

# СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ДИ- И ТРИПЕРОКСИДОВ С УЧАСТИЕМ ЛАНТАНИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2020 г. Н. Н. Махмудиярова\*, И. Р. Ишмухаметова, А. Г. Ибрагимов

ФГБУН «Институт нефтехимии и катализа РАН»,  
450075, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября 141  
\*e-mail: natali-mnn@mail.ru

Поступила в редакцию 17 марта 2020 г.

После доработки 28 марта 2020 г.

Принята к публикации 31 марта 2020 г.

Разработан эффективный метод синтеза ди(три)пероксисилациклоалканов реакцией циклизации *гем*-бисгидропероксидов и 1,1'-перокси-бис(1-гидропероксициклоалканов) с бис(метоксиметил)дифенилсиланом под действием лантанидных катализаторов. Разработаны условия восстановления дифенилгексаоксасиладиспириоциклоалканов до дифенилтетраоксасиладиспириоциклоалканов.

**Ключевые слова:** ди(три)пероксисилациклоалканы, *гем*-бисгидропероксиды, 1,1'-перокси-бис(1-гидропероксициклоалканы), бис(метоксиметил)дифенилсилан, циклизация, дифенилгексаоксасиладиспириоциклоалканы, дифенилтетраоксасиладиспириоциклоалканы, катализ.

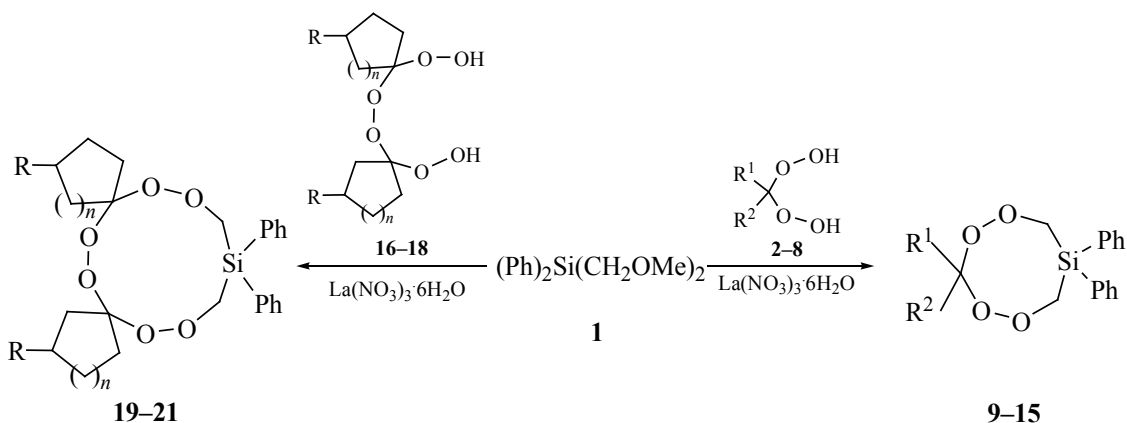
DOI: 10.31857/S051474922010002X

Кремнийсодержащие органические пероксиды широко применяются при получении полимеров [1–6], в качестве реагентов гидроксирования [7–9], пероксидирования [10–13] и окисления [14, 15]. Хорошо известными подходами к получению линейных пероксидов с фрагментами Si–O–O являются реакции хлорсиланов с гидропероксидами в присутствии оснований [16, 17], пероксидирования непредельных соединений [18, 19], окисления силиленолятов синглетным кислородом и силанов озоном [20–22]. Синтезу циклических пероксисиланов посвящено меньшее число работ, из них привлекает внимание синтез кремнийсодержащих макроциклических пероксидов взаимодействием *гем*-бисгидропероксидов с дихлор- и тетрахлордихлорсиланами в присутствии оснований [23–25].

Ранее осуществленный нами синтез азапероксидов [26–31] позволил предположить, что циклические Si-содержащие пероксиды могут быть получены реакцией рециклизации пентаоксагетероциклов с силанами под действием лантанид-

ных катализаторов. Однако проведенная реакция рециклизации 6,7,9,11,12-пентаоксаспиро[4.7]додекана с дифенилсиланом с участием в качестве катализатора  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  не привела к ожидаемому в качестве целевого продукта 9,9-дифенил-6,7,11,12-тетраокса-9-силаспиро[4.7]додекану. Одновременно ранее нами была показана возможность синтеза азапероксидов взаимодействием *гем*-бисгидропероксидов с *N*-арил(гетарил)-*N,N*-бис(метоксиметил)аминами в присутствии  $\text{EuCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в качестве катализатора [31]. По аналогии с осуществленной реакцией взаимодействием бис(метоксиметил)дифенилсилана (**1**) с эквимолярным количеством *гем*-дигидропероксициклопентана (**2**) ( $\sim 20^\circ\text{C}$ , ТГФ, 6 ч) под действием 5 мол % катализатора  $\text{EuCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  был синтезирован ожидаемый 9,9-дифенил-6,7,11,12-тетраокса-9-силаспиро[4.7]додекан (**9**) с выходом 61% (схема 1). В отсутствие катализатора реакция не идет. При замене катализатора  $\text{EuCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на другие соли и комплексы лантаноидов [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,

Схема 1.



$n = 1$ ,  $R = \text{H}$  (**16**, **19**);  $n = 2$ ,  $R = 4\text{-CH}_3$  (**17**, **20**);  $n = 3$ ,  $R = \text{H}$  (**18**, **21**);  $R^1 = R^2 = (\text{CH}_2)_4$  (**2**, **9**);  
 $R^1 = R^2 = (\text{CH}_2)_5$  (**3**, **10**);  $R^1 = R^2 = (\text{CH}_2)_7$  (**4**, **11**);  $R^1 = R^2 = (\text{CH}_2)_{11}$  (**5**, **12**);  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{Hex}$  (**6**, **13**);  
 $R^1 = \text{Et}$ ,  $R^2 = \text{Bu}^n$  (**7**, **14**);  $R^1 = R^2 = \text{Bu}$  (**8**, **15**).

$\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NdCl}_3$ ] наибольший выход (76%) Si-содержащего пероксида **9** наблюдали при катализе  $\text{La(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В связи с этим последующие эксперименты проводили с участием  $\text{La(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в качестве катализатора.

В условиях 5 мол %  $\text{La(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $20^\circ\text{C}$  в ТГФ в течение 6 ч реакцией бис(метоксиметил)дифенилсилана (**1**) с *гем*-бисгидропероксидами циклогексана **3**, циклооктана **4** и циклододекана **5** синтезированы дифенилтetraоксасилади Spiроалканы **10–12** с выходами 77, 75 и 88%. С целью расширения границ применимости данного метода, а также выяснения возможности проведения данной реакции с участием *гем*-бисгидропероксидов алканового ряда в реакцию с бис(метоксиметил)дифенилсиланом (**1**) были вовлечены 2,2-дигидропероксиоктан (**6**), 3,3-дигидропероксигептан (**7**) и 5,5-дигидропероксинонан (**8**). В результате с участием в качестве катализатора  $\text{La(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (5 мол %) синтезировали Si-содержащие дипероксиды **13–15** с выходами 70–82%.

Проведение реакции 1,1'-перокси-бис(1-гидропероксициклоалканов) **16–18** с бис(метоксиметил)дифенилсиланом (**1**) [5 мол %  $\text{La(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $20^\circ\text{C}$ , ТГФ, 6 ч] позволило осуществить синтез диспиросочлененных Si-содержащих трипероксидов **19–21** с высокими выходами и селективностью.

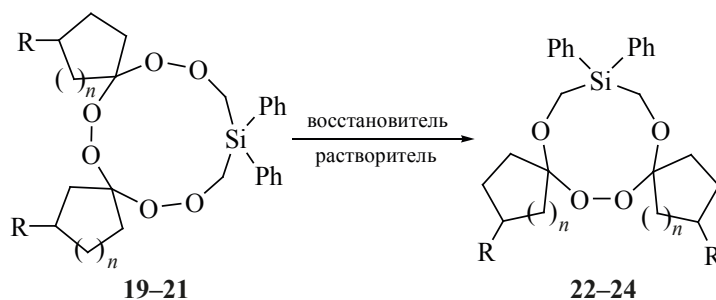
Структуры впервые полученных соединений **9–15** и **19–21** установлены спектроскопией ЯМР

$^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , масс-спектрометрией (MALDI TOF/TOF). В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  для 8- и 11-членных Si-содержащих пероксидов наблюдается наложение мультиплетов. Сложная мультиплетная структура спектров ЯМР  $^1\text{H}$  полученных пероксидов обусловлена многокомпонентным конформационным равновесием в растворе и аналогична структуре спектров описанных ранее азапероксидных соединений [26–31].

Восстановление 11-членных дифенилгексаоксасилади Spiроциклоалканов **19–21** приводит к 9-членным дифенилтetraоксасилади Spiроалканам **22–24** (схема 2). Реакции проводили в  $\text{Et}_2\text{O}$ , ТГФ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с использованием в качестве восстановителей трифенилфосфина, алюмагидрида лития и тиомочевина (см. таблицу). Эти реагенты широко применяются в качестве восстановителей в органическом синтезе, в частности, в реакциях с участием пероксидов [32].

Установили, что трифенилфосфин в  $\text{Et}_2\text{O}$  наиболее эффективно восстанавливает OOC-фрагмент в пероксиде **19** до СОС-фрагмента с образованием 15,15-дифенил-6,7,13,17-тетраокса-15-силадиспиро[4.2.4<sup>8</sup>.5<sup>5</sup>]гептадекана (**22**) с выходом 74%. Восстановление в ТГФ и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  приводит к продукту **22** с выходом 54 и менее 5%, соответственно (см. таблицу). Под действием восстановителя  $\text{LiAlH}_4$  в качестве побочного продукта наблюдали образование циклопентанона. Под действием тиомочевина в качестве восстановителя за 8 ч продукт **22** не

Схема 2.



$n = 1$ , R = H (**19**, **22**);  $n = 2$ , R = 4-CH<sub>3</sub> (**20**, **23**);  $n = 3$ , R = H (**21**, **24**).

образовывался, во всех опытах получали циклопентанон. В условиях (восстановитель PPh<sub>3</sub>, растворитель Et<sub>2</sub>O, 20–22°C, 8 ч) в реакцию вовлекли циклосилатрипероксиды **20**, **21** с получением соответствующих дифенилтетраоксасиладиспироалканов **23**, **24**.

Таким образом, впервые осуществлен синтез циклических 8- и 11-членных кремнийсодержащих ди- и трипероксидов с высокими выходами и селективностью реакцией *гем*-бисгидропероксидов с бис(метоксиметил)дифенилсиланом с участием La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O в качестве катализатора. Найдено, что 11-членные дифенилгексаоксасиладиспироциклоалканы восстанавливаются с получением дифенилтетраоксасиладиспироалканов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Одномерные спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, а также двумерные гомо- (COSY) и гетероядерные (<sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C HSQC, <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C HMBC) спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance 500 (500 МГц для ядер <sup>1</sup>H, 126 МГц для ядер <sup>13</sup>C, если не указано иначе) в CDCl<sub>3</sub> при 25°C по стандартным методикам фирмы Bruker, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры MALDI TOF/TOF положительных ионов (матрица – синапиновая кис-

лота) записаны на масс-спектрометре Bruker Autoflex<sup>TM</sup> III Smartbeam. Подготовка проб для регистрации масс-спектров проведена по методике «сухой капли»: в отдельной пробирке смешивали растворы матричного и анализируемого веществ (50:1–100:1), после этого каплю раствора наносили на мишень и сушили потоком теплого воздуха. Пробу с мишени переводили в газовую фазу с помощью лазерных импульсов (200 импульсов с частотой 100 Гц). В качестве источника лазерного излучения применяли твердотельный УФ лазер с длиной волны излучения 355 нм. Элементарный анализ выполнен на анализаторе фирмы Carlo Erba 1108. Контроль за ходом реакций осуществляли методом ТСХ на пластинах Sorbfil (ПТСХ-АФ-В), элюент гексан–EtOAc, 10:1, проявление в парах I<sub>2</sub>. Для колоночной хроматографии использован силикагель КСК (100–200 мкм).

Исходные реагенты кетоны и дифенилсилан использовали фирмы Acros. Тетрагидрофуран, гексан, EtOAc, петролейный эфир, Et<sub>2</sub>O (марки «ч») перегоняли перед использованием. Пероксид водорода марки «тех», концентрация 31.6%. Реагенты I<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> марки «ч». Синтез *гем*-дигидропероксидов **2–8** осуществлен согласно описанной методике [33], а синтез 1,1'-перокси-

Влияние природы восстановителя и растворителя на выход 15,15-дифенил-6,7,13,17-тетраокса-15-силадиспиро[4.2.4<sup>8</sup>.5<sup>5</sup>]гептадекана (**22**) при температуре 20–22°C в течение 8 ч.

Растворитель	Восстановитель, %		
	PPh <sub>3</sub>	LiAlH <sub>4</sub>	NH <sub>2</sub> C(S)NH <sub>2</sub>
Et <sub>2</sub> O	74	48	0
ТГФ	54	0	0
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	< 5	0	0

бис(1-гидропероксициклоалканов) **16–18** – согласно методике [34].

**Получение Si-содержащих пероксидов** взаимодействием *гем*-дигидропероксидов **2–8** и 1,1'-перокси-бис(1-гидропероксициклоалканов) **16–18** с бис(метоксиметил)дифенилсиланом **1** в присутствии катализатора  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В сосуд Шленка, установленный на магнитной мешалке, при  $\sim 20^\circ\text{C}$  загружали 10 мл ТГФ, 1.00 ммоль бис(метоксиметил)дифенилсилана, полученного по методике [35], и 0.05 ммоль  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , через 30 мин добавляли 1.00 ммоль соответствующего *гем*-бисгидропероксида **2–8** или 1,1'-перокси-бис(1-гидропероксициклоалканов) **16–18**. Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч при  $\sim 20^\circ\text{C}$  и выпаривали ТГФ. Добавляли 10 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ , смесь промывали  $\text{H}_2\text{O}$  (4×5 мл). Эфирный слой сушили над  $\text{MgSO}_4$  и очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент петролейный эфир– $\text{Et}_2\text{O}$ , 10:1. Выделяли Si-содержащие пероксиды **9–15**, **19–21**, стабильные при хранении при комнатной температуре. Ход реакций контролировали методом ТСХ, элюент гексан– $\text{EtOAc}$ , 5:1, проявляли в парах  $\text{I}_2$ .

**9,9-Дифенил-6,7,11,12-тетраокса-9-силаспиро[4.7]додекан (9)**. Выход 0.26 г (76%), бесцветное масло,  $R_f$  0.74 (PE– $\text{Et}_2\text{O}$ , 10:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.72–1.79 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.98–2.09 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 4.03–4.15 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.32–7.47 м (4H, CH), 7.66–7.75 м (6H, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 24.6, 33.3, 67.7, 106.3, 122.2, 122.5, 127.8, 134.3. Масс-спектр (MALDI TOF/TOF),  $m/z$ : 341 [ $M - \text{H}$ ] $^+$ . Найдено, %: C 66.62; H 6.46.  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Si}$ . Вычислено, %: C 66.64; H 6.48.

**10,10-Дифенил-7,8,12,13-тетраокса-10-силаспиро[5.7]тридекан (10)**. Выход 0.27 г (77%), бесцветное масло,  $R_f$  0.76 (PE– $\text{Et}_2\text{O}$ , 10:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.26–1.33 м (6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48–1.70 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.00–4.20 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.41–7.47 м (4H, CH), 7.66–7.67 м (6H, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 21.5, 25.6, 30.1, 68.0, 109.9, 128.2, 129.3, 131.5, 135.7. Масс-спектр (MALDI TOF/TOF),  $m/z$ : 355 [ $M - \text{H}$ ] $^+$ . Найдено, %: C 67.36; H 6.77.  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}$ . Вычислено, %: C 67.38; H 6.79.

**4,4-Дифенил-1,2,6,7-тетраокса-4-силаспиро[7.7]пентадекан (11)**. Выход 0.28 г (77%), бес-

цветное масло,  $R_f$  0.76 (PE– $\text{Et}_2\text{O}$ , 10:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.40–1.43 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.56–1.60 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.89–1.94 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.44–2.46 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.01–4.22 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.38–7.47 м (4H, CH), 7.63–7.65 м (6H, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 24.7, 25.7, 27.2, 61.9, 107.3, 127.9, 129.9, 131.5, 135.7. Масс-спектр (MALDI TOF/TOF),  $m/z$ : 383 [ $M - \text{H}$ ] $^+$ . Найдено, %: C 68.70; H 7.32.  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}$ . Вычислено, %: C 68.72; H 7.34.

**4,4-Дифенил-1,2,6,7-тетраокса-4-силаспиро[7.11]нонадекан (12)**. Выход 0.38 г (88%), бесцветное масло,  $R_f$  0.78 (PE– $\text{Et}_2\text{O}$ , 10:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.28–1.24 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.71–1.76 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 2.47–2.49 м (6H,  $\text{CH}_2$ ), 4.04–4.20 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.35–7.47 м (4H, CH), 7.61–7.75 м (6H, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 22.3, 22.6, 24.6, 40.4, 62.0, 106.9, 127.8, 127.9, 130.3, 134.3. Масс-спектр (MALDI TOF/TOF),  $m/z$ : 339 [ $M - \text{H}$ ] $^+$ . Найдено, %: C 70.85; H 8.22.  $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Si}$ . Вычислено, %: C 70.87; H 8.24.

**3-Гексил-3-метил-7,7-дифенил-1,2,4,5,7-тетраоксасилокан (13)**. Выход 0.27 г (70%), бесцветное масло,  $R_f$  0.73 (PE– $\text{Et}_2\text{O}$ , 10:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.89–0.92 м (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28–1.75 м (10H,  $\text{CH}_2$ ), 4.02–4.10 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.34–7.46 м (4H, CH), 7.60–7.76 м (6H, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 14.1, 18.9, 22.5, 23.9, 24.1, 29.4, 61.7, 106.2, 127.7, 127.8, 130.7, 134.5. Масс-спектр (MALDI TOF/TOF),  $m/z$ : 385 [ $M - \text{H}$ ] $^+$ . Найдено, %: C 68.34; H 7.80.  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Si}$ . Вычислено, %: C 68.36; H 7.82.

**3-Бутил-3-этил-7,7-дифенил-1,2,4,5,7-тетраоксасилокан (14)**. Выход 0.29 г (80%), бесцветное масло,  $R_f$  0.75 (PE– $\text{Et}_2\text{O}$ , 10:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.89–0.94 м (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.32–1.33 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.66–1.74 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.99–4.07 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.33–7.47 м (4H, CH), 7.58–7.70 м (6H, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 7.9, 13.9, 22.8, 25.6, 29.2, 61.0, 106.0, 127.6, 127.9, 130.2, 134.3. Масс-спектр (MALDI TOF/TOF),  $m/z$ : 371 [ $M - \text{H}$ ] $^+$ . Найдено, %: C 67.69; H 7.56.  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}$ . Вычислено, %: C 67.71; H 7.58.

**3,3-Дибутил-7,7-дифенил-1,2,4,5,7-тетраоксасилокан (15)**. Выход 0.32 г (82%), бесцветное масло,  $R_f$  0.74 (PE– $\text{Et}_2\text{O}$ , 10:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.92–0.94 м (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27–1.75

м (12H, CH<sub>2</sub>), 4.02–4.17 м (4H, CH<sub>2</sub>), 7.35–7.46 м (4H, CH), 7.63–7.74 м (6H, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 13.9, 22.8, 25.7, 29.8, 62.0, 106.0, 127.8, 127.9, 130.6, 134.4. Масс-спектр (MALDI TOF/TOF), *m/z*: 399 [M – H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 68.94; Н 8.03. C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>Si. Вычислено, %: С 68.96; Н 8.05.

**16,16-Дифенил-6,7,13,14,18,19-гексаокса-16-силадиспиро[4.2.4<sup>8</sup>.7<sup>5</sup>]нонадекан (19).** Выход 0.28 г (63%), бесцветное масло, *R<sub>f</sub>* 0.79 (PE–Et<sub>2</sub>O, 10:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 1.69–1.76 м (8H, CH<sub>2</sub>), 1.85–2.05 м (8H, CH<sub>2</sub>), 4.08–4.22 м (4H, CH<sub>2</sub>), 7.22–7.46 м (4H, CH), 7.63–7.71 м (6H, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 24.5, 33.1, 62.0, 116.0, 121.1, 127.9, 130.3, 134.3. Масс-спектр (MALDI TOF/TOF), *m/z*: 441 [M – H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 65.11; Н 6.81. C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>Si. Вычислено, %: С 65.13; Н 6.83.

**3,12-Диметил-18,18-дифенил-7,8,15,16,20,21-гексаокса-18-силадиспиро[5.2.5<sup>9</sup>.7<sup>6</sup>]геникозан (20).** Выход 0.34 г (69%), бесцветное масло, *R<sub>f</sub>* 0.79 (PE–Et<sub>2</sub>O, 10:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 1.03–1.04 м (6H, CH<sub>3</sub>), 1.36–1.44 м (8H, CH<sub>2</sub>), 1.67–1.70 м (8H, CH<sub>2</sub>), 4.07–4.19 м (4H, CH<sub>2</sub>), 7.30–7.45 м (4H, CH), 7.65–7.70 м (6H, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 21.0, 31.3, 34.8, 40.8, 60.5, 117.0, 127.8, 130.2, 134.4, 135.2. Масс-спектр (MALDI TOF/TOF), *m/z*: 497 [M – H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 67.42; Н 7.65. C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>Si. Вычислено, %: С 67.44; Н 7.68.

**20,20-Дифенил-8,9,17,18,22,23-гексаокса-20-силадиспиро[6.2.6<sup>10</sup>.7<sup>7</sup>]трикозан (21).** Выход 0.35 г (70%), бесцветное масло, *R<sub>f</sub>* 0.80 (PE–Et<sub>2</sub>O, 10:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 1.46–1.74 м (16H, CH<sub>2</sub>), 1.84–2.07 м (8H, CH<sub>2</sub>), 4.02–4.17 м (4H, CH<sub>2</sub>), 7.35–7.47 м (4H, CH), 7.67–7.74 м (6H, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 24.7, 25.7, 27.2, 61.3, 116.7, 127.9, 130.5, 134.4, 135.1. Масс-спектр (MALDI TOF/TOF), *m/z*: 497 [M – H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 67.44; Н 7.68. C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>Si. Вычислено, %: С 67.42; Н 7.66.

**Восстановление Si-содержащих пероксидов** взаимодействием дифенилгексаоксасиладиспироалканов **19–21** с PPh<sub>3</sub>. В круглодонную колбу, установленную на магнитной мешалке, при ~25°C загружают 10 мл Et<sub>2</sub>O, 1.00 ммоль ди-

фенилгексаоксасиладиспироалкана и 1.00 ммоль PPh<sub>3</sub>. Реакционную смесь перемешивают в течение 8 ч при ~25°C, выпаривают Et<sub>2</sub>O и очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюент петролейный эфир–Et<sub>2</sub>O, 10:1. Выделяют Si-содержащие пероксиды **22–24**, стабильные при хранении при комнатной температуре. Ход реакций контролируют методом ТСХ, элюент гексан–EtOAc, 5:1, проявляют в парах I<sub>2</sub>.

**15,15-Дифенил-6,7,13,17-тетраокса-15-силадиспиро[4.2.4<sup>8</sup>.5<sup>5</sup>]гептадекан (22).** Выход 0.30 г (74%), белый порошок, т.пл. 96–97°C, *R<sub>f</sub>* 0.70 (PE–Et<sub>2</sub>O, 10:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 1.65–1.70 м (8H, CH<sub>2</sub>), 1.83–2.00 м (8H, CH<sub>2</sub>), 4.00–4.05 м (4H, CH<sub>2</sub>), 7.20–7.44 м (4H, CH), 7.61–7.70 м (6H, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 24.4, 33.0, 59.7, 116.0, 126.9, 127.8, 130.5, 134.6. Масс-спектр (MALDI TOF/TOF), *m/z*: 409 [M – H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 70.19; Н 7.35. C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>Si. Вычислено, %: С 70.21; Н 7.37.

**3,12-Диметил-17,17-дифенил-7,8,15,19-тетраокса-17-силадиспиро[5.2.5<sup>9</sup>.5<sup>6</sup>]нонадекан (23).** Выход 0.32 г (70%), белый порошок, т.пл. 83–84°C, *R<sub>f</sub>* 0.75 (PE–Et<sub>2</sub>O, 10:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 1.02–1.03 м (6H, CH<sub>3</sub>), 1.34–1.44 м (8H, CH<sub>2</sub>), 1.67–1.70 м (8H, CH<sub>2</sub>), 3.97–4.00 м (4H, CH<sub>2</sub>), 7.33–7.45 м (4H, CH), 7.68–7.70 м (6H, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 21.0, 31.3, 34.8, 40.8, 60.5, 117.0, 127.8, 130.2, 134.4, 135.2. Масс-спектр (MALDI TOF/TOF), *m/z*: 465 [M – H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 72.04; Н 8.20. C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>Si. Вычислено, %: С 72.06; Н 8.21.

**19,19-Дифенил-8,9,17,21-тетраокса-19-силадиспиро[6.2.6<sup>10</sup>.5<sup>7</sup>]геникозан (24).** Выход 0.30 г (65%), белый порошок, т.пл. 93–94°C, *R<sub>f</sub>* 0.72 (PE–Et<sub>2</sub>O, 10:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 1.44–1.69 м (16H, CH<sub>2</sub>), 1.83–2.02 м (8H, CH<sub>2</sub>), 3.92–4.01 м (4H, CH<sub>2</sub>), 7.30–7.45 м (4H, CH), 7.65–7.71 м (6H, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 24.3, 26.1, 27.0, 58.9, 116.0, 127.0, 130.2, 134.5, 135.0. Масс-спектр (MALDI TOF/TOF), *m/z*: 465 [M – H]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 72.03; Н 8.19. C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>Si. Вычислено, %: С 72.06; Н 8.21.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке гранта РБ-2020 (договор № 14ГР от 03.03.20 г).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Von Hahn W., Metzinger L. *Makromol. Chem.* **1956**, *21*, 113–119. doi 10.1002/macp.1956.020210109
- Semchikov Yu.D., Kopylova N.A., Yablokova N.Y., Nistratova L.N. *Eur. Polym. J.* **1986**, *22*, 569–572. doi 10.1016/0014-3057(86)90185-0
- Терман Л.М., Бревнова Т.Н., Сутина О.Д., Семенов В.В., Ганюшкин А.В. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1980**, *3*, 629–634. [Terman L.M., Brevnova T.N., Sutina O.D., Semenov V.V., Ganushkin A.V. *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* **1980**, *29*, 448–452.] doi 10.1007/BF00949632
- Сапожников Д.А., Сахарова А.А., Волкова Т.В., Никулина А.М., Терентьев А.О., Борисов Д.А., Афоничева О.В., Коростылев Е.В., Выгодский Я.С. *Изв. АН. Сер. Физ.* **2010**, *74*, 1081–1084. [Sapozhnikov D.A., Sakharova A.A., Volkova T.V., Nikulina A.M., Afonicheva O.V., Vygodskii Y.S., Terent'ev A.O., Borisov D.A., Korostylev E.V. *Russ. Acad. Sci.: Phys.* **2010**, *74*, 1039–1042.] doi 10.3103/S1062873810070336
- Копылова Н.А., Кабанова Е.Г., Яблокова Н.В., Семчиков Ю.Д., Пузанкова В.А. *Высокомолекулярное соединение. Сер. А.* **1989**, *31*, 301–305. [Kopylova N.A., Kabanova Ye.G., Yablokova N.V., Semchikov Yu.D., Puzankova V.A. *Polymer Science U.S.S.R.* **1989**, *31*, 328–333.] doi 10.1016/0032-3950(89)90387-0
- Фомин В.А., Петрухин И.В. *ЖОХ.* **1997**, *67*, 621–630. [Fomin V.A., Petrukhin I.V. *Russ. J. Gen. Chem.* **1997**, *67*, 580–588.]
- Taddei M., Ricci A. *Synthesis.* **1986**, 633–635. doi 10.1055/s-1986-31725
- Camicci L., Dembech P., Ricci A., Seconi G., Taddei M. *Tetrahedron.* **1988**, *44*, 4197–4206. doi 10.1016/S0040-4020(01)86666-7
- Davis F.A., Lal G.S., Wei J. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4269–4272. doi 10.1016/S0040-4039(00)80471-2
- Dussault P.H., Lee I.Q., Lee H.-J., Lee R.J., Niu Q.J., Schultz J.A., Zope U.R. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8407–8414. doi 10.1021/jo991714z
- Ahmed A., Dussault P.H. *Tetrahedron.* **2005**, *61*, 4657–4670. doi 10.1016/j.tet.2005.02.071
- Dai P., Dussault P.H. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4333–4335. doi 10.1021/ol051407h
- Dai P., Trullinger T.K., Liu X., Dussault P.H. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2283–2292. doi 10.1021/jo0522254
- Camporeale M., Fiorani T., Troisi L., Adam W., Curci R., Edwards J.O. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 93–98. doi 10.1021/jo00288a020
- Ahmed A., Dussault P.H. *Tetrahedron.* **2005**, *61*, 4657–4670. doi 10.1016/j.tet.2005.02.071
- Brandes D., Blaschette A. *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 1299–1306. doi 10.1007/BF00913603
- Fan Y.L., Shaw R.G. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2410–2412. doi 10.1021/jo00953a030
- Tokuyasu T., Kunikawa S., McCullough K.J., Masuyama A., Nojima M. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 251–260. doi 10.1021/jo048359j
- Tokuyasu T., Kunikawa S., Abe M., Masuyama A., Nojima M., Kim H.-S., Begum K., Wataya Y. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7361–7367. doi 10.1021/jo030107f
- Adam W., Wang X. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4737–4741. doi 10.1021/jo00015a030
- Jefford C.W., Currie J., Richardson G.D., Rossier J.-C. *Helv. Chim. Acta.* **1991**, *74*, 1239–1246. doi 10.1002/hlca.19910740612
- Einaga H., Nojima M., Abe M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* **1999**, *1*, 2507–2512. doi 10.1039/A903516H
- Terent'ev A.O., Platonov M.M., Tursina A. I., Chernyshev V.V., Nikishin G.I. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3169–3174. doi 10.1021/jo7027213
- Arzumanyan A.V., Novikov R.A., Terent'ev A.O., Platonov M.M., Lakhtin V.G., Arkhipov D.E., Korlyukov A.A., Chernyshev V.V., Fitch A.N., Zdvizhkov A.T., Krylov I.B., Tomilov Y.V., Nikishin G.I. *Organometallics.* **2014**, *33*, 2230–2246. doi 10.1021/om500095x
- Arzumanyan A.V., Terent'ev A.O., Novikov R.A., Lakhtin V.G., Chernyshev V.V., Fitch A.N., Nikishin G.I. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *31*, 6877–6883. doi 10.1002/ejoc.201402895
- Makhmudiyarova N.N., Khatmullina G.M., Rakhimov R.Sh., Meshcheryakova E.S., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Tetrahedron.* **2016**, *72*, 3277–3281. doi 10.1016/j.tet.2016.04.055
- Tyumkina T.V., Makhmudiyarova N.N., Kiyamutdinova G.M., Meshcheryakova E.S., Bikmukhаметов K.Sh., Abdullin M.F., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Tetrahedron.* **2018**, *74*, 1749–1758. doi 10.1016/j.tet.2018.01.045
- Makhmudiyarova N.N., Ishmukhаметова I.R., Tyumkina T.V., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 3161–3164. doi 10.1016/j.tetlet.2018.07.010

29. Makhmudiyarova N.N., Ishmukhametova I.R., Dzhemileva L.U., Tyumkina T.V., D'yakonov V.A., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 18923–18929. doi 10.1039/C9RA02950H
30. Махмудиярова Н.Н., Рахимов Р.Ш., Тюмкина Т.В., Мещерякова Е.С., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. *ЖОрХ.* **2019**, *55*, 714–728. [Makhmudiyarova N.N., Rakhimov R.Sh., Tyumkina T.V., Meshcheryakova E.S., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *5*, 620–632.] doi 10.1134/S1070428019050075
31. Махмудиярова Н.Н., Шангараев К.Р., Мещерякова Е.С., Тюмкина Т.В., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. *ХТС.* **2019**, *55*, 1111–1119. [Makhmudiyarova N.N., Shangaraev K.R., Meshcheryakova E.S., Tyumkina T.V., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Chem Heterocycl Comp.* **2019**, *55*, 1111–1119.] doi 10.1007/s10593-019-02586-3
32. Terent'ev A.O., Platonov A.M., Tursina A.I., Chernyshev V.V., Nikishin G.I. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1917–1922. doi 10.1021/jo8023957
33. Terent'ev A.O., Platonov M.M., Ogobin Y.N., Nikishin G.I. *Synthetic Commun.* **2007**, *37*, 1281–1287. doi 10.1080/00397910701226384
34. Разуваев Г.А., Этлис В.С., Кириллов Н.И., Самарина Е.М. *Высокомолекулярное соединение. Сер. А.* **1961**, *8*, 1176–1180.
35. Tacke R., Link M., Bentlage-Felten A., Zilch H. *Zeitschrift Naturforsch. Teil B, Anorg. Chem., Org. Chem.* **1985**, *40B*, 942–947.

## Synthesis of Cyclic Silicon-Containing Di- and Triperoxides with the Participation of Lanthanide Catalysts

N. N. Makhmudiyarova\*, I. R. Ishmukhametova, and A. G. Ibragimov

*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences,  
450075, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, pr. Oktyabrya 141*

*\*e-mail: natali-mnn@mail.ru*

Received March 17, 2020; revised March 28, 2020; accepted March 31, 2020

An efficient method has been developed for the synthesis of di(tri)peroxysilacycloalkanes by cyclization of *gem*-bis-hydroperoxides and 1,1'-peroxy-bis(1-hydroperoxycycloalkanes) with bis(methoxymethyl)diphenylsilane under the action of lanthanide catalysts. The conditions for the reduction of diphenylhexaoxasiladispirocycloalkanes to diphenyltetraox-siladispirocycloalkanes are developed.

**Keywords:** di(tri)peroxysilacycloalkanes, *gem*-bis-hydroperoxides, 1,1'-peroxy-bis(1-hydroperoxycycloalkanes), bis(methoxymethyl)diphenylsilane, cyclization, diphenylhexaoxyl siladispirocycloalkanes, diphenyltetraoxasilodisilide