пероксидов (I-V) протекает с явно выраженным экзотермическим эффектом (термограммы ДТА), 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 из пересечения с базовыми линиями (ДТА, Рис. 22 и 23), для относительно летучих соединений (Va-в, н-п) эту величину (ДТГ) определяли по методике [560]. Для сравнительной оценки термоустойчивости пероксидов (I-V) использовали величину $T_{н.р.}$ (ДТА), которая практически не зависит от скорости подъема температуры и среды [пероксид (IIа), Таблица 194]. Для получения сравнимых результатов термолит соединений (I-V) проводили в одинаковых условиях со скоростью подъема температуры 7 град/ мин.

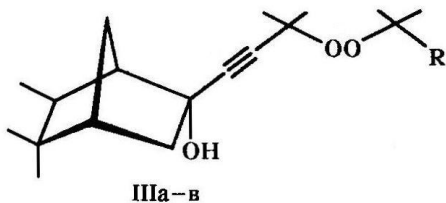


Ia – ж

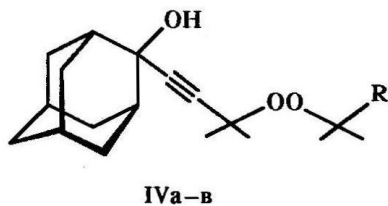
R = Me (a, б), Et (в), Pr (г, д), цикло-C₆H₁₁ (е, ж); n = 4 (a, г, е), 5 (б, в, д, ж).



R = Me (a), Et (б), Pr (в).



R = Me (a), Et (б), Pr (в).



R = Me (a), Et (б), Pr (в).

Таблица 194.

Данные оценки термической устойчивости моно- и полициклических пероксиспиртов (Ia-ж, IIa-д, IIIa-в, IVa-в).

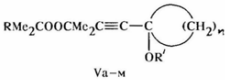
| № | Стадия процесса | ДТГ | | | ТГ | ДТА, экзоник | | Порядок реакции по Киссинджеру, л | E _а , кДж/моль |
|------------------|-----------------|------------|---------------|--------------|------|--------------|--------------|-----------------------------------|---------------------------|
| | | начало, °C | окончание, °C | максимум, °C | | начало, °C | максимум, °C | | |
| Ia | 1 | 135 | 220 | 176 | 71.0 | 136 | 178 | 1.36 | 157 |
| | 2 | 220 | 315 | — | 5.0 | | | | |
| | 3 | 315 | 445 | — | 8.0 | | | | |
| Iб | 1 | 130 | 190 | 169 | 52.5 | 132 | 172 | 1.35 | 154 |
| | 2 | 190 | 254 | — | 15.5 | | | | |
| | 3 | 254 | 317 | — | 5.0 | | | | |
| | 4 | 317 | 475 | — | 14.0 | | | | |
| Iв | 1 | 125 | 190 | 165 | 54.0 | 128 | 169 | 1.30 | 145 |
| | 2 | 190 | 243 | — | 19.5 | | | | |
| | 3 | 243 | 353 | — | 11.5 | | | | |
| | 4 | 353 | 472 | — | 6.0 | | | | |
| Iг | 1 | 133 | 204 | 178 | 58.0 | 136 | 183 | 1.34 | 148 |
| | 2 | 204 | 240 | — | 11.5 | | | | |
| | 3 | 240 | 458 | — | 25.0 | | | | |
| Iд | 1 | 130 | 205 | 174 | 51.5 | 130 | 181 | 1.37 | 141 |
| | 2 | 205 | 272 | — | 18.5 | | | | |
| | 3 | 272 | 372 | — | 12.0 | | | | |
| Iе | 1 | 130 | 195 | 172 | 55.0 | 130 | 178 | 1.26 | 143 |
| | 2 | 195 | 240 | — | 16.5 | | | | |
| | 3 | 240 | 440 | — | 18.5 | | | | |
| Iж | 1 | 132 | 197 | 175 | 45.0 | 132 | 180 | 1.26 | 138 |
| | 2 | 197 | 260 | — | 34.5 | | | | |
| | 3 | 260 | 365 | — | 10.5 | | | | |
| IIa ^а | 1 | 135 | 202 | 181 | 44.0 | 135 | 182 | 1.28 | 116 |
| | 2 | 202 | 277 | — | 26.0 | | | | |
| | 3 | 277 | 337 | — | 10.0 | | | | |
| IIa ^б | 1 | 136 | 203 | 178 | 46.0 | 136 | 183 | 1.26 | 121 |
| | 2 | 203 | 273 | — | 22.0 | | | | |
| | 3 | 273 | 315 | — | 6.0 | | | | |
| IIa ^в | 1 | 136 | 210 | 182 | 45.0 | 138 | 192 | 1.41 | — |
| | 2 | 210 | 297 | 262 | 24.5 | | | | |
| | 3 | 297 | 455 | — | 32.5 | | | | |
| IIб | 1 | 132 | 190 | 170 | 39.0 | 132 | 174 | 1.30 | 113 |
| | 2 | 190 | 275 | — | 32.0 | | | | |
| | 3 | 275 | 395 | — | 11.0 | | | | |
| IIв | 1 | 130 | 192 | 170 | 38.0 | 130 | 172 | 1.26 | 110 |
| | 2 | 192 | 275 | — | 39.0 | | | | |
| | 3 | 275 | 395 | — | 17.0 | | | | |
| IIг | 1 | 131 | 195 | 173 | 39.5 | 131 | 178 | 1.26 | 118 |
| | 2 | 195 | 280 | — | 39.5 | | | | |
| | 3 | 280 | 380 | — | 12.5 | | | | |
| IIд | 1 | 130 | 195 | 173 | 40.0 | 132 | 177 | 1.20 | 117 |
| | 2 | 195 | 278 | — | 30.0 | | | | |
| | 3 | 278 | 360 | — | 12.0 | | | | |
| IIIa | 1 | 130 | 197 | 172 | 40.0 | 130 | 174 | 1.30 | 117 |
| | 2 | 197 | 280 | — | 27.5 | | | | |
| | 3 | 280 | 430 | — | 30.0 | | | | |
| IIIб | 1 | 127 | 195 | 168 | 39.5 | 128 | 170 | 1.26 | 114 |
| | 2 | 135 | 280 | — | 31.5 | | | | |
| | 3 | 280 | 420 | — | 18.5 | | | | |
| IIIв | 1 | 125 | 175 | 162 | 37.0 | 125 | 165 | 1.32 | 114 |
| | 2 | 175 | 280 | — | 38.0 | | | | |
| | 3 | 280 | 417 | — | 22.0 | | | | |
| IVa | 1 | 135 | 200 | 179 | 30.5 | 135 | 181 | 1.22 | 118 |
| | 2 | 215 | 315 | 250 | 31.0 | | | | |
| IVб | 1 | 135 | 223 | 190 | 27.0 | 135 | 191 | 1.30 | 108 |
| | 2 | 223 | 312 | 285 | 48.0 | | | | |
| IVв | 1 | 130 | 220 | 191 | 27.5 | 130 | 193 | 1.30 | 107 |
| | 2 | 220 | 330 | 287 | 53.0 | | | | |

Примечания. а) 7 град/мин, воздух. б) 7 град/мин, аргон. в) 15 град/мин, аргон.

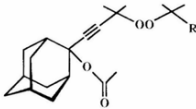
Таблица 195.

Данные оценки термической устойчивости сложных эфиров (Va–п).

| № | Стадия процесса | ДТГ | | | ТГ | ДТА, экзопик | | Порядок реакции по Киссинджеру, n | E _a , кДж/моль |
|----|-----------------|------------|---------------|--------------|----|--------------|--------------|-----------------------------------|---------------------------|
| | | начало, °С | окончание, °С | максимум, °С | | начало, °С | максимум, °С | | |
| Va | 1 | 133 | 210 | 175 | 73 | 135 | 177 | 1.33 | 138 |
| Vб | 1 | 130 | 212 | 166 | 74 | 132 | 168 | 1.26 | 141 |
| | 2 | 212 | 330 | – | 7 | | | | |
| Vв | 1 | 128 | 230 | 171 | 75 | 129 | 173 | 1.19 | 134 |
| | 2 | 230 | 320 | – | 10 | | | | |
| Vг | 1 | 135 | 240 | 174 | 74 | 135 | 177 | 1.26 | 139 |
| Vд | 1 | 130 | 230 | 173 | 67 | 133 | 177 | 1.28 | 136 |
| | 2 | 230 | 413 | – | 16 | | | | |
| Ve | 1 | 128 | 190 | 170 | 49 | 128 | 172 | 1.26 | 133 |
| | | 190 | 223 | – | 16 | | | | |
| | 2 | 223 | 265 | – | 7 | | | | |
| | | 265 | 428 | – | 15 | | | | |
| Vж | 1 | 145 | 200 | 177 | 33 | 148 | 181 | 1.32 | 151 |
| | 2 | 200 | 266 | 235 | 33 | | | | |
| | 3 | 266 | 405 | – | 17 | | | | |
| Vз | 1 | 140 | 199 | 178 | 31 | 143 | 182 | 1.28 | 148 |
| | 2 | 199 | 283 | 254 | 32 | | | | |
| | 3 | 283 | 437 | – | 19 | | | | |
| Vi | 1 | 137 | 196 | 178 | 36 | 141 | 180 | 1.28 | 139 |
| | 2 | 196 | 275 | 253 | 34 | | | | |
| | 3 | 275 | 435 | – | 24 | | | | |
| Vk | 1 | 145 | 234 | 183 | 78 | 147 | 186 | 1.33 | 175 |
| | 2 | 234 | 266 | – | 11 | | | | |
| Vл | 1 | 145 | 230 | 184 | 74 | 146 | 184 | 1.26 | 174 |
| | 2 | 230 | 375 | – | 10 | | | | |
| Vm | 1 | 139 | 234 | 175 | 74 | 139 | 177 | 1.21 | 166 |
| | 2 | 234 | 344 | – | 14 | | | | |
| Vн | 1 | 152 | 210 | 190 | 32 | 152 | 192 | 1.09 | 143 |
| | 2 | 225 | 305 | – | 29 | | | | |
| Vo | 1 | 148 | 211 | 189 | 28 | 148 | 190 | 1.11 | 134 |
| | 2 | 223 | 315 | 275 | 40 | | | | |
| Vп | 1 | 140 | 210 | 190 | 26 | 140 | 192 | 1.21 | 130 |
| | 2 | 220 | 323 | 280 | 44 | | | | |



R = Me (а,б,г,д,ж,з,к,л), Et (и,е,и,м); R' = Me (а–п), C(O)Me (г–е), C(O)(CH₂)₆Me (ж–и), SiMe₃ (к–м); n = 4 (а,г,ж,к), 5 (б,в,д,е,з,и,л,п,м).



R = Me (и), Et (о), Pr (п).

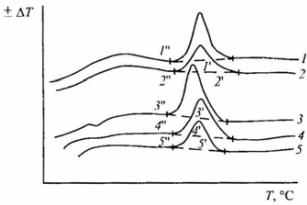


Рис. 22. Кривые ДТА при разложении моноциклолифатических пероксиспиртов и их производных. 1 – соединение (Iа), 2 – (Vк), 3 – (Iб), 4 – (Vз), 5 – (Vл); 1'–5' – базовые линии для расчета кинетических параметров: порядка реакции (n) и эффективных энергий активации (E_a); 1''–5'' – температура начала разложения.

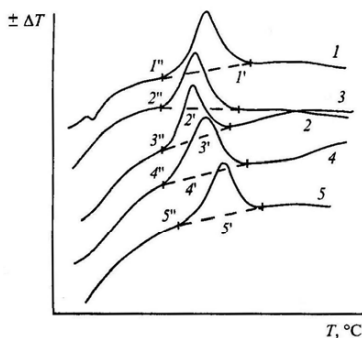


Рис. 23. Кривые ДТА при разложении полициклических пероксиспиртов и их производных. 1 – соединение (IIa), 2 – (IIb), 3 – (IIr), 4 – (IVa), 5 – (Vn); I'–I'' – базовые линии для расчета кинетических параметров (n и E_a); I' – I'' – температура начала разложения.

Таблица 196.

Данные квантовохимических расчетов энергетических характеристик пероксидов (Ia–v, IVa–v, Vж–и, н–п, VI, VII) и рассчитанные теплоты образования спиртов ROH, R'OH (кДж/моль).

| № | Теплота образования, H_f | Теплота гидрирования O–O связи, ΔH_f° | ROH, R'OH | $H_f(\text{ROH}), H_f(\text{R'OH})$ |
|------------------|----------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Ia | -189.7 | -379.9 | Me ₃ COH | -268.7 |
| Iб | -197.7 | -378.5 | MeCH ₂ Me ₂ COH | -276.6 |
| Iв | -206.9 | -377.2 | Me(CH ₂) ₂ Me ₂ COH | -294.7 |
| IVa | -149.4 | -378.5 | 1,1-цикло-С ₆ H ₈ (OH)C≡CCMe ₂ OH | -297.9 |
| IVб | -154.2 | -381.6 | 1,1-цикло-С ₆ H ₁₀ (OH)C≡CCMe ₂ OH | -304.5 |
| IVв | -172.1 | -382.0 | 1,1-цикло-С ₆ H ₈ [OC(O)(CH ₂) ₆ Me]C≡CCMe ₂ OH | -546.6 |
| Vж | -447.9 | -370.5 | 1,1-цикло-С ₆ H ₁₀ [OC(O)(CH ₂) ₆ Me]C≡CCMe ₂ OH | -556.2 |
| Vз | -449.7 | -378.2 | 2,2-Ad(OH)C≡CCMe ₂ OH | -256.3 |
| Vи | -454.5 | -381.3 | 2,2-Ad[OC(O)Me]C≡CCMe ₂ OH | -390.8 |
| Vн | -283.5 | -379.0 | H ₂ | 3.0 |
| Vo | -288.3 | -382.1 | | |
| Vп | -306.1 | -382.4 | | |
| VII ^a | -193.9 | -383.6 | | |
| VII ^b | -452.7 | -373.6 | | |

Примечание. а) EtMe₂COOCMe₂C≡CC(CH₂)₄, R–H (VI), C(O)(CH₂)₆Me (VII).

Обработкой экзотермического сигнала на термограммах ДТА были рассчитаны порядок реакции термораспада (n) и кажущиеся энергии активации (E_a). Как видно из Таблицы 194, моно- и полициклические пероксиспирты (I–IV) являются относительно термически стабильными и начинают разлагаться с заметной скоростью при 125–135°C. Моноциклические соединения – пероксициклопентан(гексан)олы (Ia–ж) – разлагаются с большими энергиями активации (138–157 кДж/моль, порядок реакции 1.26–1.36), чем бициклические пероксиспирты на основе (+), (–) и (±)-камфары (IIa–д) и изокамфанона (IIIa–в) (E_a 110–121 кДж/моль, n 1.20–1.32), а также пероксидные производные адамантан-2-она (IVa–в) (E_a 107–118 кДж/моль, n 1.22–1.30). По-видимому, различие в

протекании процесса термораспада в ряду моно- и полициклических пероксиспиртов связано с пространственным расположением циклоалкильных радикалов относительно пероксидной группы и с вкладом индуцированного разложения в общий процесс термического распада. В ряду пероксиспиртов (I-IV) соединения с *трет.*-бутилпероксигруппами (Ia, б, IIa, г, д, IIIa, IVa) распадаются с большими энергиями активации (до ~10 кДж/моль), чем аналогичные соединения с *трет.*-пентилперокси- (Iв, IIб, IIIб, IVб) и 1,1-диметилбутилпероксигруппами (Iг, д, IIв, IIIв, IVв), что согласуется с данными квантовохимических расчетов пероксиалкинов [64] и работы [227].

Как видно из Таблицы 195, замена гидроксильной группы в пероксициклопентан(гексан)олах (Ia-в) на метокси-, ацетокси-, октаноилокси- и триметилсилоксигруппы [470, 471] приводит к заметному повышению термической устойчивости только в случае сложных эфиров октановой кислоты (Vз-м) и силиловых эфиров (Vк-м). Соединения (Vз-м) начинают разлагаться с заметной скоростью лишь при 139-148°C, что на 11-13°C выше по сравнению с исходными пероксиспиртами (Ia-в). При этом сложные эфиры (Vж-и) разлагаются с E_a 139-151 кДж/моль, n 1.28-1.32, силиловые эфиры (Vк-м) – с E_a 166-175 кДж/моль, n 1.21-1.33. Простые эфиры (Va-в) и сложные эфиры уксусной кислоты (Vг-е) по термической устойчивости находятся на уровне исходных пероксиспиртов (Ia-в) и разлагаются при 128-135°C. Энергии активации термораспада пероксидов (Va-е) составляют 133-141 кДж/моль. Аналогично пероксиспиртам (Iб, в) в ряду их производных соединения с *трет.*-бутилпероксигруппами (Vб, д, з, л) распадаются с несколько большими энергиями активации, чем пероксиды с *трет.*-пентилпероксигруппами. Повидимому, более высокая термическая стабильность производных с длинноцепной октаноилоксигруппой (Vж-и) и объемной триметилсилоксигруппой (Vк-м) по сравнению с аналогичными пероксидами с метокси- и ацетоксигруппами, определяются усилением роли пространственного фактора [342]. В отличие от пероксициклопентан(гексан)олов (Ia-в), замена гидроксильной группы в пероксиспиртах ряда адамантана (IVa-в) на ацетилоксигруппу приводит к заметному повышению термической устойчивости сложных эфиров (Vн-п), они начинают разлагаться при 140-152°C, что на ~10-15°C выше температуры начала разложения исходных пероксиспиртов (IVa-в). Как показывают данные, приведенные в Таблице 195, пероксиды (Vн-п) разлагаются по реакции первого порядка с E_a 130-143 кДж/моль. При этом соединение с *трет.*-бутилпероксигруппой (Vн) разлагается с большей энергией активации, чем соединения с *трет.*-пентил- и 1,1-диметилбутилпероксигруппами (Vo, п), что находится в соответствии со значением $T_{н.р.}$

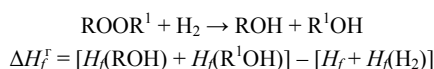
Можно предположить, что разложение исследуемых пероксиспиртов и сложных эфиров на первой стадии (до 190-240°C) преимущественно протекает по связи О-О. На примере бициклического пероксиспирта (IIa) показано, что в нелетучем остатке после первой стадии разложения пероксидные продукты

отсутствуют (данные тонкослойной хроматографии, ИК и ЯМР C^{13} спектров). Потеря массы ~46% для соединения (IIa) соответствует удалению летучих соединений, образующихся при разложении и вторичных реакциях третичных алкоксильных радикалов, полученных при гомолитическом распаде [4]. ИК и ЯМР C^{13} спектры нелетучих продуктов разложения соединения (IIa) указывают на отсутствие *трет.*-бутилпероксигруппы и сохранение остальных фрагментов молекулы исходного пероксида (бициклического углеводородного скелета, ацетиленовой и гидроксильной группы). Так, в ИК спектре продуктов разложения отсутствует характерная интенсивная полоса скелетных колебаний *трет.*-бутоксигруппы при 875 см^{-1} , в группе полос в области $1400\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, характеризующих симметричные деформационные колебания групп Me_2C и Me_3C , уменьшается интенсивность полосы при 1365 см^{-1} , указывающая на присутствие *трет.*-бутильной группы [163]. В спектре ЯМР ^{13}C отсутствуют сигналы *трет.*-бутилпероксигруппы при 86.3 (C-O) и 26.8 м.д. (3Me) соответственно [14]. Анализ ИК спектров, спектров ЯМР ^{13}C и масс-спектров выделенных продуктов разложения пероксида (IIa) показывает, что они представляют собой сложную смесь непероксидных кислородсодержащих соединений. В ИК спектре помимо полос, характеризующих гидроксильную группу, имеются характеристические интенсивные полосы при 1735 и 1680 см^{-1} , свидетельствующие о наличии в смеси карбонильных соединений различного строения. Продукты разложения на ~75% растворимы в гексане. В ИК спектре растворимых в гексане продуктов разложения наиболее интенсивной из полос, характеризующих карбонильные группы, является полоса при 1680 см^{-1} . Наблюдается также повышение интенсивности полосы поглощения ацетиленовой группы и ее некоторое смещение в область более низких частот (2215 см^{-1}) по сравнению с исходным пероксидом (IIa), что указывает на ее сопряжение, в данном случае с карбонильной группой [163]. В ИК спектре нерастворимых в гексане продуктов разложения повышается интенсивность полосы $\nu(C=O)$ при 1735 см^{-1} , при этом интенсивность полосы поглощения ацетиленовой группы незначительна, что может указывать на наличие в смеси карбонильного соединения с группой $C=O$, не сопряженной с $C\equiv C$ группой. Анализ полученных спектральных характеристик позволяет предположить присутствие в сложной смеси нелетучих продуктов разложения бициклического пероксиспирта (IIa) кетоспиртов – 4-[2-гидрокси-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-эндо-ил]бут-3-ин-2-он и 4-[2-гидрокси-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-эндо-ил]пент-4-ин-2-он [620].

С целью подтверждения полученных методом дифференциального термического анализа данных по термоустойчивости моно- и полициклических пероксиспиртов и их производных (I-V) нами произведены квантовохимические расчеты прочности связи O-O пероксициклоалканолов (Ia-в) и их производных с октаноилоксигруппой (Vж-и), а также пероксиспиртов ряда адамантана (IVa-в) и пероксидов на их основе с ацетилоксигруппами (Vн-п). Для сравнения в ряду

пероксициклоалканолов и их производных проведены квантовохимические расчеты 1-(3-метил-3-*трет.*-пентилпероксибут-1-инил)циклопентанола (VI) и 1-(3-метил-3-*трет.*-пентилпероксибут-1-инил)циклопентилового эфира октановой кислоты (VII). Для квантовохимических расчетов использовали полуэмпирический метод ССП МО ЛКАО в валентном приближении МПДП [385, 386] с полной оптимизацией геометрии. Рассчитанные теплоты образования (H_f) [385] и гидрирования связи О-О пероксидов приведены в Таблице 196. Метод МПДП достаточно хорошо передает структурные характеристики исследуемых соединений, за исключением некоторого систематического занижения длины связи О-О на ~ 0.15 Å.

Теплоты гидрирования связи О-О (ΔH_f°) рассчитывали из термодинамических уравнений реакций [387-392].



Рассчитанные теплоты образования [$H_f(\text{ROH})$, $H_f(\text{R}^1\text{OH})$] спиртов (ROH и R^1OH) приведены в Таблице 196.

Результаты квантово-химических расчетов в основном согласуются с данными оценки термической устойчивости методом ДТА в случае пероксициклопентанолов (Ia, VI) и их производных (Vз, VII). Анализ значений теплот гидрирования показывает, что прочность связи О-О в сложных эфирах (Vж, VII) несколько выше по сравнению с исходными спиртами (Ia, VI) [теплоты гидрирования соединений (Vж, VII) в среднем на ~ 10 кДж/моль ниже, чем соединений (Ia, VI)], что, по-видимому, обусловлено пространственным экранированием пероксидной связи сложноэфирной группой [342]. В ряду пероксидов (Ia, Vж, VI, VII) наблюдается некоторое понижение прочности связи О-О (оцененное по теплоте гидрирования) при переходе от соединений с *трет.*-бутилпероксигруппами (Ia, Vж) к соединениям с *трет.*-пентилпероксигруппами (VI, VII), что согласуется с данными по термоустойчивости ацетиленовых пероксидов, полученных методом дериватографии [192]. При переходе от пероксициклопентанолов и их производных к пероксициклогексанолам (Iб, в) и сложным эфирам на их основе (Vз, и) данные квантово-химических расчетов не согласуются с результатами дериватографической оценки термоустойчивости. Теплоты гидрирования пероксициклогексанолов (Iб, в) и сложных эфиров (Vз, и) имеют незначительное различие, в то время как сложные эфиры (Vз, и) термически более стабильны, чем исходные спирты (Iб, в) (Таблицы 194 и 195). Однако следует отметить, что в ряду сложных эфиров (Vз, и) прочность связи О-О несколько выше у соединения с *трет.*-бутилпероксигруппой (Vз), ΔH_f° на ~ 3 кДж/моль ниже, чем у соединения с *трет.*-пентилпероксигруппой (Vi) (Таблица 196), что согласуется с данными оценки термической устойчивости. Пероксиспирты на основе адамантана (IVa-в) и сложные эфиры (Vн-п), согласно

данным квантовохимических расчетов, также практически не различаются по прочности связи О-О, хотя в ряду пероксиспиртов и сложных эфиров наблюдается некоторое понижение прочности этой связи при переходе от соединений с *трет.*-пентил- и 1,1-диметилбутилпероксигруппами (IVб, в, Vo, п), что также согласуется с данными дериватографической оценки термической устойчивости (Таблицы 194 и 195). Несогласованность данных по термической устойчивости пероксициклогексанолов (Iб, в), пероксиспиртов на основе адамантана (IVа-в) и сложных эфиров (Vз, и, н-п), полученных методом дериватографии (Таблицы 194 и 195), с данными оценки прочности связи О-О, рассчитанной квантовохимически по реакции гидрирования (Таблица 196), вероятно, вызвана тем, что использованный метод ССП МО ЛКАО в валентном приближении МПДП, не отражает в полной мере конформационные особенности строения исследованных сложных циклогексановых структур, и не позволяет обнаруживать относительно небольшие различия в теплотах гидрирования ΔH_f^T с требуемой точностью (Таблица 196).

Более подробно материалы подглавы 11.11. изложены в работах [100, 621].

11.12. Исследование термической устойчивости функционально замещенных пероксиалкинов

В работе [101] продолжено исследование методом дериватографии [192] термической устойчивости моно- и дизамещенных пероксиалкинов – 3-*трет.*-алкил(циклоалкил, аралкил)перокси-3-метил-1-бутинов (Iа-г) [84] и 1-дейтеро-3-метил-3-(2-циклогексил-2-пропилперокси)-1-бутина (Id) [36]; кремнийсодержащих пероксиалкинов – 3-*трет.*-алкил(циклоалкил, аралкил)перокси-3-метил-1-триметил(фенил)силил-1-бутинов (IIа-в, IIIа-ж) [69]; длинноцепных пероксиалкинов – 2-*трет.*-алкилперокси-2-метил-3-алкинов (IVа-х) [65]. В ряду дипероксидов были исследованы 2,5-ди-*трет.*-алкил(алкинил)перокси-2,5-диметил-3-гексин(гексан)ы (Va-в, VIa) [84, 159], кремнийсодержащие дипероксиды – 2-*трет.*-бутилперокси(1-триметилсилилалкинилперокси)-2,5-диметил-5-[1-триметил(фенил)силилалкинил перокси]-3-гексины (Vг, д) и диметилди[3-метил-3-*трет.*-алкил(циклоалкил)перокси]силаны (VIIа-г) [69]; диодсодержащий дипероксид – 2,5-диметил-2,5-ди(1-иодалкинилперокси)гексан (VIб) [86]; диацетиленовые дипероксиды – 2-*трет.*-алкилперокси-7-*трет.*-алкил(аралкил)перокси-2,7-диметил-3,5-октадины (VIIа-в) [80, 81]. Для сравнения был исследован широко применяемый в полимерной промышленности коммерчески-доступный пероксид дикумила (IX) [131, 143-152].

Сравнительная оценка термической устойчивости моно- и дизамещенных пероксиалкинов, проведенная в работах [100, 101, 621], представляет интерес для получения высокомолекулярных соединений и разработки принципов управления их технологическими характеристиками [622-624].



Ia-д, IIa-в, IIIa-ж, IVa-х, Va-д, VIa, б, VIIa-в, VIIIa-г, Xa-в

I, R = H, R' = CMe₂(CH₂)₄Me (а), Me₂C-цикло-C₆H₁₁ (б); CMe₂Ph (в), CPh₃ (г); R = D, R' = Me₂C-цикло-C₆H₁₁ (д); II, R = SiMe₃, R' = CMe₂(CH₂)₄Me (а), Me₂C-цикло-C₆H₁₁ (б), CMe₂Ph (в); III, R = SiPh₃, R' = CMe₃ (а), CMe₂Et (б), CMe₂Pr (в), CMe₂(CH₂)₄Me (г), Me₂C-цикло-C₆H₁₁ (д), CMe₂Ph (е), CPh₃ (ж); IV, R = (CH₂)_xMe, R' = CMe₃ (а, г, ж, к, н, р, у), CMe₂Et (б, д, з, л, о, с, ф), CMe₂Pr (в, е, и, м, п, т, х), x = 3 (а-в), 5 (г-е), 9 (ж-и), 11 (к-м), 14 (н-п), 15 (р-т), 17 (у-х); V, R = CMe₂O₂X, X = R' = CMe₂C≡CH (а), CMe₃ (б); X = CMe₂C≡CH, R' = CMe₃ (в), X = CMe₂C≡CSiPh₃, R' = CMe₃ (г); X = R' = CMe₂C≡CSiMe₃ (д); VI, R = H, R' = CMe₂(CH₂)₂CMe₂O₂CMe₂C≡CX, X = H (а), X = R = I (б); VII, R = C≡CCMe₂O₂X, X = R' = CMe₃ (а); X = CMe₂(CH₂)₄Me, R' = CMe₃, (б); X = CMe₂Ph, R' = CMe₃, (в); VIII, R = SiMe₂C≡CCMe₂O₂X, X = R' = CMe₃ (а), CMe₂Et (б), CMe₂Pr (в), Me₂C-цикло-C₆H₁₁ (г); X, R = H, R' = CMe₃ (а), CMe₂Et (б), CMe₂Pr (в).

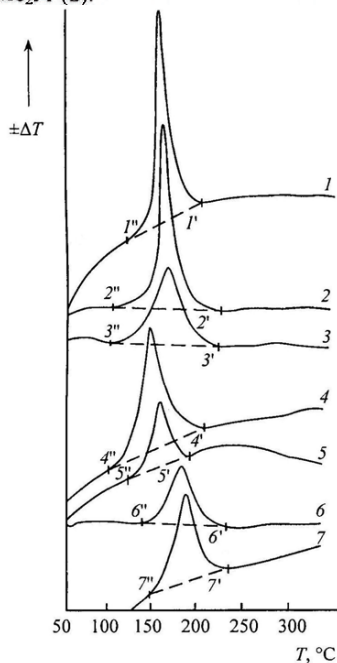


Рис. 24. Термограммы (ДТА) разложения пероксидов (Ia) (I), (VIa) (2), (Va) (3), (Ib) (4), (IX) (5), (IIIa) (6), (IVy) (7) (I'-7' - базовые линии определения параметров T_n , n , E_a ; I''-7'' - T_n).

Таблица 197.

Термическая устойчивость $[T_{\text{н}}, T_{\text{м}}, T_{\text{к}} \text{ (}^{\circ}\text{C)}, \Delta m \text{ (\%)}]$ пероксидов (I–IX) (первая стадия разложения)^а.

| № | ДТГ | | | ТГ, Δm | ДТА, экзопик | | n | $E_{\text{д}}$, кДж/моль |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------|---------------------------|
| | $T_{\text{н}}$ | $T_{\text{о}}$ | $T_{\text{м}}$ | | $T_{\text{н}}$ | $T_{\text{м}}$ | | |
| Ia | 130 | 197 | 158 | 76 | 132 | 164 | 1.67 | 148 |
| Iб | 108 | 165 | 145 | 50 | 107 | 148 | 1.48 | 116 |
| Iв ^б | 127 | 175 | 154 | 47 | 128 | 155 | 1.45 | 160 |
| Iв ^в | 124 | 205 | 157 | 76 | 124 | 158 | 1.41 | 159 |
| Iв ^г | 125 | 220 | 159 | 71 | 125 | 160 | 1.87 | – |
| Iв ^д | 125 | 180 | 158 | 56 | 123 | 158 | 1.42 | 151 |
| Iг | 110 | 166 | 149 | 51 | 108 | 151 | 1.40 | 118 |
| Iд | 135 | 167 | 156 | 10.5 | 128 | 159 | 1.60 | 156 |
| IIa | 138 | 210 | 177 | 76 | 138 | 177 | 1.36 | 138 |
| IIб | 122 | 205 | 168 | 75 | 122 | 170 | 1.30 | 122 |
| IIв | 130 | 203 | 169 | 69 | 129 | 168 | 1.38 | 150 |
| IIIa | 146 | 205 | 172 | 17 | 143 | 177 | 1.20 | 142 |
| IIIб | 142 | 200 | 178 | 15.5 | 140 | 180 | 1.24 | 132 |
| IIIв | 147 | 208 | 182 | 15.5 | 141 | 188 | 1.26 | 129 |
| IIIг | 151 | 215 | 182 | 15 | 139 | 184 | 1.26 | 131 |
| IIIд | 132 | 205 | 175 | 23 | 127 | 177 | 1.22 | 123 |
| IIIе | 145 | 208 | 186 | 18 | 141 | 188 | 1.26 | 154 |
| IIIж ^в | 150 | 206 | 172 | 3 | – | – | – | – |
| IVa | 137 | 195 | 165 | 83 | 138 | 179 | 1.10 | 137 |
| IVб | 135 | 200 | 170 | 85 | 134 | 180 | 1.16 | 132 |
| IVв | 134 | 200 | 168 | 83 | 135 | 178 | 1.17 | 131 |
| IVг | 138 | 205 | 167 | 74 | 138 | 175 | 1.24 | 138 |
| IVд | 136 | 205 | 166 | 68 | 137 | 176 | 1.18 | 133 |
| IVе | 138 | 210 | 169 | 71 | 139 | 179 | 1.26 | 131 |
| IVж | 140 | 197 | 179 | 41 | 140 | 182 | 1.26 | 140 |
| IVз | 138 | 200 | 177 | 45 | 139 | 182 | 1.26 | 134 |
| IVи | 136 | 200 | 178 | 45 | 137 | 181 | 1.19 | 132 |
| IVк | 138 | 195 | 179 | 32 | 140 | 181 | 1.16 | 139 |
| IVл | 135 | 197 | 176 | 34 | 136 | 179 | 1.20 | 133 |
| IVм | 135 | 195 | 175 | 33 | 137 | 178 | 1.13 | 134 |
| IVн | 140 | 195 | 178 | 30 | 142 | 180 | 1.13 | 144 |
| IVо | 139 | 215 | 188 | 30 | 140 | 190 | 1.26 | 136 |
| IVп | 140 | 195 | 180 | 25 | 141 | 182 | 1.22 | 137 |
| IVр | 146 | 201 | 185 | 21 | 147 | 187 | 1.26 | 142 |
| IVс | 140 | 205 | 186 | 15.5 | 141 | 187 | 1.15 | 133 |
| IVт | 140 | 198 | 178 | 19 | 140 | 180 | 1.14 | 135 |
| IVу | 148 | 205 | 185 | 20 | 148 | 190 | 1.24 | 144 |
| IVф | 142 | 200 | 177 | 17 | 142 | 182 | 1.18 | 135 |
| IVх | 140 | 197 | 180 | 22.5 | 141 | 184 | 1.13 | 138 |

Таблица 197 (продолжение).

| № | ДТГ | | | ТГ, Δm | ДТА, экзопик | | n | $E_{\text{д}}$, кДж/моль |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------|---------------------------|
| | $T_{\text{н}}$ | $T_{\text{о}}$ | $T_{\text{м}}$ | | $T_{\text{н}}$ | $T_{\text{м}}$ | | |
| Va | 103 | 198 | 162 | 61 | 102 | 162 | 1.16 | 90 |
| Vб | 116 | 187 | 162 | 87 | 116 | 164 | 1.14 | 109 |
| Vв | 110 | 195 | 159 | 72 | 112 | 160 | 1.36 | 110 |
| Vг | 132 | 216 | 182 | 63 | 132 | 182 | 1.20 | 113 |
| Vд | 145 | 205 | 185 | 25 | 145 | 186 | 1.36 | 161 |
| VIa | 105 | 185 | 153 | 60 | 105 | 155 | 1.35 | 101 |
| VIб | 123 | 184 | 162 | 65 | 123 | 162 | 1.52 | 160 |
| VIa | 102 | 170 | 146 | 48 | 102 | 148 | 1.53 | 150 |
| VIб | 112 | 182 | 155 | 43 | 110 | 157 | 1.52 | 152 |
| VIв | 110 | 185 | 146 | 52 | 110 | 146 | 1.66 | 178 |
| VIa | 137 | 207 | 179 | 55 | 137 | 179 | 1.44 | 156 |
| VIб | 134 | 200 | 172 | 50 | 134 | 175 | 1.49 | 152 |
| VIa | 131 | 198 | 170 | 45 | 131 | 172 | 1.54 | 158 |
| VIг | 124 | 205 | 165 | 49 | 124 | 168 | 1.43 | 144 |
| IX ^б | 130 | 175 | 164 | 42 | 131 | 164 | 1.10 | 152 |
| IX ^в | 127 | 177 | 162 | 43 | 127 | 163 | 1.16 | 154 |
| IX ^в | 128 | 212 | 165 | 62 | 128 | 166 | 1.26 | 157 |

Примечания. а) $T_{\text{н}}, T_{\text{о}}, T_{\text{м}}$ – соответственно температуры начала, максимума и окончания разложения, Δm – потеря массы. б) 5 град/мин, аргон. в) 7 град/мин, аргон. г) 15 град/мин, аргон. д) 7 град/мин, воздух. е) $T_{\text{м}}(150^{\circ}\text{C}) = T_{\text{н}}$, ж) 10 град/мин, аргон.

Таблица 198.

Данные квантовохимических расчетов пероксидов (Ia–г, IVу–х, IX–XI), спиртов ROH, R'OH и радикалов RO[•], RO[•].

| № | $H_{\text{д}}$, кДж/моль | $\Delta H_{\text{д}}$, кДж/моль | $\Delta H_{\text{д}}$, кДж/моль | ROH, R'OH | $H_{\text{д}}$, $H_{\text{д}}$, кДж/моль | $H_{\text{д}}$, $H_{\text{д}}$, кДж/моль |
|-----|---------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Ia | 25.255 | –389.798 | 20.242 | MeCH ₂ Me ₂ COH | –276.588 | –38.685 |
| Iб | 93.052 | –397.003 | – | Me(CH ₂) ₂ MeCOH | –294.734 | –46.175 |
| Iв | 260.446 | –383.305 | – | Me(CH ₂) ₃ Me ₂ COH | –351.623 | –116.257 |
| Iг | 604.998 | –404.773 | – | цикло–C ₆ H ₁₁ Me ₂ COH | –291.031 | – |
| IVу | –334.875 | –377.911 | – | PhMe ₂ COH | –109.939 | – |
| IVф | –339.749 | –380.953 | – | Ph ₂ COH | 213.146 | – |
| IVх | –357.586 | –381.263 | – | HC≡CMe ₂ COH | –9.899 | 161.753 |
| IX | 168.745 | –391.643 | – | Me ₂ COH | –268.671 | –30.547 |
| Xa | 97.914 | –379.506 | 33.292 | Me(CH ₂) ₇ C≡CMe ₂ COH | –441.094 | – |
| Xб | 92.086 | –381.593 | 30.983 | H ₂ | 3.021 | – |
| Xв | 71.927 | –379.581 | 43.652 | | | |
| XI | –348.243 | –386.903 | – | | | |

Сравнительную оценку термической устойчивости моно- и дизамещенных пероксиалкинов (I-VIII) и пероксида дикумила (IX) проводили по температуре начала разложения (T_n), характеру процесса разложения и величине потери массы (Таблица 197). В зависимости от летучести и устойчивости продуктов распада на кривых дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и термогравиметрии (ТГ) наблюдается от одной выраженной стадии потери массы в случае соединений (IIIa, IVa-в, VIб) до двух – для веществ (Ia, в, IIa-в, IVг-и, Va-д, VIa, VIIa-в, VIIIб, г, IX), трех – для пероксиалкинов (Iб, г, д, IIIб-г, IVп-х, VIIб, VIIIa, в), четырех – для соединений (IIIд-ж, IVл-о) и пяти стадий для пероксида (IVк).

На первой стадии (165-220°C) разложение пероксидов (I-IX) протекает с явно выраженным экзотермическим эффектом [термограммы дифференциального термического анализа (ДТА)], остальные стадии реализуются без заметных тепловых эффектов и соответствуют в значительной мере удалению летучих продуктов распада. На термограммах ДТА имеются четко выраженные экзотермические сигналы с максимумами, характерными для определенных типов пероксиалкинов (Рис. 24, Таблица 197). Экзотермическим сигналам для твердых соединений (Iв, г, IIIa, д, ж, VIIб, VIIIa-в, IX) предшествуют эндотермические сигналы, соответствующие процессу плавления указанных соединений.

Значения T_n определяли для зависимостей ДТГ и ДТА по точкам их пересечения с базовыми линиями (ДТА, Рис. 24), для относительно летучих соединений (Ia, IIa, IVa-г, Vб, в) значения T_n (ДТГ) оценивали по методике [560]. Для пероксиалкина (Iг) с трифенилметилпероксигруппой и в ряду дизамещенных пероксиалкинов с трифенилсилильной группой у группы $C\equiv C$ (IIIв-е) значения T_n (ДТГ) на 5-10°C выше значений T_n (ДТА), что связано с образованием малолетучих и трудноудаляемых продуктов распада. Для сравнительной оценки термической устойчивости пероксидов (I-IX) использовали величину T_n (ДТА), которая практически не зависит от скорости подъема температуры и среды [пероксиды (Iв, IX), Таблица 197]. Обработкой экзотермического сигнала на термограммах ДТА рассчитаны порядок реакции термораспада (n) и энергии активации (E_a) [408]. Для получения сравнительных результатов термолиз пероксидов (I-IX) проводили в одинаковых условиях со скоростью подъема температуры 7 град/мин.

Как видно из данных Таблицы 197, моно- и дизамещенные пероксиалкины (I-VIII) являются относительно термически стабильными соединениями и в зависимости от строения начинают разлагаться с заметной скоростью при 102-148°C. Монозамещенные пероксиалкины (Ia-д) термически стабильны до 107-132°C (Таблица 197), при этом соединения с *трет.*-алкил(аралкил)пероксигруппами (Ia, в, г) по термической устойчивости (T_n 124-132°C) находятся на уровне пероксида (IX) (T_n 127°C). Пероксиалкины с циклоалкилпероксигруппами (Iб, д) менее термически устойчивы (T_n 107, 108°C) по сравнению с соединением (Ia) с *трет.*-алкилпероксигруппой. Это связано, по-видимому, с меньшей подвижностью атомов циклоалкильного радикала при

термическом воздействии по сравнению с атомами алкильного радикала, что затрудняет быстрое распределение избыточной энергии внутри молекулы за счет более высоких энергетических барьеров и стерических затруднений для циклогексанового кольца [1]. Разложение монозамещенных пероксиалкинов (Ia-д) отличается от термораспада пероксида (IX). Рассчитанный порядок реакции термораспада пероксида (IX) близок к единице (n 1.16 при 7 град/мин), E_a 154 кДж/моль (Таблица 197), что согласуется с литературными данными для величин E_a термораспада пероксида (IX) в растворах (138-167.4 кДж/моль) [147]. Монозамещенные пероксиалкины (Ia-д) имеют значения n , существенно отличающиеся от единицы (1.40-1.67), что связано с изменением доли индуцированного разложения. Значения E_a для пероксидов (Ia, в, г) составляют 148-159 кДж/моль, для циклоалкилпероксидов (Iб, д) – 116, 118 кДж/моль. Соответственно замена водорода этилильной группы в пероксиалкинах (Ia-д) триметил(фенил)силильной группой приводит не только к повышению величин T_n (ДТА) до 122-143°C, но и к изменению характера разложения дизамещенных пероксиалкинов (IIa-в, IIIг-е) (Таблица 197). Соединения (IIa-в) с триметилсилильной группой имеют величины n в пределах 1.30-1.38, для аналогичных соединений с трифенилсилильной группой (IIIг-е) n 1.22-1.26. При этом, как и в случае монозамещенных пероксиалкинов (Iб, д), дизамещенные пероксиалкины с циклоалкилпероксигруппами (122, 127°C) и с меньшими величинами E_a (122, 123 кДж/моль), чем аналогичные соединения с *трет.*-алкилпероксигруппами (IIa, IIIа-г) (E_a 129-142 кДж/моль).

Дизамещенные длинноцепные пероксиалкины (IVa-х) (Таблица 197) также обладают большей термической устойчивостью по сравнению с монозамещенными пероксиалкинами (Ia-д). Они начинают разлагаться с заметной скоростью при 134-148°C. Для пероксидов (IVa-х) величины E_a составляют 131-144 кДж/моль, n 1.10-1.26. В их ряду наблюдается некоторое повышение термической устойчивости с увеличением длины алкильного заместителя у тройной связи. Пероксиалкины с гексадецильным (IVр-т) и октадецильным (IVу-х) заместителями имеют величину T_n 140-148°C, что на 5-10°C выше значений T_n аналогичных соединений с меньшей длиной алкильного заместителя. Соединения с *трет.*-бутилпероксигруппами распадаются с большими значениями E_a (до ~9 кДж/моль), чем аналогичные соединения с *трет.*-пентилпероксигруппами (IVб, д, з, л, о, с, ф) и 2-метил-2-пентилпероксигруппами (IVв, е, и, м, п, т, х), что согласуется с данными квантовохимических расчетов функционально-замещенных пероксиалкинов [64] и данными работы [227].

При переходе от дизамещенных пероксиалкинов с одной пероксигруппой (II-IV) к соединениям с двумя пероксигруппами (V-VIII) изменение характера термораспада обусловлено также взаимным влиянием пероксидных групп в молекуле. В зависимости от их строения, дипероксиды (V-VIII) распадаются с E_a от 90 до 178 кДж/моль, n 1.14-1.66 (Таблица 197). *трет.*-Алкил(алкинил)дипероксиды (Va-в, VIa) термически менее стабильны по

сравнению с монопероксидами (Ia, IVa-x) (Таблица 197) и начинают разлагаться с заметной скоростью при 102-116°C, что на ~30°C ниже значений T_n монопероксидов. В ряду дипероксидов (Va-в, VIa) зависимость параметров термического разложения от строения особенно заметна. Так, при переходе от дипероксида (Va) с двумя алкилпероксигруппами к его аналогу (VIa), не содержащему $C\equiv C$ группы с середине молекулы, величина n изменяется от 1.16 до 1.35, E_a – от 90 до 101 кДж/моль соответственно, при этом насыщенный аналог (VIa) распадается с более значительным экзотермическим эффектом (ДТА). Различие в термическом разложении имеется также при переходе от ацетиленового дипероксида (Vб) с двумя *трет.*-бутилпероксигруппами к его диацетиленовому аналогу (VIIa). Дипероксид (Vб) начинает разлагаться при 116°C, n 1.14, E_a 109 кДж/моль; диацетиленовый дипероксид (VIIa) разлагается уже при 102°C, n 1.53, E_a 150 кДж/моль, что связано с увеличением вклада индуцированного разложения. В ряду диацетиленовых дипероксидов (VIIa-в) соединения с различающимися алкилперокси- (VIIб) или алкил- и аралкилпероксигруппами (VIIв) начинают разлагаться при более высоких температурах (100, 112°C) по сравнению с соединением (VIIa) с двумя одинаковыми алкилпероксигруппами. Диацетиленовые пероксиды (VIIa-в) в отличие от ацетиленового дипероксида (Vб) в воздушной среде распадаются спонтанно уже при 130°C. Аналогично монозамещенным пероксиалкинам (Ia-в) замена атома водорода этинильных групп в дипероксиде (Va) атомом иода приводит к заметному повышению термоустойчивости соединений (Vд, VIб) на 42 и 18°C соответственно и к изменению кинетических параметров разложения (Таблица 197).

Кремнийсодержащие дипероксиды (VIIIa-г) обладают повышенной термической стабильностью и начинают разлагаться лишь при 124-137°C. В их ряду, как и в случае кремнийсодержащих монопероксидов (IIa, б, IIIa-д), соединения с алкилпероксигруппами (VIIIa-в) имеют несколько более высокие величины T_n (131-137°C) и E_a (152-158 кДж/моль, n 1.44-1.54), чем соединение с циклоалкилпероксигруппами (VIIIг) (T_n 124°C, E_a 144 кДж/моль) (Таблица 197).

Были предприняты попытки определения значений E_a термораспада ряда нелетучих дизамещенных пероксиалкинов с порядком реакции, близким к единице, путем математической обработки кривых ТГ по методу Бройдо [408], используемому в дериватографии для веществ, разлагающихся в узком интервале температур по реакции первого порядка. В ряду длинноцепных пероксиалкинов (IVy-x) величины E_a термораспада, рассчитанные по методу Бройдо (ТГ) [625], составляют 143-151 кДж/моль, что соизмеримо с экспериментальными значениями E_a термораспада этих соединений (135-144 кДж/моль) (ДТА) (Таблица 197).

Можно предположить, что разложение пероксидов (I-VIII) на первой стадии (до 165-220°C) протекает преимущественно по связи О-О. При разложении длинноцепных пероксиалкинов (IVy-x) с октадецильным радикалом у

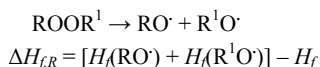
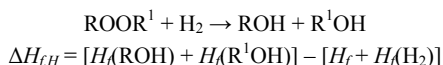
ацетиленовой группы, в нелетучем остатке после первой стадии разложения (до 200-205°C) пероксидные продукты отсутствуют (данные ТСХ на Silufol UV-254, ПМР и ИК спектров). Потеря массы ~20% для соединения (IVф, х) соответствует удалению летучих продуктов, образующихся в результате термораспада и при вторичных реакциях *трет.*-алкоксильных радикалов, полученных при гомолитическом разложении пероксиалкинов (IVу-х) [4, 141, 149]. ПМР и ИК спектры полученных продуктов разложения соединений (IVу-х) указывают на отсутствие алкилпероксидных групп и сохранение остальных фрагментов молекул. Так, в ИК спектре продуктов разложения соединений (IVу) отсутствует характерная полоса при 875 см⁻¹, приписанная в работе [101] скелетным колебаниям *трет.*-бутоксигруппы, хотя в ряде других работ тех же авторов, отнесенная к валентным колебаниям О-О связи [41, 53]; в группе полос (1400-1300 см⁻¹), характеризующих симметричные деформационные колебания групп Me₂C и Me₃C, указывающая на присутствие *трет.*-бутильной группы [163]. Следует отметить, что ИК спектры продуктов разложения пероксиалкинов (IVу-х) практически идентичны, что указывает на протекание их термораспада по одному и тому же сценарию с образованием одинаковой гаммы нелетучих продуктов разложения. Так, в ИК спектрах продуктов разложения сохраняются полосы при 725±5 и 1480±5 см⁻¹, характеризующие колебания углеводородной цепи (CH₂)_n и деформационные колебания метильных и метиленовых групп [163]; две полосы приблизительно одинаковой интенсивности при 1385 и 1370 см⁻¹ свидетельствуют о наличии *гем*-диметильных групп. Имеется также ряд характеристических полос, отсутствующих в ИК спектрах исходных соединений (IVу-х); интенсивные полосы при 1720 и 1680±5 см⁻¹ приблизительно одинаковой интенсивности отвечают карбонильным группам, широкая полоса в области 3400 см⁻¹ свидетельствует о присутствии гидроксильных групп, полосы при 2240 и 2215±1 см⁻¹, приблизительно одинаковой интенсивности, обусловлены наличием связей C≡C [в исходных соединениях (IVу-х) имеется всего одна полоса валентных колебаний C≡C при 2248±1 см⁻¹] [163]. Полученные данные указывают на то, что продукты термического разложения соединений (IVу-х) представляют собой сложную смесь соединений различного строения, в основном, гидрокси- и карбонилсодержащих веществ. Методом колоночной хроматографии [370] на силикагеле L 100-250 мкм (Чехия) (элюент – гексан или смесь гексана с диэтиловым эфиром) из смеси продуктов разложения выделены четыре основные фракции. Анализ спектральных характеристик этих фракций (ПМР и ИК спектры) [163, 183, 361-364] позволил определить присутствие в них следующих ацетиленовых соединений: углеводорода – 2-генэйкозана, кетонов – 3-докозин-2-она и 4-трикозин-2-она, спирта – 2-метокси-3-докозин-2-ола.

С целью подтверждения надежности полученных методом ДТА данных по термической устойчивости пероксиалкинов (I-VIII) были проведены квантово-химические расчеты прочности связи О-О у монозамещенных пероксиалкинов (Ia-г), длинноцепных пероксиалкинов (IVу-х), а также 3-*трет.*-алкил-3-

метилперокси-1-бутинов (Ха-в), являющихся исходными соединениями для синтеза дизамещенных длинноцепных пероксиалкинов (IVa-x) и кремнийсодержащих дипероксидов (VIIa-г). Для сравнения и изучения предикативных возможностей квантово-химического моделирования, были также проведены квантово-химические расчеты строения и свойств пероксида (IX) и гипотетического, еще не синтезированного и не описанного в литературе дизамещенного пероксиалкина с циклоалкилпероксигруппой – 2-метил-2-(2-циклогексил-2-пропилперокси)-3-докозина (XI). Для квантово-химических расчетов использовали полуэмпирический метод ССП МО ЛКАО в валентном приближении МПДП [385, 386] с полной оптимизацией геометрических параметров [213, 214] с использованием программного пакета GAMESS [215]. Рассчитанные теплоты образования (H_f) [385], теплоты гидрирования и распада связи О-О пероксидов приведены в Таблице 198.

Метод МПДП достаточно хорошо передает структурные характеристики исследуемых соединений, за исключением некоторого систематического занижения длины связи О-О на $\sim 0.15 \text{ \AA}$ [100].

Теплоты гидрирования и распада связи О-О ($\Delta H_{f,H}$ и $\Delta H_{f,R}$) рассчитывали из термохимических уравнений реакций [387-392].



Теплота образования водорода $H_f(\text{H}_2)$ 3.03 кДж/моль [214].

Рассчитанные теплоты образования [$H_f(\text{ROH})$, $H_f(\text{R}^1\text{OH})$, $H_f(\text{RO}^\cdot)$ и $H_f(\text{R}^1\text{O}^\cdot)$] спиртов (ROH и R^1OH) представлены в Таблице 198.

При оптимизации геометрии систем с открытыми оболочками (свободных радикалов) необходимо использовать другое приближение с учетом многоэлектронного конфигурационного взаимодействия [217, 437-439]. Это приводит к существенному изменению энергетических характеристик системы и многократно увеличивает трудоемкость расчетов, что не позволяет корректно рассчитывать величины $\Delta H_{f,R}$ распада пероксидов на радикалы. Поэтому для оценки прочности связи О-О пероксиалкинов использованы только рассчитанные теплоты гидрирования $\Delta H_{f,H}$ (Таблица 198).

Как видно из представленных в Таблице 198 данных, результаты квантово-химических расчетов в основном согласуются с результатами оценки термической устойчивости методом ДТА. Анализ значений теплот гидрирования показывает, что прочность связи О-О в моно- (Ia, Ха-в) и дизамещенных пероксиалкинах (IVу-x) с *трет.*-алкилпероксигруппами несколько выше по сравнению с пероксиалкинами с циклоалкил- (Iб, XI) и аралкилпероксигруппами

(Iв, г) [теплоты гидрирования соединений (Iа, IVу-х, IXа-в) в среднем на ~13 кДж/моль ниже, чем у соединений (Iб-г, XI)]. В ряду алкилпероксидов (Iа, IVу-х, IXа-в), как и в случае их термораспада, также наблюдается снижение прочности связи О-О (теплоты гидрирования) при переходе от соединений с *трет.*-бутилпероксигруппой (IVу, IXа) к соединениям с *трет.*-пентилперокси- (IVф, IXб), 2-метил-2-пентилперокси- (IVх, IXв) и 2-метил-2-гептилпероксигруппами (Iа). Некоторая несогласованность данных по термической устойчивости пероксида (IX) и аралкилпероксида (Iв) и прочности связи при их гидрировании (квантовохимические расчеты) связана с тем, что для термического разложения при переходе от пероксида (IX) к аралкилпероксиду (Iв) заметно изменяется характер процесса термораспада, что связано с увеличением доли индуцированного разложения при распаде соединения (Iв). Несколько большая прочность связи О-О в пероксиде (X) относительно исходного пероксиалкина (Iб) (Таблица 198) также согласуется с данными о повышенной термической устойчивости дизамещенных пероксиалкинов по сравнению с монозамещенными пероксиалкинами (Таблица 197).

Более подробно материалы подглавы 11.12. изложены в работах [101, 621].

11.13. Термодинамические характеристики испарения некоторых ацетиленовых кремнийсодержащих пероксидов

Определение эффузионным методом Кнудсена температурных зависимостей давления насыщенного пара и энтальпии испарения ацетиленовых γ-кремнийсодержащих [102] и карборансодержащих пероксидов [429] имеет большое научно-практическое значение.

В работе [103] приведены результаты экспериментального определения энтальпий испарения пяти ацетиленовых кремнийсодержащих пероксидов.

I – 3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-трифенил-
силлил-1-бутина $((\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$,
II – 3-метил-3-*трет.*-амилперокси-1-трифенилсиллил-
1-бутина $(\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$,
III – 3-метил-3-*трет.*-гексилперокси-1-трифенилси-
лил-1-бутина $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$,
IV – диметилди[3-метил-3-*трет.*-амилперокси-1-бути-
нил]силана $([\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2)$,
V – 3-метил-3-[2-циклогексилпропилперо-
кси]-1-триметилсиллил-1-бутина $(\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_3)_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3)$.

Образцы исследованных соединений синтезировали по методикам [69, 130]. Очистку кристаллического соединения I проводили низкотемпературной перекристаллизацией из гексана. Жидкие вещества II и III очищали удалением летучих примесей вакуумированием в течение 3-4 ч при температуре 323 К и давлении 0.3 кПа, а жидкие соединения IV, V – перегонкой в вакууме.

Идентификацию образцов проводили при помощи элементного анализа на содержание углерода, кремния и активного кислорода, а также ИК-, УФ- и ПМР-

спектроскопии и определением молекулярной массы криоскопическим методом в бензоле. Индивидуальность соединений подтверждали методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV-254 [219, 368, 369]. Чистоту соединений определяли методом жидкостной хроматографии высокого давления с помощью системы, состоящей из насоса, УФ- и рефрактометрического детекторов, колонки «Seraon SGX CN» (длина – 150 мм, диаметр – 3.3 мм, размер частиц 7 мкм). Элюент: смесь гептан-изопропанол в соотношении 98 : 2 (об. ч.). Содержание основного компонента составляло не менее 99.2 мас. % для всех исследованных соединений I-V. Природу примесей установить не удалось.

Температурную зависимость давления насыщенного пара соединений определяли интегральным эффузионным методом Кнудсена. Конструкция экспериментальной установки заимствована из работы [626]. Особенности конструкции камеры и методики проведения опытов выбирали согласно рекомендациям работы [627].

Надежность работы установки проверяли по эталонной бензойной кислоте марки К-1. В камерах с эффузионными отверстиями диаметром 0.5903 и 0.3247 мм были проведены две серии опытов по определению температурной зависимости давления пара бензойной кислоты в интервале 318-348 К. Результаты измерений обрабатывали методом наименьших квадратов при 95%-ном доверительном интервале с участием критерия Стьюдента и представляли в форме следующих линейных уравнений:

$$\ln p_k = (34.8 \pm 0.4) - (111.1 \pm 1.3) \times 10^2 T^{-1},$$

$$\ln p_k = (35.0 \pm 0.5) - (111.5 \pm 1.5) \times 10^2 T^{-1}.$$

Значения энтальпий сублимации, рассчитанные на основе этих уравнений, совпадают в пределах погрешности эксперимента (92.4 ± 1.1 и 92.7 ± 1.3 кДж/моль) и согласуются с имеющимися литературными данными [628]. Давление насыщенного пара бензойной кислоты определяли согласно рекомендациям работы [629], экстраполируя значения давления пара в камерах с различной площадью отверстий на «нулевую» площадь. Поправочный множитель для мембраны с диаметром 0.3247 мм составил 1.04, а для мембраны с диаметром 0.5903 мм – 1.14, что впоследствии использовали для расчета давления насыщенного пара кремнийорганических пероксидов. Для каждого из соединений проводили серию из восьми-одиннадцати опытов. Легколетучие примеси, которые могли бы существенно исказить результаты эксперимента, удалялись на стадии «формовки» образца. Образец считали «сформованным» при воспроизведении скорости испарения в пределах 1% при фиксированной температуре. Погрешности определения давления, которые могли бы внести примеси в количестве до 0.8 мас. % с меньшим, чем у исследованных веществ давлением насыщенного пара, лежат в пределах точности измерений.

Таблица 199. Результаты экспериментального определения температурной зависимости давления насыщенного пара исследованных соединений.

| $\tau, \text{с}$ | $\Delta m \times 10^3, \text{г}$ | $T, \text{К}$ | $p_{\kappa}, \text{Па}$ | $p, \text{Па}$ | $\tau, \text{с}$ | $\Delta m \times 10^3, \text{г}$ | $T, \text{К}$ | $p_{\kappa}, \text{Па}$ | $p, \text{Па}$ |
|------------------|----------------------------------|---------------|-------------------------|----------------|------------------|----------------------------------|---------------|-------------------------|----------------|
| I | | | | | IV | | | | |
| 3666 | 1.085 | 378.1 | 0.233 | 0.266 | 3624 | 0.790 | 318.2 | 0.177 | 0.202 |
| 3667 | 0.975 | 378.0 | 0.230 | 0.262 | 3625 | 0.780 | 318.0 | 0.174 | 0.198 |
| 3672 | 0.985 | 378.1 | 0.232 | 0.264 | 3621 | 1.295 | 323.1 | 0.293 | 0.334 |
| 3668 | 1.545 | 383.2 | 0.367 | 0.418 | 3620 | 1.340 | 323.1 | 0.303 | 0.345 |
| 3682 | 1.560 | 383.2 | 0.369 | 0.421 | 3622 | 2.235 | 328.0 | 0.508 | 0.579 |
| 3712 | 2.410 | 388.1 | 0.569 | 0.649 | 3021 | 1.860 | 328.0 | 0.507 | 0.578 |
| 3666 | 2.375 | 388.0 | 0.568 | 0.648 | 3620 | 2.175 | 328.0 | 0.495 | 0.564 |
| 1867 | 1.945 | 393.0 | 0.919 | 1.048 | 2721 | 2.725 | 333.1 | 0.831 | 0.947 |
| 1868 | 2.005 | 393.1 | 0.946 | 1.078 | 2721 | 2.640 | 333.0 | 0.805 | 0.918 |
| 1867 | 3.200 | 398.2 | 1.522 | 1.735 | 1822 | 3.030 | 338.0 | 1.391 | 1.586 |
| II | | | | | 1821 | 2.930 | 338.0 | 1.346 | 1.534 |
| 3680 | 0.950 | 378.0 | 0.219 | 0.250 | V | | | | |
| 3673 | 0.950 | 378.0 | 0.220 | 0.251 | 3628 | 1.705 | 307.2 | 1.524 | 1.585 |
| 3669 | 1.400 | 382.7 | 0.327 | 0.373 | 3628 | 2.055 | 309.1 | 1.841 | 1.915 |
| 3688 | 2.400 | 388.0 | 0.561 | 0.640 | 2728 | 1.865 | 311.1 | 2.232 | 2.321 |
| 2263 | 1.550 | 387.8 | 0.552 | 0.629 | 2728 | 2.245 | 313.2 | 2.694 | 2.802 |
| 3668 | 2.400 | 388.0 | 0.564 | 0.643 | 1828 | 1.720 | 314.7 | 3.088 | 3.212 |
| 1866 | 2.050 | 393.1 | 0.953 | 1.086 | 2728 | 2.480 | 314.6 | 2.986 | 3.105 |
| 1876 | 2.100 | 393.2 | 0.972 | 1.108 | 2733 | 2.790 | 315.7 | 3.356 | 3.490 |
| III | | | | | 2728 | 3.180 | 317.2 | 3.841 | 3.995 |
| 3717 | 1.150 | 383.1 | 0.260 | 0.296 | | | | | |
| 3711 | 1.100 | 383.0 | 0.249 | 0.284 | | | | | |
| 3720 | 1.100 | 383.0 | 0.249 | 0.284 | | | | | |
| 3756 | 3.100 | 393.2 | 0.704 | 0.803 | | | | | |
| 3709 | 2.900 | 393.0 | 0.667 | 0.760 | | | | | |
| 3716 | 2.950 | 393.0 | 0.678 | 0.773 | | | | | |
| 1928 | 2.500 | 398.0 | 1.114 | 1.270 | | | | | |
| 1923 | 2.600 | 398.1 | 1.161 | 1.324 | | | | | |
| 2005 | 2.600 | 398.0 | 1.114 | 1.270 | | | | | |

Таблица 200 Коэффициенты линейного уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара и энтальпия испарения исследованных соединений.

| Соединение | $\Delta T, \text{К}$ | A | $-B \times 10^{-2}, \text{К}$ | $p, \%$ | $\Delta_p H, \text{кДж/моль}$ |
|------------|----------------------|----------------|-------------------------------|---------|-------------------------------|
| I | 378–398 | 35.5 ± 1.0 | 139.4 ± 3.9 | 99.93 | 115.9 ± 3.2 |
| II | 378–393 | 36.9 ± 1.8 | 144.7 ± 7.0 | 99.86 | 120.3 ± 5.8 |
| III | 383–398 | 38.4 ± 0.9 | 151.9 ± 3.6 | 99.97 | 126.3 ± 3.0 |
| IV | 318–338 | 33.2 ± 0.6 | 110.7 ± 1.9 | 100.00 | 92.0 ± 1.6 |
| V | 307–318 | 29.5 ± 0.8 | 89.2 ± 2.4 | 99.94 | 74.2 ± 2.0 |

Вакуумная система установки обеспечивала достижение разрежения 0.1 Па за 45 ± 10 с. Массу эффундировавшего вещества Δm определяли взвешиванием эффузионной камеры с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ г. Точность термостатирования, определения температуры и времени эффузии составляла ± 0.1 К, ± 0.05 К и ± 1 с соответственно. Эффективное время (расчетное время эффузии в стационарном режиме, при котором масса эффундировавшего вещества равна таковой в нестационарном режиме) определялось для каждого из соединений в отдельных сериях опытов и составляло 20–107 с. Температурный интервал, в котором удалось исследовать соединение I ($T_{\text{пл.}} = 344$ К), соответствует его жидкому агрегатному состоянию.

Результаты эффузионных измерений исследованных веществ, включая давление насыщенного пара p и давление пара в камере p_{κ} , представлены в Таблице 199. Коэффициенты линейного уравнения температурной зависимости

давления насыщенного пара $\ln p = A + B/T$ и энтальпия испарения $\Delta_v H$, средняя в исследованном интервале температур ΔT , приведены в Таблице 200. Другие принятые обозначения: T – температура опыта, τ – общее время эффузии, ρ – коэффициент корреляции.

В гомологическом ряду соединений I, II, III наблюдается увеличение энтальпии испарения, которое соответствует групповому вкладу CH_2 -инкремента, равному 4.8 кДж/моль [629].

Более подробно материалы подглавы 11.13. изложены в работах [102, 103, 489].

11.14. Термодинамические свойства и кинетические характеристики термолита ацетиленовых кремнийсодержащих пероксидов

Кремнийорганические пероксиды обладают целым спектром ценных свойств, среди которых необходимо отметить высокую термостойкость, гидрофобность, стойкость к гидролизу и стабильность при хранении [141]. Основное применение этих соединений – различные свободнорадикальные процессы, в том числе, вулканизация эластомеров [630], высокотемпературное (150-300°C) инициирование полимеризации, модификация полимеров и отверждение лаковых композиций [631]. Промышленный синтез и использование кремнийорганических пероксидов требует знания надежных термодинамических характеристик. Для пероксидов, в первую очередь, это – энергия пероксидной связи, определяющая скорость генерирования свободных радикалов и тесно связанная с ней характеристика кинетики термолита – термическая устойчивость.

В работе [104] приведены результаты экспериментального определения энтальпии сгорания и испарения шести жидких кремнийсодержащих ацетиленовых пероксидов: I – 3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-триметилсилил-1-бутина, II – 3-метил-3-*трет.*-амилперокси-1-триметилсилил-1-бутина, III – 3-метил-3-*трет.*-гексилперокси-1-триметилсилил-1-бутина, IV – 3-метил-3-[2-циклогексилпропилперокси]-1-триметилсилил-1-бутина, V – диметилди[3-метил-3-*трет.*-амилперокси-1-бутинил]силана, VI – 2,5-диметил-2-*трет.*-бутилперокси-5-триметилсилилпероксигексина-3, а также характеристики кинетики термолита соединений I, II, IV, VI, VII; VII – 2,5-диметил-2,5-гесаметилдисилилпероксигексин-3. Кроме этих соединений, для сравнительного анализа термической устойчивости и определения энергии пероксидной связи был исследован пероксид VIII – 2,5-ди-*трет.*-бутилперокси-2,5-диметилгексин-3.

Образцы исследованных соединений синтезировали по методике [69]. Пероксиды I-V, VIII очищали вакуумной перегонкой, а VI, VII – вакуумированием при 323 К и 0.1 кПа. Идентификацию образцов проводили при помощи элементного анализа, ИК, УФ и ПМР спектроскопии. Чистоту соединений I-VIII определяли методом жидкостной хроматографии высокого

давления с помощью системы, состоящей из насоса, УФ- и рефрактометрического детекторов, колонки «Separon SGX CN» (длина – 150 мм, диаметр – 3.3 мм, размер частиц 7 мкм). Элюент: смесь гептан-изопропанол в соотношении 98 : 2 (об. ч.). Содержание основного компонента составляло не менее 99.2 мас. % для всех исследованных соединений I-VIII. Природу примесей установить не удалось.

Температурную зависимость давления насыщенного пара соединений определяли интегральным эффузионным методом Кнудсена. Конструкция экспериментальной установки, надежность ее работы, особенности методики проведения экспериментов и первичные данные о температурной зависимости эффузии соединений IV, V приведены в работе [103]. Особенности конструкции камеры и методики проведения опытов выбирали согласно рекомендациям работы [627]. Для каждого из соединений I-VIII проводили серию из 7-15 опытов. Летучие примеси могли существенно исказить результаты, поэтому их удаляли на начальной стадии эксперимента. Эту стадию считали завершенной, когда скорость испарения образца воспроизводилась в пределах 1% при фиксированной температуре. Погрешности определения давления, которые могли бы внести нелетучие примеси в количестве до 0.8 мас. % лежат в пределах точности измерений. Массу эффундировавшего вещества Δm определяли взвешиванием эффузионной камеры с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ г. Точность термостатирования, определения температуры и времени эффузии составляла ± 0.1 К, ± 0.05 К и ± 1 с соответственно.

Результаты эффузионных измерений исследованных пероксидов, включая давление насыщенного пара p и давление пара в камере p_k , представлены в Таблице 201. Коэффициенты линейного уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара $\ln p = A + B/T$ и энтальпии испарения ΔH , средние в исследованных интервалах температур ΔT , приведены в Таблице 202.

Энтальпии сгорания пероксидов определяли на модернизированном калориметре В-08 МА, оснащенном изотермической (± 0.003 К) оболочкой. Энергетический эквивалент калориметрической системы W определяли с точностью $\pm 0.06\%$ сжиганием эталонной бензойной кислоты марки К-1 (содержание основного компонента 99.995 мол. %). Теплота сгорания бензойной кислоты с учетом фактора Джессупа составляла 26426.9 Дж/г. Начальное давление кислорода, предварительно очищенного от горючих примесей, углекислого газа и воды, составляло $29.4 \cdot 10^5$ Па. Начальная температура главного периода во всех экспериментах составляла 298.15 К.

Перед сжиганием образцы пероксидов герметизировали в двойных териленовых ампулах. После каждого сжигания проводили количественный анализ продуктов сгорания на присутствие моно- и диоксида углерода, сажи и азотной кислоты. Количество образовавшегося диоксида углерода определяли по методу Россини [392] с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г. Надежность газового анализа подтверждена серией калибровочных экспериментов по сжиганию стандартной бензойной кислоты марки К-1.

Таблица 201. Результаты экспериментального определения температурной зависимости давления насыщенного пара соединений I–III, VI и VIII.

| τ, с | $\Delta m \times 10^3$, г | T, K | p_k , Па | p , Па | τ, с | $\Delta m \times 10^3$, г | T, K | p_k , Па | p , Па |
|------|----------------------------|-------|------------|----------|------|----------------------------|-------|------------|----------|
| I | | | | | III | | | | |
| 2436 | 8.545 | 277.6 | 12.33 | 12.82 | 2479 | 3.500 | 287.1 | 4.290 | 4.462 |
| 2437 | 8.245 | 277.6 | 11.87 | 12.34 | 2750 | 4.165 | 289.1 | 5.120 | 5.325 |
| 2437 | 9.310 | 278.7 | 13.44 | 13.98 | 2749 | 4.900 | 291.1 | 6.047 | 6.289 |
| 2437 | 9.920 | 279.5 | 14.34 | 14.91 | 2749 | 5.875 | 293.0 | 7.276 | 7.567 |
| 2436 | 10.625 | 280.4 | 15.39 | 16.01 | 2754 | 7.120 | 295.1 | 8.832 | 9.185 |
| 2437 | 10.505 | 280.4 | 15.21 | 15.82 | 2749 | 8.475 | 297.0 | 10.57 | 10.99 |
| 2437 | 11.320 | 281.2 | 16.43 | 17.09 | 1850 | 6.100 | 297.9 | 11.24 | 11.69 |
| 2437 | 12.190 | 282.1 | 17.70 | 18.41 | VI | | | | |
| 2437 | 13.160 | 283.0 | 19.15 | 19.92 | 2728 | 1.670 | 289.3 | 1.906 | 1.982 |
| 2437 | 14.200 | 283.9 | 20.70 | 21.53 | 2767 | 1.650 | 289.2 | 1.856 | 1.930 |
| 2437 | 15.215 | 284.8 | 22.19 | 23.08 | 2728 | 1.905 | 291.0 | 2.181 | 2.268 |
| 2437 | 15.955 | 285.6 | 23.33 | 24.26 | 2729 | 1.910 | 291.0 | 2.187 | 2.274 |
| 2437 | 16.845 | 286.4 | 24.65 | 25.64 | 2728 | 2.260 | 293.0 | 2.599 | 2.703 |
| 2437 | 17.560 | 287.1 | 25.75 | 26.78 | 2728 | 2.245 | 293.0 | 2.580 | 2.683 |
| II | | | | | 2728 | 3.000 | 296.0 | 3.466 | 3.605 |
| 2436 | 3.870 | 277.6 | 5.419 | 5.636 | 2728 | 2.945 | 296.0 | 3.403 | 3.539 |
| 2437 | 4.115 | 278.7 | 5.771 | 6.002 | 2728 | 4.270 | 300.0 | 4.964 | 5.163 |
| 2435 | 4.085 | 278.7 | 5.737 | 5.966 | 2727 | 4.230 | 300.0 | 4.920 | 5.117 |
| 2436 | 4.510 | 279.7 | 6.329 | 6.582 | 2727 | 5.475 | 303.0 | 6.398 | 6.654 |
| 2436 | 4.980 | 280.8 | 6.993 | 7.273 | 2728 | 5.450 | 303.0 | 6.370 | 6.625 |
| 2436 | 5.295 | 281.9 | 7.453 | 7.751 | VIII | | | | |
| 2135 | 5.135 | 283.0 | 8.294 | 8.626 | 3600 | 1.233 | 289.0 | 1.096 | 1.140 |
| 2437 | 6.600 | 284.1 | 9.344 | 9.718 | 3601 | 1.221 | 289.0 | 1.085 | 1.128 |
| 2436 | 7.190 | 285.2 | 10.19 | 10.60 | 3600 | 1.609 | 291.0 | 1.435 | 1.492 |
| 2437 | 7.795 | 286.2 | 11.07 | 11.51 | 3605 | 1.599 | 291.0 | 1.424 | 1.481 |
| 2436 | 8.500 | 287.2 | 12.10 | 12.58 | 3600 | 2.121 | 293.0 | 1.898 | 1.974 |
| 2435 | 9.255 | 288.2 | 13.20 | 13.73 | 3600 | 2.111 | 293.0 | 1.889 | 1.965 |
| 2435 | 10.210 | 289.2 | 14.58 | 15.16 | 3600 | 2.995 | 296.0 | 2.693 | 2.801 |
| 2435 | 11.170 | 290.2 | 16.00 | 16.64 | 3603 | 2.985 | 296.0 | 2.682 | 2.789 |
| 2435 | 12.110 | 291.2 | 17.35 | 18.04 | 3600 | 5.055 | 300.0 | 4.576 | 4.759 |
| | | | | | 3600 | 5.045 | 300.0 | 4.567 | 4.750 |
| | | | | | 3609 | 7.020 | 303.0 | 6.371 | 6.626 |
| | | | | | 3600 | 6.978 | 303.0 | 6.349 | 6.603 |

Таблица 202. Коэффициенты линейного уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара и энтальпия испарения исследованных соединений (p – коэффициент корреляции).

| Соединение | M, г/моль | ΔT , K | A | $-B \times 10^{-2}$, K | p , % | $\Delta_v H$, кДж/моль |
|------------|-----------|----------------|----------------|-------------------------|---------|-------------------------|
| I | 228.409 | 277–288 | 25.7 ± 0.7 | 64.4 ± 1.9 | 99.93 | 53.5 ± 1.6 |
| II | 242.436 | 277–292 | 27.1 ± 0.6 | 70.5 ± 1.8 | 99.92 | 58.7 ± 1.5 |
| III | 256.463 | 287–298 | 28.5 ± 0.8 | 77.5 ± 2.2 | 99.98 | 64.4 ± 1.9 |
| IV | 296.528 | 307–318 | 29.5 ± 0.8 | 89.2 ± 2.4 | 99.94 | 74.2 ± 2.0 |
| V | 396.646 | 318–338 | 33.2 ± 0.6 | 110.7 ± 1.9 | 100.00 | 92.0 ± 1.6 |
| VI | 302.489 | 289–303 | 27.8 ± 0.4 | 78.6 ± 1.3 | 99.99 | 65.4 ± 1.1 |
| VIII | 286.407 | 289–303 | 38.4 ± 0.6 | 110.4 ± 1.7 | 99.99 | 92.0 ± 1.4 |

Примечание. Величины атомных относительных масс взяты из [632].

Содержание монооксида углерода контролировали в отдельных опытах при помощи индикаторных трубок с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ г. Количество сажи, которая образовалась на стенках платинового тигля, определяли взвешиванием с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ г.

При расчете учитывали поправки на сгорание териленовой ампулы Q_a , хлопчатобумажной нити Q_n , образование сажи Q_c и раствора азотной кислоты Q_k , используя следующие данные по теплотам сгорания (Дж/г) в условиях бомбы.

Таблица 203. Результаты экспериментального определения энергий сгорания исследованных соединений (K – полнота сгорания).

| m , г | ΔT , В | Q_{Σ} , Дж | $Q_{\text{в}}$, Дж | $Q_{\text{г}}$, Дж | $Q_{\text{к}}$, Дж | $Q_{\text{с}}$, Дж | K , % | $-\Delta U_{\text{в}}$, Дж/г |
|-------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------|-------------------------------|
| I; $W = 14939$ Дж/В | | | | | | | | |
| 0.165110 | 0.4949 | 7393.5 | 39.3 | 1039.0 | 1.2 | 8.2 | 99.56 | 38460 |
| 0.163470 | 0.4837 | 7226.1 | 35.2 | 968.4 | 1.8 | 6.1 | 99.33 | 38349 |
| 0.183040 | 0.5391 | 8053.8 | 34.1 | 1020.2 | 1.8 | 6.6 | 99.52 | 38451 |
| 0.161895 | 0.4822 | 7203.7 | 31.7 | 974.2 | 2.4 | 9.8 | 99.87 | 38379 |
| 0.148430 | 0.4566 | 6821.3 | 36.3 | 1010.9 | 1.8 | 9.8 | 99.95 | 38371 |
| 0.137905 | 0.4237 | 6329.8 | 39.3 | 1037.1 | 1.8 | 8.2 | 99.42 | 38363 |
| 0.128665 | 0.4007 | 5986.2 | 33.4 | 1027.9 | 1.8 | 4.9 | 99.55 | 38474 |
| II; $W = 14931$ Дж/В | | | | | | | | |
| 0.128540 | 0.4371 | 6526.3 | 143.7 | 1402.5 | 8.3 | – | 99.49 | 38877 |
| 0.115450 | 0.4096 | 6115.5 | 145.5 | 1495.4 | 3.5 | – | 99.49 | 38922 |
| 0.135395 | 0.4538 | 6775.5 | 136.8 | 1402.7 | 3.5 | – | 99.59 | 38803 |
| 0.113070 | 0.4023 | 6006.5 | 122.2 | 1510.4 | 1.8 | – | 99.66 | 38800 |
| 0.166295 | 0.5092 | 7602.6 | 49.6 | 1081.3 | 1.2 | 8.9 | 100.00 | 38962 |
| 0.168735 | 0.5086 | 7593.7 | 53.5 | 973.9 | 1.5 | 4.6 | 99.79 | 39013 |
| 0.163480 | 0.4920 | 7345.8 | 44.7 | 967.1 | 1.2 | 8.9 | 100.00 | 38788 |
| 0.168150 | 0.5052 | 7542.9 | 40.5 | 999.5 | 1.5 | 10.7 | 99.24 | 39028 |
| 0.154185 | 0.4680 | 6987.5 | 42.9 | 960.9 | 1.2 | 5.3 | 99.72 | 38944 |
| 0.132215 | 0.4162 | 6214.1 | 38.6 | 1042.2 | 1.5 | 3.6 | 99.72 | 38946 |
| 0.161785 | 0.4876 | 7280.1 | 39.3 | 973.6 | 1.2 | 4.4 | 99.95 | 38777 |
| III; $W = 14939$ Дж/В (опыты 1, 2, 5, 6); $W = 14931$ Дж/В (опыты 3, 4) | | | | | | | | |
| 0.163585 | 0.5012 | 7487.6 | 34.2 | 1072.6 | 1.8 | 3.3 | 99.23 | 39318 |
| 0.143260 | 0.4461 | 6664.4 | 38.4 | 1032.5 | 1.8 | 4.9 | 99.47 | 39274 |
| 0.139700 | 0.4637 | 6923.3 | 112.8 | 1360.8 | 1.8 | – | 99.00 | 39395 |
| 0.116295 | 0.4000 | 5972.2 | 106.1 | 1333.3 | 1.2 | – | 99.03 | 39354 |
| 0.124585 | 0.3993 | 5965.3 | 34.7 | 1064.7 | 0.6 | 11.0 | 99.58 | 39305 |
| 0.127870 | 0.4098 | 6122.1 | 43.0 | 1085.3 | 0.6 | 8.2 | 99.36 | 39365 |
| IV; $W = 14931$ Дж/В (опыты 1–4); $W = 14939$ Дж/В (опыты 5–8) | | | | | | | | |
| 0.115280 | 0.3995 | 5964.7 | 116.1 | 1274.6 | 3.5 | – | 99.70 | 39770 |
| 0.122200 | 0.4046 | 6040.9 | 53.6 | 1161.8 | 1.8 | 12.6 | 99.37 | 39828 |
| 0.120280 | 0.4051 | 6048.4 | 49.8 | 1217.9 | 1.8 | 11.8 | 99.95 | 39844 |
| 0.092580 | 0.3318 | 4953.9 | 65.8 | 1203.2 | 1.2 | 11.2 | 100.00 | 39811 |
| 0.158190 | 0.4839 | 7229.1 | 45.1 | 930.4 | 2.4 | 8.2 | 99.55 | 39749 |
| 0.137450 | 0.4368 | 6525.5 | 37.6 | 1063.5 | 2.4 | 6.6 | 99.42 | 39726 |
| 0.143495 | 0.4450 | 6648.0 | 38.4 | 935.0 | 2.4 | 6.6 | 99.72 | 39686 |
| 0.108025 | 0.3533 | 5278.1 | 42.6 | 970.5 | 1.8 | 9.8 | 99.49 | 39759 |
| V; $W = 14931$ Дж/В | | | | | | | | |
| 0.098340 | 0.3292 | 4915.1 | 60.9 | 1186.7 | 2.4 | 16.7 | 99.59 | 37587 |
| 0.111095 | 0.3580 | 5345.1 | 63.7 | 1148.6 | 2.4 | 15.4 | 99.42 | 37531 |
| 0.110580 | 0.3552 | 5303.3 | 71.4 | 1113.8 | 2.4 | 15.3 | 99.59 | 37511 |
| 0.095815 | 0.3150 | 4703.1 | 73.5 | 1049.1 | 1.8 | 9.0 | 99.73 | 37546 |
| 0.107615 | 0.3552 | 5303.3 | 68.7 | 1227.2 | 2.4 | 12.6 | 99.49 | 37532 |
| 0.103725 | 0.3270 | 4882.3 | 59.6 | 953.9 | 2.4 | 11.8 | 99.51 | 37579 |
| 0.109440 | 0.3428 | 5118.2 | 63.0 | 966.8 | 1.8 | 17.4 | 99.79 | 37575 |
| VI; $W = 14939$ Дж/В | | | | | | | | |
| 0.156265 | 0.4322 | 6456.8 | 45.9 | 995.8 | 2.4 | 8.2 | 99.49 | 34869 |
| 0.156380 | 0.4278 | 6391.0 | 43.4 | 920.1 | 2.4 | 4.9 | 99.64 | 34849 |
| 0.148235 | 0.4137 | 6180.4 | 45.9 | 986.6 | 1.8 | 6.6 | 99.74 | 34851 |
| 0.147170 | 0.4095 | 6117.6 | 40.9 | 951.0 | 1.8 | 6.6 | 99.71 | 34861 |
| 0.154790 | 0.4280 | 6394.0 | 36.5 | 1013.1 | 1.5 | 6.9 | 99.07 | 34857 |
| 0.149505 | 0.4372 | 6531.5 | 186.5 | 1148.4 | 3.0 | 18.0 | 99.98 | 34878 |
| 0.114755 | 0.3366 | 5028.6 | 46.8 | 1019.9 | 1.8 | 8.2 | 99.32 | 34836 |
| VIII; $W = 14481$ Дж/В | | | | | | | | |
| 0.149205 | 0.4502 | 6519.3 | 44.3 | 1248.2 | 5.3 | 19.7 | 99.24 | 35398 |
| 0.113700 | 0.3602 | 5216.1 | 52.6 | 1183.9 | 3.0 | 14.8 | 99.10 | 35423 |
| 0.116900 | 0.3740 | 5415.9 | 50.1 | 1266.5 | 3.5 | 13.1 | 99.35 | 35379 |
| 0.119000 | 0.3731 | 5402.9 | 47.6 | 1185.1 | 3.0 | 16.4 | 99.25 | 35422 |
| 0.141250 | 0.4280 | 6197.9 | 59.3 | 1190.8 | 5.3 | 19.7 | 99.27 | 35389 |
| 0.117650 | 0.3655 | 5292.8 | 62.7 | 1117.4 | 3.0 | 18.0 | 99.08 | 35410 |

Терилен 22944.2 Дж/г [633]; хлопчатобумажная нить 16704.2 [106]; сажа 32800 [388]; образование азотной кислоты 59 кДж/моль [392]. Количество углекислого газа, который образуется при сжигании 1 г терилена и хлопчатобумажной нити составляет соответственно 2.2872 и 1.6284 г.

Результаты определения энергий сгорания $\Delta U_{\text{в}}$ исследованных пероксидов представлены в Таблице 203 (m – масса исходного образца, ΔT – истинный подъем температуры в опыте, Q_{Σ} – общее количество выделенной энергии).

Таблица 204. Стандартные энтальпии сгорания и образования ацетиленовых пероксидов.

| Соединение | $-\Delta_c U_{298.15\text{ К}}^\circ$ | π | $-\Delta nRT$ | $-\Delta_c H_{298.15\text{ К}}^\circ$ | $-\Delta_f H_{298.15\text{ К}}^\circ$ (ж) | $-\Delta_f H_{298.15\text{ К}}^\circ$ (г, опыт) | $-\Delta_f H_{298.15\text{ К}}^\circ$ (г), расч |
|------------|---------------------------------------|-------|---------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| кДж/моль | | | | | | | |
| I | 8770 ± 11 | 2 | 15 | 8785 ± 11 | 307 ± 11 | 254 ± 11 | 249 |
| II | 9427 ± 15 | 3 | 16 | 9443 ± 15 | 328 ± 15 | 269 ± 15 | 269 |
| III | 10085 ± 12 | 3 | 17 | 10102 ± 12 | 348 ± 12 | 284 ± 12 | 290 |
| IV | 11789 ± 13 | 4 | 20 | 11809 ± 13 | 393 ± 13 | 319 ± 13 | 318 |
| V | 14889 ± 11 | 6 | 22 | 14912 ± 11 | 402 ± 11 | 310 ± 11 | 310 |
| VI | 10540 ± 4 | 4 | 16 | 10556 ± 4 | 573 ± 4 | 508 ± 4 | 514 |
| VIII | 10135 ± 5 | 4 | 14 | 10149 ± 5 | 435 ± 5 | 343 ± 5 | 343 |

Таблица 205. Кинетические характеристики термоллиза ацетиленовых пероксидов (E , кДж/моль; Δm – потеря массы).

| Соединение | Стадия процесса | $t_{\text{н}}, ^\circ\text{C}$ | $t_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta m, \%$ | n | z | E | $k_{\text{эф}} \times 10^3$ |
|------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------|-------|----------------------|-----|-----------------------------|
| I | 1 | 85 | 200 | 19.1 | 0.04 | 8.7×10^2 | 43 | 3.4 |
| | 2 | 200 | 289 | 93.1 | 0.01 | 3.4 | 28 | 5.1 |
| II | 1 | 80 | 121 | 12.7 | -0.10 | 3.7×10^5 | 54 | 10 |
| | 2 | 121 | 173 | 87.9 | 0.40 | 6.6×10^5 | 70 | 1.3 |
| IV | 1 | 94 | 122 | 8.0 | 0.50 | 3.1×10^{10} | 89 | 19 |
| | 2 | 122 | 181 | 80.1 | 0.90 | 7.3×10^{11} | 111 | 16 |
| VI | 1 | 103 | 124 | 41.7 | 0.30 | 7.4×10^{11} | 99 | 31 |
| | 2 | 124 | 170 | 83.0 | 0.20 | 2.0×10^{-2} | 11 | 8.6 |
| VII | 1 | 95 | 120 | 76.2 | 0.18 | 1.8×10^{12} | 103 | 13 |
| VIII | 1 | 107 | 143 | 16.7 | 0.43 | 3.4×10^3 | 117 | 15 |
| | 2 | 143 | 175 | 78.1 | 0.36 | 9.6×10^6 | 71 | 25 |

Стандартные энтальпии сгорания $\Delta_c H_{298.15}^\circ$ ацетиленовых пероксидов вычислены на основе теплот сгорания с учетом поправки Уошберна и поправки на работу расширения ΔnRT . Для расчета стандартных энтальпий образования исследованных соединений в конденсированном состоянии использовали следующие ключевые величины $\Delta_f H_{298.15}^\circ$ кДж/моль: -285.830±0.042 (H₂O, ж), -393.514±0.046 (CO₂, г) [634], -939.39±0.52 (SiO₂, ам. гидрат.) [635].

Результаты калориметрического определения стандартных энергий и энтальпий сгорания и образования пероксидов представлены в Таблице 204. Стандартное отклонение среднего значения величин вычислено с учетом критерия Стьюдента для 5%-ного уровня значимости.

Кинетические характеристики термоллиза веществ определяли методом термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического (ДТА) анализа с использованием прибора «Derivatograph Q-1500 D» системы Паулик-Паулик-Эрдей [192]. Термоллиз проводили в динамическом режиме при одинаковых для всех соединений условиях (для обеспечения сопоставимости результатов). Скорость подъема температуры была минимальной (для наиболее точного определения температуры начала и конца стадии разложения) и составляла 0.6 К/мин. Масса навески 200 мг; эталон – прокаленный оксид алюминия; шкала ТГ до 200 мг; шкала ТА – до 250°C; чувствительность по шкале ДТА – 100 мкВ.

В зависимости от летучести и устойчивости продуктов распада наблюдаются две-три стадии потери массы. Для первых двух стадий определены кинетические характеристики: n – порядок реакции; E – энергия активации; $k_{\text{эф}}$ – эффективная

константа скорости; z – предэкспоненциальный множитель (Таблица 205). Представленные величины рассчитывали по уравнению:

$$\ln \frac{dW}{W_k dT} = \ln \frac{z}{q} - \frac{E}{RT} + n \ln \left(1 - \frac{W}{W_k} \right),$$

выведенному в [636] для процессов разложения, которые описываются формальным кинетическим уравнением:

$$d\alpha/dt = k_{\alpha\Phi}(1 - \alpha)^n,$$

где α – степень разложения на момент времени t ; W – потеря массы при температуре T , мг; W_k – общая потеря массы на определенной стадии, мг; q – мгновенная скорость изменения температуры, К/с.

Для расчета энтальпий образования ацетиленовых пероксидов из энтальпий их сгорания в кислороде, необходимо знать истинное значение стандартной энтальпии образования гидратированного аморфного диоксида кремния, величина которой в разных работах изменяется от -850.77 до -939.39 кДж/моль [635, 637-639]. В работе [104] в качестве стандартной энтальпии образования гидратированного аморфного диоксида кремния выбрана величина $\Delta_f H^\circ_{298.15}(\text{SiO}_2) = -939.39 \pm 0.52$ кДж/моль. Она была выделена путем непосредственного сжигания кремния чистотой 99.999% [635] и была подтверждена методом реакционной калориметрии [640].

Анализ данных Таблицы 204 показывает, что в гомологическом ряду пероксидов I-III наблюдается увеличение (по абсолютной величине) энтальпии образования веществ в жидкой фазе на 21, в газообразной – на 15, а энтальпии испарения – на 5 кДж/моль. Это соответствует (в пределах точности эксперимента) вкладу группы $\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})_2$ в перечисленные свойства: 24 [641], 20 [642] и 4.8 [629], соответственно (скобки в групповых вкладах обозначают окружение центрального атома, а подстрочные индексы – количество атомов данного вида в окружении). Кроме того, разница указанных энтальпий для пероксидов IV и I соответственно составляет 86.0, 65.0 и 20.7 кДж/моль и согласуется с различием величин вкладов метильной и циклогексановой групп 82.3 [641], 68.1 [642] и 25.1 [629] кДж/моль. Это свидетельствует об аддитивном характере энтальпийных свойств исследованных пероксидов и представляет возможность рассчитывать вклады групп, отсутствующих в аддитивных схемах, а также энергии пероксидной связи изученных соединений.

Вклады неизвестных фрагментов удалось определить только для энтальпий образования соединений в газовой фазе по аддитивной схеме Бенсона, в которой наиболее полно представлены групповые вклады, характеризующие пероксидные соединения. Кроме инкерментов, взятых из работы Бенсона [642], использованы величины инкерментов, равные -19.32, -9.55 и -42.17 кДж/моль [643] для групп $\text{O}-(\text{C})(\text{O})$, $\text{C}(\text{O})(\text{C})_2(\text{C})_1$ и $\text{C}-(\text{Si})(\text{H})_3$. Первый инкермент надежно определен из энтальпий образования более чем 50 пероксидов, второй – из энтальпий

образования пяти соединений с ацетиленовой группой [644]. В результате подстановки известных инкерментов в уравнения энтальпий образования соединений I-IV получена переопределенная система из четырех уравнений. Решение этой системы позволило определить групповой вклад $(C_t) \equiv C Si(C)_3$, вклад фрагмента $[(C_t) \equiv C]_2 Si(C)_2$ рассчитан на основании энтальпии образования соединения V. Инкермент $O-(Si)(O)$ определен на основании энтальпий образования соединений VI и *трет.*-бутилпероксиметилсилана IX (-481 кДж/моль [645]).

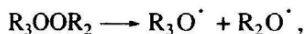
Энтальпии образования фрагментов $(C_t) \equiv C Si(C)_3$, $[(C_t) \equiv C]_2 Si(C)_2$ и $O-(Si)(O)$ соответственно равны 49, 159 и -26 кДж/моль.

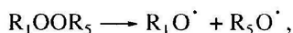
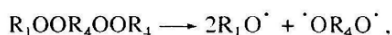
Энтальпии образования соединений, полученных экспериментально и рассчитанные по схеме Бенсона, совпадают в пределах точности их определения (Таблица 204).

Для расчета энергии пероксидной связи составляли систему реакций гомолитического разложения пероксидов и соответствующую им систему термохимических уравнений. Система составлена для соединений I, II, VI, VIII и IX, для которых известны энтальпии радикалов, образующихся при разрыве пероксидной связи, кДж/моль.

| | | | |
|--------------------|------------------|------------------------------------------------|------------------------|
| Радикал | Me_3CO^\bullet | $^\bullet O C Me_2 C \equiv C Me_2 CO^\bullet$ | $t-C_5H_{11}O^\bullet$ |
| $\Delta_f H^\circ$ | -96.2 [646] | 146 [646] | -121.3 [647] |

Реакции гомолиза приведены ниже:





где $R_1O^\bullet = Me_3CO^\bullet$, $R_2O^\bullet = Me_3SiC\equiv CMe_2CO^\bullet$,
 $\cdot OR_4O^\bullet = \cdot OCM_2C\equiv CMe_2O^\bullet$, $R_3O^\bullet = t-C_5H_{11}O^\bullet$,
 $R_5O^\bullet = Me_3SiO^\bullet$.

Соответствующие приведенным реакциям термохимические уравнения имеют вид

$$D(O-O)_C = \Delta_f H^\circ(R_1O^\bullet) + \Delta_f H^\circ(R_2O^\bullet) - \Delta_f H^\circ \text{ (I)},$$

$$D(O-O)_C = \Delta_f H^\circ(R_3O^\bullet) + \Delta_f H^\circ(R_2O^\bullet) - \Delta_f H^\circ \text{ (II)},$$

$$D(O-O)_C + D(O-O)_{Si} = \Delta_f H^\circ(R_1O^\bullet) + \\ + \Delta_f H^\circ(\cdot OR_4O^\bullet) + \Delta_f H^\circ(R_5O^\bullet) - \Delta_f H^\circ \text{ (VI)},$$

$$2D(O-O)_C = 2\Delta_f H^\circ(R_1O^\bullet) + \\ + \Delta_f H^\circ(O^\bullet R_4O^\bullet) - \Delta_f H^\circ \text{ (VIII)},$$

$$D(O-O)_{Si} = \Delta_f H^\circ(R_1O^\bullet) + \Delta_f H^\circ(R_5O^\bullet) - \Delta_f H^\circ \text{ (IX)}.$$

В результате решения системы определены энергии разрыва пероксидной связи с двумя атомами углерода в первом окружении $D(O-O)_C = 148 \pm 5$ кДж/моль, с одним атомом углерода и одним атомом кремния $D(O-O)_{Si} = 108 \pm 11$ кДж/моль, а также энтальпия образования радикала $Me_3SiC\equiv CMe_2O^\bullet$, равная -5 ± 5 кДж/моль. Величина $D(O-O)_C$ хорошо согласуется с определенными ранее [64], а величина $D(O-O)_{Si}$ существенно отличается от значения 197 кДж/моль, полученного для соединения IX [645]. Для определения $D(O-O)_{Si}$ мы рассчитывали $\Delta_f H^\circ(Me_3SiO^\bullet)$ составлением двух независимых термохимических уравнений разрыва соединений Me_3SiOH и Me_3SiOMe по связи Si-O. Полученные величины -291 и -286 кДж/моль не различимы в пределах точности их определения и подтверждают достоверность значения $D(O-O)_{Si} = 108 \pm 11$ кДж/моль. Авторы [645] определяли $D(O-O)_{Si}$ для реакции:



по уравнению:

$$D(O-O)_{Si} = 3\Delta_f H^\circ(Me^\bullet) + \Delta_f H^\circ(Si) + \Delta_f H^\circ(O) + \\ + \Delta_f H^\circ(Me_3CO^\bullet) - \Delta_f H^\circ \text{ (IX)} - \\ - 3D(Si-Me) - D(Si-O).$$

По этому уравнению определена энергия связи между атомарным кислородом и радикалом Me_3CO^\bullet , которая может значительно отличаться от энергии диссоциации соединения IX по связи O-O.

По этому уравнению определена энергия связи между атомарным кислородом и радикалом $\text{Me}_3\text{CO}^\cdot$, которая может значительно отличаться от энергии диссоциации соединения IX по связи O-O.

Анализ кривых ДТА и ТГ показывает, что разложение пероксидов с одной группой O-O сопровождается экзотермическим эффектом с одним максимумом, а соединений с двумя группами O-O – с двумя максимумами.

Дробные величины порядка реакции (n) от -0.10 до 0.90 (Таблица 205) показывают, что уже с первой стадии потери массы протекают сложные процессы без выраженной лимитирующей стадии. Тот факт, что энергии активации (от 43 до 117 кДж/моль) изученных пероксидов меньше энергии разрыва их пероксидной связи, свидетельствует об одновременном протекании конкурентных процессов цепного разложения и индуцированного распада с низкой энергией активации. Об индуцированном характере разложения делают вывод и авторы работы [648], исследовавшие термолиз соединения IX в газовой фазе.

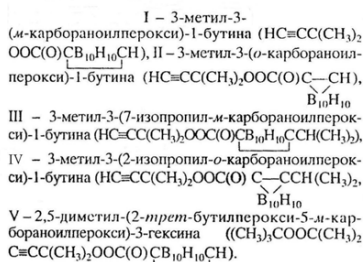
По температурам начала разложения t_n (85, 80 и 94°C) наблюдаются для соединений I, II и IV. Для соединений с симметричным расположением атомов и двумя пероксидными группами VII, VIII, а также для соединения VI температура t_n соответственно составляет: 95, 107 и 103°C. Для соединения VIII первое окружение обеих пероксидных связей составляют атомы углерода. В соединении VI около одной из связей O-O появляется атом кремния, а в соединении VII атом кремния находится возле обеих связей. Такие изменения приводят к последовательному увеличению числа пероксидных связей с меньшей энергией разрыва в ряду соединений VIII, VI, VII, чем объясняется понижение t_n .

Более подробно материалы подглавы 11.14. изложены в работе [104].

11.15. Энтальпии парообразования ацетиленовых пероксидов-(*о*-, *м*-)карборанов

Использование карборансодержащих пероксидов в качестве инициаторов радикальной полимеризации позволяет повысить устойчивость полимеров к термоокислительной деструкции, УФ- и γ -облучению [299, 300, 312].

В работе [534] приведены результаты экспериментального определения энтальпий парообразования пяти ацетиленовых пероксидсодержащих производных карборанов-12 [279, 280]:



Методики синтеза соединений и данные об их термической устойчивости приведены в работах [289, 307]. Твердые образцы очищали низкотемпературной перекристаллизацией из пентана, жидкие – хроматографированием на силикагеле. Идентификацию образцов проводили при помощи элементного анализа, ИК, УФ и ПМР спектроскопии. Чистоту соединений I-V определяли методом жидкостной хроматографии высокого давления с помощью системы, состоящей из насоса, УФ- и рефрактометрического детекторов, колонки «Seraon SGX CN» (длина – 150 мм, диаметр – 3.3 мм, размер частиц 7 мкм). Содержание основного компонента в образцах составляло не менее 99.0-99.5 мас. % для исследованных соединений I-V. В качестве основной примеси в соединениях I-IV присутствовали остаточные количества 3-метил-3-гидрокси-1-бутина, а в соединении V – 2,5-диметил(2-*трет.*-бутилперокси-5-гидроперокси)-3-гексина.

Температурную зависимость давления насыщенного пара соединений определяли интегральным эффузионным методом Кнудсена. Конструкция экспериментальной установки, надежность ее работы, особенности методики проведения экспериментов приведены в работе [626]. Особенности конструкции камеры и методики проведения опытов выбраны согласно рекомендациям работы [627].

Давление пара обнаруженных примесей предположительно больше, чем у исследованных соединений. Для устранения их влияния все опыты для каждого из исследованных соединений проводили на «сформованных образцах» [629]. Под «формированием образца» подразумевается серия предварительных опытов по удалению легколетучих примесей при постоянной температуре. Образцы считались «сформированными» при достижении постоянной (в пределах 1%) скорости испарения.

Температурные зависимости давления насыщенного пара исследованных веществ определяли в серии из пяти-десяти опытов.

Вакуумная система установки обеспечивала достижение разрежения 0.1 Па за 62 ± 10 с. Массу эффундировавшего вещества Δm определяли взвешиванием эффузионной камеры с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ г. Точность термостатирования, определения температуры и времени эффузии составляла ± 0.1 К, ± 0.05 К и ± 0.5 с соответственно. Поправка на определение времени эффузии в стационарном режиме для всех исследованных веществ в их температурных интервалах составила 41 ± 7 с. Давление насыщенного пара исследованных соединений рассчитывали, согласно рекомендациям [627, 629], экстраполяцией значений давления пара в камерах с различной площадью эффузионного отверстия на «нулевую площадь» [103]. Результаты эффузионных измерений, включая давление пара в камере p_k и давление насыщенного пара p исследованных представлены в Таблице 206. Температурные зависимости давления насыщенного пара исследованных соединений обрабатывали методом наименьших квадратов при 95%-ном доверительном интервале с учетом критерия Стьюдента и представлены уравнением $\ln p = A + B/T$.

Таблица 206. Результаты экспериментального определения температурной зависимости давления насыщенного пара исследованных соединений.

| τ , с | $\Delta m \times 10^3$, г | T , К | P_{κ} , Па | P , Па | τ , с | $\Delta m \times 10^3$, г | T , К | P_{κ} , Па | P , Па |
|------------|----------------------------|---------|-------------------|----------|------------|----------------------------|---------|-------------------|----------|
| I | | | | | II | | | | |
| 2943 | 1.240 | 329.0 | 0.421 | 0.480 | 4121 | 0.810 | 317.2 | 0.193 | 0.220 |
| 2921 | 1.250 | 329.1 | 0.427 | 0.487 | 6641 | 1.520 | 320.0 | 0.224 | 0.225 |
| 2486 | 2.445 | 336.2 | 0.998 | 1.138 | 3251 | 1.785 | 322.9 | 0.302 | 0.344 |
| 1661 | 3.100 | 340.3 | 1.897 | 2.163 | 3972 | 1.220 | 323.0 | 0.305 | 0.348 |
| 1815 | 4.565 | 343.0 | 2.567 | 2.926 | 2951 | 1.735 | 328.9 | 0.531 | 0.605 |
| 1970 | 4.825 | 343.1 | 2.499 | 2.849 | 2764 | 1.480 | 329.0 | 0.534 | 0.609 |
| | | | | | 1571 | 1.370 | 333.6 | 0.825 | 0.941 |
| III | | | | | IV | | | | |
| 2805 | 1.275 | 352.9 | 0.445 | 0.507 | 3671 | 2.410 | 344.5 | 0.625 | 0.713 |
| 2002 | 1.760 | 353.2 | 0.439 | 0.500 | 1991 | 1.825 | 347.3 | 0.875 | 0.998 |
| 1403 | 2.340 | 358.0 | 0.861 | 0.981 | 1971 | 2.995 | 351.7 | 1.460 | 1.664 |
| 1609 | 5.005 | 363.1 | 1.644 | 1.874 | 1127 | 3.485 | 357.0 | 2.994 | 3.413 |
| 1300 | 4.100 | 367.8 | 3.094 | 3.527 | 1841 | 9.150 | 361.7 | 4.845 | 5.523 |
| 1295 | 4.065 | 368.1 | 3.081 | 3.512 | | | | | |
| V | | | | | | | | | |
| 1841 | 2.175 | 353.3 | 1.005 | 1.146 | | | | | |
| 1941 | 3.280 | 357.5 | 1.446 | 1.648 | | | | | |
| 1941 | 3.870 | 360.3 | 1.713 | 1.953 | | | | | |
| 2018 | 4.170 | 360.3 | 1.775 | 2.024 | | | | | |
| 1821 | 4.560 | 363.1 | 2.160 | 2.462 | | | | | |
| 1810 | 4.650 | 363.1 | 2.216 | 2.526 | | | | | |
| 1743 | 5.270 | 365.2 | 2.616 | 2.982 | | | | | |
| 1828 | 6.030 | 365.9 | 2.856 | 3.256 | | | | | |

Таблица 207. Коэффициенты линейного уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара и энтальпия парообразования исследованных соединений.

| Соединение | $T_m(T^*)$, К | ΔT , К | A | $-B \times 10^{-2}$, К | ρ | $\Delta_n H$, кДж/моль | $\Delta_m H$, кДж/моль |
|------------|-----------------|----------------|----------------|-------------------------|--------|-------------------------|-------------------------|
| I (кр) | 360 ± 1.0 | 329–343 | 43.4 ± 2.6 | 145.2 ± 8.9 | 0.9986 | 120.7 ± 7.4 | 29.4 ± 0.1 |
| II (кр) | 374 ± 1.0 | 317–334 | 28.8 ± 2.3 | 96.4 ± 7.4 | 0.9972 | 80.1 ± 6.1 | 16.0 ± 0.1 |
| III (ж) | $395^* \pm 1.0$ | 353–368 | 47.2 ± 1.5 | 169.2 ± 5.3 | 0.9996 | 140.6 ± 4.4 | – |
| IV (кр) | 368 ± 1.0 | 345–362 | 43.3 ± 2.4 | 150.5 ± 8.4 | 0.9993 | 125.1 ± 7.0 | 32.4 ± 0.1 |
| V (ж) | $370^* \pm 1.0$ | 353–366 | 29.7 ± 1.8 | 104.4 ± 6.6 | 0.9982 | 86.8 ± 5.4 | – |

Коэффициенты A , B и энтальпия парообразования $\Delta_n H$, средняя в исследованном интервале температур ΔT , представлены в Таблице 207.

При помощи дифференциального сканирующего калориметра “Perkin-Elmer DSC-1B” в интервале температур 320–450 К определили энтальпии плавления $\Delta_m H$ и температуры плавления T_m кристаллических соединений, а также температуры начала разложения T^* жидких соединений (Таблица 207). Обозначения, принятые в Таблицах 206 и 207: T – температура опыта; T_m – температура плавления; τ – время эффузии в стационарном режиме; ρ – коэффициент корреляции.

Полученные данные по энтальпиям парообразования и плавления (Таблица 207) позволили рассчитать энтальпии испарения ($\Delta_v H$).

| Соединение | I | II | III | IV | V |
|----------------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| $\Delta_v H$, кДж/моль | 91.3 ± 7.4 | 64.2 ± 6.1 | 140.6 ± 4.4 | 94.8 ± 6.5 | 86.8 ± 5.5 |

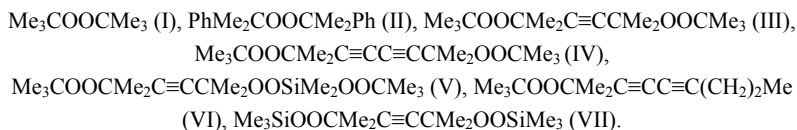
Энтальпия соединений I и II, с учетом энтальпий их образования в кристаллическом состоянии (-316 ± 16 и -109 ± 14 кДж/моль [428]) рассчитать их энтальпии образования (-195 ± 18 и -129 ± 15 кДж/моль), а также энтальпию *орто-мета*-изомеризации в газовой фазе (-66 ± 23 кДж/моль). Последняя величина сопоставима с известными величинами энтальпий изомеризации производных карборанов [649, 650]. Сопоставление энтальпий испарения, определенных в работе [534], подтверждает выводы исследований [649, 650] о неаддитивном характере межмолекулярных взаимодействиях в карборанах и их производных.

Более подробно материалы подглавы 11.15. изложены в работе [534].

11.16. Изучение влияния структуры пероксидов алкинов на их способность к полярографическому восстановлению

Анализ ацетиленовых пероксидов значительно затруднен неприменимостью обычных методов титриметрического определения пероксидных групп в присутствии ацетиленовых [162]. При помощи полярографического метода может быть исследована термическая устойчивость пероксидов алкинов [651] и проведен анализ продуктов полимеризации стирола в присутствии пероксидов алкинов [652].

В работе [107] изложены результаты изучения полярографического восстановления ряда пероксидов алкинов. Пероксиды алкинов подвержены полярографическому восстановлению в далекой катодной области. Некоторые авторы считают, что ацетиленовая группа может оказывать стабилизирующее влияние на пероксидную группу [154]. Поэтому в качестве фонов применяли растворы тетраалкиламмониевых солей в диметилформамиде (ДМФА), поскольку они обладают высокой растворяющей способностью и одновременно имеют достаточно широкий рабочий диапазон потенциалов [653-658].



На фоне 0.1 кмоль/м^3 раствора Et_4NClO_4 в ДМФА полярографические волны восстановления пероксидов алкинов имеют две ступени (Таблица 208). Ток первой ступени практически не зависит от концентрации пероксида более $2 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3$ и составляет $7 \pm 2 \text{ мкА}$, ток второй ступени, а также суммарный ток прямо пропорциональны концентрации в указанных пределах (Рис. 25). График зависимости $J - f(C)$, где J – ток, равный сумме токов обеих ступеней, проходит через начало координат. Суммарный ток имеет квазидиффузионную природу, что служит основой для разработки методик количественного анализа пероксидов алкинов.

Таблица 208.

Полярографические характеристики восстановления пероксидов $C_{\text{деп.}} = 5 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м³.

| № | Первая ступень | | | Вторая ступень | | | $J_{\text{сум.}}$, мКА |
|-----|----------------|-----------|----------|----------------|-----------|----------|-------------------------|
| | $-E_{1/2}$, В | J , мКА | b , мВ | $-E_{1/2}$, В | J , мКА | b , мВ | |
| I | 2.30 | 4.8 | 166 | 2.77 | 12.9 | 88 | 17.7 |
| II | 1.87 | 9.1 | 239 | 2.43 | 14.7 | 92 | 23.8 |
| III | 2.08 | 6.1 | 292 | 2.60 | 30.3 | 91 | 36.4 |
| IV | 1.86 | 8.1 | 189 | 2.22 | 29.5 | 129 | 37.6 |
| V | 1.54 | 6.6 | 215 | 2.48 | 54.3 | 254 | 60.9 |
| VI | 1.94 | 8.1 | 200 | 2.36 | 14.4 | 89 | 22.5 |
| VII | 1.68 | 9.0 | 495 | 2.50 | 30.6 | 173 | 39.6 |

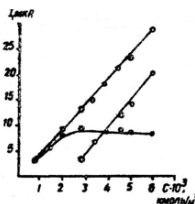
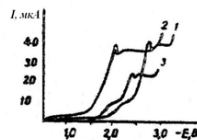


Рис. 25. Зависимость токов восстановления от концентрации пероксида У на фоне 0,1 кмоль/м³ раствора $(C_4H_9)_2NCEO_4$ в ДМА: I – первая ступень; 2 – вторая ступень; 3 – суммарный ток.

Рис. 26. Полярограммы пероксидов III /1,2/ и II /3/ в ДМА на фоне 0,1 кмоль/м³ раствора $(C_4H_9)_2NCEO_4$ /1,3/ и $(C_4H_9)_2NJ$ /2/. $C_{\text{деп.}} = 5 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м³.



Полярографирование растворов 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола $[Me_2C(OH)C\equiv]_2$ показало, что ацетиленовая группа в используемых фонах в области до 3.0 В не восстанавливается. Сравнение токов восстановления пероксидов III и IV, а также IV и VI попарно подтверждает полярографическую неактивность ацетиленовой группы в соединениях, содержащих пероксидную группу в α -положении. Тем не менее, в присутствии ацетиленовой группы потенциалы восстановления пералкильных групп сдвигаются в анодную область по сравнению со значениями $E_{1/2}$ пероксида *трет.*-бутила (III), т.е. можно утверждать, что в электрохимических процессах сопряжение ацетиленовой группы с пероксидной группой повышает ее реакционную способность. Наличие в молекулах пероксидов системы из двух сопряженных ацетиленовых групп усиливает этот эффект (VI, VII). Подобное влияние оказывает замена Ме-радикала на Ph-радикал в пероксидах (I, II). Некоторое различие токов восстановления пероксидов близкого строения, которые содержат одну или две ацетиленовые группы, обусловлено разницей их коэффициентов диффузии [659-662].

Характер полярограмм пероксида *трет.*-бутила (I) и пероксида дикумила (II) свидетельствует о том, что образование первой ступени обусловлено особенностями восстановления пералкильной группы на фоне 0.1 кмоль/м³ раствора Et_4NCIO_4 . При этом большое значение имеет природа аниона фоновой соли. При использовании 0.1 кмоль/м³ раствора Et_4NJ восстановление пероксидов алкинов описывается единой двухэлектронной волной (Рис. 26).

Полярограммы регистрировали на полярографе ПУ-I с применением трехэлектродной схемы. В качестве катода использовали ртутный капаящий электрод. Характеристика капилляра в 0.1 кмоль/м³ растворе Et₄NClO₄ в ДМФА – 2.4 мг^{2/3} · с^{-1/2} при разомкнутой цепи. Потенциал измеряли относительно насыщенного каломельного электрода [663-669].

Деаэрацию растворов проводили продуванием аргона. Очистку ДМФА проводили по методике [302].

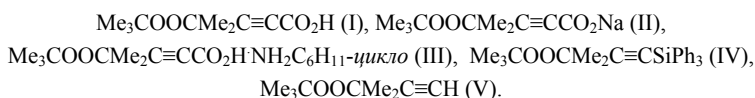
Более подробно материалы подглавы 11.16. изложены в работе [107].

11.17. Поверхностная активность и способность к полярографическому восстановлению 4-метил-4-*трет.*-бутилперокси-2-пентеновой кислоты и ее производных

Алкиновые кислоты, содержащие в своем составе алкилпероксигруппы, являются удобными исходными соединениями для синтеза функционально-замещенных пероксидов, представляющих интерес для создания активных добавок к полимерным материалам [61, 63].

Исследование термической устойчивости пероксиалкиновых кислот и их производных в растворах, основанные на определении активного кислорода (O_{акт.}), достаточно затруднительно, так как существующие методы нахождения O_{акт.} алкилпероксидной группы в ацетиленовых пероксидах дают завышенные результаты из-за наличия C≡C групп [159, 162, 670]. Полярографические исследования соединений этого типа позволяют оценивать реакционную способность как в различных химических превращениях, так и их активность в собственно электрохимических превращениях [653-658].

В работе [108] в качестве объектов для полярографического изучения были выбраны 4-метил-4-*трет.*-бутилперокси-2-пентиновая кислота (I) (молекулярная масса M 202.8), натриевая соль 4-метил-4-*трет.*-бутилперокси-2-пентиновой кислоты (II) (M 222.2), циклогексиламмониевая соль 4-метил-4-*трет.*-бутилперокси-2-пентиновой кислоты (III) (M 299.4) [62, 207]. Для сравнения были исследованы 1-трифенилсилил-3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутин (IV) (M 434.6) [69] и 3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутин (V) (M 156.0) [156, 167].



Полярограммы регистрировали на полярографе ПУ-I с применением двухэлектродной ячейки Новака. В качестве катода использовали ртутный капаящий электрод (τ 5.89 с, $m^{2/3}\tau^{1/6}$, 1.59 мг^{2/3} · с^{-1/2}) в фоновом растворе при высоте ртутного столба 37 см и разомкнутой цепи [663-669]. Деаэрацию растворов проводили продуванием аргона.

Таблица 209.

Характеристики электрохимической и поверхностной активности пероксидов алкинов ($C_{деп} \cdot 10^{-3} \text{ М.}$).

| № | Первая полярографическая ступень | | | | Вторая полярографическая ступень | | | | $I_{\text{сум}}$, мкА | $-E_{н.з.}^a$, В | $\sigma \cdot 10^3$, Н/м |
|-----|----------------------------------|-----------|----------|------------|----------------------------------|-----------|----------|------------|------------------------|-------------------|---------------------------|
| | $-E_{1/2}$, В | I , мкА | b , мВ | $tg\alpha$ | $-E_{1/2}$, В | I , мкА | b , мВ | $tg\alpha$ | | | |
| I | 2.24 | 11.85 | 320 | 0.44 | 2.74 | 1.59 | 100 | 0.93 | 12.44 | 0.6 | 250 |
| II | 2.18 | 14.28 | 320 | 0.48 | — | — | — | — | 14.28 | 0.1 | 305 |
| III | 2.16 | 10.65 | 190 | 0.75 | — | — | — | — | 10.65 | 1.1 | 185 |
| IV | 2.20 | 8.70 | 310 | 0.51 | 2.77 | 1.80 | 180 | 0.73 | 10.50 | 1.0 | 210 |
| V | 2.20 | 7.95 | 280 | 0.63 | 2.59 | 1.70 | 120 | 0.65 | 9.65 | 0.8 | 249 |

Примечание. а) Потенциал нулевого заряда ртути в 0.3 М. $(C_2H_5)_4NClO_4$ в ДМФА составляет -1.8 В.

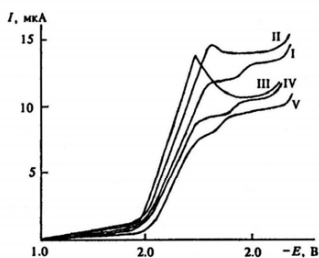


Рис. 27. Общий вид полярограмм пероксидов алкинов (I-V). Фон - 0.3 М. $(C_2H_5)_4NClO_4$ в ДМФА. $C_{деп} 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$

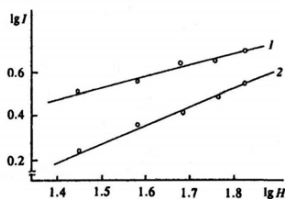


Рис. 28. Логарифмическая зависимость предельных токов восстановления пероксида (II) от высоты ртутного столба. Фон - 0.3 М. $(C_2H_5)_4NClO_4$ в ДМФА. $C_{деп} 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$ I - первая ступень, 2 - вторая ступень.

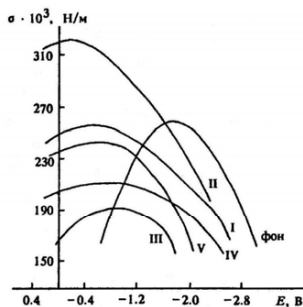


Рис. 29. Электрокапиллярные кривые пероксидов алкинов (I-V). Фон - 0.3 М. $(C_2H_5)_4NClO_4$ в ДМФА. $C_{деп} 5.0 \times 10^{-3} \text{ М.}$

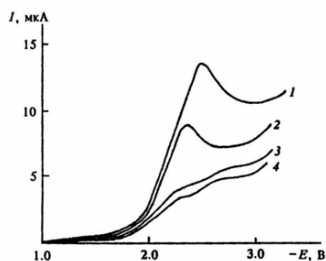
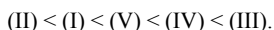


Рис. 30. Влияние содержания воды на форму полярограммы пероксида (III). Содержание воды, об%: 1 - 0, 2 - 5, 3 - 10, 4 - 15.

Все исследуемые пероксидные соединения восстанавливаются в далекой катодной области $-2.14 - -2.77$ В по двухэлектронной схеме. Общий вид вольтамперных кривых приведен на Рис. 27. Полярограммы соединений (II, III) характеризуются наличием одной, а пероксидов (I, IV, V) – двух ступеней (волн). В исследуемом ряду пероксидных соединений, значения коэффициентов углового наклона первой ступени волны их электрохимического равновесия восстановления выше, чем у второй ступени. Пероксиалкиновая кислота (I), ее производные (II, III), а также генетически связанные с ней соединения (IV, V) имеют свои особенности электрохимического восстановления, которые определяются их поверхностной активностью. Характер полярограмм указывает на некоторые отличия в поверхностной активности исследуемых деполаризаторов (Рис. 27). Однако концентрационные зависимости предельных полярографических токов восстановления свидетельствуют о псевдодиффузионной природе процессов, описываемых основными волнами (первая ступень). Убедительным доказательством этого служат результаты исследования зависимости предельных токов восстановления пероксидов алкинов от высоты ртутного столба (Рис. 28). Так, наклон логарифмической зависимости $\lg \alpha$ (Таблица 209) в случае кислоты составляет 0.44 для первой волны и 0.93 для второй, т.е. первая волна описывает диффузионный процесс, а вторая – адсорбционный.

Для оценки поверхностной активности исследуемых пероксидов снимали электрокапиллярные кривые (Рис. 29). Последние свидетельствуют о перестройке двойного электрического слоя в их присутствии по сравнению с фоновым раствором перхлората тетраэтиламмония. Потенциалы нулевых зарядов ($E_{н.з.}$) значительно смещаются в анодную область (Таблица 209), что объясняется более активной адсорбцией пероксидных молекул, чем катионов Et_4N^+ . Поверхностная активность пероксидов возрастает в ряду:



Изменение параметров электрохимического восстановления пероксидов алкинов при повышении протогенности среды также находится в прямой зависимости от поверхностной активности деполаризаторов. Так, если в случае кислоты (I) основным результатом повышения протогенности среды является снижение токов первой волны, то в случае пероксида (III) наблюдаются более радикальные изменения. В ДМФА процесс описывается одной волной с адсорбционным максимумом, при содержании 5 об.% воды наблюдается подавление этого максимума с дальнейшим раздвоением волны (Рис. 30). Концентрационные и логарифмические зависимости предельных токов восстановления от высоты ртутного столба свидетельствуют, что первая волна соответствует диффузионному, а вторая – адсорбционному процессу [659-662].

Следовательно, протогенность среды, равно как и строение кислоты, ее производных, а также наличие функциональных групп различной природы (IV, V) определяют специфику их полярографического восстановления, в основе которой – поверхностная активность исследуемых пероксидов, чем объясняется отсутствие корреляции $E_{1/2}$ восстановления исследуемых пероксидов с их термической устойчивостью. Произведенная оценка прочности пероксидных связей ряда вышеприведенных пероксидов (I-V) с помощью квантово-химических расчетов. При этом использовали полуэмпирический метод ССП МО ЛКАО в валентном приближении МПДП [385, 386] с полной оптимизацией геометрических параметров [213, 214] с использованием программного пакета GAMESS [215]. Было установлено [3], что замена карбоксильной группы в пероксиалкиновых кислотах на сложноэфирную группу не оказывает заметного влияния на прочность пероксидной группы, литиевые же соли пероксиалкиновых кислот имеют несколько большую прочность группы О-О по сравнению с исходными кислотами [62]. Эти данные согласуются с результатами дериватографических исследований [100, 101, 192], согласно которым, сложные эфиры пероксиалкиновых кислот обладают термической устойчивостью на уровне пероксиалкиновых кислот, литиевые и натриевые соли – термически более устойчивые соединения [63]. Амиды и циклогексиламмониевые соли также обладают большей термической устойчивостью по сравнению с пероксиалкиновыми кислотами [62]. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что реакция диссоциации группы О-О не является лимитирующей, а следовательно, потенциалопределяющей при электрохимическом восстановлении изученных пероксидов (I-V). Адсорбционно-десорбционные процессы существенно влияют на кинетику электрохимических превращений исследуемых соединений [659, 660]. Поверхностная активность этих пероксидов (I-V) определяет особенности реакций с их участием на границе раздела фаз.

Более подробно материалы подглавы 11.17. изложены в работе [108].

11.18. Полярографическое восстановление ацетиленовых диалкилдипероксидов

Ацетиленовые диалкилдипероксиды, помимо использования в качестве агентов структурирования полиолефинов [131] и отверждения ненасыщенных полиэфирных смол [513] являются эффективными промоторами адгезии полиолефинов (полиэтилен, полипропилен) к различным металлам – меди, алюминию, железу, никелю [514, 515], полиуретана к меди [61]. Определение оптимальных режимов использования ацетиленовых диалкилдипероксидов обуславливает необходимость их широкого физико-химического исследования [147-149, 671]. В работе [109] изучено полярографическое восстановление диалкилдипероксидов с одной или двумя сопряженными или изолированными $\text{C}\equiv\text{C}$ группами.

Таблица 210.

Параметры полярографического восстановления пероксидов (I-VIII) на фоне 0.3 М. $(C_2H_5)_4NClO_4$ в ДМФА ($c_{деп} 7.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

| № | Структурная формула пероксида | Первая ступень | | | | Вторая ступень | | | |
|------|---------------------------------------------------------|----------------|----------|---------|--------------|----------------|----------|---------|--------------|
| | | $-E_1/2, В$ | $I, мкА$ | $b, мВ$ | $\lg \alpha$ | $-E_1/2, В$ | $I, мкА$ | $b, мВ$ | $\lg \alpha$ |
| I | $Me_3COOCMe_2C \equiv CMe_2COOCMe_3$ | 2.10 | 6.30 | 280 | 0.76 | 2.62 | 29.60 | 90 | 0.55 |
| II | $Me_3COOCMe_2C \equiv C \equiv CMe_2COOCMe_3$ | 1.86 | 6.85 | 190 | 0.80 | 2.22 | 29.25 | 120 | 0.48 |
| III | $Me_3COOCMe_2C \equiv C \equiv CMe_2COOCMe_2(CH_2)_4Me$ | 2.13 | 7.00 | 280 | 0.70 | 2.51 | 28.90 | 80 | 0.45 |
| IV | $Me_3COOCMe_2C \equiv CH_2C \equiv CMe_2COOCMe_3$ | 2.00 | 7.20 | 230 | 0.85 | 2.57 | 27.80 | 130 | 0.60 |
| V | $Me_3COOCMe_2CH_2CH_2Me_2COOCMe_3$ | 2.16 | 6.30 | 270 | 0.78 | 2.72 | 31.10 | 120 | 0.53 |
| VI | $Me_3COOCMe_2C \equiv CH$ | 2.21 | 7.50 | 260 | 0.65 | 2.59 | 10.70 | 140 | 0.63 |
| VII | $Me_3COOCMe_3$ | 2.30 | 5.25 | 160 | 0.80 | 2.77 | 13.50 | 90 | 0.50 |
| VIII | $PhMe_2COOCMe_2Ph$ | 1.87 | 7.30 | 240 | 0.82 | 2.43 | 13.10 | 90 | 0.55 |

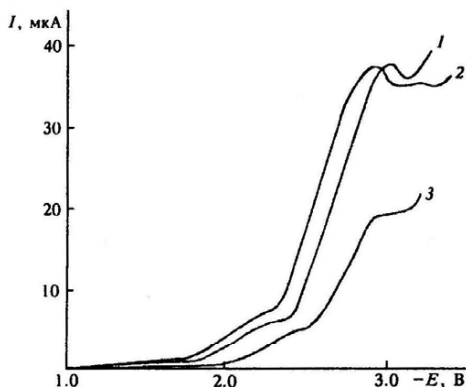


Рис. 31. Общий вид полярограмм пероксидов (I) (I), (IV) (2) и (VII) (3). Фон - 0.3 М. $(C_2H_5)_4NClO_4$ в ДМФА. $c_{деп} 7.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

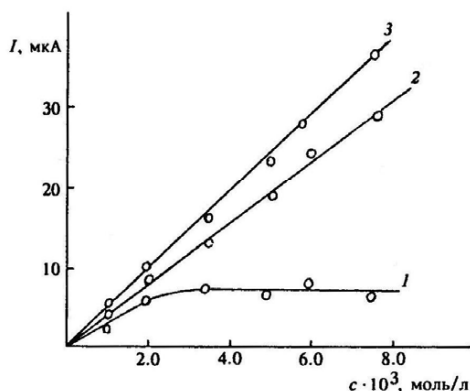
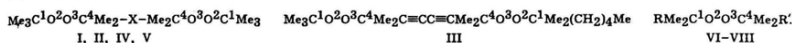


Рис. 32. Зависимость токов восстановления от концентрации пероксида (III) на фоне 0.3 М. раствора $(C_2H_5)_4NClO_4$ в ДМФА. 1 - первая ступень, 2 - вторая ступень, 3 - суммарный ток.

Таблица 211.

Результаты квантово-химических расчетов пероксидного фрагмента соединений (I-VIII), структурные и энергетические характеристики



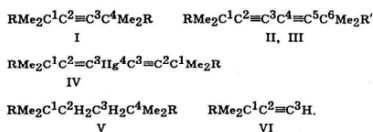
| № | Длина связи, Å | | | Валентный угол, град | | Двугранный угол $C^1O^2C^3C^4$, град | Заряды на атомах, ед. эл. | | | |
|------|----------------|-----------|-----------|----------------------|-------------|---------------------------------------------|---------------------------|--------|--------|-------|
| | C^1-O^2 | O^2-O^3 | O^3-C^4 | $C^1O^2O^3$ | $O^2O^3C^4$ | | C^1 | O^2 | O^3 | C^4 |
| I | 1.422 | 1.553 | 1.423 | 108.8 | 108.6 | 141.0 | 0.092 | -0.134 | -0.154 | 0.244 |
| II | 1.422 | 1.549 | 1.428 | 108.9 | 109.0 | 141.1 | 0.095 | -0.147 | -0.146 | 0.244 |
| III | 1.423 | 1.553 | 1.428 | 108.9 | 108.1 | 140.1 | 0.095 | -0.146 | -0.147 | 0.244 |
| | 1.423 | 1.553 | 1.430 | 108.8 | 108.1 | 141.6 | 0.095 | -0.147 | -0.146 | 0.244 |
| IV | 1.421 | 1.555 | 1.424 | 108.1 | 107.7 | 149.8 | 0.097 | -0.152 | -0.145 | 0.249 |
| V | 1.422 | 1.555 | 1.424 | 108.9 | 109.1 | 142.1 | 0.095 | -0.149 | -0.151 | 0.100 |
| VI | 1.421 | 1.556 | 1.421 | 108.3 | 108.2 | 154.2 | 0.096 | -0.139 | -0.154 | 0.244 |
| VII | 1.423 | 1.556 | 1.423 | 108.8 | 108.8 | 142.2 | 0.095 | -0.149 | -0.149 | 0.095 |
| VIII | 1.424 | 1.556 | 1.424 | 108.8 | 108.8 | 153.4 | 0.148 | -0.145 | -0.145 | 0.148 |

Таблица 211 (продолжение)

| № | Энергия, эВ | | Теплота образования, ккал/моль | Дипольный момент, Д |
|------|-------------|--------|--------------------------------------|---------------------------|
| | ВЭМО | НВМО | | |
| I | -10.647 | 0.685 | -49.7 | 0.868 |
| II | -10.119 | 0.070 | 2.8 | 1.676 |
| III | -10.160 | 0.117 | -17.2 | 1.371 |
| IV | -10.533 | -0.294 | 42.5 | 0.276 |
| V | -10.739 | 0.694 | -112.3 | 1.664 |
| VI | -10.895 | 0.649 | 0.7 | 0.536 |
| VII | -10.853 | 0.733 | -61.7 | 0.932 |
| VIII | -9.533 | 0.292 | 19.3 | 0.536 |

Таблица 212.

Результаты квантово-химических расчетов ацетиленового фрагмента соединений (I-VI)



| № | Связь | Длина связи, Å | Атом | Заряд на атоме, ед. эл. |
|-----------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| I | C^1-C^2, C^3-C^4 $C^2=mc^3$ | 1.460 1.191 | C^2, C^3 | -0.164 |
| II | C^1-C^2, C^5-C^6 $C^2=mc^3, C^4=mc^5$ C^3-C^4 | 1.463 1.194 1.370 | C^2, C^5 C^3, C^4 | -0.151 -0.006 |
| III | C^1-C^2 $C^2=mc^3$ C^3-C^4 $C^4=mc^5$ | 1.463 1.195 1.389 1.195 | C^2 C^3 C^4 C^5 | -0.151 -0.007 -0.006 -0.151 |
| IV ^a | C^1-C^2 $C^2=mc^3$ C^3-Hg^4 | 1.464 1.195 2.019 | C^2 C^3 Hg^4 | -0.246 -0.224 0.667 |
| V | C^1-C^2, C^3-C^4 C^2-C^3 | 1.546 1.518 | C^2, C^3 | -0.135 |
| VI | C^1-C^2 $C^2=mc^3$ C^3-H | 1.462 1.191 1.064 | C^2 C^3 H | -0.201 -0.160 0.194 |

Примечание. а) Угол $C^3H_2C^4C^3$ $178,5^\circ$.

В работе [109] полярографическому восстановлению были подвергнуты следующие дипероксиды: 2,5-диметил-2,5-ди-*трет*-бутилперокси-3-гексин (I), 2,5-диметил-2,7-ди-*трет*-бутилперокси-3,5-октадин (II), 2,7-диметил-2-*трет*-бутилперокси-7-(1,1-диметилгексилперокси)-3,5-октадин (III), ди(3-метил-3-*трет*-бутилперокси-1-бутинил)ртуть (IV). Для сравнения были также исследованы насыщенный аналог ацетиленового дипероксида (I) – 2,5-диметил-2,5-ди-*трет*-бутилпероксигексан (V), а также ацетиленовый монопероксид – 3-метил-3-*трет*-бутилперокси-1-бутин (VI) и пероксиды ди-*трет*-бутила (VII) и дикумила (VIII). Полярограммы регистрировали на полярографе ПУ-I с

применением трехэлектродной схемы. В качестве рабочего использовали ртутный капаящий электрод с характеристикой капилляра $1.59 \text{ мг}^{2/3} \cdot \text{с}^{-1/2}$ в фоновом растворе и разомкнутой цепи. Кислород из раствора удаляли продуванием аргона.

Исследуемые соединения полярографически активны и восстанавливаются в далекой катодной области $-1.80 - -2.80 \text{ В}$ (Таблица 210). Полярографическая волна описывает восстановление именно пероксидных групп. Подтверждением этому служат полярограммы исходных непероксидных соединений, в частности, 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола и 3-метил-1-бутин-3-ола [107, 672]. На фоне 0.3 М раствора Et_4NClO_4 в диметилформамиде (ДМФА) вольтамперные кривые соединений (I-VIII) двухступенчатые (Рис. 31). Дифференциация ступеней восстановления группы определяется природой фонового электролита [107]. Ток первой ступени практически не зависит от концентрации пероксида [в интервале $(2.0-8.0) \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$] и соответствует восстановлению сильно адсорбированных пероксидных молекул. Доказательством адсорбционной природы тока первой волны служат как концентрационные зависимости (Рис. 32), так и значения угловых коэффициентов $\text{tg}\alpha$ зависимости токов восстановления от давления ртути (Таблица 210). Ток второй ступени диффузионный и, также как и суммарный, прямо пропорционален концентрации деполаризатора в указанных пределах (Рис. 32). В ряду изученных пероксидов первая ступень волны электрохимического восстановления более необратима, чем вторая ступень (параметр b , Таблица 210), что связано с осложнением катодного процесса адсорбционно-десорбционным равновесием.

Анализ данных, приведенных в Таблице 210 показывает, что в ряду монопероксидов (VI, VII) и дипероксидов (I-V) наблюдается некоторое понижение устойчивости к электрохимическому восстановлению при наличии в молекуле пероксида ацетиленовых групп. Так, при замене метильной группы в молекуле пероксида ди-*трет.*-бутила (VII) на этинильную [монопероксид (V)], потенциалы восстановления *трет.*-бутилпероксигруппы в соединении (VI) сдвигаются в анодную область на 0.09 В (первая ступень) и 0.18 В (вторая ступень) по сравнению с пероксидом ди-*трет.*-бутила (VII). В ряду однотипных дипероксидов (I, II, V) с двумя *трет.*-бутилпероксигруппами при переходе от насыщенного аналога (V) к соединению с одной ацетиленовой группой (I), параметры полярографического восстановления различаются менее значительно. Указанные параметры различаются более существенно при введении в молекулу дипероксида двух сопряженных ацетиленовых групп [соединение (II)], при этом потенциалы восстановления *трет.*-бутилпероксигруппы сдвигаются в анодную область на 0.3 В (первая ступень) и 0.5 В (вторая ступень) по сравнению с насыщенным аналогом (V) и на 0.24 и 0.4 В соответственно, по сравнению с ацетиленовым дипероксидом (I). Насыщенный дипероксид (V) оказался более устойчивым к электрохимическому восстановлению также и по сравнению с диацетиленовым дипероксидом с двумя различными алкилпероксидными

группами (III) и дипероксидом (IV) с двумя изолированными ацетиленовыми группами (Таблица 210).

Такое различие в способности к полярографическому восстановлению в ряду изученных пероксидов помимо влияния адсорбционно-десорбционных процессов на кинетику электрохимического восстановления, возможного различия в поверхностной активности, определяющей особенности реакций с участием пероксидов на границе раздела фаз [108], можно объяснить также повышением электрофильности молекулы пероксида при введении электроноакцепторных ацетиленовых групп. Изменение электрофильности имеет место также в случае пероксида (VIII), где присутствие фенильных групп повышает электрофильность молекулы, что и облегчает электрохимическое восстановление пероксидной группы [потенциалы восстановления сдвигаются в анодную область на 0.43 В (первая ступень) и на 0.34 В (вторая ступень) по сравнению с пероксидом *трет.*-бутила (VII) (Таблица 210)].

С целью подтверждения полученных экспериментально полярографических данных, были проведены квантово-химические расчеты исследованных пероксидов (I-VIII) с использованием полуэмпирического метода ССП МО ЛКАО в валентном приближении МПДП-ПМЗ [385, 386] с полной оптимизацией геометрических параметров [213, 214] и с использованием программного пакета GAMESS [215]. Данное приближение является лучше сбалансированным и в целом более точно передающим структурные характеристики пероксидных соединений, чем приближение МПДП, использованное в работах [3, 62, 64].

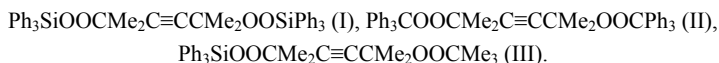
Как показали проведенные квантово-химические расчеты, параметры полярографического восстановления ($-E_{1/2}$) в ряду монопероксидов (VI-VIII) (Таблица 210) хорошо коррелируют с энергией низших вакантных молекулярных орбиталей (НВМО) (Таблица 211), которую можно рассматривать как показатель степени электрофильности молекулы [217, 437-439, 472]. Чем меньше энергия НВМО, тем легче протекает восстановление монопероксида. В ряду дипероксидов данные полярографического исследования ($-E_{1/2}$) хорошо согласуются с энергией НВМО для однотипных дипероксидов с двумя *трет.*-бутилпероксигруппами (I, II, V) и несколько хуже – для дипероксида (III) с различающимися алкилпероксигруппами, что обусловлено эффектом длинноцепного (по сравнению с *трет.*-бутильным) алкильного радикала, не отражаемого в достаточной степени квантово-химическими расчетами (Таблицы 211 и 212). На способность к полярографическому восстановлению дипероксида (IV) с двумя изолированными ацетиленовыми группами, гораздо большее влияние оказывает наличие атома ртути, вносящего дополнительный вклад в значение энергии НВМО.

Более подробно материалы подглавы 11.18. изложены в работе [109].

11.19. Фотопревращения ацетиленовых дипероксидов в жидкой фазе

Хотя фотохимические превращения пероксидов широко представлены в ряде обзорных статей [146, 673], в то же время сведения о фотолизе кремнийсодержащих и дипероксидов в жидкой фазе достаточно ограничены [96, 674-676].

В работе [174] представлено установление кинетических закономерностей и определение продуктов фотораспада бифункциональных пероксидов – агентов вакуумных фотолитографических процессов [166]. В качестве объектов исследования использовались дипероксиды следующего строения:



Синтез соединений (I-III) проводили по методике [157]. Для исследований применяли образцы с содержанием основного вещества не менее 98%. Электронные спектры дипероксидов (I-III) имели идентичные полосы поглощения (п. п.) в области 212-214 и 250-280 нм, соответствующие $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам в замещенных ароматических системах [302]. В спектрах кремнийсодержащих дипероксидов (I, III) появляется п. п. с $\lambda_{\text{max}} = 222$ нм, причем коэффициент экстинкции (ϵ) дипероксида (III), содержащего один атом Si в молекуле, в два раза меньше, чем дипероксида (I). Полоса поглощения слабой интенсивности с максимумом при длине волны 210 нм, относящаяся, согласно [674], к поглощению функциональной группы O-O, вероятно, перекрывается более интенсивной п. п. фенильных групп.

Для фотолиза использовали ртутную лампу высокого давления ДРШ-500, снабженную водяным фильтром; свет с длиной волны 254 нм выделяли с помощью монохроматора МУМ. Интенсивность падающего света (I_0), измеренная методом ферриоксалатной актинометрии [302], составляла $(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-10}$ Е см⁻² с⁻¹. Фотолиз растворов дипероксидов в гексане проводили в термостатируемой (313 К) кварцевой кювете в токе азота, концентрация пероксидов была в интервале $2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Значение квантового выхода ϕ рассчитывали по формуле [677]:

$$\phi = \frac{k \cdot 10^{-3}}{I_0 \epsilon_{\lambda} \cdot 2.303},$$

где ϵ_{λ} – коэффициент экстинкции пероксида для длины волны облучения, л·моль⁻¹·см⁻¹; k – константа скорости фотораспада или образования радикалов, с⁻¹.

Исходные дипероксиды и продукты фотолиза анализировали методами газожидкостной и жидкостной хроматографии. ГЖХ-анализ проводили на хроматографе Chrom-5, снабженном стеклянной колонкой ($l = 1.5$ м), заполненной хроматоном N-AW-HMDS (0.20-0.25 мкм), пропитанным 5%

эластомера Е-301, в режиме программируемого подъема температуры (10 град/мин). Идентификацию образующихся продуктов осуществляли путем введения добавок соответствующих эталонных соединений в анализируемую смесь, а количественное определение – методом внутреннего стандарта (2,5-диметил-2-*трет.*-бутилперокси-5-гидроксигекс-3-ин) с учетом для каждого анализируемого компонента поправочных коэффициентов, вычисленных для искусственных смесей.

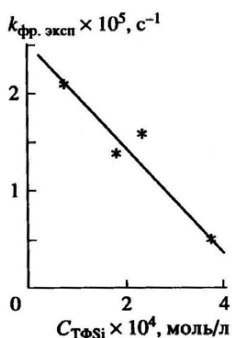


Рис. 33. Влияние добавок ТФСi на константу скорости фотораспада ($k_{fr, \text{экс}}$) дипероксида III.

Для анализа продуктов методом жидкостной хроматографии использовали хроматограф «Миличром-1», снабженный колонкой ($l = 64$ мм, $d = 2$ мм), заполненной микросферическим силикагелем «Силасорб-600». В качестве подвижной фазы использовали смесь гексан-хлороформ-*изо.*-пропанол в объемных соотношениях 75:24:1. Детектирование соединений проводили по величине поглощения при $\lambda = 260$ нм.

Фотоиницирующую активность пероксидов (I) определяли с использованием модельной реакции жидкофазного окисления пентадекана (RH) [678]. Облучение термостатированных при 353 К растворов осуществляли как светом с длиной волны 254 нм, так и нефильтрованным светом. Значение константы скорости образования радикалов при фотолизе пероксидов ($k_{иф}$) определяли по формуле:

$$k_{иф} = \operatorname{tg} \alpha / (k_2 / \sqrt{k_6} [RH])^2,$$

где $\operatorname{tg} \alpha$ определяется как тангенс угла наклона зависимости $w_{O_2}^2 - [I]$; k_2 и k_6 – константы скорости продолжения и обрыва цепи; $[RH]$ – концентрация пентадекана, w_{O_2} – скорость окисления RH, определяемая по поглощению кислорода, за вычетом темнового термически инициированного процесса, доля которого составляла максимально 0.3% от общей скорости поглощения кислорода. Моделирование кинетической схемы фотолиза дипероксида (I) проводили по программе «KINETICS V. 2.», в которой решение прямой кинетической задачи реализуется методом Гира [679].

Таблица 213.

Кинетические параметры фотоллиза растворов дипероксидов при облучении светом с $\lambda_{\text{обл}} = 254$ нм.

| Дипероксид | Концентрация дипероксида $\times 10^4$, моль/л | $\epsilon_{254} \times 10^{-3}$, л моль $^{-1}$ см $^{-1}$ | $k_{\text{фр}} \times 10^5$, с $^{-1}$ | $\varphi \times 10^2$ |
|------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------|
| I | 1.81 | 1.50 | 3.06 | 6.3 ± 0.3 |
| | 2.80 | | 3.60 | |
| | 4.65 | | 3.06 | |
| | 5.18 | | 2.80 | |
| | 9.00 | | 2.80 | |
| II | 0.80 | 1.10 | 2.89 | 8.4 ± 0.4 |
| | 1.64 | | 2.90 | |
| | 3.10 | | 3.20 | |
| III | 5.10 | 0.76 | 2.50 | 11.4 ± 1.3 |
| | 5.39 | | 2.97 | |
| | 8.93 | | 1.89 | |

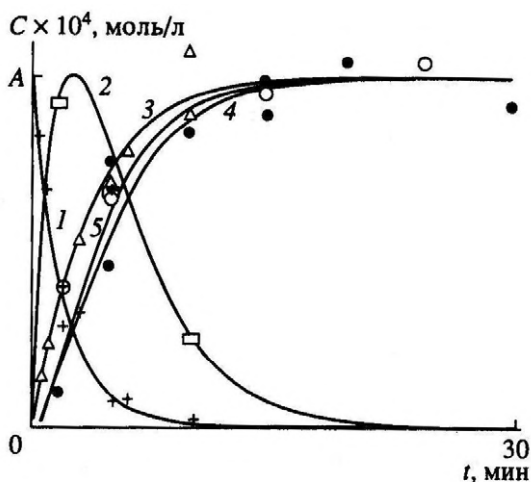


Рис. 34. Кинетические кривые расходования дипероксида I (1, $A = 5.0$), накопления и расходования МОПСi (2, $A = 1.9$), накопления ТФСi (3, $A = 10.0$), диола (4, $A = 1.4$) и кетоспирта (5, $A = 3.5$) при облучении нефилтрованным светом лампы ДРШ-500, где A – численное значение максимальной концентрации веществ. Линии – результат моделирования, точки – эксперимент.

При облучении растворов дипероксидов (I-III) светом с длиной волны 254 нм, когда интенсивность светового потока мала, конверсия дипероксида за время опыта не превышала 20% и были зафиксированы лишь следы монопероксидного промежуточного промежуточного продукта и небольшие количества трифенилсиланола (ТФСi) (для I и III), что позволило определить величину константы скорости фотораспада ($k_{\text{фр}}$). Следует отметить, что, в отличие от дипероксида (I), образующийся в случае дипероксида (II) радикал PhCO^\bullet частично

превращался в трифенилкарбинол, а также на ~40% - в бензофенон в результате β -расщепления.

При фотолизе дипероксидов (I, III), содержащих группы Ph_3SiO при больших временах фотолиза, наблюдалось отклонение зависимости $\ln c_0/c - t$ от линейной. Поэтому $k_{\text{фр}}$ рассчитывали как тангенс угла наклона прямой в начальный период реакции (до 30 мин). Снижение скорости фотораспада дипероксидов (I, III) во времени может быть вызвано образованием водородной связи OH-группы накапливающегося ТФСi со связью O-O дипероксидов [680].

При введении добавок трифенилсиланола к дипероксиду (III) экспериментально определяемая величина константы скорости фотораспада ($k_{\text{фр. эксп}}$) существенно снижалась (Рис. 33), поэтому значение $k_{\text{фр}}$ находили из уравнения:

$$k_{\text{фр}} = k_{\text{фр. эксп}} + k'[\text{ТФСi}],$$

где k' - константа скорости взаимодействия ТФСi с дипероксидом (III).

Полученные значения констант скорости фотораспада дипероксидов (I-III) близки и не зависят от их исходной концентрации в интервале от $2 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (Таблица 213).

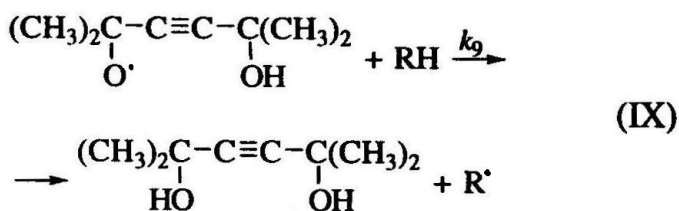
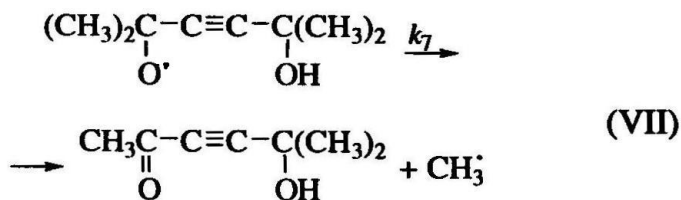
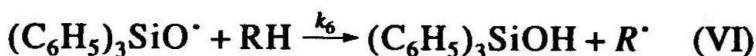
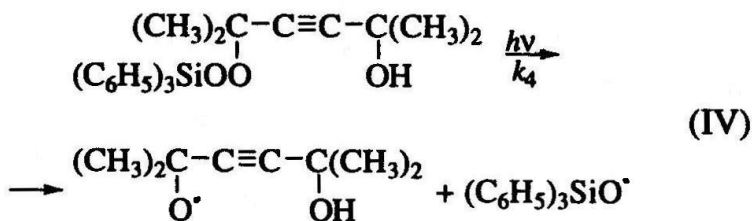
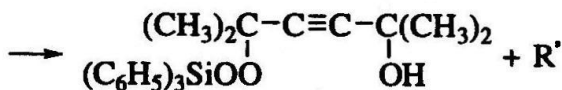
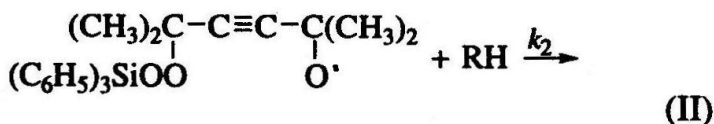
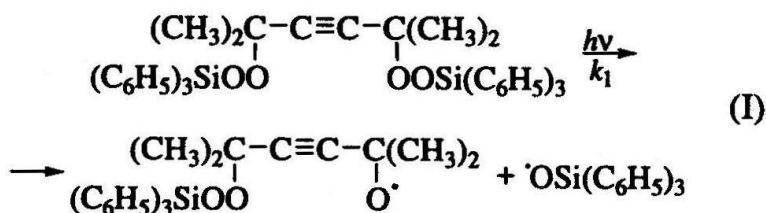
Увеличение квантового выхода для дипероксида (III) в два раза по отношению к дипероксиду (I) указывает, что в несимметричном дипероксиде фотораспад происходит более эффективно. Следует отметить, что полученные величины квантового выхода в случае фотораспада дипероксидов (I, III) на порядок меньше, чем для кремнийсодержащих монопероксидов [674].

Для определения состава продуктов фотораспада облучение раствора дипероксида (I) проводили нефилтрованным светом лампы ДРШ-500, при котором распад исходного дипероксида и накопление продуктов происходят со значительно большей скоростью.

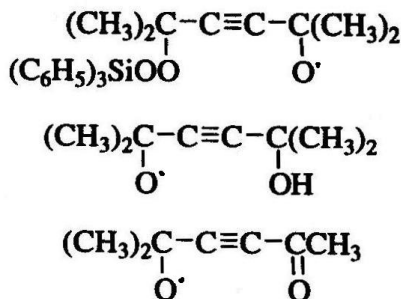
Основными идентифицированными продуктами фотолиза дипероксида (I) являлись: 2,5-диметил-2-трифенилсилилдиперокси-5-гидроксигексин-3 (МОПСi), трифенилсиланол (ТФСi), 2,5-диметил-2,5-дигидроксигексин-3 (диол) и 5-метил-2-оксо-5-гидроксигексин-3 (кетоспирт).

В условиях фотолиза дипероксида (I), когда температура облучаемого раствора невысока (313 К), вероятность протекания перегруппировки [681, 682] и термораспада мала. Рассчитанная на основании предварительных опытов по термораспаду дипероксида (I) скорость перегруппировки составляет при 313 К величину порядка 10^{-14} моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$, а скорость термораспада – 10^{-21} моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$, при этом скорость фотораспада составляла $4 \cdot 10^{-6}$ моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$. Кроме того, максимальное количество образовавшегося трифенилсиланола (примерно 2:1 по отношению к исходному дипероксиду) указывает на полное отсутствие перегруппировки.

На основании экспериментальных данных основные реакции фотораспада дипероксида (I) в гексане (RH) можно представить следующим образом:



В результате последовательного разрыва связей О-О образуются алкоксирадикалы. Известно [227], что монозамещенные *трет.*-бутоксильные радикалы могут подвергаться β -распаду с отщеплением Me -радикала. Действительно, накопление диола, а также кетоспирта в соотношении 1:2.5 соответственно свидетельствует о том, что образующиеся алкоксирадикалы



в большей степени подвергаются β -расщеплению с выделением Me -радикала, чем превращаются по реакции отрыва атома водорода от растворителя в гидроксисоединения.

Для решения обратной кинетической задачи подбирали константы скорости элементарных реакций и методом Гира [679] рассчитывали кинетические кривые расходования исходного вещества и накопления продуктов. Критерием при подборе значений констант служили литературные данные для аналогичных или подобных соединений и радикалов [227]. Константа скорости отрыва атома водорода от RH образующимися оксирадикалами принималась равной $5.4 \cdot 10^3 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, а β -расщепления этих радикалов – $7.9 \cdot 10^3 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Значение константы скорости фотораспада соединения (I) по первой О-О группе определяли экспериментально, как тангенс угла наклона прямой в координатах $\ln c_0/c$ от t ($k_{\text{фр}} = (8.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). Подтверждением правильного подбора значения константы k_4 является то, что рассчитанные по программе кинетические кривые модельного процесса расходования дипероксида (I), накопления и расходования монооксипероксида (МОПСi), накопления (ТФСi), диола и кетоспирта хорошо согласуется с экспериментальными данными (Рис. 34). Оцененное значение константы скорости фотораспада пероксидной группы монопероксида при воздействии УФ-света приблизительно в два раза меньше, чем для дипероксида (I), и составляет $k_{\text{фр}} = (4.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Из данных работы [683] известно, что при термоллизе ди(*трет.*-бутилдикоксиизопропил)бензола пероксидные группы в исходном бифункциональном перексиде распадаются в растворе с образованием промежуточных монопероксидных продуктов. Наличие в последних групп – CMe_2OH или $-\text{C}(\text{O})\text{Me}$ увеличивает стабильность пероксидных групп, что приводит к уменьшению константы распада приблизительно в два раза [683]. С этими данными хорошо согласуются результаты работы по термическому распаду

бифункциональных пероксидов и образованию радикалов из них [684], где величины констант мономолекулярного термораспада 2,5-диметил-2,5-бис(*трет.*-бутилперокси)гексина-3 и его монопероксидного аналога – 2,5-диметил-2-гидрокси-5-*трет.*-бутилпероксигексина-3 составляли при 423 К $2.21 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ соответственно, а константы скорости образования радикалов из них при 413 К – $8.6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и $1.3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

При исследовании фотоиницирующей активности ($\lambda_{\text{обл}}$ 254 нм) пероксидов было установлено, что инициирование окисления описывается первым порядком по инициаторам в интервале концентраций $(5-30) \cdot 10^{-4}$ моль/л. При фотораспаде дипероксида (III) ($I_0 = 2.7 \cdot 10^{-10} \text{ Е см}^{-2} \text{ с}^{-1}$) константа скорости образования радикалов $k_{\text{иф}}$ равна $(3.30 \pm 0.70) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, а квантовый выход радикалообразования ϕ равен $0.7 \cdot 10^{-2}$. Величина вероятности выхода радикалов в объем, рассчитанная согласно [227], $e = k_{\text{иф}}/2k_{\text{фр}} = 0.07$.

Для сравнения была измерена инициирующая активность монопероксида



при облучении его нефилтрованным светом и светом с длиной волны 254 нм.

При облучении светом с $\lambda = 254 \text{ нм}$ инициирующая активность монопероксида (IV) $k_{\text{иф}} = (8.49 \pm 0.60) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и $\phi = (16.5 \pm 1.2) \cdot 10^{-2}$, что \sim в 25 раз выше, чем соответствующие величины для дипероксида (III).

В случае облучения нефилтрованным светом с $I_0 = 6.3 \cdot 10^{-8} \text{ Е см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ в интервале концентраций (IV) $(0.5-2.0) \cdot 10^{-4}$ и (III) $(5-30) \cdot 10^{-4}$ моль/л значения $k_{\text{иф}}$ для пероксидов (IV, III) имеют величины $(2.06 \pm 0.25) \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ и $(1.05 \pm 0.06) \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ соответственно, которые также различаются в ~ 20 раз. Следует отметить, что значительно меньшая инициирующая активность кремнийорганического дипероксида по сравнению с органическим при фотооблучении имеет место и при термоллизе [681], что связано с наличием у атома кремния неподеленной пары электронов, образующей дополнительную связь со вторым атомом кислорода пероксидного мостика. С учетом вероятности выхода радикалов в объем можно оценить величину квантового выхода фотораспада (254 нм) пероксида (IV) ($\phi > 0.16$), которая указывает на заметно меньшую фотостабильность органического монопероксида по сравнению с близким по структуре органическим дипероксидом (II) (Таблица 213).

Таким образом, при облучении дипероксидов происходит последовательный распад пероксидной группы на радикалы; квантовый выход фотораспада дипероксидов (I-III) составляет 0.06, 0.08 и 0.11 соответственно. Образующийся трифенилсиланол снижает скорость фоторазложения кремнийсодержащих дипероксидов. Фотостабильность органического монопероксида (IV) ($\phi > 0.16$) значительно меньше, чем фотостабильность близкого по строению дипероксида (II) ($\phi = 0.08$). Образование радикалов при фотораспаде кремнийорганического дипероксида (III) происходит в малой степени ($\phi = 0.007$) из-за низкой вероятности выхода их в объем.

Более подробно материалы подглавы 11.19. изложены в работе [174].

11.20. Кинетические закономерности термического разложения монозамещенных ацетиленидов серебра в растворе

Органические производные монозамещенных ацетиленидов серебра (АС) могут быть использованы в качестве инициаторов полимеризации [685, 686], в светочувствительных, в том числе термопроявляемых тонкопленочных материалах [678-690]. Образование мелкодисперсных наночастиц серебра при термическом распаде АС [88, 691], несомненно, расширяет возможности их применения при создании электропроводящих материалов и катализаторов.

В то же время данные по кинетическим закономерностям и количественным характеристикам процесса термического распада АС в литературе весьма немногочисленны и противоречивы [88, 691, 692]. Часто все ацетилениды металлов, независимо от их строения и заместителей при ацетиленовой группе, рассматриваются как нестабильные, разлагающиеся со взрывом соединения, чему способствует отсутствие систематизированных данных по их термической устойчивости [496].

Известно, что разложение ацетиленида серебра Ag_2C_2 катализируется образующимися в ходе реакции коллоидным серебром [88, 691, 692]. Образование коллоидных частиц серебра при распаде АС определяет переход от некаталитического к автокаталитическому механизму распада. Это затрудняет количественную оценку процесса из-за постоянно меняющейся концентрации катализатора серебра. Так, полученные в работах [692, 693] значения энергии активации термораспада фенилацетиленида и ацетиленида серебра описывают лишь брутто-процесс без учета вкладов гомогенного распада, преобладающего при более высоких температурах, и гетерогенного (катализированного) распада, доля которого выше при низких температурах [694]. Одновременное протекание этих процессов характерно для разложения ряда металлоорганических соединений [142, 695, 696].

В работе [73] изучался термический распад АС с общей формулой $\text{RXC}\equiv\text{CAg}$, где если $\text{X} = \text{CH}_2$, то $\text{R} = \text{Me}(\text{CH}_2)_6$ (ДС); $\text{Me}(\text{CH}_2)_{14}$ (ОДС); $\text{PhC}(\text{O})\text{O}$ (БЕАС); $\text{Me}(\text{CH}_2)_6\text{C}(\text{O})\text{O}$ (КЕАС); и если $\text{X} = \text{CMe}_2$, то $\text{R} = \text{Me}$ (ДМБС); MeO (ММБС); Me_3COO (ПБС), произведена оценка вклада реакций некаталитического и катализированного коллоидным серебром в общем процессе разложения АС и изучено влияние природы заместителей на количественные характеристики отдельных стадий. Выбор заместителей R в каждой серии определялся возможностями синтеза и устойчивостью промежуточных соединений и конечных продуктов, а также их растворимостью в обычных органических растворителях.

Синтез 1-додецинилсеребра (ДС), 1-октадацинилсеребра (ОДС), 3-бензоилокси-1-пропинилсеребра (БЕАС), 3-каприлоилокси-1-пропинилсеребра (КЕАС), 3,3-диметил-1-бутинилсеребра (ДМБС), 3-метил-3-метокси-1-бутинилсеребра (ММБС) и 3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутинилсеребра

(ПБС) проводили по методикам [12, 71, 72, 85]. Чистота образцов, определенная по данным элементного анализа и спектров ПМР, составляла не менее 98%. Образец ММБС содержал 0.3 мол.% коллоидного серебра, образующегося в результате медленного спонтанного разложения этого соединения в процессе его получения, очистки и хранения, что учитывалось при расчетах, однако не оказывало существенного влияния на механизм процесса.

Синтезированные образцы БЕАС и КЕАС неустойчивы, быстро образуют нерастворимую в *о*-дихлорбензоле модификацию и медленно разлагаются уже при комнатной температуре. Поэтому эти соединения непосредственно после получения растворяли в *о*-дихлорбензоле, раствор фильтровали через мелкопористый фильтр и определяли концентрацию соединений в нем по разности между общим содержанием серебра (титизон, метод смешанной окраски [697]) и концентрацией коллоидного серебра (Ag^0).

Опыты по термическому распаду АС проводили в стеклянных реакторах с постоянным барботированием инертного газа при температурах 338–411 К. В качестве растворителя использовали *о*-дихлорбензол. Исходные концентрации АС составляли $1.5 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М для всех АС, кроме ДМБС и ОДС, для которых из-за ограниченной растворимости в *о*-дихлорбензоле были использованы растворы с концентрациями $1.5 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-3}$ М. Температурные зависимости изучали для $1.0 \cdot 10^{-3}$ М растворов.

Концентрацию коллоидного серебра (Ag^0), образовавшегося при термическом распаде АС, определяли, используя реакцию восстановления металлическим серебром комплекса Fe(III) с *о*-фенантролином. Количество образующегося ферроина (комплекса Fe(II) с *о*-фенантролином) находили спектрофотометрически (Specord UV-Vis) при 510 нм, как описано в работе [88]. Было показано, что исходные АС и органические продукты их разложения не мешают определению Ag^0 . Спектры растворов, содержащих коллоидное серебро, снимали на спектрофотометре Specord UV-Vis.

Для определения органических продуктов разложения АС опыты проводили в стеклянном термостатируемом растворе (10.0 мл) с запаянным барботером и ловушкой-холодильником, которая заполнялась растворителем объемом 3.0 мл. По окончании опытов отбирались пробы (2.0 мл) из реактора и ловушки для количественного определения концентрации образующихся продуктов. Термолиз АС проводили в ароматических (*о*-дихлорбензол, кумол), алифатических (*н*-декан, *н*-пентадекан) растворителях и в смесях *о*-дихлорбензол - *н*-пентадекан с $[\text{C}_{15}\text{H}_{32}]$ до 1.45 М. Исходная концентрация АС ($\text{C}_{\text{АС}}^0$) в этой серии экспериментов составляла 0.03–0.2 М в ароматических растворителях и смесях. В алифатических растворителях из-за ограниченной растворимости АС в них, концентрация АС составляла $1\text{--}5 \cdot 10^{-3}$ М. Опыты проводили в инертной атмосфере (аргон) в температурном интервале 363–423 К.

Продукты реакции анализировали на хроматографе Crom-5, снабженном пламенно-ионизационным детектором и металлической колонкой ($l = 3.0$ м),

заполненной 25 см^3 Хроматона N-AW-HMDS (0.250-0.315 нм), пропитанного 15% Carbowax 20 M, в режиме программируемого подъема температуры (12 град/мин). Идентификацию образующихся соединений проводили методом добавок соответствующих анализируемых веществ, а их концентрацию определяли методом внутреннего стандарта [698].

Характерная картина изменения вида спектра поглощения растворов АС в *о*-дихлорбензоле во времени при термическом распаде представлена на Рис. 35. В спектре расворов $\text{RCMe}_2\text{C}\equiv\text{CAg}$ соединений появляется максимум поглощения с длиной волны (λ) 420-440 нм (Таблица 214), положение которого практически не зависит от соединения, его концентрации и температуры термоллиза.

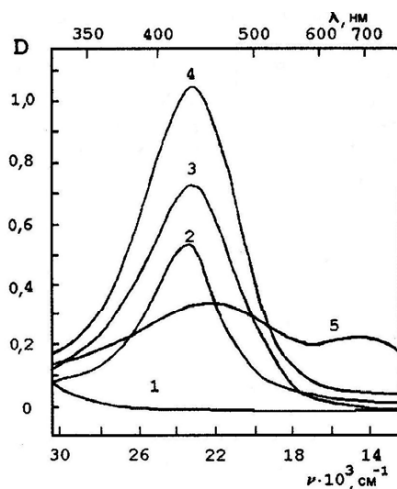


Рис. 35. Изменение спектра поглощения раствора АС в *о*-дихлорбензоле при термическом распаде. $[\text{ПВС}]_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$. $T = 365 \text{ К}$. Время, мин: 1 – 0, 2 – 15, 3 – 30, 4 – 45, 5 – 60

Таблица 214.

Положение максимумов поглощения коллоидного серебра в термолизатах ацетиленов серебра $\text{RXC}\equiv\text{CAg}$.

| X | R | $\lambda_{\text{макс}}, \text{ нм}$ | $\lambda'_{\text{макс}}, \text{ нм}$ |
|-----------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ | CH_3- | 428→442* | — |
| | $\text{CH}_3\text{O}-$ | 422→431 | 649–676 |
| | $(\text{CH}_3)_3\text{COO}-$ | 425→445 | 643–667 |
| $-\text{CH}_2-$ | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6-$ | 450→435 | — |
| | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4-$ | 460→441 | — |
| | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}(\text{O})\text{O}-$ | 461→430 | — |
| | $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}-$ | 457→442 | — |

* Стрелкой указано направление сдвига максимума.

На начальных стадиях реакции интенсивность этого максимума возрастает, однако затем пик смещается в длинноволновую область на 30-40 нм, а его интенсивность уменьшается. В то же время в спектре появляется второй слабовыраженный максимум около 640-680 нм.

Согласно современным представлениям об оптических свойствах золей, содержащих мелкие металлические частицы, спектральный максимум 420-460 нм в спектрах поглощения термоллизатов АС в видимой области соответствует поглощению изолированных и слабо взаимодействующих частиц серебра [699]. Появление в спектре поглощения плеча в длинноволновой области (~650 нм) представляется результатом произвольного увеличения первоначальных размеров не взаимодействующих частиц, находящихся в растворе [700], или агрегации частиц с образованием фрактальных структур [699].

На более глубоких стадиях, соответствующих превращению 40-50% исходного соединения, образуются черные с металлическим блеском осадки, а на стенках реакторов – «серебряное зеркало». Однако в спектрах термоллизатов ДМБС не удалось зафиксировать появления второго максимума поглощения, что связано с относительной неустойчивостью образующихся дисперсных систем, приводящей к быстрому образованию осадка уже при 5-10% степени превращения.

Следует отметить отличия в изменении спектров поглощения при термоллизе АС с различными заместителями X при ацетиленовой группе. В спектре термоллизатов $RCH_2C\equiv CAg$ соединений первоначальный максимум поглощения коллоидных частиц появляется около 450-460 нм, что на 10-30 нм больше, чем для соединений с CMe_2 группой (Таблица 214). На начальных стадиях реакции интенсивность пика возрастает, а сам пик смещается в коротковолновую область на 30-40 нм, тогда как для соединений с CMe_2 группой наблюдается батохромный сдвиг. В растворах соединений с $X = CH_2$ второй максимум при 640-680 нм не был отмечен даже при больших степенях их распада. Причины такого различия могут быть связаны со стабилизацией частиц коллоидного серебра продуктами распада или адсорбцией исходных соединений на поверхности наночастиц Ag^0 .

Основными продуктами распада АС в алифатических растворителях, кумоле и смесях *o*-дихлорбензола с *n*-пентадеканом, помимо коллоидного серебра, являются соответствующие терминальные алкины $RXC\equiv CH$. В случае ПБС в продуктах распада обнаружены также 3-метил-3-гидрокси-1-бутин, *трет.*-бутиловый спирт и ацетон. Не исключено, что их накопление происходит в результате последующего разложения образовавшегося 3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутина [88].

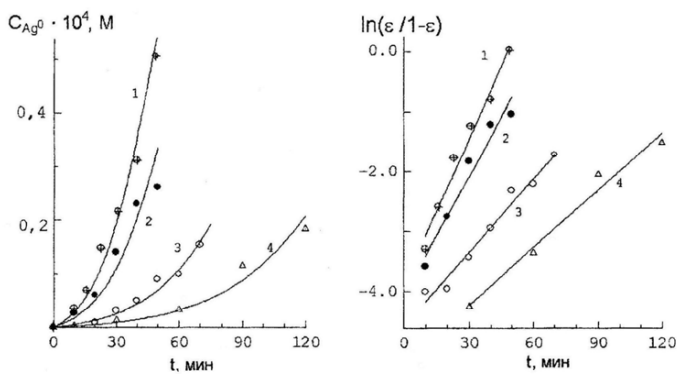


Рис.36. Кинетические кривые накопления Ag^0 при термическом распаде ОДС в *о*-дихлорбензоле (а) и их анаморфозы в координатах автокаталитической реакции (б). $[\text{OДС}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ М. Т, К: 1 – 367,5, 2 – 362,5, 3 – 359, 4 – 349,5. На а точки – эксперимент, линии – расчет с найденными значениями k_0 и k' .

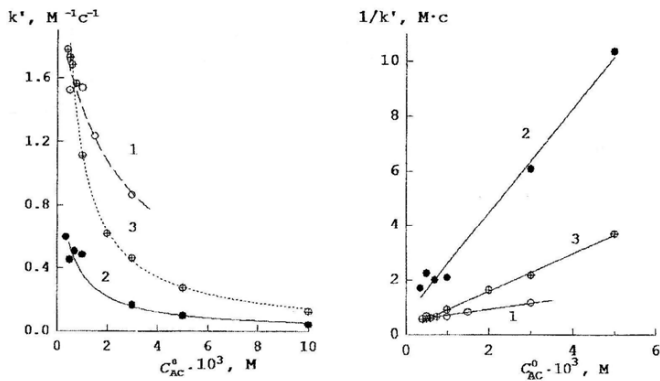


Рис.37. Зависимости k' (а) и $1/k'$ (б) от C_{AC}^0 для ДМБС (1), ММБС (2) и ПБС (3). 1, 3 – 393 К, 2 – 360 К; на б – коэффициенты корреляции: 1 – 0,959 (ДМБС); 2 – 0,987 (ММБС); 3 – 0,997 (ПБС).

Таблица 215.

Константы равновесия и свободные энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{адс}}$) для процесса адсорбции на серебре и величины ka' для различных $\text{RXC} \equiv \text{CAg}$ (оценены по величинам коэффициентов А и В уравнения (2)).

| X | R | T, K | $K' \cdot 10^{-3}$ | $\Delta G_{\text{адс}}$, кДж моль ⁻¹ | $ka' \cdot 10^3, \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------------|------|--------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| -C(CH ₃) ₂ - | CH ₃ - | 393 | 0,4 | -19,8 | 4,7 |
| | CH ₃ O- | 360 | 2,0 | -22,7 | 0,5 |
| -CH ₂ - | (CH ₃) ₂ COO- | 393 | 3,3 | -26,4 | 1,5 |
| | CH ₃ (CH ₂) ₆ - | 349 | 0,9 | -19,8 | 1,4 |
| | CH ₃ (CH ₂) ₄ - | 368 | 1,3 | -21,9 | 2,5 |
| | CH ₃ (CH ₂) ₆ C(O)O- | 349 | 1,3 | -20,9 | 1,2 |
| | C ₆ H ₅ C(O)O- | 349 | 0,5 | -17,8 | 0,6 |

Таблица 216.

Константы скорости, энергии активации и предэкспоненциальные множители для распада $RXC\equiv CAg$ в *o*-дихлорбензоле.

| X | R | k_0, c^{-1} | | $k', M^{-1}c^{-1}$ | |
|---------------|----------------------|------------------------------------------------|-----------------|--------------------|----------------|
| | | A_0, c^{-1} | $E_a^0, kJ/mol$ | A', c^{-1} | $E_a', kJ/mol$ |
| $-C(CH_3)_2-$ | CH_3- | $10^{12.2\pm3.2}$ | $127,5\pm12,0$ | $10^{10.3\pm2.4}$ | $78,1\pm8,9$ |
| | CH_3O- | $10^{12.0\pm0.5}$ | $114,8\pm3,3$ | $10^{10.4\pm2.5}$ | $73,2\pm8,7$ |
| | $(CH_3)_2COO-$ | $10^{9.2\pm0.6}$ | $99,9\pm4,3$ | $10^{9.2\pm3.4}$ | $66,6\pm12,0$ |
| $-CH_2-$ | $CH_3(CH_2)_6-$ | $10^{10.4\pm0.7}$ | $104,7\pm0,5$ | $10^{6.7\pm1.3}$ | $45,4\pm8,9$ |
| | $CH_3(CH_2)_8-$ | $10^{10.7\pm1.6}$ | $107,4\pm13,7$ | $10^{7.1\pm0.9}$ | $49,7\pm10,0$ |
| | $CH_3(CH_2)_6C(O)O-$ | $\approx 4-9$ (338-411 K) | | $10^{8.1\pm1.4}$ | $49,7\pm11,0$ |
| | | | | $10^{7.1\pm0.6}$ | $47,8\pm12,3$ |
| | $C_6H_5C(O)O-$ | Начинает разлагаться при комнатной температуре | | $10^{7.1\pm1.1}$ | $50,3\pm15,0$ |

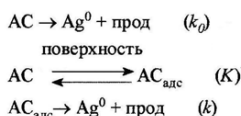
Отношение концентрации коллоидного серебра (CAg) к концентрации продуктов, содержащих терминальную ацетиленовую группу $RXC\equiv CH$, при термоллизе АС в инертной атмосфере в алифатических растворителях, кумоле и смесях *o*-дихлорбензола с *n*-пентадеканом практически равно 1.0, а в *o*-дихлорбензоле оно составляет 1.6-2.0. Эти экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при термическом распаде АС происходит образование ацетиленовых радикалов $RM_e_2CC\equiv C\cdot$ или $RCH_2C\equiv C\cdot$, что хорошо согласуется с данными, полученными методом ингибиторов [88]. Ацетиленовые радикалы отрывают атом водорода от протонодонорных соединений с относительно слабой С-Н связью [123], а в *o*-дихлорбензоле, где прямой отрыв атома водорода от растворителя затруднен, продукты, содержащие терминальные ацетиленовые группы, образуются по механизму замещения атома водорода в бензольном кольце субстрата, как это описано для случая алкильных радикалов в работе [701].

Накопление Ag^0 при термическом распаде АС в *o*-дихлорбензоле ускоряется во времени (Рис. 36, а), что свидетельствует об автокаталитическом характере реакции. Следует отметить, что в сильно разбавленных растворах ($C_{AC}^0 < 1.0 \cdot 10^{-4}$ М) период индукции на кинетических кривых накопления серебра отсутствует, а подавляющая часть Ag^0 в этих условиях образуется на стенках реактора, стеклянная поверхность которого может катализировать распад АС [695, 696]. Известно, что металлсодержащие твердые продукты разложения соответствующих органических соединений оказывают более сильное катализирующее действие на их распад по сравнению со стеклянной поверхностью [696]. Поэтому в растворах с высокой концентрацией Ag^0 возможной причиной формирования «серебряного зеркала» также может быть осаждение образовавшихся в объеме раствора нанокластеров серебра, о чем свидетельствует возрастание доли Ag^0 на поверхности реактора при значительном увеличении времени термоллиза. Кроме того, при разложении АС поверхность реактора быстро (менее, чем за 5-10 мин в зависимости от условий эксперимента) покрывается слоем серебра (металлическое «зеркало»), поэтому катализирующее влияние стеклянной поверхности на распад АС не учитывали.

При термолизе растворов соединений с $X = CH_2$ «серебряное зеркало» на поверхности реактора не образуется, хотя его образование наблюдалось для всех соединений $RCMe_2C\equiv CAg$ при степенях разложения более 40-50%. Возможной причиной этого, также как и отмеченных ранее особенностей спектров поглощения, может быть различие в стабилизации частиц Ag^0 .

При расчетах учитывали только данные для растворов АС, в которых подавляющее количество образующегося Ag^0 находится в объеме раствора, и только те участки кривых накопления Ag^0 , которым соответствует незначительное положение максимума поглощения растворов в области 420-460 нм.

Предполагается, что процесс разложения АС носил автокаталитический характер и включает следующие основные стадии.



В этом случае брутто-скорость разложения АС согласно схеме подчиняется выражению

$$R = dC_{\text{Ag}}/dt = R_0 + R_{\text{cat}}, \quad (1)$$

где $R_0 = k_0 C_{\text{АС}}$ и R_{cat} – скорости некаталитического и катализированного серебром распада АС соответственно.

Для обработки экспериментальных результатов по кинетике накопления серебра было использовано уравнение автокаталитической реакции [702]. Кривые накопления Ag^0 при разложении АС в растворах на начальных участках спрямляются в координатах $\ln(e/(1-e))$ [701], где $e = C_{\text{Ag}}/C_{\text{АС}}^0$ (рис. 36, б), что подтверждает автокаталитический характер реакции. Тангенс угла наклона этих прямых численно равен $k' C_{\text{АС}}^0$, где k' – эффективная константа скорости катализированного распада, а величина отрезка, отсекаемого на оси ординат, $\ln(k_0/k' C_{\text{АС}}^0)$. Из прямых на рис. 2, б можно оценить эффективные значения k_0 и k' при различных концентрациях АС.

Рассчитанные из экспериментальных данных значения k_0 практически не зависят от $C_{\text{АС}}^0$. В то же время с увеличением исходной концентрации АС значения k' уменьшаются (рис. 3, а). Эта зависимость спрямляется в координатах $1/k' - C_{\text{АС}}^0$ (рис. 37, б), что позволяет описать k' выражением

$$k' = A/(1 + B C_{\text{АС}}^0), \quad (2)$$

где A и B – коэффициенты.

Физический смысл коэффициентов A и B становится ясен, если рассмотреть катализированное разложение как распад молекул АС, адсорбированных на поверхности наночастиц серебра. Тогда скорость катализированного распада R_{cat} можно выразить как

$$R_{\text{cat}} = k \Theta S/V, \quad (3)$$

где S – площадь поверхности частиц серебра, V – объем раствора; k – константа скорости катализированного распада АС на единице поверхности; Θ – степень заполнения поверхности, которую можно описать уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра [703]:

$$\Theta = K C_{\text{АС}} / (1 + K C_{\text{АС}}), \quad (4)$$

где K – константа адсорбционного равновесия для адсорбции АС на поверхности.

Согласно [704], большинство приготовленных различными методами золы серебра, максимум поглощения которых находят в области около 400 нм, имеют примерно одинаковый средний диаметр частиц (~15–20 нм). Коллоидные растворы в рамках такого подхода рассматриваются как полидисперсные системы с функцией распределения частиц по размерам, имеющей выраженный максимум [699, 704]. Суммарную поверхность частиц тогда можно представить как

$$S = S_{\text{уд}} \cdot m = a M V C_{\text{Ag}} / D \rho, \quad (5)$$

где $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность частиц; m – масса частиц, a – коэффициент формы частиц, M – атомный вес Ag , D – наиболее вероятный диаметр частиц, ρ – плотность частиц.

Обозначим $a' = a M V / D \rho$, тогда $S/V = a' C_{\text{Ag}}$, а скорость реакции катализированного распада АС можно записать так:

$$R_{\text{cat}} = k a' K C_{\text{АС}} C_{\text{Ag}} / (1 + K C_{\text{АС}}). \quad (6)$$

Из уравнений (2) и (6) видно, что коэффициент B характеризует адсорбцию ацетиленидов серебра на поверхности серебряных частиц и численно равен константе адсорбции K , а отношение A/B – связано с величиной константы скорости распада АС на единице площади поверхности (k) и коэффициентом, характеризующим геометрическую форму и природу образующихся коллоидных частиц (a').

Оцененные из зависимостей на Рис. 37 значения термодинамических параметров для адсорбции АС на серебряных частицах представлены в Таблице 215. Константы адсорбционного равновесия для различных АС находятся в пределах $0.4\text{--}3.3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$, а адсорбция АС на серебре является термодинамически выгодным процессом с $\Delta G_{\text{адс}}$ порядка $17\text{--}27 \text{ кДж моль}^{-1}$. В то же время выраженное

влияние свойств углеродного фрагмента RX на константы равновесия не прослеживается, что может быть связано с тем, что во всех случаях с поверхностью реагирует один и тот же фрагмент молекул $C\equiv CAg$. Тем не менее, для ряда соединений не может быть полностью исключена возможность дополнительных адсорбционных взаимодействий между атомами кислорода в молекулах и поверхностью наночастиц [705, 706]. Именно адсорбция кислородсодержащих групп может придавать дополнительную устойчивость коллоидным растворам наночастиц серебра, образующимся при термоллизе некоторых АС.

Параметры уравнения Аррениуса для констант скорости некаталитического (k_0) и катализированного (k') распада АС при различных температурах, рассчитанные для $1.0 \cdot 10^{-3}$ М растворов АС, представлены в Таблице 216. Из этой таблицы видно, что значения энергий активации некатализированного распада АС (E_a^0) для соединений с $X = CMe_2$ уменьшаются с ростом электроноакцепторных свойств заместителей. Принимая во внимание быстрое разложение соединений ряда $X = CH_2$, с электроноакцепторными R заместителями (БЕАС и КЕАС) уже при комнатной температуре, следует предположить значительно более выраженную зависимость для производных этого ряда, однако количественная оценка величины E_a^0 для этих соединений затруднена. Электроноакцепторные заместители в АС уменьшают электронную плотность $C\equiv CAg$ фрагмента, в результате связь $C-Ag$ становится менее прочной. Это согласуется с данными работы [707] о значительном взаимном влиянии заместителей Z и Y в дизамещенных ацетиленовых $ZC\equiv CY$, чему способствует высокая поляризуемость π -электронной системы ацетиленовой связи и ее склонность к сопряжению с электронными системами заместителей [1].

Термический распад АС на поверхности коллоидных частиц существенно ускоряется по сравнению с гомогенным процессом (Таблица 216). Разность энергий активации некаталитического и катализированного распада различных АС ($33-50 \text{ кДж моль}^{-1}$) близка к нижней границе для энергии хемосорбции, то есть катализированный распад АС происходит через хемосорбционное промежуточное состояние. Свойства фрагмента R в соединениях $RCH_2C\equiv CAg$ практически не влияют, а в соединениях $RCMe_2C\equiv CAg$ – влияют очень слабо на количественные характеристики катализированного распада АС, в то время как некаталитический распад существенно ускоряется при введении электроноакцепторных заместителей. Величины энергии активации катализированного распада (E_a') для АС с $X = CH_2$ на $15-20 \text{ кДж моль}^{-1}$ меньше, чем для соединений с $X = CMe_2$ (Таблица 216). Эта разность отражает изменение энергии связи $C-Ag$ при замене фрагмента CMe_2 на CH_2 .

Более подробно материалы подглавы 11.20. изложены в работе [73].

11.21. Термолиз 3-метил-3-трет.-бутилперокси-1-бутинилсеребра

Элементсодержащие органические соединения, в том числе, органические производные переходных металлов, привлекают внимание исследователей в качестве исходных соединений для получения объемных и тонкопленочных материалов с широкими возможностями применения в электронографии, микроэлектронике и катализе [685, 708], а также в качестве источников свободных радикалов при полимеризации непредельных соединений [686, 709].

Установлено [685, 686, 709], что соединения со связью С-Аg распадаются гомолитически с выделением металлического серебра [73] и их устойчивость к гомолитическому разрыву связи зависит от природы органического радикала. Чем меньше стабильность образующегося органического радикала и больше вероятность дополнительной стабилизации за счет перераспределения электронной плотности вблизи радикального центра, тем выше устойчивость металлоорганического соединения. Ацетилениды Аg и Сu представляют собой координационные полимеры [685], что и определяет их более высокую термическую устойчивость.

Органоацетилениды серебра изучены в меньшей степени, чем ацетилениды меди, из-за более высокой фото- и термочувствительности. В этой связи представляет интерес 3-метил-3-трет.-бутилперокси-1-бутинилсеребро (ПБС), которое содержит связь С-Аg, способную разрываться гомолитически, и пероксигруппу:



Цель работы [87] – выяснение основных закономерностей термолиза ПБС в различных растворителях.

Синтез ПБС проводили по методике [85]. Чистота образца, определенная по данным ПМР спектроскопии, составляла 98%.

Для анализа серебра использовали *о*-фенантролин марки ч., дополнительно очищенный перекристаллизацией, и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки ч [498]. Ацетилениды Аg и Сu плохо растворимы в большинстве органических растворителей [496, 685], что затрудняет их исследование. Установлено, что ПБС хорошо растворяется в хлорорганических и ароматических растворителях, а растворимость ПБС в алифатических растворителях существенно ниже.

В качестве растворителей применяли хлорбензол, *n*-декан и циклогексан марки ч., очищенные по Фогелю [710].

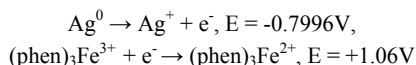
Опыты по термораспаду ПБС проводили в проточной системе при температурах 353-383 К в среде инертного газа (аргон) или в ампулах. Концентрация ПБС составляла $0.9\text{--}25.0 \cdot 10^{-3}$ М. За расходом ПБС следили спектрофотометрически.

Спектры в УФ и видимой области снимали на спектрофотометре «Specord UV-Vis».

Продукты реакций термоллиза ПБС в различных растворителях анализировали методами ГЖХ [290, 698]. Для анализа использовали хроматограф Стом-4, снабженном пламенно-ионизационным детектором и металлической колонкой ($l = 2.4$ м), заполненной 20 см^3 Хроматона N-AW-HMDS (0.250-0.315 нм), пропитанного 15% Carbowax 20 M, в режиме программируемого подъема температуры (6 град/мин). Идентификацию анализируемых соединений проводили по температурам удерживания веществ методом подсадки по сравнению со стандартной смесью, содержащей 3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутин (БП), 3-метил-1-бутин-3-ол (ДМЭК) и *трет.*-бутанол.

На более глубоких стадиях термоллиза ПБС для определения продуктов реакции применяли метод ИК-спектроскопии («Specord IR-75»). При термоллизе ПБС в электронном спектре проявляется широкая полоса с максимумом около 450 нм, которая связана с поглощением частицами коллоидного серебра [700]. Однако эту полосу не совсем удобно использовать для количественного определения, так как положение максимума поглощения коллоидных растворов и коэффициент экстинкции зависят от формы и размеров коллоидных частиц Ag [700].

Основой методики для определения концентрации коллоидного серебра служил метод, предложенный в работе [711]. При восстановлении металлическим серебром по реакциям:



водный раствор ферроина приобретает красный цвет.

При больших концентрациях коллоидного Ag на стенках реактора образуется серебряное зеркало. Поэтому опыты проводили в ампулах и определяли суммарное количество коллоидного серебра в растворе металлического Ag на стенках реактора при различных временах термоллиза. К 0.1 – 0.5 мл термоллиза или в ампулу добавляли 0.5 мл свежеприготовленного раствора ферроина (комплекса сернистого железа с *o*-фенантролином) ($C_{\text{ферроин}} = 3.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$), 4.5 мл воды и тщательно перемешивали в течение 1.5-2 ч, затем выдерживали 0.5 ч для разделения органической и водной фазы и определяли концентрацию ферроина в последней по поглощению при 510 нм ($\epsilon = 1.11 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$). Предварительно было показано, что БП и ПБС, а также продукты термоллиза БП не влияют на количественное определение образующегося серебра.

Для термогравиметрического анализа использовали дериватограф системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдеи (ВНР).

Моделирование кинетической схемы термоллиза ПБС проводили, анализируя несколько предполагаемых схем по программе «KINETICS v. 2», в которой решение прямой кинетической задачи реализуется методом Гира [679].

Тепловые эффекты, наблюдаемые на дериватограмме, записанной в температурном интервале 393-773 К, указывают на ступенчатое протекание процесса термоллиза ПБС (Рис. 38).

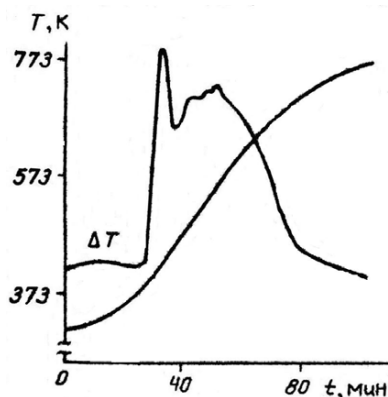


Рис. 38. Термограмма порошка ПБС.

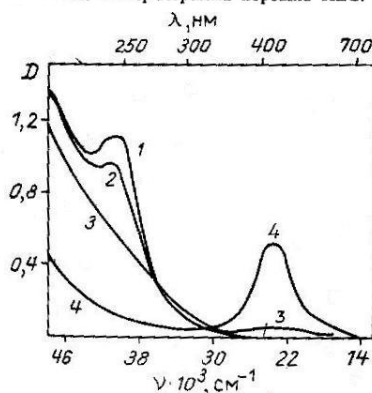


Рис. 39. Спектры в УФ и видимой области исходного раствора ПБС в декане ($C_{\text{ПБС}} = 0.9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) (1) и термолитатов при различных временах термолитиза: 2 — 60, 3 — 120, 4 — 187 мин. Температура 363 K.

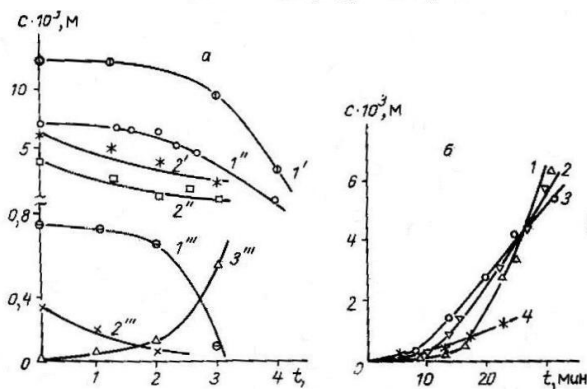
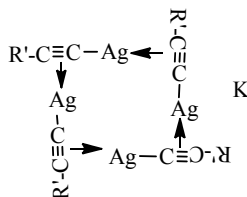


Рис. 40. Кинетические кривые (а) расходования ПБС (1), комплекса (2) и накопления коллоидного серебра (3) при различных исходных концентрациях ПБС: 1' — $1.3 \cdot 10^{-2}$, 1'' — $7.2 \cdot 10^{-3}$, 1''' — $0.9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (растворитель — н-декан; температура 363 K) и накопления коллоидного серебра при термолитизе в хлорбензоле при 383 K (б) при различных исходных концентрациях ПБС: 1 — $2.5 \cdot 10^{-4}$, 2 — $1.3 \cdot 10^{-4}$, 3 — $1.0 \cdot 10^{-4}$, 4 — $0.3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Термическое разложение металлоорганических соединений является эндотермической реакцией и эндоэффекту при 373 К, что соответствует распаду связи С-Аg в ПБС. Сильно выраженный экзоэффект с максимумом при 435 К можно связать с образованием и полимеризацией 1,1-бис-(3-метил-3-*трет.*-бутилперокси-1-бутина [685]. Одновременно протекает гомолитический разрыв О-О связи. Экзоэффекты в области 500-640 К соответствуют сшивке полидиацетиленового полимера.

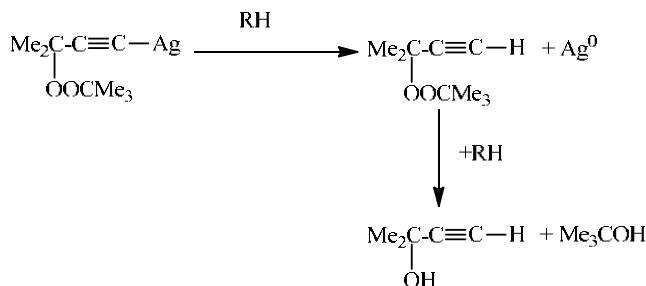
Известно [685], что ацетилениды Аg и Сu в растворе образуют комплексы, в которых атом металла связан по крайней мере с двумя ацетиленовыми группами:



Криоскопическое определение молекулярной массы в бензоле показало, что ПБС находится в растворе в виде тетрамера (К).

Спектр ПМР ПБС в бензоле- d_6 состоит из трех полос поглощения разной интенсивности. Протоны Ме групп, присоединенные к атому углерода, находящемуся в α -положении к ацетиленовой группе, дают два сигнала в спектрах ПМР с химическими сдвигами 1.85 (ширина на полувысоте $W_1 = 4.3$ Гц) и 2.25 ($W_2 = 5.5$ Гц). Их суммарная интенсивность относится к интенсивности сигнала с химическим сдвигом 1.60 ($W_3 = 2.1$ Гц), связанным с поглощением протонами *трет.*-бутильной группы, как 2:3. Наблюдаемые в спектре ПМР эффекты можно объяснить неэквивалентностью двух α -Ме групп в молекулах ПБС, связанных в комплекс К.

Анализ продуктов в молекулах ГЖХ показал, что в результате термораспада ПБС при 363 К в алифатических растворителях (гексан, декан, циклогексан) происходит образование БП, который разлагается при повышении температуры до *трет.*-БуОН и ДМЭК:



По данным ИК-спектроскопии на более глубоких стадиях разложения ПБС в циклогексане образуется также небольшое количество продуктов, содержащих карбонильную группу (1720 см^{-1}) и $\text{C}=\text{C}$ группу (1560 см^{-1}).

Известно [712], что для радикалов со слабо выраженными нуклеофильными свойствами весьма характерной является реакция гомолитического замещения в ароматическом кольце. Такая реакция протекает с участием фенилэтинильного радикала, генерированного фотолизом из фенилиодацетилена [712]. Следовательно, реакция отрыва атома водорода $\text{R}'\text{C}\equiv\text{C}'$ радикалом маловероятна в ароматическом растворителе. Действительно, в хлорбензоле практически не наблюдалось образования БП.

При термоллизе ПБС происходит образование коллоидного серебра, которое при увеличении концентрации и времени термоллиза осаждается на стенках реактора в виде серебряного зеркала.

Регистрация электронных спектров поглощения растворов ацетиленидов переходных металлов I группы затруднена из-за плохой растворимости этих соединений. Поглощение света этими соединениями в твердом состоянии определяется конкуренцией перехода типа зона-зона и переноса заряда между d-орбиталями атомов металла и разрыхляющими π -орбиталями лигандов [708].

Удалось зарегистрировать электронные спектры поглощения растворов ПБС концентрации $1\cdot 10^{-3} - 1.5\cdot 10^{-2}\text{ М}$ в декане (Рис. 39). В исходных растворах наблюдается небольшой максимум поглощения при 245 нм , который накладывается на полосу основного поглощения с $\lambda_{\text{max}} < 210\text{ нм}$. При термоллизе появляется полоса при 450 нм , связанная с поглощением частицами коллоидного Ag [700]. Увеличение поглощения при 450 нм начинается лишь тогда, когда максимум 245 нм практически полностью исчезает (Рис. 39, спектр 3).

Комплекс, состоящий из нескольких молекул ПБС, разрушается на первых стадиях термоллиза (Рис. 39). Вероятно, максимум поглощения при 245 нм следует отнести к поглощению комплекса, а основное поглощение – к фрагменту C-Ag в ПБС.

Для данной системы соблюдается закон Бугера-Ламберта-Бера [713-716]. В соответствии с экспериментальными данными можно принять, что коэффициент экстинкции комплекса К при 220 нм $\epsilon_1^{\text{К}} = 0$, тогда $\epsilon_1^{\text{ПБС}} = 5.6\cdot 10^3\text{ М}^{-1}\text{ см}^{-1}$. Через 120 мин после начала термоллиза (Рис. 39, спектр 3) К практически полностью разрушен, т. е. его концентрация $[\text{К}]$ равна 0, поэтому можно найти соотношение коэффициентов экстинкции ПБС при 220 и 245 нм , которое составляет 1.37 . Полученное из этого соотношение значение $\epsilon_2^{\text{ПБС}}$ при 245 нм равно $4.1\cdot 10^3\text{ М}^{-1}\text{ см}^{-1}$. Величину $\epsilon_2^{\text{К}}$ находят, решая уравнение

$$m = [\text{ПБС}]_0 \epsilon_2^{\text{ПБС}} + [\text{К}]_0 \epsilon_2^{\text{К}},$$

где $m = D/l$, D – оптическая плотность исходного раствора для $\lambda = 345\text{ нм}$, l – толщина поглощающего слоя. При расчетах принималось, что соотношение исходных концентраций К и ПБС составляет 4. Найденное значение $\epsilon_2^{\text{К}} = 1.4\cdot 10^3\text{ М}^{-1}\text{ см}^{-1}$.

Линейный характер зависимости логарифма концентрации К от времени свидетельствует о том, что распад комплекса осуществляется по реакции первого порядка, константа скорости которой равна $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. В течение 90 мин после начала термоллиза концентрация коллоидного серебра ($[\text{Ag}^0]$) мала, а затем его накопление происходит с ускорением (Рис. 40, а). Такой вид кинетических кривых позволяет предположить сложный механизм реакции, включающий несколько последовательных стадий. Промежуточным соединением в них являются молекулы ПБС, не связанные в комплекс (ПБС-1), так как на кинетических кривых распада ПБС (Рис. 40, кривые 1'-1''') по С-Аг связи также наблюдается период индукции. Концентрацию ПБС-1 находили следующим образом:

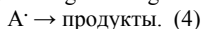
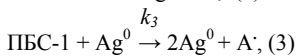
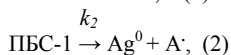
$$[\text{ПБС-1}] = [\text{ПБС}] - 4[\text{К}].$$

Термораспад ацетиленида и фенилацетиленида серебра катализируется атомами серебра [693], что приводит к автоускорению реакции. Зависимость скорости накопления Ag^0 (W_{Ag}) от $[\text{ПБС-1}]$ при термоллизе ПБС не является линейной, поэтому также следует учитывать каталитическое действие серебра на распад ПБС-1. Величина W_{Ag} в этом случае описывается уравнением:

$$W_{\text{Ag}} = k_2[\text{C-Ag}] + k_3[\text{C-Ag}][\text{Ag}^0],$$

где k_2 и k_3 – константы скорости образования Ag^0 при прямом и индуцированном распаде ПБС-1 соответственно. Отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, численно равен k_2 , а тангенс угла наклона прямой – величине k_3 .

Найденные из экспериментальных данных значения k_2 и k_3 равны $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и $0.85 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при 363 К в декане соответственно. Полученные константы скорости реакций 1-3 были использованы для анализа предполагаемой кинетической схемы по программе «KINETICS v. 2». Рассчитанные по этой программе кинетические кривые расходования исходного комплекса, ПБС и накопления Ag^0 хорошо согласуются с экспериментальными данными (Рис. 40, а). Анализ других возможных кинетических схем, не учитывающих реакцию 3 или предполагающих катализирующее действие атомов серебра на распад комплекса, по программе «KINETICS v. 2» позволил сделать выбор в пользу следующей схемы термоллиза ПБС:



С увеличением исходной концентрации ПБС в хлорбензоле несколько увеличивается время, в течение которого накопления Ag^0 практически не происходит (Рис. 40, б). Формально это соответствует уменьшению эффективной константы k_1 с увеличением концентрации ПБС. Возможно, что при больших

концентрациях образующийся ПБС-1, не претерпевая распада, присоединяется к другим комплексам, при этом образуются комплексы с $n > 4$.

Таким образом, термоллиз ПБС при температурах 363-383 К протекает в несколько стадий. На начальных стадиях реакции происходит разрушение координационного комплекса, включающего 4 молекулы ПБС. Затем молекулы ПБС распадаются с гомолитическим разрывом ПБС. Затем молекулы ПБС распадаются с гомолитическим разрывом связи C-Ag, при этом образуется коллоидное серебро. Их распад катализируется атомами серебра, что приводит к автокаталитическому ускорению реакции. При термоллизе в алифатических растворителях основным продуктом является БП, который при повышении температуры разрушается до *трет.*-BuOH и ДМЭК. При термоллизе ПБС происходит гомолитический разрыв C-Ag связи, а при более высоких температурах – и O-O связи.

Более подробно материалы подглавы 11.21. изложены в работах [87-89].

Заключение

Впервые ацетилен был получен еще в 1836 году Эдмундом Дэви, двоюродным братом знаменитого английского химика Гемфри Дэви – нагреванием уксуснокислого калия с древесным углем и последующей реакцией с водой образовавшегося карбида калия. Дэви назвал свой газ «двууглеродистым водородом». В 1862 году немецкий химик и врач Ф. Велер вновь открыл этот же газ, действуя водой на карбид кальция. В 1863 году французский химик М. Бертло получил ацетилен, пропуская водород над раскаленными электрической дугой графитовыми электродами. Именно он дал газу имя ацетилен (от латинских слов *acetum* – уксус и греческого *иле* – дерево). Русское название «ацетилен» впервые было применено Д. И. Менделеевым. Большую роль в изучении химии ацетилена и его производных в конце XIX века сыграл российский хими А.Е. Фаворский. В 1895 году французский химик Ле Шателье обнаружил, что ацетилен, сгорая в атмосфере кислорода, дает очень горячее пламя, что впоследствии легло в основу ацетиленовой технологии сварки и резки тугоплавких металлов (на эти нужды расходуется до 30 % всего производимого ацетилена) [717-720].

В конце 19-го – начале 20-го века широкой популярностью пользовались многочисленные светильники (источником ацетилена служил дешевый карбид кальция), используемые на железнодорожном и водном транспорте, для освещения улиц и в быту. Несмотря на то, что сегодня массовое использование ацетиленовых фонарей ушло в прошлое, их выпуск и употребление окончательно не прекратилось [721].

В природе алкины практически не встречаются. В некоторых видах грибов *Basidiomycetes* были обнаружены в крайне малом количестве соединения, содержащие полиацетиленовые структуры [722].

Основными промышленными способами получения ацетилена являются электро- или термокрекинг метана, пиролиз природного газа и карбидный метод.

Алкины с концевой ацетиленовой группой являются СН-кислотами (они сильнее, чем аммиак и алкены, но слабее, чем спирты) которые с очень сильными основаниями могут образовывать соли – ацетилениды металлов.

Из всех ацетиленовых углеводородов наибольшее промышленное значение имеет ацетилен, который является важнейшим химическим сырьем. Ацетилен используют для синтеза следующих продуктов: тетрахлорэтана, трихлорэтилена, дихлорэтилена, применяемых в качестве растворителей и сырья для химических синтезов [723-725]; акрилонитрила – для получения полиакрилонитрила; акриламида – сырья для получения полиакриламида; тетрагидрофурана – растворителя и сырья для получения уретановых полимеров; винилхлорида – для получения поливинилхлорида; винилацетата – поливинилацетата; ацетальдегида – из которого получают уксусную кислоту и другие продукты; бутиленгликоля – для получения полиуретанов, полиэфиров, пластификаторов; винилацетилена, хлоропрена, бутадиена – мономеров для получения полимеров и каучуков [726].

Сам ацетилен, его моно- и дизамещенные производные находят интенсивное применение в самых различных областях органической химии, химической промышленности и технологии, пользуются неослабевающим интересом и вниманием со стороны как химиков-синтетиков, так и тех, кто занимается теоретическими исследованиями в области органической химии, физической химии, кинетики и катализа [727-731].

Авторы данной монографии, написанной с использованием собственных данных, полученных за период с 1970 по 2012 гг., надеются, что эта книга окажется полезной и интересной для всех тех, кто интересуется изучением возможностей применения ацетилена и его производных.

Благодарности

Авторы монографии выражает глубокую благодарность за неоценимую помощь при подготовке монографии академику, д.х.н., проф. В.Е. Агабекову; 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. Авторы выражают благодарность светлой памяти член-корр., д.х.н., проф. Ю.А. Ольдекопа (17.11.1918 г. – 31.12.1992 г.) и член-корр., д.х.н., проф. Н.А. Майера (09.01.1932 г. – 24.08.2012 г.), под чьим руководством авторам довелось работать и в соавторстве с которыми опубликовать несколько научных статей.

Библиография

- [1] Общая органическая химия. / Под общ. ред. Бартона Д. и Оллиса У.Д. // Т. 1. Стереохимия, углеводороды, галогенсодержащие соединения. / Под ред. Стоддарта Дж.Ф. Пер. с англ. / Под ред. Кочеткова Н.К. М.: Химия, 1981. 736 с.
- [2] Зеленковский В.М., Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1989. № 4. С. 32-35.
- [3] Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1990. № 3. С. 44-49.
- [4] Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л. // Межвузовск. сб. «Органические пероксиды и гомолитические реакции с их участием». Волгоград: ВПИ, 1989. С. 9-18.
- [5] Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А. // Сб.: Химия и технология новых веществ и материалов. Под. ред. А.В.Бильдюкевича. Мн.: УП Технопринт, 2005. С. 230-245.
- [6] Ложеницына А.С., Чичкарева Г.Г., Власов В.М. // Химия ацетилена. М.: Наука, 1968. С. 25-29.
- [7] Никитин В.И. // Химия ацетилена. М.: Наука, 1968. С. 57-60.
- [8] Вацура К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. М.: Химия, 1976. 528 с.
- [9] Химия ацетиленовых соединений. / Под. ред. Вийе Г.Г. М.: Химия, 1973. 416 с.
- [10] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 10. С. 1493-1497.
- [11] Ковальская С.С., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 8. С. 1167-1175.
- [12] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Ковальская С.С., Попова Л.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 2. С. 320-323.
- [13] Бондарь Н.Ф., Ковальская С.С., Скупская Р.В., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Лахвич Ф.А. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 11. С. 1654-1659.
- [14] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Попова Л.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОрХ. 1995. Т. 31. Вып. 4. С. 542-547.
- [15] Ковальская С.С., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 3. С. 399-405.
- [16] Бондарь Н.Ф., Ковальская С.С., Скупская Р.В., Пашковский Ф.С., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Лахвич Ф.А. // ЖОрХ. 2001. Т. 37. Вып. 1. С. 35-40.
- [17] Ковальская С.С., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Попова Л.А. // ЖОрХ. 2001. Т. 37. Вып. 9. С. 1292-1295.
- [18] Дикусар Е.А. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 9. С. 1488-1491.
- [19] Ковальская С.С., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 4. С. 518-522.

- [20] Козлов Н.Г., Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Широкий В.Л., Мурашко В.Л., Хрусталева В.Н., Антипин М.Ю. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 6. С. 965-971.
- [21] Поткин В.И., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 9. С. 1316-1320.
- [22] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Мойсейчук К.Л. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2002. № 2. С. 66-72.
- [23] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л., Поткин В.И. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 8. С. 1144-1149.
- [24] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 2. С. 202-206.
- [25] Поткин В.И., Дикусар Е.А., Вашкевич Е.В., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 9. С. 1492-1495.
- [26] Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 10. С. 1499-1501.
- [27] Ковальская С.С., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 6. С. 972-977.
- [28] Ковальская С.С., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 2005. Т. 41. Вып. 6. С. 853-858.
- [29] Ковальская С.С., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 5. С. 679-683.
- [30] Ковальская С.С., Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 5. С. 701-708.
- [31] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Гуринова Е.С., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 10. С. 1692-1697.
- [32] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 2. С. 291-294.
- [33] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 1. С. 81-85.
- [34] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л., Капсарова М.В. // Весці АН Б. Сер. хім. навук. 1995. № 3. С. 67-72.
- [35] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Мойсейчук К.Л., Козлов Н.Г. // ЖОрХ. 1995. Т. 31. Вып. 3. С. 338-342.
- [36] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 1992. Т. 62. Вып. 11. С. 2604-2610.
- [37] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 1993. Т. 63. Вып. 8. С. 1810-1817.
- [38] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 5. С. 807-811.
- [39] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Мурашко В.Л., Махнач С.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 791-797.
- [40] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Ольховик В.К. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 9. С. 1496-1500.

- [41] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Ольховик В.К., Матвеев Ю.В. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2003. № 3. С. 68-72.
- [42] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Вашкевич Е.В., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Мойсейчук К.Л. // ЖОрХ. 1999. Т. 35. Вып. 3. С. 396-400.
- [43] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Зверева Т.Д., Махнач С.А., Филанчук Л.П. // ЖОХ. 1996. Т. 66. Вып. 11. С. 1813-1817.
- [44] Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 2. С. 173-177.
- [45] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Жуковская Н.А., Мурашко В.Л., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 9. С. 1556-1559.
- [46] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 6. С. 981-985.
- [47] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Зеленковский В.М., Жуковская Н.А., Мурашко В.Л., Залесская Е.Г., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 8. С. 1352-1356.
- [48] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Вашкевич Е.В., Махнач С.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОрХ. 1999. Т. 35. Вып. 3. С. 393-395.
- [49] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Попова Л.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 2. С. 245-248.
- [50] Дикусар Е.А., Вашкевич Е.В., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Мойсейчук К.Л., Исакович О.И., Ювченко А.П. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 4. С. 620-624.
- [51] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Попова Л.А., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 4. С. 625-629.
- [52] Дикусар Е.А., Широкий В.Л., Ювченко А.П., Бажанов А.В., Мойсейчук К.Л., Хрусталева В.Н., Антипин М.Ю. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 8. С. 1315-1321.
- [53] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Мурашко В.Л. // ЖОрХ. 2003. Т. 39. Вып. 2. С. 188-193.
- [54] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Мойсейчук К.Л. // Весці АН Б. Сер. хім. навук. 1996. № 2. С. 119-121.
- [55] Дикусар Е.А., Широкий В.Л., Ювченко А.П., Исакович О.И., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 1. С. 51-54.
- [56] Петкевич С.К., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Кабердин Р.В., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П., Курман П.В. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 4. С. 642-650.
- [57] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П., Ковганко Н.В. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 3. С. 376-382.
- [58] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Зеленковский В.М., Вашкевич Е.В., Ювченко А.П., Поткин В.И., Мойсейчук К.Л. // ЖОрХ. 2001. Т. 37. Вып. 1. С. 21-26.
- [59] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Ковальская С.С., Ювченко А.П., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 12. С. 1780-1784.
- [60] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П. // ЖОрХ. 2001. Т. 37. Вып. 8. С. 1152-1157.
- [61] А. с. 1769972 СССР (1992). // Открытия. Изобретения. 1992. № 39. С. 23.

- [62] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Зеленковский В.М., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 1992. Т. 62. Вып. 1. С. 204-212.
- [63] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Зеленковский В.М., Мойсейчук К.Л. // Тезисы докладов IX Всесоюзной конференции по химии органических и элементарорганических пероксидов. Сентябрь 1990 г. Горький, 1990. С. 23.
- [64] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Зеленковский В.М., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 1996. Т. 66. Вып. 6. С. 984-988.
- [65] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 2. С. 195-199.
- [66] Виленская М.Р., Петровская Г.А., Мамчур Л.Н., Пучин В.А. // ЖОХ. 1978. Т. 48. Вып. 8. С. 1735-1738.
- [67] Виленская М.Р., Петровская Г.А., Карпенко А.Н. // Вест. Львов. политехн. инст. 1981. № 149. С. 47-50.
- [68] А. с. 596588 СССР (1977). // Открытия. Изобретения. 1978. № 9. С. 73.
- [69] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 1993. Т. 63. Вып. 1. С. 143-148.
- [70] Дикусар Е.А., Бересневич Л.Б., Мойсейчук К.Л., Залесская Е.Г., Ювченко А.П. // ЖОХ. 1998. Т. 68. Вып. 4. С. 576-578.
- [71] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Вашкевич Е.В., Козлов Н.Г., Кабердин Р.В. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 4. С. 633-636.
- [72] Дикусар Е.А., Ковальская С.С., Вашкевич Е.В., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 11. С. 1809-1812.
- [73] Шутова Т.Г., Агабеков В.Е., Дикусар Е.А., Ювченко А.П. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2006. № 3. С. 30-37.
- [74] Шостаковский М.Ф., Богданова Л.В. Химия диацетиленов. М.: Наука, 1971. 524 с.
- [75] Арсланов В.В. // Усп. Хим. 1991. Т. 60. Вып. 6. С. 1155-1189.
- [76] Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. // Программа и тезисы докладов 1-й республиканской конференции по органической химии «Органическая химия на рубеже XXI века». 25, 26 мая 1999 г. Минск, 1999. С. 53.
- [77] Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 6. С. 977-980.
- [78] Жавнерко Г.К., Супиченко Г.Н., Агабеков В.Е., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Галлямов М.О., Яминский И.В. // ЖФХ. 2002. Т. 76. № 9. С. 1634-1638.
- [79] Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Ольдекоп Ю.А. // ЖОрХ. 1983. Т. 19. Вып. 5. С. 1109-1110.
- [80] Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Ольдекоп Ю.А. // ЖОрХ. 1984. Т. 20. Вып. 12. С. 2526-2530.
- [81] Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 1989. Т. 25. Вып. 6. С. 1160-1164.
- [82] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Зверева Т.Д., Жуковская Н.А., Мойсейчук К.Л. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. Вып. 8. С. 1140-1145.

- [83] Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Ольдекоп Ю.А. // Каталитические и иницирующие системы для синтеза и модификации полимеров. Сб. научн. трудов. Л.: 1984. С. 84-91.
- [84] Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Ольдекоп Ю.А. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1985. № 2. С. 65-70.
- [85] Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Ольдекоп Ю.А. // ЖОХ. 1989. Т. 59. Вып. 5. С. 1189-1190.
- [86] Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Ольдекоп Ю.А. // ЖОХ. 1990. Т. 60. Вып. 7. С. 1587-1593.
- [87] Шутова Т.Г., Бутовская Г.В., Агабеков В.Е., Дикусар Е.А., Ювченко А.П. // Весці АН Б. Сер. хім. навук. 1994. № 2. С. 43-49.
- [88] Шутова Т.Г., Бутовская Г.В., Агабеков В.Е., Мойсейчук К.Л. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. Вып. 1. С. 34-39.
- [89] Шутова Т.Г. Механизм и кинетические закономерности термо- и фотораспада 3-метил-3-трет.-бутилперокси-1-бутинилсеребра в жидкой фазе и тонких пленках. // Автореферат дисс. на соискание ученой степени канд. хим. н. Мн., 1997.
- [90] Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Ольдекоп Ю.А. // ЖОХ. 1986. Т. 56. Вып. 8. С. 1914-1915.
- [91] Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А., Ольдекоп Ю.А. // ЖОХ. 1987. Т. 57. Вып. 9. С. 2025-2030.
- [92] Мойсейчук К.Л., Лившиц Ф.З., Ювченко А.П., Тычинская Л.Ю., Дикусар Е.А., Ольдекоп Ю.А. // ЖОХ. 1990. Т. 60. Вып. 3. С. 605-609.
- [93] Мойсейчук К.Л., Лившиц Ф.З., Ювченко А.П., Тычинская Л.Ю., Дикусар Е.А., Ефимова Л.А. // ЖОХ. 1992. Т. 62. Вып. 8. С. 1824-1827.
- [94] Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 1992. Т. 28. Вып. 8. С. 1561-1565.
- [95] Мойсейчук К.Л., Лившиц Ф.З., Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Ольдекоп Ю.А. // ЖОХ. 1986. Т. 56. Вып. 4. С. 967-968.
- [96] Шутова Т.Г., Скаковский Е.Д., Агабеков В.Е., Мурашко В.Л., Дикусар Е.А. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 4. С. 672-677.
- [97] Yuvchenko A.P., Moiseichuk K.L., Dikusar E.A. // Programme, abstracts and participants of XYth international conference on organometallic chemistry. August 9-14, 1992. Warsaw, Poland, 1992. P. 200.
- [98] Dikusar E.A., Yuvchenko A.P., Moiseichuk K.L. // Abstracts of XIth FECHEM conference on organometallic chemistry. 10-15 September 1995. Parma, Italy, 1995. P. 196.
- [99] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л. // 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.
- [100] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Зеленковский В.М., Прокопчук Н.Р., Филанчук Л.П., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 1. С. 111-118.

- [101] Ювченко А.П., Прокопчук Н.Р., Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Филанчук Л.П., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 7. С. 1119-1125.
- [102] Дибрівний В., Луців Г., Пістун З., Ювченко А., Дікусар Е. // Вісник Державного університету «Львівська політехніка». 1997. № 332. С. 156-158.
- [103] Дибривный В.Н., Луцив Г.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Ювченко А.П., Дикусар Е.А. // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 12. С. 2254-2256.
- [104] Дибривный В.Н., Мельник Г.В., Кочубей В.В., Бутылина Н.А., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Ювченко А.П., Дикусар Е.А. // ЖФХ. 2003. Т. 77. № 2. С. 232-238.
- [105] Пістун З.Е. Термодинамічні властивості пероксидних похідних карборанів-12. // Автореф. дисс. на здобуття наукового ступеня канд. хім. н. Львів, 1997.
- [106] Мельник Г.В. Термодинамічні властивості кремнійвмісних ацетиленових пероксидів. // Автореф. дисс. на здобуття наукового ступеня канд. хім. н. Львів: ЛНУ ім. І. Франко, 2000. 18 с.
- [107] Ковбуз М.А., Горбачевская К.Р., Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Панчак Н.Б. // Вестн. Львов. Университета. Сер. хим. 1985. Вып. 26. С. 36-40.
- [108] Горбачевская К.Р., Яцишин М.Н., Шварчовская Н.Л., Ковбуз М.А., Дикусар Е.А., Ювченко А.П. // ЖОХ. 1995. Т. 65. Вып. 11. С. 1875-1877.
- [109] Шварчовская Н.Л., Горбачовская К.Р., Яцишин М.Н., Ковбуз М.А., Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л. // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 5. С. 829-832.
- [110] Шварчовська Н.Л. Реакційна здатність пероксидів алкінів в гомо- і гетеролітичних перетвореннях. // Автореф. дисс. на здобуття наукового ступеня канд. хім. н. Львів, 1997.
- [111] Супиченко Г.Н., Скаковский Е.Д., Агабеков В.Е., Мурашко В.Л., Дикусар Е.А., Багуцкий В.В. // Весці НАН Б. Сер. хім. наук. 2000. № 4. С. 50-53.
- [112] Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А., Дикусар Е.А., Рыков С.В. // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. 2005. Вып. 12. Ч. 2. Йошкар-Ола-Уфа-Казань-Москва, 2005. С. 194-197.
- [113] Ляхов А.С., Ивашкевич Л.С., Ювченко А.П., Зверева Т.Д., Говорова А.А., Петрусевич Ю.И. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 6. С. 1054-1056.
- [114] Dikusat E.A. TRC Spectra Data. Ultraviolet. // Ed. Hall K. R., Frenkel M. Published by: Thermodynamics Research Center. The Texas A&M University System College Station, TX 77843-3111. September 1, 1997. Issue N. 20. Serial No. 1412-1465.
- [115] Dikusat E.A. TRC Spectra Data. Ultraviolet. // Ed. Hall K.R., Frenkel M. Published by: Thermodynamics Research Center. The Texas A&M University System College Station, TX 77843-3111. March 1, 1999. Issue N. 23. Serial No. 1627-1701.
- [116] Ювченко А.П., Маркина А.Я., Прокопчук Н.Р., Дикусар Е.А. // ЖПХ. 1998. Т. 71. Вып. 1. С. 132-135.
- [117] Ювченко А.П., Маркина А.Я., Прокопчук Н.Р., Зверева Т.Д., Дикусар Е.А., Паплевко И.Г. // ЖПХ. 1998. Т. 71. Вып. 3. С. 472-475.

- [118] Ювченко А.П., Фирсов Ю.И., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Малама А.А., Миронова С.Н., Филимонова Т.В. // Весці АН Б. Сер. хім. навук. 1992. № 2. С. 105-107.
- [119] А. с. 1234408 СССР (1985). // Открытия. Изобретения. 1986. № 20. С. 22.
- [120] А. с. 1423572 СССР (1988). // Открытия. Изобретения. 1988. № 34. С. 26.
- [121] А. с. 1502400 СССР (1989). // Открытия. Изобретения. 1989. № 31. С. 21.
- [122] Степин С.Г., Степина О.С., Дикусар Е.А., Широкий В.Л. // ЖПХ. 2000. Т. 73. Вып. 9. С. 1519-1522.
- [123] Реутов О.А., Белецкая И.П., Бутин К.П. СН-Кислоты. М.: Наука, 1980.
- [124] Щелкунов А.В., Васильева Р.Л., Кричевский Л.А. Синтез и взаимные превращения монозамещенных ацетиленов. Алма-Ата, 1976.
- [125] Ольдекоп Ю.А., Майер Н.А. Введение в элементоорганическую химию. Мн.: Наука и техника, 1973.
- [126] Ольдекоп Ю.А., Майер Н.А. Синтез металлоорганических соединений декарбоксилированием ацилатов металлов. Мн.: Наука и техника, 1976.
- [127] Дикусар Е.А. Пероксиацетилениды металлов (Hg, Ag, Li) в синтезе функционально замещенных диалкилпероксидов. // Автореф. дисс...к.х.н. Минск: Право и экономика, 2010.
- [128] Дикусар Е.А. // Химресурс. 2010. № 3 (10). С. 36-37.
- [129] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Козлов Н.Г., Поткин В.И. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2009. № 1. С. 104-123.
- [130] Дикусар Е.А., Ювченко А.П. Пероксиацетилениды металлов в синтезе диалкилпероксидов. Методы получения, свойства, применение. Saarbrücken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012. 140 с.
- [131] Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. М.: Химия, 1972. 448 с.
- [132] 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 p.
- [133] Zakrewski A. // Roczn. akad. techn.-rol. Bydgoszczy. 1991. Vol. 52. № 1. P. 1-95.
- [134] Matsugo S., Saito I. Organic peroxides / Ed. W. Ando. New York: Wiley-Intersciences, 1992. 360 p.
- [135] Nojima M., Kusabayashi S. // J. Synth. Org. Chem. Jap. 1989. Vol. 47. № 12. P. 1096-1107.
- [136] Lapcik L. // Chem. Listy. 1990. Vol. 84. № 6. P. 582-605.
- [137] Петрухин И.В., Фомин В.А., Овчинникова Ю.И. Кремнийсодержащие пероксиды: Получение и применение. М.: Наука, 1986. 80 с.
- [138] Воронков М.Г., Малетина Е.А., Роман В.К. Кремнийкислородные соединения неметаллов: Производные кислорода и серы. Новосибирск: Наука, 1991. 279 с.

- [139] Alexandrov Y.A., Chikinova N.V. // *Organomet. Chem.* 1991. Vol. 418. № 1. P. 1-59.
- [140] Kirchmeier R.L. Shreeve J.M., Verma R.D. // *Coord. Chem. Rev.* 1992. Vol. 112. № 1. C. 169-213.
- [141] 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.
- [142] Алясов В.Н., Масленников В.П., Александров Ю.А. // Радикальные реакции металлоорганических соединений: Сб. ст. Горький, 1986. С. 64-79.
- [143] Organic peroxides: In 3 vols. / Ed. D. Swern. NY: Wiley-Intter-Science, 1970. Vol. 1. 654 p.
- [144] Organic peroxides: In 3 vols. / Ed. D. Swern. NY: Wiley-Intter-Science, 1971. Vol. 2. 963 p.
- [145] Organic peroxides: In 3 vols. / Ed. D. Swern.- NY: Wiley-Intter-Science, 1972. Vol. 3. 384 p.
- [146] Patai S. The chemistry of peroxides. Chichester, NY, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, 1983. 840 pp.
- [147] Рахимов А.И. Химия и технология органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1979. 392 с.
- [148] Антоновский В.Л., Хурсан С.Л. Физическая химия органических пероксидов. М., 2003.
- [149] Антоновский В.Л. Прогресс в химии органических пероксидов. М., 1992.
- [150] Adam V. Peroxide chemistry. N.Y.: Wiley-VCH, 2000.
- [151] Ando W. Organic peroxides. N.Y.: Wiley, 1992.
- [152] Карножицкий В. Органические перекиси. М.: ИЛ, 1961. 156 с.
- [153] Ольдекоп Ю.А., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П. // *Весці. АН БССР. Сер. хім. н.* 1978. № 1. С. 78-82.
- [154] Tang G., Huyser E.B. // *J. Org. Chem.* 1977. Vol. 42. P. 2160-2163.
- [155] А. с. 651001 (СССР). // *Бюл. изобр.* 1979. № 9.
- [156] Ювченко А.П. Перекиси на основе 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 и 3-метилбутин-ола-3 // Автореф. дисс...к.х.н. Минск: ИФ АН БССР, 1978.
- [157] Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Ольдекоп Ю.А. // *Весці. АН БССР. Сер. хім. н.* 1983. № 3. С. 60-64.
- [158] Ольдекоп Ю.А., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П. // *Весці. АН БССР. Сер. хім. н.* 1976. № 6. С. 59-64.
- [159] Milas N.A., Mageli O.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. Vol. 74. P. 1471-1473.
- [160] Neth. Appl. 6400448 (1964). // *C.A.* 1965. Vol. 62. 1568a.
- [161] Neth. Appl. 6401321 (1964). // *C.A.* 1965. Vol. 62. 6635a.
- [162] Mair R.D., Graupner A.J. // *Anal. Chem.* 1964. Vol. 36. P. 194-204.
- [163] Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 590 с.

- [164] Бабаян А., Акопян Б., Гюликевхян Р. // ЖОХ. 1939. Т. 9. Вып. 7. С. 1631-1632.
- [165] А. с. 1475130 СССР. // 1988.
- [166] А. с. 1475368 СССР. // 1988.
- [167] Ольдекоп Ю.А., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П. // Весці. АН БССР. Сер. хім. н. 1976. № 2. С. 105-108.
- [168] Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Жуковская Н.А., Лившиц Ф.З. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 1993. № 3. С. 72-75.
- [169] Грачев С.И., Колобов О.А., Корнилов А.А. Соединенные Штаты Америки и международный терроризм. Н.Новгород, 1999.
- [170] Held D., McGrew A., Goldblatt D., Perraton J. Global Transformations. Politics, Economics and Culture. Oxford, 2000.
- [171] Емельянов В.П. Терроризм и преступления с признаками терроризирования. М.: Юридический Центр Пресс, 2002.
- [172] А. с. 852599 СССР. 1979 г. // БИ. 1981. № 29.
- [173] Егоренков Н.И., Кузавков А.И., Лин Д.Г., Мойсейчук К.Л., Ольдекоп Ю.А., Ювченко А.П. // Весці. АН БССР. Сер. хім. н. 1981. № 6. С. 97-102.
- [174] Супиченко Г.Н., Бутовская Г.В., Агабеков В.Е., Ювченко А.П. // Кинет. и Катализ. 1997. Т. 38. № 2. С. 237-241.
- [175] Воронков М.Г., Пухнаревич В.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 5. С. 1056-1076.
- [176] Лукевич Э. Я., Воронков М. Г. Гидросилилирование, гидрогермилирование и гидростаннилирование. Рига, 1964. 370 с.
- [177] Лукевич Э. Я. // Успехи хим. 1977. Т. 46. Вып. 3. С. 507-529.
- [178] Андрианов К. А., Соучек И., Хананашвили Л. М. // Успехи хим. 1979. Т. 48. Вып. 7. С. 1233-1255.
- [179] Комаров И.В., Пухнаревич В.Б., Сущинская С.П., Калабин Г.А., Сахаровский В.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 4. С. 839-843.
- [180] Пухнаревич В.Б., Сущинская С.П., Пестунович В.А., Воронков М.Г. // ЖОХ. 1973. Т. 43. Вып. 6. С. 1283-1278.
- [181] Асатиани Л.П., Зуребашвили Д.С., Гвердцители И.М. // ЖОХ. 1979. Т. 49. Вып. 4. С. 788-794.
- [182] Лукевич Э. Я., Пудова О.А., Стуркович Р.Я., Гаухман А.П. // ЖОХ. 1985. Т. 55. Вып. 7. С. 1520-1523.
- [183] Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. М., 1988. 270 с.
- [184] Мойсейчук К.Л., Лившиц Ф.З., Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Ольдекоп Ю.А. // Тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции по химии органических пероксидов. 9-11 октября 1985 г. Ленинград, 1985. С. 52.
- [185] Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Ольдекоп Ю.А. // Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по химии ацетилена. 22-24 октября 1984 г. Ереван: Изд-во АН Армянской ССР, 1984. С. 225.

- [186] Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Ольдекоп Ю.А., Егоренков Н.И., Кузавков А.И., Лин Д.Г. // Тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции по химии органических пероксидов. 9-11 октября 1985 г. Ленинград, 1985. С. 147-148.
- [187] Виленская М.Р., Петровская Г.А., Панченко Ю.В., Пучин В.А. // Тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции по химии органических пероксидов. Л., 1985. С. 65-66.
- [188] Панченко Ю.В., Петровская Г.А., Кушнир Л.В., Пучин В.А. // ЖОрХ. 1987. Т. 23. Вып. 9. С. 1844-1846.
- [189] Петровская Г.А., Панченко Ю.В., Пучин В.А. // ЖОрХ. 1987. Т. 23. Вып. 11. С. 2474-2475.
- [190] Воронов С.А., Токарев В.С. // Тезисы докладов IX Всесоюзной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов. Горький, 1990. С. 11.
- [191] Юрженко Т.И., Хуторской Э.И., Виленская М.Р. // ЖОрХ. 1969. Т. 5. Вып. 8. С. 1388-1390.
- [192] Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 509 с.
- [193] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Мойсейчук К.Л., Бей М.П. // 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. 160-161.
- [194] Мизюк В.Л., Кожухарь Т.И., Осецкая В.А. // Вестн. Львов. политех. ин-та. 1975. № 96. С. 12-15.
- [195] Ольдекоп Ю.А., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П. // Весці. АН БССР. Сер. хім. н. 1978. № 4. С. 85-89.
- [196] А. с. 1061035 СССР. 1983. // Бюл. 1983. № 46.
- [197] А. с. 980420 СССР. // 1982.
- [198] Ювченко А.П. // Весці. АН БССР. Сер. хім. н. 1988. № 4. С. 49-54.
- [199] Milas N.A., Winnick C.N. // J. Am. Chem. Soc. 1949. Vol. 71. P. 748.
- [200] Пат. 3304332 США.
- [201] Девис Д., Перрет М. Свободные радикалы в органическом синтезе. М.: Мир, 1980. 207 с.
- [202] König J., Wolf V. // Tetrahedron. Lett. 1970. N. 19. P. 1629-1631.
- [203] Верещагин Л.И., Большедворская Р.Л., Соколовская Э.Н., Гаврилов Л.Д. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1970. Т. 13. № 2. С. 214-216.
- [204] Oxidation in Organic Chemistry. / Ed. Trahanovsky W. S. New York: Academic Press, 1978. P. 343-370.
- [205] Kürti L., Czako B. Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis. Amsterdam: Elsevier, 2005.
- [206] Fuson R.C., Bull B.A. // Chem. Rev. 1934. Vol. 15. N. 3. P. 275-309.
- [207] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Тлегенов Р.Т., Утениязов Р.У. Аминовые соли органических кислот. Нукус: «Каракалпакстан», 2009. 143 с.

- [208] Stahl P.H., Wermuth C.G. Handbook of Pharmaceutical Salts. Properties, Selection, and Use. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. 220 p.
- [209] Ювченко А.П., Зверева Т.Д., Козлов Н.Г., Огородникова М.М., Мурашко В.Л., Дикусар Е.А. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 9. С. 1495-1502.
- [210] Klausner Y.S., Dodauszky M. // Synthesis. 1972. N. 9. P. 453-463.
- [211] Avramovici-Grisaru S., Sarel S. // Nouv. J. Chim. 1982. Vol. 6. N. 10. P. 455-457.
- [212] Наканиси К. ИК спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 215 с.
- [213] Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. Vol. 10. N 2. P. 209.
- [214] Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. Vol. 10. N 2. P. 221.
- [215] Shmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Midus T.L., Dupnis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. N 7. P. 1347.
- [216] Politzer P., Ranganathan S. // Chem. Phys. Lett. 1986. Vol. 124. N. 6. P. 527-530.
- [217] Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, 2001. 519 с.
- [218] Ювченко А.П., Бересневич Л.Б., Жуковская Н.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л., Ольдекоп Ю.А. // ЖОрХ. 1988. Т. 24. Вып. 9. С. 1889-1893.
- [219] Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии (планарная хроматография). В 2-х томах. / Пер. Кошевник М. А., Лапин Б. П. 1988.
- [220] Берлин А.Я. Техника лабораторной работы в органической химии. М.: Химия, 1973. 368 с.
- [221] Кейл Б. Лабораторная техника органической химии. М.: Мир, 1966. 751 с.
- [222] Пиментел Д., Кунрод Д. Возможности химии сегодня и завтра. М.: Мир, 1992. 288 с.
- [223] Лен Ж.М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука СО РАН, 1998. 333 с.
- [224] Lippmaa E., Pehk T., Belikova N., Kalinichenko A., Ozolubadi M. // OMR. 1976. Vol. 8. N. 2. P. 74-78.
- [225] Lippmaa E., Pehk T., Paasivirta J., Belikova N., Plate A. // OMR. 1906. Vol. 2. N. 6. P. 584-604.
- [226] Dalling D., Grant D., Paul E. // J. Am. Chem. Soc. 1973. Vol. 95. N. 11. P. 3710-3718.
- [227] Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971. 712 с.
- [228] Маркина А.Я., Ювченко А.П., Полуянович В.Я., Горшарик Н.Д., Касперович О.М. // Весці АН Б. Сер. хім. навук. 1993. № 4. С. 78-80.
- [229] Песецкий С.С., Кривогуз Ю.М., Ювченко А.П. // ЖПХ. 1998. Т. 71. Вып. 8. С. 1364-1370.
- [230] Locher G.L. // Am. J. Roentgenol. Radium Ter. 1936. Vol. 36. No. 1. P. 1-27.

- [231] Javid M., Brownell G.L., Sweet W.H. // J. Clin. Invest. 1952. Vol. 31. No. 7. P. 603-621.
- [232] Hawthorne M.F. // Mol. Med. Today. 1998. No. 4. P. 174-175.
- [233] Hawthorne M.F., Maderna A. // Chem. Rev. 1999. Vol. 99. No. 12. P. 3421-3434.
- [234] Hawthorne M.F., Varadarajan A., Knobler C.B., Chakrabarti S. // J. Am. Chem. Soc. 1990. Vol. 112. No. 22. P. 5365-5366.
- [235] Hosmane N.S., Maquire J.A., Zhu Y. Boron and Gadolinium Neutron Capture Therapy for Cancer Treatment. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2012. 300 p.
- [236] Goudgaon N.M., El-Kattan G.F., Schinazi R.F. // Nucleosides and Nucleotides. 1994. Vol. 13. No. 1-3. P. 849-880.
- [237] Bregadze V.I., Sivaev I.B., Gabel D., Wohrle D. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2001. Vol. 5. No. 5. P. 767-781.
- [238] Marshall W.J., Young R.J.Jr., Grushin V.V. // Organometallics. 2001. Vol. 20. No. 7. P. 523-533.
- [239] Stibr B., Holub J., Plesek J., Jelinek T., Gruner B., Teixidor F., Vinas C. // J. Organomet. Chem. 1999. Vol. 582. No. 1. P. 282-285.
- [240] Valliant J.F., Schaffer P. // J. Inorg. Biochem. 2001. Vol. 85. No. 1. P. 43-51.
- [241] Oliva J.M., Vinas C. // J. Molecular Struct. 2000. Vol. 556. N 1. P. 33-42.
- [242] Endo Y., Taoda Y. // Tetrahedron Lett. 1999. Vol. 40. N 23. P. 9073-9076.
- [243] Lee H., Onak T., Jaballas J., Tran U., Truong T.U., To H.T. // Inorg. Chem. Acta. 1999. Vol. 289. N 1. P. 11-19.
- [244] Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Козлов Н.Г., Мурашко В.Л., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П., Ольховик В.К. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2002. № 4. С. 54-56.
- [245] Петкевич С.К., Дикусар Е.А., Нечай Н.И., Зверева Т.Д., Поткин В.И., Козлов Н.Г. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2004. № 2. С. 86-87.
- [246] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Зверева Т.Д., Ювченко А.П., Мельничук Л.А. // ХПС. 2004. № 5. С. 388-392.
- [247] Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П., Ковганко Н.В. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 4. С. 614-618.
- [248] Рудаков Д.А., Широкий В.Л., Поткин В.И., Дикусар Е.А., Брагин В.И., Петровский П.В., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Кисин А.В. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 3. С. 324-328.
- [249] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Зверева Т.Д., Ювченко А.П., Бей М.П., Ковганко Н.В. // ХПС. 2006. № 5. С. 434-436.
- [250] Рудаков Д.А., Поткин В.И., Дикусар Е.А., Петровский П.В., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И. // Известия Академии наук. Серия химич. 2007. № 5. С. 888-891.
- [251] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Петкевич С.К., Ювченко А.П. // IV Всероссийская научная конференция Химия и технология растительных веществ. 25-30 июня 2006 г. Сыктывкар, 2006. С. 66.

- [252] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Ювченко А.П., Бей М.П., Зверева Т.Д., Рудаков Д.А. // II Международная конференция Химия, структура и функция биомолекул. 3-5 октября 2006 г. Минск, 2006. PR-44.
- [253] Поткин В.И., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Рудаков Д.А., Широкий В.Л., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И. // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 4-7 сентября 2007 г., г. Одесса: Тезисы докладов. – Киев: Издательско-полиграфический центр «Киевский университет», 2007. С. 589.
- [254] Рудаков Д.А., Поткин В.И., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Широкий В.Л. // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (23-28 сентября 2007 г.): В 5 т.; Т. 1. – М.: Граница, 2007. С. 408.
- [255] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Зверева Т.Д., Бей М.П. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 9. С. 1526-1528.
- [256] Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Ювченко А.П., Мурашко В.Л., Козлов Н.Г. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2004. № 4. С. 64-67.
- [257] Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Козлов Н.Г., Мурашко В.Л., Ювченко А.П., Ольховик В.К. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2005. № 1. С. 45-48.
- [258] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Зверева Т.Д., Мурашко В.Л., Ювченко А.П., Бей М.П., Ольховик В.К. // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 1. С. 67-76.
- [259] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Ювченко А.П., Козлов Н.Г. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: сб. науч. тр.: материалы XX междунар. науч.-техн. конф. (г. Минск, 2-4 октября 2007 г.) / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т химии новых материалов; науч. ред. В.Е. Агабеков, Е.В. Королева. – Минск: Белорус. наука, 2008. С. 78-81.
- [260] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Зверева Т.Д., Рудаков Д.А., Ювченко А.П., Бей М.П. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 3. С. 440-443.
- [261] Козлов Н.Г., Дикусар Е.А. // ЖОрХ. 2009. Т. 45. Вып. 11. С. 1618-1621.
- [262] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Гаджилы Р.А., Нагиева Ш.Ф., Мамедова А.А., Бей М.П., Ювченко А.П. // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 1. С. 59-63.
- [263] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Желдакова Р.А. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2010. № 4. С. 76-78.
- [264] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Рудаков Д.А., Зверева Т.Д., Петкевич С.К., Огородникова М.М., Ювченко А.П., Бей М.П. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 3. С. 420-423. / ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 6. С. 910-913.
- [265] Широкий В.Л., Книжников В.А., Бажанов А.В., Дикусар Е.А., Никишкин Н.И., Рябцев А.Н., Майер Н.А. // Материалы конференции: III Всероссийской конференции по химии кластеров «Полиядерные системы и активация CO₂». 20-25 августа 2001. Казань-Чебоксары, 2001. С. 47.
- [266] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Ювченко А.П., Козлов Н.Г. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тезисы докладов XX Международной научно-технической конференции «Реактив-2007». 2-4 октября 2007 г. Минск, 2007. С. 34.

- [267] Поткин В.И., Дикусар Е.А., Рудаков Д.А., Ювченко А.П. // Химия и технология растительных веществ: Тез. докл. V Всероссийской научн. конф. Уфа, 8-12 июня 2008 г. Сыктывкар-Уфа: Институт химии Коми НЦ УрО РАН, 2008. С. 241.
- [268] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Кадуцкий А.П., Щуровская А.В., Ювченко А.П., Бей М.П. // Химия, структура и функция биомолекул. Материалы III Международной конференции, г. Минск, 1-3 октября 2008 г. / Институт биоорганической химии НАН Беларуси. – Минск: Право и экономика, 2008. С. 92-93.
- [269] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Гаджилы Р.А., Нагиева Ш.Ф., Мамедова А.А., Бей М.П., Ювченко А.П. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы IV Всероссийской конференции, 21-23 апреля 2009 г.: в 2 кн. / под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2009. – Кн. 2. С. 280-281.
- [270] Рудаков Д.А., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Ювченко А.П., Бей М.П., Козлов Н.Г., Зверева Т.Д., Желдакова Р.А. // Тезисы докладов Научно-практической конференции «Биологически активные вещества: фундаментальные и прикладные вопросы получения и применения», 25-30 мая, Новый Свет, Украина. – Киев: Издатель В.С. Мартынюк, 2009. С. 157-158.
- [271] Бей М.П., Дикусар Е.А., Поткин В.И., Ювченко А.П., Зеленковский В.М. // XI International Conference «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов ICHMS'2009». Тезисы докладов. / Editors: D.V. Schur, S.Yu. Zaginaichenko, T.N. Veziroglu, V.V. Skorokhod. 25-31 августа 2009 г. Yalta, Crimea, Ukraine. Kiev: ANEU, 2009. С. 384-387.
- [272] Kozlov N.G., Dikuser E.A., Potkin V.I., Yuvchenko A.P. // Book of Abstracts. V International Conf. "Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles, CHCN-2009". 5-th to 9-th October, 2009. Kharkov, Ukraine, 2009. P-71.
- [273] Рудаков Д.А., Курман П.В., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тезисы докл. XXIII Международной научно-технической конф. «РЕАКТИВ-2010». Минск, 27-29 октября 2010 г. Минск, 2010. С. 26.
- [274] Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Рудаков Д.А., Солдатов А.Г., Пушкарчук А.Л., Пушкарчук В.А. // Первая международная конференция «Междисциплинарные исследования и технологии будущего», IDRFT'2011. Сборн. тез. и прогр. 16-18 мая 2011 г. Минск, Беларусь. С. 41-42.
- [275] Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Рудаков Д.А. // Матер. за 7-а Международн. научн. практич. конф. «Найновите постиженња на европейската наука», 17-25-ти юни 2011 г. Т. 35. Химия и химически технологии. София: «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2011. С. 7-9.
- [276] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Жуковская Н.А., Петкевич С.К., Зверева Т.Д., Рудаков Д.А. // Материали за 8-а международна научна практична кнф. «Настоящи изследвания и развитие». 17-25-ти януари 1012. София, България. Т.

18. Экология. Химия и химически технологии. Сельское хозяйство. Ветеринарная наука. София: «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2012. С. 33-35.
- [277] Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Поткин В.И., Рудаков Д.А., Пушкарчук А.Л. // Тез. докл. VIII Междунар. научно-практич. конф. «Нанотехнологии – производству – 2012». 4-6 апреля 2-12 г., г. Фрязино. Фрязино, 2012. С. 49-50.
- [278] Кузнецов Н. Т., Ионов С. П., Солнцев К. А. Развитие концепции ароматичности. Полиэдрические структуры. М.: ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, 2009. 488 с.
- [279] Граймс Р. Карбораны. М.: Мир, 1974. 264 с.
- [280] Grimes R.N. Carboranes. 2th Ed. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Acad. Press is an imprint of Elsevier Inc., 2011. 1139 p.
- [281] Ольдекоп Ю.А., Чуркина Л.А., Зверева Т.Д., Шингель И.А. // ЖОХ. 1978. Т. 48. Вып. 3. С. 574-578.
- [282] Ольдекоп Ю.А., Чуркина Л.А., Зверева Т.Д., Шингель И.А., Конышева Т.В. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1977. № 5. С. 78-83.
- [283] Чуркина Л.А., Зверева Т.Д., Шингель И.А., Малашенок Л.И., Ольдекоп Ю.А. // ЖОХ. 1986. Т. 56. Вып. 4. С. 848-854.
- [284] Чуркина Л.А., Зверева Т.Д., Шингель И.А., Малашенок Л.И., Ольдекоп Ю.А. // ЖОХ. 1986. Т. 56. Вып. 8. С. 1807-1812.
- [285] Ольдекоп Ю.А., Чуркина Л.А., Зверева Т.Д., Шингель И.А. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1978. № 2. С. 106-110.
- [286] Чумаевский Н.А. Колебательные спектры элементоорганических соединений IVБ и VБ групп. М.: Наука, 1971. 244 с.
- [287] Шингель И.А., Чуркина Л.А., Зверева Т.Д., Ольдекоп Ю.А. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии органич. пероксидов. Волгоград, 1980. С. 215.
- [288] Зверева Т.Д. Исследования в области карборансодержащих и функционально замещенных пероксидов. Автореф. дисс...к.х.н. Минск, 1982.
- [289] Зверева Т.Д., Ювченко А.П., Чуркина Л.А., Шингель И.А. // ЖОХ. 1991. Т. 61. Вып. 8. С. 1804-1810.
- [290] Гишон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля: В 2-х частях, ч. II: Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 375 с.
- [291] Яновская Л.А., Юфит С.С. Органический синтез в двухфазных системах. М.: Химия, 1982. 184 с.
- [292] Юфит С.С. Механизм межфазного катализа. М.: Наука, 1984. 264 с.
- [293] Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. М.: Высшая школа, 2003. 536 с.
- [294] Анисимов Ю.Н., Иванчев С.С., Юрженко А.И. // ЖПС. 1967. Т. 6. Вып. 2. С. 239-243.
- [295] Михайлова И.П., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П., Ольдекоп Ю.А. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1977. № 6. С. 34-41.
- [296] А. с. 459469 СССР. (1972). // Бюл. изобр. 1972. № 5.

- [297] Ольдекоп Ю.А., Лившиц Ф.З., Мойсейчук К.Л., Шингель И.А. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1978. № 6. С. 93-97.
- [298] Бересневич Л.Б., Лившиц Ф.З., Эрдман А.А. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1985. № 3. С. 106-108.
- [299] Ольдекоп Ю.А., Наумова С.Ф., Чуркина Л.А. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1979. № 1. С. 45-50.
- [300] Чуркина Л.А., Наумова С.Ф., Зверева Т.Д., Малашонок Л.И. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1981. № 3. С. 125.
- [301] Ювченко А.П., Зверева Т.Д. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1994. №1. С. 55-60.
- [302] Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
- [303] Пиментел Д., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964. 462 с.
- [304] Водородная связь. / Сб. статей. Ред. Н.Д. Соколов. М.: Наука, 1981. 286 с.
- [305] Desiraju G.R., Steiner T. The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology. Oxford: University Press (U.S.), 1999. 507 p.
- [306] Талалаева Т.В., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий. Кн. 1 и 2. М.: Наука, 1971. 1192 с.
- [307] Зверева Т.Д., Ювченко А.П., Жуковская Н.А. // ЖОХ. 1992. Т. 62. Вып. 4. С. 855-860.
- [308] Bischoff C., Platz K.H. // J. Pr. Chem. 1970. Bd. 312. S. 2-9.
- [309] Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. М.: Мир, 1970. Т. 1. С. 243-244.
- [310] Кирмсе В. Химия карбенов. М.: Мир, 1966. С. 21-23.
- [311] А. с. 681068 СССР (1977). // Б. И. 1979. № 31.
- [312] Чуркина Л.А., Наумова С.Ф., Зверева Т.Д. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1982. № 3. С. 108.
- [313] Федоров Е.С. Симметрия и структура кристаллов. М., 1949.
- [314] Вульф Г.В. Кристаллы, их образование, вид и строение. М., 1917.
- [315] Шубников А.В., Флинт Е.Е., Бокий Г.Б. Основы кристаллографии. М., 1940.
- [316] Аншелес О.М. Начало кристаллографии. Л., 1952.
- [317] Попов Г.М., Шафрановский И.И. Кристаллография. М., 1955.
- [318] Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. М., 1955.
- [319] Вустер У. Практическое руководство по кристаллофизике. М., 1958.
- [320] Kleber W. Einführung in die Kristallographie. Berlin, 1961.
- [321] Winkler G.F. Struktur und Eigenschaften der Kristalle. Berlin, 1955.
- [322] Altomare A., Burla M.C., Camalli M. // J. Appl. Cryst. 1999. Vol. 32. P. 115.
- [323] Sheldrick G.M. // SHELXL97. Program for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen, Germany, 1997.
- [324] Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 1997. Vol. 30. P. 565.
- [325] Allen F.H., Kennard O. // Chemical Design Automation News. 1993. Vol. 8. N. 1. P. 31.

- [326] Гиршфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., 1961.
- [327] Кондратьев В.Н. Структура атомов и молекул. М., 1959.
- [328] Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука, 1988. 344 с.
- [329] Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
- [330] Межмолекулярные взаимодействия. От двухатомных молекул до биополимеров. / Под. ред. Пюльмана Б. М.: Мир, 1981. 592 с.
- [331] Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 400 с.
- [332] Israelachvili J. Intermolecular and Surface Forces. London: Academic Press, 2004. 450 p.
- [333] Ювченко А.П., Зверева Т.Д. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 3. С. 447-449.
- [334] Ньолэнд Ю., Фогт Р. Химия ацетилена. М.: Химия, 1947. 402 с.
- [335] Никитин Н.И. Химия древесины. М.-Л.: АН СССР, 1951. 578 с.
- [336] Пат. 2437900 ФРГ (1974). // С. А. 1975. Vol. 83. N. 114680.
- [337] Горяев М.И., Поплавская И.А. Пути синтеза и изыскания противоопухолевых препаратов. М.: Медицина, 1967. Вып. 2. С. 385.
- [338] Mais D., Knapp D., Halushka P., Ballard K., Hamanaka N. // Tetrahedron Lett. 1984. Vol. 25. N. 38. P. 4207-4210.
- [339] Пентегова В.А., Дубовенко Ж.В., Ралдугин В.А., Шмидт Э.Н. Терпеноиды хвойных растений. Новосибирск: Наука, 1987. 97 с.
- [340] Племенков В.В. Введение в химию природных соединений. Казань, 2001. 376 с.
- [341] Schulte K., Rucker G. // Progr. Drug. Res. Basel-Stuttgart. 1970. Vol. 14. P. 387-563.
- [342] Пространственные эффекты в органической химии. / Под ред. Ньюмена М.С. М.: Издательство, 1960.
- [343] Илиел Э. Стереохимия соединений углерода. М.: Мир, 1965.
- [344] Илиел Э., Аллинжер Н., Энжиал С., Моррисон Г. Конформационный анализ. М.: Мир, 1969.
- [345] Моррисон Д., Мошер Г. Асимметрические органические реакции. М.: Мир, 1973.
- [346] Шубников А.В., Копчик В.А. Симметрия в науке и искусстве. М.: Наука, 1972.
- [347] Donaldson J.D., Ross S.D. Symmetry and Stereochemistry. N.-Y.: Wiley, 1972.
- [348] Geluk U.W., Schlattmann J.L.M.A. // Tetrahedron. 1968. Vol. 24. N. 15. P. 5361-5368.
- [349] Попова Л.А., Козлов Н.Г., Шавырин С.В. // ЖОрХ. 1991. Т. 27. Вып. 4. С. 741-746.

- [350] Серебряков Э.П., Суслова Л.М., Моисеенков А.М., Шавырин С.В., Заикина Н.И., Сорочинская А.М., Ковалев Б.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. н. 1986. № 7. С. 1603-1607.
- [351] Козлов Н.Г., Шавырин С.В., Вялимяэ Т.К., Заикина Н.В. // ЖОХ. 1984. Т. 54. Вып.11. С. 2644-2645.
- [352] Поверхностно-активные вещества. Справочник. / Под ред. Абрамзона А.А. Л.: Химия, 1979.
- [353] Никитин В.М. Химия терпенов и смоляных кислот. М.-Л.: Госбумиздат, 1952. 348 с.
- [354] Рудаков Г.А. Химия и технология камфары. М.: Лесная промышленность, 1976. 207 с.
- [355] Машковский М.Д. Лекарственные средства. В 2 т. М.: ООО Издательство Новая Волна, Издатель С.Б. Дивов, 2001. Т. 1. 540 с. Т. 2. 608 с.
- [356] Stothers J.B., Tan C.T., Teo K.C. // Can. J. Chem. 1970. Vol. 54. N. 8. P. 1211-1221.
- [357] Coxon J.M., Steel P.J. // Aust. J. Chem. 1979. Vol. 32. N. 11. P. 2441-2453.
- [358] Breitmaier E., Voelter W. ^{13}C NMR Spectroscopy. Weinheim, Bergstr.: Verlag Chemie, 1974.
- [359] Stothers J. Carbon-13 NMR Spectroscopy. N.-Y.: Academic Press, 1972.
- [360] Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков. М.: Мир, 1975.
- [361] Conley R.T. Infrared Spectroscopy. 2nd ed. Boston: Allyn & Bacon, 1972.
- [362] Pasto D.J., Johnson C.R. Organic Structure Determination. Ch. 4. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1969.
- [363] Paudler W.W. Nuclear Magnetic Resonance. Boston: Allyn & Bacon, 1971.
- [364] Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S.J. Introduction to Spectroscopy. Philadelphia: W.B. Saunders, 1979.
- [365] Jaffé H.H., Orchin M. Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy. N.Y.: John Wiley, 1962.
- [366] Рао Ч.Н.Р. Электронные спектры в химии. М.: Мир, 1964.
- [367] Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1973.
- [368] Ахрем А. А Кузнецова А. И. Тонкослойная хроматография. М., «Наука», 1964. 175 с.
- [369] Хроматография в тонких слоях. / Под ред. Штала Э. Пер. с нем. под ред. Чмутова К.В. М.: Мир, 1965. 508 с.
- [370] Пассет Б.В., Антипов М.А. Практикум по техническому анализу и контролю в производстве химико-фармацевтических препаратов и антибиотиков. М.: Медицина, 1981. 272 с.
- [371] Ковалев И.Е. // Хим.-фарм. ж. 1977. Т. 19. № 1. С. 19.
- [372] Багрий Е.И. Адамантаны. Получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. 264 с.

- [373] Ковтуненко В. О. Лікарські засоби з дією на центральну нервову систему. Київ: Ірпінь, ВТФ «Перун», 1997. 464 с.
- [374] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Мойсейчук К.Л., Козлов Н.Г. // Тезисы докладов 1-го совещания Лесохимия и органический синтез. 3-6 октября 1994 г. Сыктывкар, 1994. С. 31.
- [375] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л. // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции по металлоорганической химии. 25-29 сентября 1995 г. Нижний Новгород, 1995. Т. 1. С. 2.
- [376] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л., Книжников В.А. // Тезисы докладов II-го совещания Лесохимия и органический синтез. 1-4 октября 1996 г. Сыктывкар, 1996. С. 49.
- [377] Brandsma L. Preparative acetylene chemistry. Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo: Elsevier, 1988.
- [378] Johnson A.W. The Chemistry of the Acetylenic Compounds. Vol. 1. London, 1946.
- [379] Бабаян А.Т. Исследования в области ацетиленовых γ -гликолей. Диссертация. 1944.
- [380] Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегеп Ю.А. Ацетилен. Химия. Механизмы реакций. Технология. М.: Химия, 1991. 416 с.
- [381] Бересневич Л.Б. Синтез пероксидных соединений на основе гидропероксида гексагидро- α -кумила. // Автореф. дисс...к.х.н. Минск: ИТК АН БССР, 1983. 21 с.
- [382] Speakman J.C. The Hydrogen Bond and Other Intermolecular Forces. London: The Chemical Society, 1975.
- [383] The Hydrogen Bond. / Ed. Schuster P., Zundel G. and Sandorfy C. Amsterdam: North-Holland, 1976.
- [384] Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: Госхимиздат, 1955. 840 с.
- [385] Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Am. Chem. Soc. 1977. Vol. 99. N. 15. P. 4899-4917.
- [386] Baker J. // J. Comput. Chem. 1986. Vol. 7. N. 4. P. 385-395.
- [387] Каблуков И.А. Термохимия. М.-Л., 1934.
- [388] Попов М.М. Термометрия и калориметрия. М.: Изд-во МГУ, 1954. 944 с.
- [389] Веннер Р. Термохимические расчеты. М., 1950.
- [390] Кириллин В.А., Шейндлин А.Е. Исследования термодинамических свойств веществ. М.-Л., 1963.
- [391] Карапетянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., 1965.
- [392] Experimental Thermochemistry. / Ed. Rossini F.D. and Skinner H.A. N.-Y.-London: Intersci. Publ., 1956. Vol. 1. / 1962. Vol. 2. 326 p.
- [393] Zamotaev P.V. // Polym. Degrad. Stab. 1989. Vol. 26. N. 1. P. 65.
- [394] Клар Э. Полициклические углеводороды. М.: Химия, 1971. Т. 2. С. 136.

- [395] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Вашкевич Е.В. // Тезисы X Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов. 16-18 июня 1998 г. М., 1998. D11.
- [396] Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Мойсейчук К.Л. // Тезисы докладов Всероссийской конференции Химия и технология растительных веществ. 25-30 сентября 2000 г. Сыктывкар, 2000. С. 58.
- [397] Carman R.M., Greenfield K.L., Robinson W.T. // *Austr. J. Chem.* 1989. Vol. 39. N. 1. P. 21-30.
- [398] Horning M.G., Butler C.M., Stafford M. // *Adv. Mass. Spectrom. Biochem. Med.* 1976. Vol. 1. N. 1. P. 91-93.
- [399] Becalski A., Cullen N.R., Fuyzuk M.O. // *Cfnad. J. Chem.* 1988. Vol. 66. N. 12. P. 3108-3115.
- [400] Пигулевский Г.В. Химия терпенов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1949. 286 с.
- [401] Voisin D., Gastambide B. // *Bull. Soc. Chim.* 1971. N. 7. P. 2644-2651.
- [402] Кричевский И.Р. Понятия и основы термодинамики. М., 1962.
- [403] Карапетьянц Х.М. Химическая термодинамика. М.-Л., 1953.
- [404] Lewis G.N., Randall M. *Thermodynamics*. N.-Y., 1961.
- [405] Rossini F.D. *Chemical Thermodynamics*. N.-Y., London, 1950.
- [406] Rossini F.D. *Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*. Pittsburgh, 1953.
- [407] Пехк Т.И., Липпмаа Э.Т., Лысенков В.И., Бардышев Н.И. // *ЖОрХ*. 1979. Т. 15. Вып. 9. С. 1877-1887.
- [408] Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вязущих веществ. М.: Высшая школа, 1981. С. 37-40.
- [409] Simonsen J.L., Ross W.C.J. *The terpenes*. Cambridge, 1953. Vol. 1. 2th. Ed.
- [410] Бурно К. Терпены. Пер. с нем. Л., 1933.
- [411] Горяев М.И. Характеристика химических соединений, входящих в состав эфирных масел. Алма-Ата, 1953.
- [412] Zeitschel O., Schmidt H. // *Chem. Ber.* 1926. Bd. 59. N. 9. S. 2307.
- [413] Попова Л.А., Козлов Н.Г., Шавырин С.В., Биба В.И. // *ЖОрХ*. 1992. Т. 28. Вып. 4. С. 737-743.
- [414] Черкаев В.Г., Красева В.И., Поддубная С.С., Райсес Ф.М., Киселева Е.Н., Миньковский М.М. Химия и технология душистых веществ и эфирных масел. М.: Пищевая промышл., 1968. С. 190-233.
- [415] Weigand E.F., Schneider H.J. // *OMR*. 1979. Vol. 12. N. 11. P. 637-644.
- [416] Медников Ф.А. Переработка первичных лесохимических продуктов. Л.: РИО ЛТА, 1974. С. 64.
- [417] Физер Л., Физер М. Стероиды. М.: Мир, 1964. 982 с.
- [418] Yeats R.B. // *Terpenoids and Steroids*. 1977. Vol. 7. P. 3-51.
- [419] Бутов Г.М., Но Б.И., Леденев С.М., Гунгер А.А. // Тез. докл. IX Всесоюзн. конф. по химии органич. и элементоорганич. пероксидов. Горький, 1990. С. 154.
- [420] Geluk U.W., Schlattmann J.L.M.A. // *Chem. Commun.* 1967. No. 9. P. 426-429.

- [421] Но Б.И., Бутов Г.М., Леденев С.М. // ЖОрХ. 1992. Т. 28. Вып. 3. С. 605-607.
- [422] Козлов Н.Г., Попова Л.А., Книжников В.А., Ольдекоп Ю.А. // ЖОХ. 1987. Т. 57. Вып. 1. С. 171-174.
- [423] Козлов Н.Г., Вялимяэ Т.К. // ЖОХ. 1985. Т. 55. Вып. 3. С. 609-613.
- [424] Ольдекоп Ю.А., Чуркина Л.А., Зверева Т.Д. // Весці АН БССР. Сер. хім. н. 1976. № 3. С. 84.
- [425] Ольдекоп Ю.А., Чуркина Л.А., Зверева Т.Д. // Весці АН БССР. Сер. хім. н. 1981. № 2. С. 126.
- [426] Пат. 3642755 (1972). США. // С.А. 1972. Vol. 76. No. 24. 141543k.
- [427] Ювченко А.П., Зверева Т.Д., Маркина А.Я., Прокопчук Н.Р. // Тез. докл. X Международн. конф. по химии орг. и элементоорг. пероксидов. М., 1998. С. D9.
- [428] Дибривный В.Н., Пистун З.Е., Зверева Т.Д., Ювченко А.П., Ван-Чин-Сян Ю.Я. // ЖФХ. 1997. Т. 71. Вып. 9. С. 1581-1585.
- [429] Пістун З., Дібрівний В., Качуріна Н., Зверева Т., Ювченко А. // Вісн. держ. унів. «Львівська політехніка». Хім., технол. Речовин та їх застосування. 1997. № 332. С. 154-158.
- [430] Дибривный В.Н., Пистун З.Е., Ювченко А.П., Зверева Т.Д. // Тез. докл. X Международн. конф. по химии орг. и элементоорг. пероксидов. М., 1998. С. A31.
- [431] Несмеянов А.Н., Соколик Р.А. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М.: Наука, 1964. С. 240-277.
- [432] Дмитриева З.Т., Большаков Г.Ф., Левус Ю.И. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. Вып. 4. С. 883-887.
- [433] Дмитриева З.Т., Герасимова В.Н., Межибор Н.Г., Коробейникова Н.В. // Межмолекулярные взаимодействия и электронные процессы в растворах. Новосибирск: Наука, 1987. С. 33-108.
- [434] Дмитриева З.Т., Тихонова Л.Д., Левус Ю.И. // Структура растворов и дисперсий. Новосибирск: Наука, 1988. С. 48-91.
- [435] Дмитриева З.Т., Рыжикова И.Г. // Коллоид. ж. 1990. Т. 52. Вып. 1. С. 123-127.
- [436] Driding A.S. // Helv. Chim. Acta. 1959. Bd. 42. Fasc. 4. S. 1339.
- [437] Frenkel D., Smit B. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. 2th Ed. San Diego: Academic Press, 2001. 638 p.
- [438] Love J.P., Peterson K. Quantum Chemistry. 3th Ed. N.-Y.: Academic Press, 2005. 728 p.
- [439] Бутырская Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и Gauss View. М.: СОЛОН-ПРЕСС, 2011. 224 с.
- [440] Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. М.: Химия, 1979. 832 с.
- [441] Vögtle F., Neumann P. // Chemiker Ztg. 1974. Bd. 98. S. 375.
- [442] Козлов Н.Г., Попова Л.А., Биба В.И., Поткина Т.Н., Коршук В.К. // ЖОХ. 1988. Т. 58. Вып. 11. С. 2593.
- [443] Козлов Н.Г., Воробьева Г.В., Стремек И.П. // Весці АН БССР. Сер. хім. н. 1969. № 2. С. 89.

- [444] Гришина Г.В., Агафонов Н.Е., Потапов В.М. // ХГС. 1983. № 4. С. 519-523.
- [445] Лещева И.Ф., Сергеев Н.М., Гришина Г.В., Потапов В.М. // ХГС. 1983. № 2. С. 230-236.
- [446] Eggert H., Djerassi C. // J. Am. Chem. Soc. 1973. Vol. 95. No. 11. P. 3710-3718.
- [447] Marson C.M. // Tetrahedron. 1992. Vol. 48. No. 18. P. 3659-3726.
- [448] Pulst M., Weibenfels M. // Z. Chem. 1976. Bd. 16. S. 337-348.
- [449] Kikugawa K., Kawashima T. // Chem. Pharm. Bull. 1971. Vol. 19. P. 2629-2635.
- [450] Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А. // Тезисы докл. IV Всесоюзн. конф. по металлоорганической химии. Казань, 1988. Ч. 2. С. 216.
- [451] Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А. // Тезисы докл. IV Всесоюзн. конф. по химии органич. и элементоорганич. пероксидов. Горький, 1990. С. 22.
- [452] Hisatome M., Hashiyama T., Yamakawa K. // Tetrahedron Lett. 1978. No. 39. P. 3759-3762.
- [453] Vol'kenau N.A., Petrakova V.A. // J. Organometal. Chem. 1982. Vol. 233. No. 2. P. C7-C12.
- [454] Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения. Ферроцен. М.: Наука, 1983. 544 с.
- [455] Konstantinovic S., Simova S., Ratkovic Z., Predojevic J., Rufinska A., Milosavljevic S. // J. Serb. Chem. Soc. 1996. Vol. 61. No. 8. P. 627-635.
- [456] Асатиани Л.П., Ломтагидзе З.Ш., Киладзе С.Х., Мецхваришвили С.Ш. // хим.-фарм. ж. 1984. Т. 18. № 5. С. 576-577.
- [457] Toda Fumio, Liu Huiyou, Migahara Ikuko, Hirotsu Ken // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1997. No. 1. P. 85-88.
- [458] Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Brammer L., Orpen A.G., Taylor R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1987. No. 1. P. S1-S19.
- [459] Sheldrick G.M. // SHELXTL PC Version 5.0. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal from Diffraction Data. Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc. Madison. WI. 1994.
- [460] Stepin S.G., Stepina O.S., Dikusar E.A., Shiroky V.L. // Book of abstracts of World polymer congress IUPAC MACRO-2000 38th macromolecular IUPAC symposium. 9-14 July 2000. Warsaw, Poland, 2000. Vol. 1. P. 259.
- [461] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Широкий В.Л., Бажанов А.В. // Тезисы X Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов. 16-18 июня 1998 г. М., 1998. D13.
- [462] Широкий В.Л., Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Бажанов А.В., Мойсейчук К.Л., Хрусталева В.Н., Антипин М.Ю. // Тезисы стендовых докладов. Горизонты органической и элементоорганической химии. VII Всероссийская конференция по металлоорганической химии. Сентябрь 6-11, 1999 г. М., 1999. Т. 2. С. 172.
- [463] Shirokii V.L., Dikusar E.A., Bazhanov A.V., Ryabtsev A.N., Valendo A.Y. // Book of abstracts XIVth FEICHEM conference on organometallic chemistry. September 2-7, 2001. Gdansk, Poland, 2001. P. 71.

- [464] Каплан И.Г. Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. 394 с.
- [465] Илиел Э., Вайлен С., Дойл М. Основы органической стереохимии. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. 703 с.
- [466] Раувендааль К. Экструзия полимеров. СПб.: Профессия, 2008. 768 с.
- [467] Шайерс Д. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика. СПб.: Научные основы и технологии, 2012. 640 с.
- [468] Фальман Б. Химия новых материалов и нанотехнологии. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. 464 с.
- [469] Батепов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. 352 с.
- [470] Смит В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. 750 с.
- [471] Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия в 4-х частях. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011.
- [472] Гельман Г. Квантовая химия. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. 533 с.
- [473] Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. В 2-х томах. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. Т. 1. 607 с.; Т. 2. 670 с.
- [474] Мономеры для поликонденсации. Под ред. Коршака В.В. М.: Мир, 1976. 632 с.
- [475] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Ольховик В.К., Матвеев Ю.В. // Тезисы XI Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов. 24-26 июня 2003 г. М., 2003. С. 35-36.
- [476] Beckmann W., Doerjter G., Logemann E., Merkel C., Schill G., Zurcher C. // Synthesis. 1975. No. 7. P. 423-425.
- [477] Перч Э., Бюкманн Ф., Аффохтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир; Бином. Лаборатория знаний, 2012. 438 с.
- [478] Мойсейчук К.Л., Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Жуковская Н.А. // Тезисы X Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов. 16-18 июня 1998 г. М., 1998. D10.
- [479] Дикусар Е.А. // Химресурс. 2010. № 4 (11). С. 32-36.
- [480] Ohkubo K., Okada M. // Bull. Soc. Chem. Japan. 1971. Vol. 44. No. 10. P. 2869-2871.
- [481] Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.
- [482] Симкин Б.Ф., Шейхт И.И. Квантово-химическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и применение. М.: Химия, 1989. 256 с.
- [483] Райхардт К. Растворители в органической химии. Л.: Химия, 1973. 150 с.

- [484] Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
- [485] Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 283 с.
- [486] Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. М.: Мир, 1968. 328 с.
- [487] Барышников Ю.Н., Весновская Г.И. // ЖОХ. 1969. Т. 39. Вып. 3. С. 529-533.
- [488] Haynes L.J., Jones E.R.H. // J. Chem. Soc. 1946. P. 503-506.
- [489] Дибривный В.Н., Луцив Г.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Ювченко А.П., Дикусар Е.А. // Тезисы X Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов. 16-18 июня 1998 г. Москва, 1998. А32.
- [490] Mukaiyama T., Fujisawa T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. Vol. 34. No. 6. P. 812-813.
- [491] Shimomura T. // J. Chem. Soc. Japan., Ind. Chem. Soc. 1957. Vol. 60. P. 1030-1033.
- [492] Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. 752 с.
- [493] Бересневич Л.Б., Дикусар Е.А., Мойсейчук К.Л., Ювченко А.П. // Тезисы X Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов. 16-18 июня 1998 г. М., 1998. D12.
- [494] Несмеянов А.Н., Никитина Т.В., Ногина О.В. Методы элементоорганической химии. Подгруппы меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца. Лантаноиды и актиноиды. М.: Наука, 1974. Кн. 1. 472 с.
- [495] Макарова Л.Г., Несмеянов А.Н. Методы элементоорганической химии. Ртуть. М.: Наука, 1965. 438 с.
- [496] Сладков А.М., Гольдинг И.Р. // Успехи хим. 1979. Т. 48. С. 1625-1683.
- [497] Гиллебрандт В.Ф., Лемдель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия, 1960. С. 223-226.
- [498] Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
- [499] Stetter H., Goebel P. // Chem. Ber. 1962. Bd. 95. No. 4. S. 1039-1042.
- [500] Дональдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. М.: ГНТИХЛ, 1963. 655 с.
- [501] Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. М.: Химия, 1974. 768 с.
- [502] Bodendorf K., Mayer R. // Chem. Ber. 1965. Bd. 98. S. 3554.
- [503] Chakraborty A., Ray J. // Synth. Commun. 1995. Vol. 25. No. 12. P. 1869.
- [504] Тахистов В.В. Практическая масс-спектрометрия органических соединений. Л.: Изд. ЛГУ, 1977. 268 с.
- [505] Тахистов В.В., Родин А.А., Максимова Б.Н. // Успехи хим. 1991. Т. 60. Вып. 10. С. 2143.
- [506] Грудинин А.Л., Кошкина И.М., Домнин И.Н. // ЖОрХ. 1993. Т. 29. Вып. 10. С. 1947-1959.

- [507] Кошкина И.М., Грудинин А.Л., Домнин И.Н. // ЖОрХ. 1994. Т. 30. Вып. 9. С. 1283-1289.
- [508] Пат. 4321643 (1992). Япония. // С.А. 1993. Vol. 118. P 255517w.
- [509] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Стёпин С.Г. // Вестн. Витебского Госуд. Технолог. Универс. 2012. Вып. 22. С. 116-124.
- [510] Mellissaris A.P., Litt M.H. // J. Org. Chem. 1992. Vol. 57. No. 25. P. 6998-6999.
- [511] Eaborn C., Thompson A.R., Walton D.R.M. // J. Chem. Soc. (C). 1967. No. 8. P. 1364-1366.
- [512] Котляревский И.Л., Шварцбург М.С. Реакции ацетиленовых соединений. М.: Наука, 1967.
- [513] Litwin J., Beacham H.H. // Mod. Plastics. 1965. Vol. 43. No. 11. P. 133-135.
- [514] Пат. 1057384 (1967). Англия. // С. А. 1967. Vol. 66. 66876.
- [515] Пат. 72477 (1970). ГДР. // С. А. 1970. Vol. 73. 111050.
- [516] Пат. 1190069 (1970). Англия. // С. А. 1970. Vol. 73. 15697.
- [517] Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie. Stuttgart, 1977. Bd. 5/2a. S. 931.
- [518] Eglinton G., Galbraith A.R. // J. Chem. Soc. 1959. P. 889.
- [519] Stansbury H.A., Proops W.K. // J. Org. Chem. 1962. Vol. 27. P. 320.
- [520] Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1974.
- [521] Mojsejchuk K.L., Beresnevich L.B., Yuvchenko A.P., Dikusar E.A. // Programme and Abstracts of Papers. VI International Conference on Organic Synthesis. M., 1986. P. 198.
- [522] Каталитические свойства веществ. Справочник. / Под. общ. ред. акад. АН УССР Ройтера В.А. Киев: Наукова Думка, 1968. 1464 с.
- [523] Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии. М: Изд. МГУ, 1961. С. 60.
- [524] Чирко А.И., Тищенко И.Г., Ващук Г.В. // ЖОрХ. 1973. Т. 9. Вып. 12. С. 2493-2496.
- [525] Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. С. 90-101.
- [526] Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Мойсейчук К.Л., Ольдекоп Ю.А. // Тезисы докладов ХУП Всесоюзной конференции «Синтез и реакционная способность органических соединений серы». 3-7 апреля 1989 г. Тбилиси, 1989. С. 135.
- [527] Дикусар Е.А., Ювченко А.П., Мойсейчук К.Л., Поткин В.И., Агабеков В.Е. // 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.
- [528] Разуваев Г.А., Федотова Е.И. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 162. Вып. 2. С. 355-357.

- [529] Бузулуков В.И., Масленников В.П., Садилов В.Б., Иванова В.Л., Александров Ю.А. // Тез. докл. V Всесоюзной конф. по химии органических пероксидных соединений. Горький, 1973. С. 34.
- [530] Dulog L., Burg K.H. // *Z. Analyt. Chem.* 1964. Bd. 203. No. 1. S. 184-187.
- [531] Кривогуз Ю.М., Ювченко А.П., Песецкий С.С., Бей М.П. // ЖПХ. 2004. Т. 77. Вып. 6. С. 989-995.
- [532] Степин С.Г., Дикусар Е.А. // ЖПХ. 2009. Т. 82. Вып. 1. С. 129-132.
- [533] Стал Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 808 с.
- [534] Дибривный В.Н., Пистун З.Е., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Ювченко А.П., Зверева Т.Д. // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 12. С. 2257-2259.
- [535] Гайдукевич О.А., Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Зверева Т.Д., Дикусар Е.А., Ламоткин С.А., Рыков С.В. // ЖПС. 2012. Т. 79. № 2. С. 323-327.
- [536] Гайдукевич О.А., Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Зверева Т.Д., Дикусар Е.А., Ламоткин С.А. // Труды БГТУ. Хмия, технология органических веществ и биотехнология. 2012. № 4 (151). С 15-19.
- [537] Axon T.L., Bioor D., Molyneux S. // *Proc. SPIE.* 1993. Vol. 2025. P. 374.
- [538] Chan K.C., Kim T., Schoer J.K., Crooks R.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. Vol. 117. P. 5877.
- [539] Reichert A., Nagy J.O., Spevak W., Charych D. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. Vol. 117. P. 829.
- [540] Berman A., Ahn D.J., Lio A. // *Sci.* 1995. Vol. 269. P. 515.
- [541] Taisun K., Qi Y., Li S. // *Langmuir.* 1996. Vol. 12. P. 6065.
- [542] Lando J.B. // *Polydiacetylenes.* Ed. D. Bloor, R. Chance. Dordrecht, The Netherlands: Nijhoff, 1985.
- [543] Wilson T.E., Ogleetree D.F., Salmeron M.B., Bednarski M.D. // *Langmuir.* 1992. Vol. 8. P. 2588.
- [544] Tiekke B., Lieser G., Weiss K. // *Thin Solid Films.* 1983. Vol. 99. P.95.
- [545] Wenzel M., Atkinson G.H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. Vol. 111. P. 6123.
- [546] Galiotis C., Yong R.J., Batchelder D.N. // *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1983. Vol. 21. P. 2483.
- [547] Charych D., Cheng Q., Reichert A. // *Chem. Biol.* 1996. Vol. 3. P. 113.
- [548] Keisuke K., Hirotsugu K., Tisato K. // *Langmuir.* 1996. Vol. 12. P. 6468.
- [549] Atsushi S., Yoshie U., Koichi I. // *Langmuir.* 1996. Vol. 12. P. 3938.
- [550] Жавнерко Г.К., Кучук Т.А., Агабеков В.Е. // ЖФХ. 1994. Т. 68. № 8. С. 1505.
- [551] Blodgett K., Langmuir I. // *Phys. Rev.* 1937. Vol. 51. P. 964.
- [552] Agabekov V.E., Zhavnerko G.K., Staroverov V.S. // *Acta Phys. Polonica A.* 1998. Vol. 93. P. 383.
- [553] Zhavnerko G.K., Agabekov V.E., Yaminsky I.V. // *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures, Reviews and Short Notes to Nanomeeting 99.* World Scientific, 1999. P. 218-220.

- [554] Azzam R.M.A., Bashara N.M. Ellipsometry and Polarized Light. North Holland. Amsterdam, 1977.
- [555] Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. 328 с.
- [556] Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. М.: Химия, 1972. 544 с.
- [557] Гладышев Г.П., Ершов Ю.А., Шустова О.А. Стабилизация термостойких полимеров. М.: Химия, 1979. 272 с.
- [558] Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.Г. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986. 252 с.
- [559] Киртовская Г.И., Карливан В.П., Акмене В.Я. // Модификация полимерных материалов. Рига: Изд-во РПИ, 1969. С. 66-71.
- [560] Прокопчук Н.Р. // Весці АН БССР. Сер. хім. н. 1984. № 4. С. 119-121.
- [561] Шварц А.Г. // Каучук и резина. 1967. № 7. С. 31-34.
- [562] Практикум по физике и химии полимеров. / Под ред. В.Г. Куренцова. М.: Химия, 1990. 223 с.
- [563] Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. М.: Химия, 1974.
- [564] Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. М.: Химия, 1985. С. 198-216.
- [565] А. с. 536196 (СССР). // Бюл. изобр. 1976. № 43.
- [566] Тульчинская В.П., Машинаевский М.С., Юргелайтис Н.Г. // Пластмассы. 1981. Вып. 3. С. 19-21.
- [567] Ильичев В.Д., Богаров Б.В., Горленко М.В. Экологические основы защиты от биоповреждений. М.: Химия, 1985.
- [568] Абрамова Н.Ф., Шкулова Г.А., Астахова Л.С., Шашалевич М.П. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по биоповреждениям. Горький, 1981. Ч. 1. С. 35-36.
- [569] Рудакова А.К. Проблема биологических повреждений и обрастания материалов, изделий и сооружений. М., Химия, 1972. С. 32-41.
- [570] Веселов А.А. Использование древесной пыли как вторичного сырья и топлива: обзор информации. М.: Химия, 1984.
- [571] Процессы структурирования эластомеров. / Под ред. А.А. Донцова. М.: Химия, 1978.
- [572] Клёсов А. Древесно-полимерные композиты. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 736 с.
- [573] Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров. Киев: Наукова Думка, 1967.
- [574] Reactive Extrusion: Principles & Practice. / Ed. M. Xanthos. Munich: Hanser Publishers, 1992. 225 p.
- [575] Gaylord N.G., Mehta R. // J. Polym. Sci. 1988. Vol. A26. No. 4. P. 1189-1198.
- [576] Aglietto M., Bertani R., Ruggeri G., Serge A.L. // Macromolecules. 1990. Vol. 23. No. 7. P. 1928-1931.

- [577] Pesetskii S.S., Makarenko O.A., Fedorov V.D., Krivoguz Y.M. // Polymer Processing European Meeting. 26-28 September 1995. Stuttgart, 1995. P. 3-20.
- [578] Sun Y.J., Hu G.H., Lambla M. // Die Angewandte Makromol. Chem. 1995. Vol. 229. No. 3982. P. 1-13.
- [579] Песецкий С.С., Юрковский Б., Кривогуз Ю.М., Урбанович Р. // ЖПХ. 1998. Т. 71. Вып. 1. С. 122-127.
- [580] Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.
- [581] Krause S. // Polymer blends. / Eds. D.R. Paul, S. Newman. Orlando: Acad. Press Inc., 1978. Vol. 1. P. 15-113.
- [582] Hildebrand J.H., Scott R.L. The Solubility of Nonelectrolytes. 3d ed. New York: Dover Publ., 1964. P. 432-434.
- [583] Coleman M.M., Serman C.J., Bhagwagar D.E., Painter P.C. // Polymer. 1990. Vol. 31. No. 7. P. 1187-1203.
- [584] Песецкий С.С., Кузавков А.И., Касперович О.М., Кривогуз Ю.М. // Весці АН Б. Сер. хім. навук. 1997. № 4. С. 78-84.
- [585] Тареп А.А., Блинов Р.С. // Усп. Химии. 1987. Т. 56. Вып. 6. С. 1004-1023.
- [586] Wunsch K., Stedtlar L. // Plaste und Kautschuk. 1969. Bd. 16. No. 9. S. 659-663.
- [587] Егоренков Н.И., Копылов Ю.С., Мироновская Т.К. // Весці АН БССР. Сер. хім. н. 1975. № 4. С. 101-105.
- [588] Авотиньш Я.Я. Влияние ингибиторов и активаторов термоокисления на адгезионную способность полиолефинов по отношению к металлам. // Автореферат дисс. на соискание ученой степени канд. хим. н. Рига: РПИ, 1977. 19 с.
- [589] Fan Y.L., Shaw R.G. // Rubber World. 1971. Vol. 164. No. 3. P. 56-62.
- [590] Ольдекоп Ю.А., Бересневич Л.Б., Лившиц Ф.З. // Весці АН БССР. Сер. хім. н. 1975. № 4. С. 110-112.
- [591] Егоренков Н.И., Кузавков А.И., Лиин Д.Г. // Весці АН БССР. Сер. хім. н. 1980. № 2. С. 118-123.
- [592] Егоренков Н.И., Лиин Д.Г., Кузавков А.И. // Весці АН БССР. Сер. хім. н. 1976. № 4. С. 128.
- [593] Егоренков Н.И., Кузавков А.И. // Высокомолек. Соединения. 1980. Т. 22А. № 11. С. 2498-2505.
- [594] Баранов А.О., Котова А.В., Зеленецкий А.Н., Прут Э.В. // Успехи хим. 1997. Т. 66. Вып. 10. С. 972-984.
- [595] Koning C., Martin van Duing, Pagnoulle C., Jerome R. // Prog. Polym. Sci. 1998. Vol. 23. P. 707-757.
- [596] Liu N.C., Baker W.E. // Advances in Polym. Technol. 1992. Vol. 11. P. 249-262.
- [597] Прут Э.В., Зеленецкий А.Н. // Успехи хим. 2001. Т. 70. Вып. 1. С. 72-87.
- [598] Lambla M. // Macromol. Symp. 1994. Vol. 83. No. 1. P. 37-58.
- [599] Moad G. // Prog. Polym. Sci. 1999. Vol. 24. No. 1. P. 81-142.
- [600] Assou L., Manning S.C., Moore R.B. // Polymer. 1998. Vol. 39. P. 2571-2577.

- [601] Pesetskii S.S., Jurkowski B., Krivoguz Y.M., Urbanowicz R. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. Vol. 65. P. 1493-1502.
- [602] Синтетические продукты из канифоли и скипидара: Тр. Всесоюз. науч.-техн. совещ. по вопросам синтеза новых продуктов на основе канифоли и скипидара. Минск: Наука и техника, 1964. 332 с.
- [603] Ключев А.Ю., Шляшинский Р.Г., Стромский А.С. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. н. 1995. № 3. С. 101-106.
- [604] Ключев А.Ю., Шляшинский Р.Г., Титов А.И., Антонович И.В. // ЖПХ. 1997. Т. 70. Вып. 12. С. 2056-2060.
- [605] Песецкий С.С., Богославский А.А. // Материалы. Технологии. Инструменты. 1999. № 2. С. 27-38.
- [606] Dedecker K., Groeninckx G. // Polymer. 2001. Vol. 39. P. 4985-4992.
- [607] Bohn C.C., Manning S.C., Moore R.B. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. Vol. 79. P. 2398-2407.
- [608] Willis J.M., Favis B.D. // Polym. Eng. Sci. 1988. Vol. 28. No. 21. P. 1416-1426.
- [609] Вулканизация эластомеров. / Под ред. Г. Аллигера и И. Съетуна. М.: Химия, 1967. 428 с.
- [610] Оудиан Д. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. 614 с.
- [611] Степин С.Г., Степина Е.Л., Борисевич И.С., Обузовская И.Н. // Веснік ВДУ. 2003. № 4. С. 146-151.
- [612] Браун Д., Шердрон Г., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. М.: Химия, 1976. 256 с.
- [613] Енальев В.Д., Зайцева В.В. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления / Под. ред. Н.М. Эммануэля. М.: Химия, 1969. С. 489-495.
- [614] Лементовский Д.А., Левицкий М.М. // Химия и жизнь – XX век. 1999. № 8. С. 10-15.
- [615] Gahl A., Hillberg M., Litterst F.J. // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. Vol. 10. No. 5. P. 961-970.
- [616] Kuramoto N., Shishido Y., Nagai K. // J. Polym. Sci. Part. B. 1997. Vol. 35. No. 10. P. 1967-1972.
- [617] Ушков В.А., Качановский Ю.К., Андрианова Н.В., Серков Б.В. // I Междунар. конф. по полимерным материалам пониженной горючести: Тез. докл. Т. 1. Алма-Ата, 1990. С. 193-195.
- [618] Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 274 с.
- [619] Пучин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Прочухан Ю.А. // Тез. докл. X Междунар. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов. М., 1998. С. Е38.
- [620] Бардышев И.Н., Козлов Н.Г., Вялимяэ Г.К., Пехк Т.И. // Весці АН БССР. Сер. хім. н. 1980. № 4. С. 71-73.

- [621] Ювченко А.П., Прокопчук Н.Р., Дикусар Е.А., Зеленковский В.М., Мойсейчук К.Л. // Тезисы XI Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов. 24-26 июня 2003 г. М., 2003. С. 117-118.
- [622] Шишонов М.В. Высокомолекулярные соединения. Минск: Вышэйшая школа, 2012. 535 с.
- [623] Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
- [624] Принципы управления качеством полимерной продукции. / Под ред. А.Н. Садова. М.: КолосС, 2009. 319 с.
- [625] Broido A., Semple A. // J. Polymer. Sci. (A-2). 1969. Vol. 7. No. 10. P. 1761.
- [626] Ribeiro da Silva A.V.M., Monte J.S.M. // Thermochimica Acta. 1990. Vol. 171. No. 1. P. 169.
- [627] Красулин А.П., Козыро А.А., Кабо Г.Я. // ЖПХ. 1987. Т. 60. Вып. 1. С. 104.
- [628] Kruif G.G., Block J.G. // J. Chem. Thermodyn. 1982. No. 14. P. 201.
- [629] Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. С. 216.
- [630] Догадкин Б.А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1972. 392 с.
- [631] Фомин В.А. // Тез. докл. X Межд. конф. по химии органических и элементоорганических соединений. М., 1998. С. D5.
- [632] Химический энциклопедический словарь. / Под ред. И.Л. Кнунянц. М.: Сов. энциклопедия, 1983. 792 с.
- [633] Пименова С.М. Автореферат дисс. на соискание ученой степени канд. хим. н. М.: МГУ, 1981. 16 с.
- [634] CODATA Recommended key values for thermodynamics 1977. // J. Chem. Thermodyn. 1978. No. 10. P. 903.
- [635] Воронков М.Г., Ключников В.А., Данилова Т.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 9. С. 1970.
- [636] Липскис А.Л., Квиклис А.В., Липскене А.М. // Высокомолекулярн. соединения. 1976. Т. А. № 2. С. 436.
- [637] Tanaka T., Takahashi U., Okawara R., Watase T. // J. Chem. Phys. 1951. Vol. 19. P. 1330.
- [638] Good W.D., Lacina J.L., De Prater B.L., Micullough J.P. // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 68. P. 579.
- [639] Bell N., Perkins A., Perkins G. // J. Chem. Faraday Trans. 1981. Vol. 77. P. 1779.
- [640] Voronkov M.G., Baryshok V.P., Klyuchnikov V.A. // J. Organomet. Chem. 1989. Vol. 359. P. 169.
- [641] Кизин А.Н., Дворкин П.Л., Рыжова Г.Л., Лебедев Ю.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 2. С. 372.
- [642] Benson S. Thermochemical kinetics. N.Y., L., Sydney: John Wiley & Sons. Inc., 1971. 308 p.
- [643] Мосин А.Н. // ЖФХ. 1976. Т. 50. Вып. 3. С. 866.

- [644] Ван-Чин-Сян Ю.Я. Автореферат дисс. на соискание ученой степени докт. хим. н. М.: МГУ, 1986. 32 с.
- [645] Рабинович И.Б., Кипарисова Е.Г., Александров Ю.А. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 200. С. 1116.
- [646] Ван-Чин-Сян Ю.Я., Качурина Н.С., Павловский Ю.П. // Межвузовск. сб. «Органические пероксиды и гомолитические реакции с их участием». Волгоград: ВПИ, 1989. С. 69.
- [647] Гуревич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
- [648] Яблоков В.А., Ганюшкин А.В., Яблокова Н.В. // ЖОХ. 1977. Т. 47. Вып. 11. С. 2552.
- [649] Гальченко Г.А. Химическая термодинамика. Под ред. Я.И. Герасимова, П.А. Акишина. М.: Изд-во МГУ, 1984. 320 с.
- [650] Тамм Р.Б. Определение энтальпий сгорания низших карборанов и некоторых С-замещенных карборанов-12. Автореферат дисс. на соискание ученой степени канд. хим. н. М.: МГУ, 1994. 18 с.
- [651] Ковбуз М.А., Горбачевская К.Р., Мойсейчук К.Л. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1979. № 1. С. 85-89.
- [652] Иванчев С.С., Кузнецова Т.А., Коноваленко В.В. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1979. № 2. С. 58-63.
- [653] Sato N. Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes. Amsterdam, Boston, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Elsevier, 2003. 400 p.
- [654] Pletcher D., Greff R., Peat R., Peter L.M., Robinson J. Instrumental Methods in Electrochemistry. Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi: Woodhead Publishing Limited, 2011. 444 p.
- [655] Sawyer D.T., Sobkowiak A., Roberts J.L. Electrochemistry for Chemists. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, Inc., 1995. 506 p.
- [656] Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical Methods: Fundamental and Applications. John Wiley & Sons, Inc., 2001. 834 p.
- [657] Christensen P.A., Hamnett Techniques and Mechanisms in Electrochemistry. London, Glasgow, New York, Tokyo, Melbourne, Madras: Blackie Academic & Professional, 1994. 379 p.
- [658] Lund H., Hammerich O. Organic Electrochemistry. Boca Raton, London, New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2001. 1393 p.
- [659] Дюкло Ж. Диффузия в жидкостях. М.-Л.: Химия, 1939.
- [660] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.-Л.: Химия, 1945.
- [661] Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Химия, 1952.
- [662] Фрумкин А.Н. Кинетика электродных процессов. М.: Химия, 1952.
- [663] Гейровский Я. Полярографический метод: теория и практическое применение. Л.: Химия, 1937.

- [664] Кольтофф И.М., Лингейн Д.Д. Полярография. М.-Л.: Химия, 1948.
- [665] Kolthoff I.M., Lingane J.J. Polarography. Vol. 1, 2. New York, 1952.
- [666] Vlček A.A. Tabulky půlvinových potenciálů anorganických depolarisátorů. Praha, 1956.
- [667] Zuman P., Kolthoff I.M. Progress in polarography. Vol. 1, 2. New York, London, 1962.
- [668] Терентьев А.П., Яновская Л.А. Полярографический метод органической химии. / В Кн. Реакции и методы исследования органических соединений. Кн. 5. М., 1957.
- [669] Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. М., 1959.
- [670] Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978. 309 с.
- [671] Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Справочник. СПб.: ЦПП «Профессия», 2010. 1144 с.
- [672] Горбачевская К.Р., Шварцовская Н.Л., Яцишин М.Н. // Вестн. Львов. Университета. Сер. хим. 1995. Вып. 34. С. 45-48.
- [673] Davidson R.S. // J. Photochem. Photobiol. A.: Chem. 1993. Vol. 73. No. 2. P. 81.
- [674] Петренко В.В., Туровский А.А., Литковец А.К. // ЖОХ. 1981. Т. 51. Вып. 3. С. 598.
- [675] Кучер Р.В., Петренко В.В., Туровский А.А. / Структура и реакционная способность органических соединений. Киев: Наукова думка, 1981. С. 42.
- [676] Шибалева Л.В., Агабеков В.Е., Ювченко А.П. // Весці АНБ. Сер. хим. навук. 1993. № 1. С. 41.
- [677] Siter F., Guillet J.E., Heskins M. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1976. No. 57. P. 343.
- [678] Агабеков В.Е., Бутовская Г.В., Антоновский В.Л. // Весці АН БССР. Сер. хим. навук. 1986. № 2. С. 20.
- [679] Gear C.W. // Communs ACM. 1971. Vol. 14. No. 3. P. 176.
- [680] Скобелева С.Е., Вязанкин Н.С., Хоршев С.Я. // ЖОХ. 1973. Т. 43. Вып. 7. С. 1514.
- [681] Александров Ю.А. Жидкофазное автоокисление элементоорганических соединений. М.: Наука, 1978. С. 134.
- [682] Яблоков В.А., Яблокова Н.В., Тарабарина А.П. // ЖОХ. 1972. Т. 42. Вып. 5. С. 1051.
- [683] Нудельман З.Н., Мышковский З.И., Антоновский В.Л. // ЖПХ. 1989. Т. 62. Вып. 1. С. 139.
- [684] Супиченко Г.Н., Бутовская Г.В., Ювченко А.П. // Весці АН БССР. Сер. хим. навук. 1989. № 3. С. 21.
- [685] Сладков А.М. Полисопряженные полимеры. М., 1989.
- [686] Пат. 811139 Великобритания.

- [687] Сташенок В.Д., Свиридов В.В. // Журн. науч. и прикл. фотогр. 1961. Т. 6. № 1. С. 186.
- [688] Shutova T.G., Mikhailovskii Y.K., Agabekov V.E. // SPIE Proceedings. 1997. Vol. 3179. P. 66.
- [689] Agabekov V.E., Shutova T.G. // SPIE Proceedings. 1998. Vol. 3347. P. 338.
- [690] Пат. 4764458 USA.
- [691] Шутова Т.Г., Бутовская Г.В., Агабеков В.Е. // ЖФХ. 1996. Т. 70. Вып. 12. С. 2123.
- [692] Сташенок В.Д. // Фотохимические и реакционно-химические процессы в твердых телах и водных растворах. Минск, 1970. С. 56.
- [693] McCowan J.D. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1963. Vol. 59. No. 8. P. 1860-1864.
- [694] Налбандян А.Б., Мантаян А.А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, 1975. С. 49.
- [695] Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Жук Б.В. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений. М., 1981.
- [696] Александров Ю.А., Дягилева Л.М., Цыганова Е.И. Термическое разложение органических производных переходных металлов. М., 1993.
- [697] Иванчев Г. Дитизон и его применение. М., 1961. С. 157.
- [698] Руководство по газовой хроматографии. / Под. ред. А.А. Жуховицкого. М., 1969.
- [699] Карпов С.В., Басько А.Л., Попов А.К., Слабко В.В. // Коллоид. Журн. 2000. Т. 62. № 6. С. 773.
- [700] Савостьянова М.В., Радченко И.С. // Журн. науч. и прикл. фотогр. 1980. Т. 25. № 4. С. 303-317.
- [701] Жавнерко Г.К., Агабеков В.Е., Бересневич Л.Б. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 1. С. 54.
- [702] Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М., 1969. С. 261.
- [703] Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М., 1989.
- [704] Heard S.M., Grieser F., Barraclough C.G., Sanders J.V. // J. Colloid and Interface Sci. 1983. Vol. 93. No. 2. P. 545.
- [705] Solomon J.L., Madix R.J., Stohr J. // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 89. No. 8. P. 5316.
- [706] Feilchenfeld H., Weaver M.J. // J. Phys. Chem. 1989. Vol. 93. No. 10. P. 4276.
- [707] Воронков М.Г., Шергина Н.И. // ЖОХ. 1985. Т. 55. Вып. 10. С. 2338.
- [708] Мыльников В.С. Фотопроводимость полимеров. Л., 1990.
- [709] Glockling F., Kingston D. // J. Chem. Soc. 1959. No. 9-10. P. 3001-3004.
- [710] Vogel A.I. // J. Chem. Soc. 1948. No. 5. P. 607-610.
- [711] Stein A., Ozin G.A. // Chem. Comm. 1991. No. 20. P. 1455-1457.
- [712] Martelli G., Spagnolo P., Tiecco M. // J. Chem. Soc. 1970. No. 7 (B). P. 1413-1419.
- [713] Бугер П. Оптический трактата о градации света. М., 1950.

- [714] Гиллем А., Штерн Е. Электронные спектры поглощения органических соединений. М., 1957.
- [715] Шишловский А.А. Прикладная физическая оптика. М., 1961.
- [716] Методы спектрального анализа. / Под ред. В.Л. Левшина. М., 1962.
- [717] Азимов А. Краткая история химии. Развитие идей и представлений в химии. М.: Мир, 1983. 187 с.
- [718] Быков Г. В. История органической химии. М.: Химия, 1976. 360 с.
- [719] Всеобщая история химии. История классической органической химии / Отв. ред. Н. К. Кочетков, Ю. И. Соловьев. М.: Наука, 1992. 444 с.
- [720] Джуа М. История химии. — М.: Мир, 1966. 452 с.
- [721] Зайцев Ю. // Химия и жизнь. 1971. № 6. С. 84-85.
- [722] Терней А.Л. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 355-375.
- [723] Промышленные хлорорганические продукты. Справочник. / Под. ред. Л.А. Ошина. М.: Химия, 1978.
- [724] Кабердин Р.В., Поткин В.И. Полихлор-1,3-бутадиены. Минск: Навука і тэхніка, 1991. 176 с.
- [725] Кабердин Р.В., Поткин В.И. // Успехи химии. 1994. Т. 63. Вып. 8. С. 673-692.
- [726] Миллер С. Ацетилен, его свойства, получение и применение. М.: «Наука», 1969. 680 с.
- [727] Кононов Н. Ф., Островский С. А., Устынюк Л.А. Новая технология некоторых синтезов на основе ацетилена. М., 1977.
- [728] Steele R.B. The Hydroalumination of Alkynes. Davis: University Microfilms International, 1980. 169 p.
- [729] Трофимов Б.А., Шмидт Е.Ю., Зорина Н.В. Дипирролы из диоксимов и ацетилена. Синтез и свойства. Saarbrücken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. 100 с.
- [730] Feldman K.S., Kraebel C.M. // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. P. 3846-3847.
- [731] Rubin Y., Knobler C.B., Diederich F. // Angew. Chem. Int. Edn. Engl. 1991. Vol. 30. P. 698-700.

Список библиографических сокращений

- ЖОХ. – Журнал общей химии. (Россия). ISSN 0044-460X.
ЖОрХ. – Журнал органической химии. (Россия). ISSN 0044-457X.
ЖПХ. – Журнал прикладной химии. (Россия). ISSN 0044-4618.
ЖФХ. – Журнал физической химии. (Россия). ISSN 0044-4537.
ХРС. – Химия растительного сырья. (Россия). ISSN 1029-5151.
Известия Академии наук. Серия химич. (Россия). ISSN 0002-3353.
Теорет. и эксперим. химия. (Украина). ISSN 0497-2627.
ХПС. – Химия природных соединений. (Узбекистан). ISSN 0023-1150.
Весці НАН Б. Сер. хім. навук. (Беларусь). ISSN 0002-3590.
Вестник фонда фундаментальных исследований. (Беларусь). ISSN 1818-9830.
Вестн. Витебск. Госуд. Технол. Универс. – Вестник Витебского государственного технологического университета. (Беларусь). ISSN 2079-7958.
Доклады НАН Беларуси. (Беларусь). ISSN 000-354X.
Химресурс. (Беларусь). ISSN 2219-7524.
Nonlinear Phenomena in Complex Systems. (Беларусь). ISSN 1561-4085.
Вестник фармации. (Беларусь). ISSN 2074-9457.
Труды БГТУ. Хмия, технология органических веществ и биотехнология. (Беларусь). ISSN 1683-0377.

В монографии описан способ функционализации ацетиленовых соединений, для получения ряда функционально замещенных производных ацетилена, в том числе, пероксидов. Разработаны методы синтеза ацетиленидов лития, серебра и ртути металлизированием ацетилена и его монозамещенных производных. Изучены их реакции с галогенами, дитиоцианом, хлорангидридами алкилкарбоновых кислот, альдегидами, кетонами, диоксидом углерода, диметилформамидом и хлорсиланами. Объектами исследований являлись: ацетилен, монозамещенные ацетиленовые соединения, в том числе, содержащие фрагменты природных соединений, трет.-алкил-, циклоалкил- и аларкилпероксидные группы. Методы исследования – химический синтез, ПМР, ЯМР-13С, ИК- и УФ-спектроскопия, дериватография. Изучена возможность практического применения функционально-замещенных производных ацетилена в качестве источников свободных радикалов в различных процессах полимерной химии. Исследованы процессы термоллиза и фотолиза пероксидсодержащих и металлсодержащих ацетиленовых соединений. Монография содержит 216 таблиц, 40 рисунков и 731 библиографическую ссылку.



Евгений Анатольевич Дикусар

Дикусар Евгений Анатольевич родился 22 января 1958 г. в городе Ялта Крымской области (Украина). В 1980 г. закончил химический факультет Белорусского государственного университета им. В.И. Ленина. В настоящее время проживает в Белоруссии и работает научным сотрудником Института физико-органической химии Национальной академии наук Белоруссии.



978-3-659-38716-6