

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИМ. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Гончарова Ирина Константиновна

**АЭРОБНОЕ ОКИСЛЕНИЕ Si-H- И C-H-ГРУПП: МЕТОД
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

1.4.8 Химия элементоорганических соединений

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2023

Работа выполнена в группе при дирекции №134 «Функциональных соединений элементов IV группы» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научный руководитель: Арзуманян Ашот Вачикович, кандидат химических наук, руководитель группы при дирекции №134 «Функциональных соединений элементов IV группы» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ.....	6
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	16
2.1. Функционализованные кремнийорганические соединения: применение и способы получения.....	16
2.1.1. Соединения с Si–ОН-группой	18
2.1.1.1. Применение.....	18
2.1.1.2. Методы получения.	19
2.1.2. Соединения с Si–C ₆ H ₄ -C(O)ОН-группой.....	20
2.1.2.1. Методы получения	21
2.1.3. Заключение. Функционализованные КОС.....	22
2.2. Аэробное окисление – метод функционализации органических и элементоорганических соединений.....	22
2.2.1. Обзор распространенных окислительных систем	22
2.2.2. Общая характеристика оксигеназных аэробных процессов.....	25
2.2.3. Металл-катализируемое аэробное окисление.....	28
2.2.3.1. Окисление С–Н-группы в алканах.....	28
2.2.3.2. Окисление С–Н-группы в алкенах.....	30
2.2.3.3. Окисление С–Н-группы в алкиларенах.....	31
2.2.3.4. Окисление С–Н-группы в алкил-гетероаренах.....	33
2.2.3.5. Окисление С–Н-группы в спиртах.....	35
2.2.3.6. Окисление С–Н-группы в других О-, N-, S-содержащих реагентах.....	37
2.2.3.7. Выводы по разделу.....	40
2.2.4. Металл-/органокатализируемое аэробное окисление.....	40
2.2.4.1. Окисление С–Н-группы	44
2.2.4.2. Окисление Si–Н-группы	51
2.2.4.3. Выводы по разделу.....	52
2.2.5. Аэробное окисление без использования переходных металлов	52
2.2.5.1. Окисление С–Н-группы	53
2.2.5.2. Окисление Si–Н-группы	57
2.2.5.3. Выводы по разделу.....	58
2.2.6. Заключение. Аэробное окисление	58
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	60
3.1. Аэробное [M]-/органокатализируемое окисление Si–Н-группы	64

3.1.1. Разработка метода окисления Si–H-группы мономерных реагентов	64
3.1.1.1. Система Cu/NHSl.	66
3.1.1.2. Система Co/NHPI.	66
3.1.1.3. Система Cu/NHPI.	66
3.1.1.4. Система Co/NHSl.	66
3.1.1.5. Сравнительная характеристика систем A, B, C и D	67
3.1.1.6. Исследование механизма аэробного окисления на примере систем A и B	68
3.1.2. Применимость каталитических систем к широкому ряду мономерных Si–H-реагентов.	70
3.1.3. Применимость каталитических систем к ди-, олиго- и полифункциональным Si–H-реагентам.....	75
3.1.4. Доказательство строения силоксанолов.....	83
3.1.5. Заключение. Сравнение систем A и B в окислении Si–H-группы	84
3.2. Применение силоксанолов и алкоксисилоанолов для получения силоксановых структур заданной архитектуры.....	85
3.2.1. Синтез монодендронов, содержащих Si–H- и Si–OH-группы	89
3.2.2. Синтез гантелеобразных и привитых (co)полимеров	90
3.2.3. Изучение физико-химических свойств привитых сополимеров.....	98
3.2.4. Заключение. Синтез и свойства гантелеобразных и привитых полимеров силоксановой природы.....	100
3.3. Аэробное [M]-/органокатализируемое окисление C–H-группы в составе органических и кремнийорганических соединений.....	101
3.3.1. [M]-/органокатализируемое жидкофазное окисление <i>n</i> -карбоксифенилсилоксанов: проблемы и решения.....	101
3.3.2. Система Co/NHSl.....	103
3.3.2.1. Оптимизация метода	103
3.3.2.2. Изучение механизма.	104
3.3.2.3. Получение ряда <i>n</i> -карбоксифенилсилоксанов.....	106
3.3.2.4. Окисление алкиларенов.	108
3.3.2.5. Ограничения системы Co/NHSl (A)	109
3.3.3. Система Co/NHPI.....	109
3.3.3.1. Оптимизация метода.	109
3.3.3.2. Получение ряда <i>n</i> -карбоксифенилсилоксанов.....	113
3.3.3.3. Окисление алкиларенов.	118
3.3.3.4. Масштабирование процесса.	119
3.3.3.5. Выделение продуктов и доказательство структуры.....	120
3.3.3.6. Изучение механизма	122
3.3.4. Заключение. Сравнение систем A и C в окислении C–H-группы.....	124

3.4. Химические превращения <i>n</i>-карбоксифенилсилоксанов.....	126
3.4.1. Синтез Si-содержащих сложных эфиров, амидов и сложных тиоэфиров.....	128
3.4.2. Заключение. Синтез Si-производных бензойной кислоты	136
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	137
4.1. Реагенты и методы исследования	137
4.2. Поиск наиболее эффективных [M]- и органо-катализаторов.....	138
4.3. Аэробное [M]-/органокатализируемое окисление Si–H-группы	143
4.3.1. Оптимизация метода аэробного [M]-/органокатализируемого окисления Si–H-группы монофункциональных реагентов	143
4.3.2. Синтез мономерных силанолов, силоксанолов, алкоксисиланолов и алкоксисилоксанолов	150
4.3.3. Окисление на воздухе	160
4.3.4. Оптимизация метода аэробного [M]-/органокатализируемого окисления Si–H-группы полифункциональных реагентов	163
4.3.5. Синтез олиго- и полимерных силоксанолов	166
4.4. Применение силанолов и силоксанолов для получения силоксановых структур заданной архитектуры.....	171
4.4.1. Синтез монодендронов	171
4.4.2. Синтез гантелеобразных и привитых сополимеров	172
4.5. Аэробное [M]-/органокатализируемое окисление C–H-группы в составе органических и кремнийорганических соединений.....	178
4.5.1. Оптимизация метода аэробного [M]-/органокатализируемого окисления C–H-группы (система А).....	178
4.5.2. Оптимизация метода аэробного [M]-/органокатализируемого окисления C–H-группы (система С).....	181
4.5.3. Синтез карбокси-, карбонил-, гидроксид-, гидроперокси-арилсиланов и силоксанов	187
4.6. Применение карбоксифенилсилоксанов в органическом синтезе	196
5. ВЫВОДЫ.....	205
6. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	207
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	209
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	210

1. Введение

Актуальность работы. Кремнийорганические соединения (КОС) нашли широкое применение в различных областях науки, техники и медицины. Это обусловлено уникальным комплексом физико-химических свойств, которыми они обладают: широкий рабочий интервал температур (от -120 до 500 °С) и малая зависимость вязкости от температуры; радиационная устойчивость; высокая гидрофобность, газопроницаемость и биосовместимость; низкое давление насыщенных паров и поверхностное натяжение; значительная сжимаемость; низкая диэлектрическая проницаемость и т.д. Однако, несмотря на все преимущества КОС, существует ряд проблем, которые сдерживают потенциал и ограничивают области их применения. Среди них можно выделить: узкий круг органических заместителей при Si-атоме, что снижает потенциал применимости КОС в органической, элементоорганической и полимерной химии в качестве катализаторов, реагентов и строительных блоков; низкую механическую прочность материалов на основе КОС; проблему получения амфифильных полиорганосилоксанов, имеющих в своем составе как гидрофобные органосилоксановые фрагменты, так и гидрофильные с функциональными группами. Одним из наиболее перспективных подходов для решения этих проблем является введение «полярной» функциональной группы в органический заместитель КОС либо непосредственно к Si-атому.

Можно выделить два основных подхода для получения функционализированных по органическому заместителю КОС (схема 1.1). Первый подход – это взаимодействие функционализированного органического или элементоорганического реагента с кремнийорганическим субстратом (по Si–H-, Si–Cl-, Si–OR- или Si–NR₂-группе). Данный подход можно реализовать либо с использованием промышленных методов получения КОС, либо с применением [M]-катализируемых реакций кросс-сочетания ([M] – металлоорганический комплекс), C–H-активации и т.д. (схема 1.1, (1)). Вторым подходом – химическая модификация органического заместителя при Si-атоме (схема 1.1, (2)).

(1) Металлоорганический синтез, гидросилилирование и дегидросилилирование, реакции кросс-сочетания и C-H-активации

(2) Модификация органического заместителя

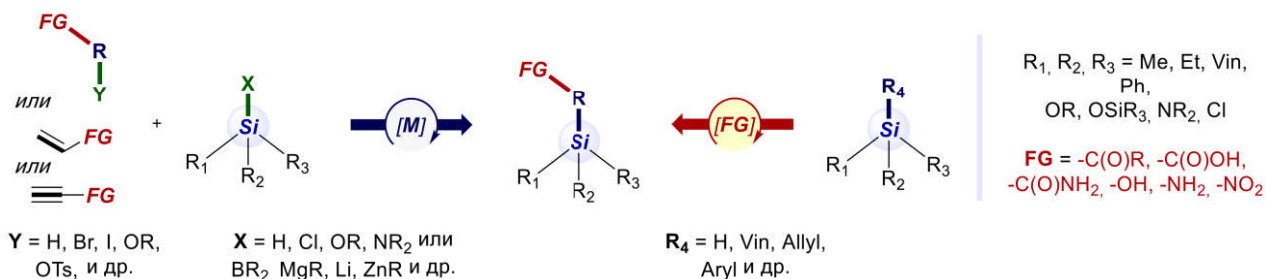


Схема 1.1. Подходы к введению функциональной группы в органическое обрамление при Si-атоме

Несмотря на значительные достижения в области создания Si–C-связи, подход (1) (схема 1.1) имеет существенные ограничения для синтеза функционализированных по органическому заместителю КОС и, как правило, не позволяет их получать. Такие методы не являются универсальными, т.к. они применимы к узкому кругу субстратов, энергозатратны и неселективны.

Говоря о подходе (2), следует отметить: во-первых, методы получения КОС с различными органическими заместителями (схема 1.1, подход (1)) известны, а некоторые из них являются промышленными; во-вторых, реакции получения функционализированных органических соединений хорошо отработаны, в том числе, известно много промышленных процессов. Следовательно, реакции функционализации органических соединений можно было бы использовать для модификации органических заместителей в составе КОС (схема 1.1, подход (2)). Однако методы введения функциональных групп (–OR, –NR₂, –C(O)R, –C(O)OR, –C(O)NR₂ и др.) в органические соединения, как правило, требуют применения дорогих, токсичных и «агрессивных» реагентов (кислот, оснований, окислителей, переходных металлов и т.д.) и использования достаточно «жестких» условий (высоких температур и давления). Зачастую это приводит к низкой селективности и ряду других проблем. Использование таких методов для функционализации органического заместителя в составе КОС (схема 1.1, подход (2)), дополнительно осложняется низкой стабильностью Si–X- и Si–C-групп в присутствии окислителей, металлов переменной валентности, кислот и оснований, воды и

других реагентов. В этих условиях КОС подвергаются распаду с расщеплением Si–O-, Si–Cl-, Si–N- и Si–C-связей, приводя к образованию трудно разделяемой смеси продуктов и в конечном счете к низким выходам целевого продукта. Поэтому применение классических методов получения функционализированных органических соединений является труднореализуемым для КОС. В этой связи необходим переход на «мягкие» каталитические методы функционализации, основанные на коммерчески доступных, дешевых и простых реагентах. Это необходимо для повышения эффективности и рентабельности процессов получения важных для развития современной химии функционализированных КОС и расширения их ассортимента.

Похожие проблемы встречаются и при введении функциональной группы, например, OH-группы, в КОС при Si-атоме, с получением Si–OH-группы. Несмотря на то, что известны различные типы промышленных КОС, функционализированных по Si-атому: органохлорсиланы (с Si–Cl-группой), которые получают «прямым» синтезом; органоалкоксисиланы (с Si–OR-группой) или органосилазаны (с Si–NR₂-группой), которые получают этерификацией или аминированием органохлорсиланов соответственно – более перспективные, экологичные и гидролитически стабильные силанолы (с Si–OH-группой) являются значительно менее доступными.

Степень разработанности темы исследования. Наиболее значимые успехи в функционализации органического заместителя КОС были достигнуты при получении таких функционализированных КОС, как *n*-карбоксифенилсиланы (с Si–C₆H₄–C(O)OH-группой), реализуемые следующими основными подходами: (1) модификацией *n*-бромфенилсиланов; (2) окислением *n*-толилсиланов. Однако эти синтетические методы имеют ряд ограничений и недостатков. Например, они применимы для получения лишь симметричных *n*-карбоксифенил-силоксанов/-силанов относительно простого строения, но не применимы к наиболее практически ценным олиго- и полифункциональным производным циклического и разветвленного строения. К тому же они не реализованы в каталитическом варианте.

Введение Si–ОН-группы в КОС с получением силанолов возможно реализовать двумя основными подходами: (1) гидролизом хлор-, алкокси- и аминсиланов (с Si–Cl-, Si–OR- или Si–NR₂-группами, соответственно) в присутствии кислотных или основных катализаторов и (2) окислением гидридсиланов (Si–H-группы). Эти методы получения КОС с Si–ОН-группой имеют ограниченную применимость и не являются препаративными. В большинстве работ представлена лишь оптимизация реакции с определением конверсии реагентов без выделения целевых продуктов в индивидуальном виде. Учитывая легкость гидролиза Si–X-групп или окисления Si–H-группы до Si–ОН и низкую термическую и химическую стабильность Si–ОН-групп, проблема скорее заключается в селективности реакции и особенно возможности выделения целевых силанолов. Описанные методы применимы, главным образом, для получения органосиланолов, и только в нескольких работах представлено получение практически более ценных силокси- и алкокси-содержащих силанолов (силоксанолов и алкоксисиланолов). Универсальных методов получения практически наиболее ценных типов Si–ОН-соединений – силоксанолов, алкоксисиланолов и их производных – к моменту начала наших исследований не было известно.

Кроме того, можно выделить и общие проблемы получения КОС, функционализированных по органическому заместителю (с Si–C₆H₄–C(O)ОН-группой), либо по Si-центру (с Si–ОН-группой). Во-первых, они основаны на довольно сложных и времязатратных экспериментальных методиках, а также «жестких» реакционных условиях, оказывающих деградирующее действие на органосилоксановый остов. Во-вторых, в качестве реагентов используются коммерчески недоступные, дорогостоящие и/или токсичные соединения в эквимолярных или избыточных количествах.

Для решения этих проблем одним из наиболее перспективных путей является применение методов аэробной Si–H- или C–H-функционализации КОС. Способы аэробной функционализации C–H-группы в органических соединениях достаточно хорошо изучены и позволяют получать широкий ряд O-содержащих

органических соединений. Каталитические системы на основе комбинации [M]- и органо-катализаторов, в частности, сопровождающиеся формированием нитроксильного радикала в качестве ключевой каталитически активной частицы, позволяют проводить функционализацию в жидкофазных аэробных условиях при комнатной температуре и атмосферном давлении, без использования кислот, оснований и других «агрессивных» реагентов. Однако, эти подходы ранее не были изучены применительно к функционализации C–H- или Si–H-групп в составе КОС, в особенности, как препаративные и синтетические методы.

Цели и задачи работы. Цель исследования – разработка универсального, препаративного и селективного метода Si–H- или C–H-функционализации широкого ряда кремнийорганических соединений с применением [M]-/органокатализируемого аэробного окисления.

Задачи включали в себя:

(1) поиск наиболее эффективных каталитических систем аэробного окисления на основе дешевых и коммерчески доступных [M]- и органо-катализаторов;

(2) оптимизацию условий реакции жидкофазного аэробного окисления Si–H- или C–H-групп в составе кремнийорганических соединений с получением, соответственно, силанолов и *n*-карбоксифенилсиланов;

(3) масштабирование метода и получение широкого ряда мономерных, олигомерных и полимерных продуктов линейной, разветвленной, циклической и каркасной (полициклической) структуры – силанолов (в том числе, силоксанолов, алкоксисиланолов и алкоксисилоксанолов) или *n*-карбоксифенилсиланов/-силоксанов (а также гидрокси- и карбонил-содержащих арилсилоксанов);

(4) изучение физико-химических свойств полученных продуктов.

Научная новизна. В рамках исследования разработан общий подход [M]-/органокатализируемой аэробной Si–H- или C–H-функционализации КОС. Впервые аэробное окисление Si–H- или C–H-группы было использовано как препаративный метод получения функционализированных КОС: силанолов (в том числе, силоксанолов, алкоксисиланолов и алкоксисилоксанолов) и *n*-

карбоксифенилсиланов/-силоксанов (а также гидрокси- и карбонил-содержащих арилсилоксанов). Показано, что метод применим для функционализации как мономерных, так и олигомерных и полимерных КОС различной структуры: линейной, разветвленной, циклической и каркасной. На основе силоксанолов и алкоксисиланов получены первые примеры гантелеобразных и привитых полимеров с полностью силоксановым остовом. Впервые показан синтетический потенциал *n*-карбоксифенилсилоксанов к химической модификации до Si-содержащих производных бензойных кислот: амидов, сложных эфиров, сложных тиоэфиров и т.д.

Практическая и теоретическая и значимость. Величина энергии, а также тип поляризации Si–H- и C–H-связей значительно отличаются друг от друга, что существенно влияет на реакционную способность Si–H- и C–H-групп. В связи с этим, разработка универсального подхода для активации обоих типов связей – Si–H и C–H – является фундаментально и практически значимым результатом.

Проведены исследования, которые позволили определить закономерности протекания реакции аэробного окисления Si–H- и C–H-групп, а также установить связь между типом каталитической системы (типом [M]- и органо-катализатора), условиями реакции и природой субстрата. Во-первых, это дало возможность применить методы [M]-/органокатализируемого аэробного окисления не только к мономерным, но и к олигомерным и полимерным субстратам для получения КОС различной степени функциональности и строения. Во-вторых, это позволило: (1) расширить применимость метода для окисления Si–H-группы с различным электронным и стерическим окружением (при Si–H-центре), для получения как наиболее известных и стабильных три(органосиланолов), так и труднодоступных (или неизвестных) силоксанолов, алкоксисиланолов и алкоксисилоксанолов; (2) получить не только *n*-карбоксифенилсиланы/-силоксаны, но и другие O-функционализированные производные: гидрокси- и карбонил-содержащие арилсилоксаны.

Предложенные методы аэробного окисления имеют высокий практический потенциал не только для функционализации КОС, но и для получения таких

важных крупнотоннажных органических продуктов, как бензойная и терефталевая кислота.

Методология и методы диссертационного исследования основаны на анализе литературных данных по способам получения силанолов и *n*-карбоксифенилсиланов, а также реакциям аэробного окисления органических соединений. Это позволило выявить проблемы получения функционализированных КОС, а также дало возможность выделить наиболее перспективные каталитические системы для аэробного окисления С–Н-группы. Изучены различные типы [М]- и органо-катализаторов в аэробном окислении гидридсиланов и *p*-толилсилоксанов, что помогло определить наиболее эффективные каталитические системы в функционализации КОС.

Механистические исследования и оптимизационные эксперименты позволили выявить закономерности протекания реакции аэробного окисления Si–Н- и С–Н-групп, а также установить связь между типом каталитической системы (в зависимости от [М]- и органо-катализатора) и условиями реакции с природой субстрата. Это дало возможность применить условия [М]-/органокатализируемого аэробного окисления к КОС различной структуры, с получением широкого ряда силанолов и *n*-карбоксифенилсилоксанов, а также их производных. Исследованы физико-химические свойства полученных продуктов.

Отработаны методики выделения продуктов в индивидуальном виде, структура и чистота соединений подтверждена с использованием комплекса современных методов анализа.

Основные положения, выносимые на защиту:

– Разработка препаративного метода функционализации кремнийорганических соединений различной структуры – жидкофазного аэробного окисления Si–Н- или С–Н-групп.

– Синтез и выделение широкого ряда мономерных, олигомерных и полимерных функционализированных кремнийорганических соединений линейной, разветвленной, циклической и каркасной структуры: силанолов (в том числе, силоксанолов, алкоксисиланолов и алкоксисилоксанолов) или *n*-

карбоксифенилсиланов/силоксанов (а также гидроксид- и карбонил-содержащих арилсилоксанов).

– Получение гантелеобразных и привитых (со)полимеров полностью силоксановой природы на основе силоксанолов и алкоксисиланолов.

– Синтез силоксан-содержащих амидов, сложных эфиров и тиоэфиров на основе *n*-карбоксифенилсилоксанов.

Личный вклад автора. Автор диссертации участвовал в анализе литературных данных, обсуждении и планировании задач, решаемых в диссертационной работе, подготовке и проведении экспериментов, разработке методик синтеза новых соединений, интерпретации полученных результатов и их обобщении, формулировке основных научных выводов, а также в написании научных публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях различного уровня.

Достоверность полученных результатов. Структура полученных соединений подтверждена с использованием комплекса физико-химических методов анализа: ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР-спектроскопии, с использованием 1D- и 2D-методик; ИК-спектроскопии; масс-спектрометрии (HRMS ESI); ГПХ и РСА. Противоречий между выводами, сделанными в результате выполнения работы, и известными литературными данными не обнаружено. Достоверность полученных результатов дополнительно подтверждается экспертной оценкой рецензентов журналов, в которых были опубликованы результаты данной работы, и рецензентов фондов РФФИ и РФФИ, при поддержке которых проводились исследования.

Апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в научных изданиях, рекомендованных ВАК, 2 патента РФ и 12 тезисов докладов. Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: XIV Andrianov Conference «Organosilicon compounds. Synthesis, properties, applications» (Москва, Россия, 2018); 9th European Silicon Days (Саарбрюкен, Германия, 9-12 сентября 2018); 12th ISPO (Кириу, Япония, 2019); 7th Asian Silicon Symposium, (Сингапур, 2019); Phosphorus, Boron, Silicon, (Рим, Италия, 2019);

Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров ИНЭОС Open Cup (Москва, Россия, 2019); Chemistry Of Organoelement Compounds and Polymers (Москва, Россия, 2019); XXIV Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC XXIV Conference) (онлайн, 2021); 19th International Symposium on Silicon Chemistry (19th ISOS) (Тулуза, Франция, 2021); Silicon-Containing Polymers and Composites (онлайн, 2021); XV Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез. Свойства. Применение.» (Москва, Россия, 2022); VI North Caucasus Organic Chemistry Symposium (Ставрополь, Россия, 2022); 4th International Symposium “Modern Trends In Organometallic Chemistry and Catalysis” (Москва, Россия, 2023).

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 229 страницах машинописного текста; включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, выводы, экспериментальную часть, и список литературы (272 наименования), содержит 35 рисунков, 39 схем и 45 таблиц. Нумерация схем, рисунков и таблиц в разделах 2 (Литературный обзор), 3 (Обсуждение результатов) и 4 (Экспериментальная часть), а также нумерация соединений в разделах 2, 3 и 3.2 принята отдельной.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН в группе при дирекции ИНЭОС РАН №134 «Функциональных соединений элементов IV группы» в период с 2018 по 2023 гг. при поддержке грантов Российского научного фонда (№ 19-73-10172, 19-73-10172-П) и Российского фонда фундаментальных исследований (№20-33-90257 Аспиранты).

Благодарности

Автор выражает особую благодарность научному руководителю к.х.н. Арзуманяну А.В., а также коллективу группы при дирекции ИНЭОС РАН №134 «Функциональных соединений элементов IV группы» и коллегам за участие в экспериментальной работе и обсуждении результатов работы, в частности Холодкову Д.Н., Силаевой К.П. и Ульяновой Е.А., к.х.н. Тухватшину Р.Ш. и Кутумову С.П.

Отдельная благодарность акад., д.х.н. А.М. Музафарову за плодотворную научную дискуссию.

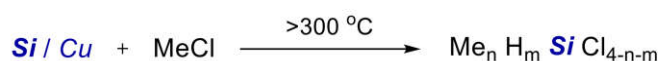
Отдельная благодарность коллегам за помощь в установлении структуры и изучении физико-химических свойств полученных соединений, а именно к.х.н. Новикову Р.А. (ЯМР-исследования), д.х.н. Корлюкову А.А. и к.х.н. Володину А.Д. (РСА), а также д.х.н. Лахтину В.Г. и к.х.н. Миленину С.А. за разработку методов получения исходных гидрид- и толилсилоксанов и научную дискуссию.

2. Литературный обзор

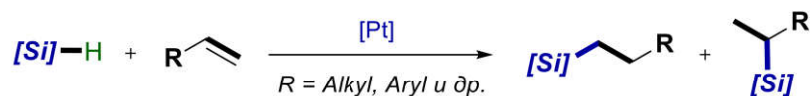
2.1. Функционализированные кремнийорганические соединения: применение и способы получения

Основными промышленными методами получения наиболее практически ценных элементоорганических соединений, имеющих полностью синтетическую природу – кремнийорганических соединений (КОС) – являются (схема 2.1) [1]: (1) прямой синтез (органо)хлорсиланов; (2) гидросилилирование непредельных соединений; (3) реакции с участием металлоорганических соединений, главным образом, магний- и литий-органических.

(1) Прямой синтез хлорсиланов



(2) Гидросилилирование



(3) Реакции с металлоорганическими реагентами

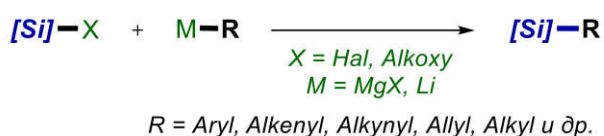


Схема 2.1. Методы получения КОС

Производимые промышленностью КОС (схема 2.1) могут состоять из четырех типов структурных звеньев (схема 2.2): R_3SiX (М-звено), R_2SiX_2 (D-звено), RSiX_3 (Т-звено) и SiX_4 (Q-звено), где R = H-, Me-, Et-, Ph-, Vin-группы и др. На основе таких КОС с помощью гидролитической поликонденсации получают полиорганосилоксаны различного строения (схема 2.2).



Схема 2.2. Мономерные КОС и полиорганосилоксаны на их основе

КОС – это ценные синтетические продукты, имеющие широкое практическое применение в различных областях науки техники и медицины [2-7]: в качестве: реагентов в органической химии; биоизостеоров и имплантов в медицине; лаков, эмалей, и герметиков в строительстве; гидрофобизирующих и антиобледенительных покрытий, а также звуко- и теплоизоляционных материалов в авиации, космосе, автомобиле- и кораблестроении и т.д. Такая широкая применимость КОС обусловлена уникальным комплексом их физико-химических свойств, среди которых выделяют следующие:

- реакционная способность в отношении нуклеофилов и оснований, кислот и электрофилов, окислителей и переходных металлов – обеспечивает применимость в органическом синтезе;
- широкий рабочий интервал температур (T_g до -120 °С, $T^{5\%}$ до 500 °С);
- высокая гидрофобность;
- высокая газопроницаемость;
- высокая биосовместимость;
- низкое давление насыщенных паров;
- малая зависимость вязкости от температуры;
- значительная сжимаемость;
- малое поверхностное натяжение;
- радиационная устойчивость;
- низкая диэлектрическая проницаемость.

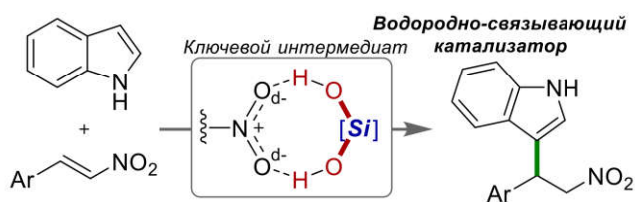
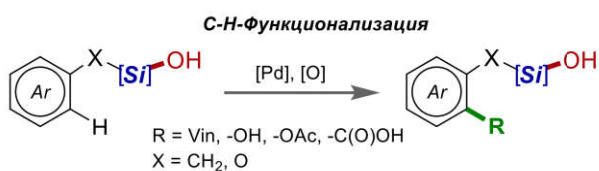
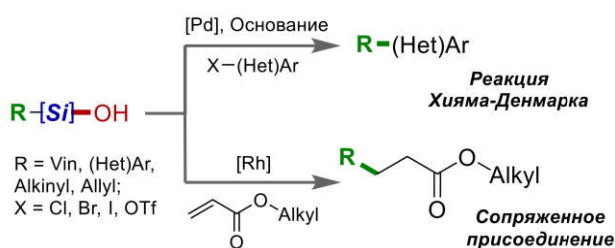
Однако, отсутствие общих подходов к функционализации КОС значительно ограничивает их применимость в органической и медицинской химии, катализе, материаловедении и др. сферах.

2.1.1. Соединения с Si–ОН-группой

Особое место среди функциональных кремнийорганических соединений занимают структуры с Si–ОН-группами. Сюда входят: $[(R)_nSi(OH)_{4-n}]$ – органосиланолы [R = органическая группа], силосанолы [R = органосилокси-группа] и алкокси-силанолы [R = алкокси-группа].

2.1.1.1. Применение. Силанолы и их производные в настоящее время достаточно востребованы и в органической, и в полимерной химии (схема 2.3), но до сих пор не разработаны общие эффективные методы получения таких соединений, что значительно ограничивает их применение.

(1) Применение силанолов в органической химии



(2) Применение силанолов в полимерной химии

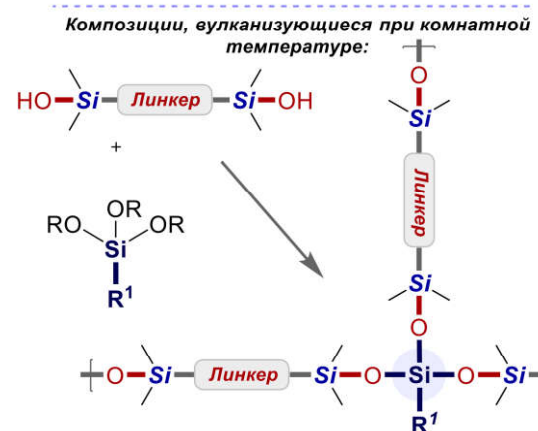
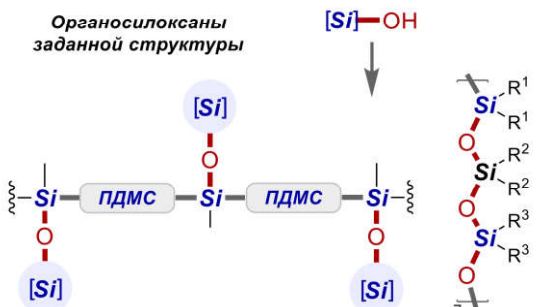


Схема 2.3. Области применения силанолов

Органосиланолаы находят применение в органическом синтезе, а именно в кросс-сочетании (в качестве субстратов) [8-11], C–H-функционализации (в качестве направляющих групп) [12] и катализе (в качестве органо-катализаторов) [13-17]. Кроме того, силанолаы являются перспективными биоизостерами лекарственных средств [18-20], антимикробными агентами [21], детергентами [22] и т.д. (схема 2.3).

Применение силосанолос и алкоксисиланолос в синтезе (поли)органосилосаносых структур заданного строения позволяет варьировать их физическо-химические свойства в широком диапазоне [23-31], что очень важно для решения конкретных практических задач. Кроме того, (поли)силосанолос являются основными промежуточными продуктами, образующимися *in situ* в золь-гель процессах и поликонденсации. Они также являются ключевыми компонентами в синтезе силосаносых полимерос и материалов на их основе – вулканизующихся при комнатной температуре (RTV) композиций, сверхмягких материалов, различных покрытий и др. [32-39].

2.1.1.2. Методы получения. Введение Si–OH-группы в КОС возможно двумя основными подходами (схема 2.4) [40]: (1) гидролизом хлор-, алкокси- и аминосиланос (Si–Cl-, Si–OR- или Si–NR₂-групп, соответственно), в присутствии кислотных или основных катализаторос (схема 2.4, метод (1)); (2) окислением гидридсиланос (Si–H-группы) (схема 2.4, метод (2)). Несмотря на то, что некоторые силанолаы, особенно с объемными органическими заместителями, могут быть синтезированы методом (1), силосанолос и алкоксисиланолос трудно получить селективно из-за легкости гидролиза Si–O–Si- и Si–O–C-групп в кислотных или основных условиях реакции. Кроме того, хлор-, алкокси- и аминосиланос с Si–O–Si- и Si–O–C-группами являются менее доступными, чем с Si–C-группами.

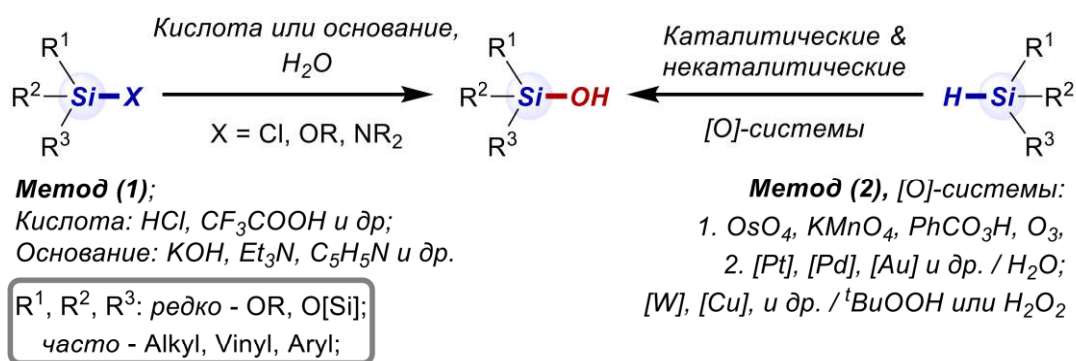


Схема 2.4. Основные методы получения силанолов

Окисление Si–H-группы в соответствующую Si–OH-группу – метод (2) – является более предпочтительным для этих целей. Более того, Si–H-производные с Si–O–Si- или Si–O–C-группами более коммерчески и синтетически доступны, а также экологически безопасны, чем соответствующие Si–Cl-, Si–OR- и Si–NR₂-производные. Однако Si–H-группа, как правило, окисляется в жестких условиях с использованием: (1) дорогих и токсичных окислителей (схема 2.4, метод (2), [O]-системы 1), применяемых в стехиометрических или избыточных количествах; (2) катализаторов на основе драгоценных металлов (схема 2.4, метод (2), [O]-системы 2). Кроме того, после завершения реакции в реакционной смеси остаются кислотные или основные примеси и отходы. Все эти факторы способствуют протеканию побочных реакций, таких как гидролиз Si–O–Si- или Si–O–C-групп и конденсация целевых Si–OH-групп с образованием трудноразделимых смесей (поли)силоксанов. Поэтому, несмотря на высокий потенциал метода (2) (схема 2.4), его возможности весьма ограничены.

2.1.2. Соединения с Si–C₆H₄–C(O)OH-группой

Применение классических методов получения кремнийорганических мономеров (схема 2.1) (и далее полимеров на их основе) не дают возможности получать функционализированные кремнийорганические продукты [41, 42], за редким исключением [43-45]. Как правило, эти методы либо применимы к узкому кругу субстратов, либо являются времязатратными и многостадийными, и связаны с «установлением/снятием» защитных групп и прочими трудностями.

Классические способы введения функциональных групп, применяемые в органической химии, оказываются неэффективными применительно к кремнийорганическим субстратам из-за относительно жестких условий реакций, в которых эти субстраты подвергаются распаду с расщеплением Si–O-, Si–Cl-, Si–N- и Si–C-связей, приводя к образованию трудно разделяемой смеси продуктов и, в конечном счете, к низким выходам целевого продукта. Имеются лишь единичные случаи успешного проведения таких процессов [46-53], но в целом эта задача до сих пор не решена. Особые успехи были достигнуты при получении таких функционализированных кремнийорганических соединений, как *n*-карбоксифенилсилоксаны.

2.1.2.1. Методы получения.

Получение *n*-карбоксифенилсилоксанов реализуется следующими основными методами: (1) модификацией *n*-бромфенилсилоксанов [46, 54]; (2) окислением *n*-толилсилоксанов (схема 2.5) [47, 50, 55-57].

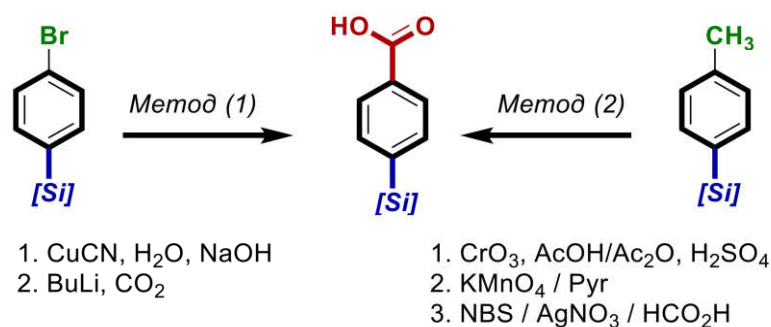


Схема 2.5. Основные методы синтеза *n*-карбоксифенилсилоксанов

Эти работы внесли серьезный вклад в развитие методов синтеза *n*-карбоксифенилсилоксанов, а также подтвердили потенциальную возможность их получения и дальнейшего применения при создании новых материалов на основе кремнийорганических строительных блоков: водородно-связанных каркасных полимеров (Hydrogen-Bonded Organic Framework – HOF), металл-органических каркасных полимеров (Metal–Organic Framework – MOF) и др. [58-61].

Однако, синтетические методики, представленные в вышеупомянутых работах, основаны, как правило, на использовании избыточных количеств

относительно дорогих и токсичных реагентов (эти методы не реализованы в каталитическом варианте); на довольно сложных и времязатратных экспериментальных методиках; жестких реакционных условиях, оказывающих деградирующее действие на органосилоксановый остов (под действием окислителей, кислот, оснований и т.д.). Все это, как правило, накладывает ряд ограничений на синтетические подходы.

2.1.3. Заключение. Функционализированные КОС

Реакции окисления занимают особое место среди всех способов функционализации органических соединений. Это универсальный способ, позволяющий получать функционализированные продукты различного строения, востребованные и в науке, и промышленности. Однако, применительно к КОС они малоизучены. Это связано с низкой химической стабильностью КОС в присутствии кислот, оснований, окислителей, воды и др. реагентов, а также под действием жестких реакционных условий (повышенных давлений и температур), которые обычно используются в процессах окисления. В этой связи представляются весьма перспективными процессы аэробного окисления, где в качестве окислителя используется экологичный и безотходный кислород (O_2). Это подтверждается и успехами последних лет, достигнутыми в этой области.

2.2. Аэробное окисление – метод функционализации органических и элементоорганических соединений

2.2.1. Обзор распространенных окислительных систем

Окисление с образованием новой С–О-связи является ключевым методом конверсии углеводородов, добываемых из нефтяного сырья, в химические вещества, содержащие функциональные группы. Они придают этим соединениям полезные физико-химические свойства, которые определяют их дальнейшее использование в промышленности. Окисление используется в лабораторной практике для модификации органических соединений.

Можно выделить несколько основных типов окислительных систем:

– Стехиометрические реагенты-окислители на основе переходных металлов. К ним относят ставшие классическими для органической химии O-содержащие соединения металлов в наивысшей степени окисления (KMnO_4 [62], CrO_3 и $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [63], OsO_4 [64] и др.). Основными недостатками этих реагентов является образование стехиометрических количеств (токсичных) продуктов из отработанного окислителя, а также жесткие реакционные условия – повышенные температуры, сильно кислая среда и т.д. Такие условия применимы не ко всем классам соединений. Тем не менее, такие окислители коммерчески доступны, а методы их использования хорошо освоены, поэтому они широко применяются в лабораторной практике для модификации органических соединений.

– Окислительные системы на основе пероксидов (H_2O_2 , $t\text{-BuOOH}$, $m\text{-CPBA}$, и др.) [65]. Эти системы подразумевают использование стехиометрических (или избыточных) количеств пероксида водорода или органических перекисей в сочетании с [M]-катализаторами. В общем случае, этот подход позволяет проводить окисление в более мягких условиях и с большей селективностью, чем с использованием окислителей, используемых в стехиометрических количествах (см. выше). Однако основными недостатками этих окислителей являются их пожаро- и взрывоопасность.

– Окислительные системы на основе молекулярного кислорода (O_2) – процессы аэробного окисления. Благодаря широкой доступности и высокой экологичности O_2 , эти системы широко применяются как в лаборатории, так и в промышленности. Отсутствие необходимости дополнительно синтезировать окислитель делает O_2 привлекательным для использования в индустрии. Однако, при н.у. молекула O_2 малореакционноспособна. Для решения этой проблемы было разработано большое количество каталитических систем (см. ниже). К ним также относятся окислительные системы на основе синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$), который представляет собой короткоживущее метастабильное возбужденное состояние O_2 . $^1\text{O}_2$ образуется при возбуждении светом (в большинстве случаев при использовании фотосенсибилизаторов). С использованием таких систем

получен широкий ряд пероксидов, а также показаны перспективы получения других O-содержащих классов соединений [66].

Наиболее широкое *промышленное* распространение нашли системы на основе O_2 , поскольку в крупных масштабах он является наиболее экономически выгодным окислителем. Реагенты, окисляемые в промышленных масштабах с использованием O_2 , как правило, симметричны и не содержат высокорекреационноспособных функциональных групп, а число окисляемых групп ограничено (зачастую не превышает 2), что позволяет избежать проблем с селективностью процессов. А учитывая стремление к более экологичным производственным процессам, использование O_2 как самого распространенного и экологически чистого окислителя является логичным выбором. Напротив, в производстве тонких химикатов предпочтение по-прежнему отдается классическим стехиометрическим окислителям и пероксидам. Учитывая, что аэробное окисление в этих случаях проводится на последних стадиях модификации (пост-синтетическая модификация) сложных молекул, содержащих реакционноспособные функциональные группы, достижение высоких значений регио-/хемоселективности является серьезной проблемой.

В силу промышленной важности процессов аэробного окисления, за последние годы опубликовано внушительное количество книг [67, 68] и обзоров [69-76], затрагивающих эту тему. В данном литературном обзоре рассмотрены наиболее важные достижения за последние 5 лет в аэробной каталитической оксифункционализации органических и элементоорганических соединений, без использования пероксидов и иных внешних со-окислителей.

Можно выделить два основных типа процессов аэробного окисления: (1) оксигеназные, где O_2 является и окислителем, и источником O-атома в составе продукта; (2) оксидазные, где O_2 является только окислителем, но не является источником O-атома в составе продукта [69]. В данном обзоре будет рассмотрен тип (1) процессов аэробного окисления.

Основным критерием, по которому проводилась систематизация, является состав каталитической системы: [M]-, [M]/органо-, органо-катализируемые процессы, которые в последние годы успешно развиваются.

2.2.2. Общая характеристика оксигеназных аэробных процессов

Окисление органических соединений O_2 может протекать при комнатной температуре, однако в силу его низкой реакционной способности в нормальных условиях это происходит очень медленно. При высокой температуре аэробное окисление является крайне неселективным, и реакция зачастую приводит к сгоранию субстрата (переокислению) с образованием углекислого газа (CO_2) и воды (H_2O) [77].

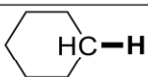
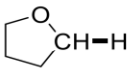

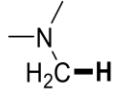
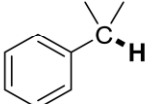
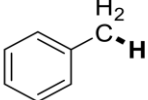

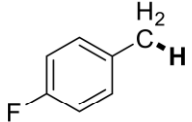
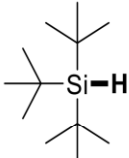
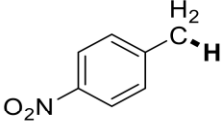
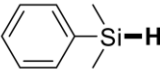
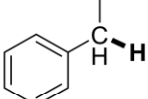
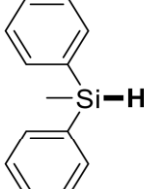
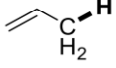
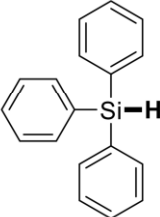
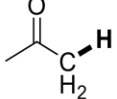
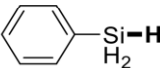
Низкая реакционная способность O_2 связана с его уникальным строением [78]. Фактически O_2 является единственной парамагнитной молекулой, которая может существовать в таких высоких концентрациях. Это объясняют наличием между двумя O-атомами одной α -связи и двух неполных трехэлектронных двухцентровых связей, за счет которых неспаренные электроны оказываются делокализованы и стабилизированы.

Контроль селективности таких процессов достигается использованием подходящего катализатора. Наиболее широко используемыми катализаторами для аэробного окисления являются [Fe]- и [Cu]-комплексы. Прослеживается аналогия с рядом окислительных процессов, протекающих в природе, под действием ферментов, часто содержащих именно эти элементы (Fe и Cu) в своем составе [79].

Влияние природы реагента. Органические молекулы обычно имеют в своем составе большое количество C–H-групп, которые схожи с точки зрения электронного строения и пространственной доступности. Однако их реакционная способность различна, причем независимо от типа используемого окислителя. Учитывая, что подавляющее большинство катализаторов окисления имеют электрофильный характер, реакционная способность неактивированных C–H-групп падает в ряду: третичная > вторичная >> первичная. Это объясняется повышением нуклеофильности реакционного C–H-центра с увеличением числа

донорных заместителей при нем [80, 81]. Кроме того, С–Н-связи при третичном С-атоме обладают меньшей энергией диссоциацией связи (bond dissociation energy, BDE, таблица 2.1). Стоит отметить, что BDE для Е–Н-связи элементоорганических соединений (Е = Si, Ge, Sn) ниже, чем средние значения BDE для С–Н-связей, что делает первые более реакционноспособными (таблица 2.1.).

Таблица 2.1. – Величины BDE для различных Е–Н-фрагментов [82]

Молекула	BDE, кДж/моль	Молекула	BDE, кДж/моль
$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$	439	$\text{HO}-\text{C}-\text{H}$ H_2	402
	416		385
	400		390
	362	$\text{H}_3\text{Si}-\text{H}$	384
	375		396
	366		362
	362		377
	357		361
	369		371
	401		382

Гетероатомы (O, N) в структуре реагентов зачастую проявляют активирующий эффект, поскольку могут донировать несвязывающую электронную пару на σ^* -орбиталь C–H-связи [81]. Наличие арильного или винильного заместителя при реакционном C–H-центре также повышает его реакционную способность. Метиленовые фрагменты, содержащие в α -положении карбонильную группу, обладают повышенной кислотностью, поэтому являются активированными и легче окисляются.

Аэробное окисление широко применяется для C–H-функционализации органических соединений, однако упоминания о применении к функционализации элементоорганических соединений: E–H- или E–R–CH-групп (E = Si, Ge, Sn; R = углеводородный заместитель/линкер) крайне редки, поэтому они будут отдельно описаны в обзоре.

Свойства O₂. Восстановление O₂ до H₂O является термодинамически выгодным процессом и протекает с выделением большого количества энергии (~130 кДж/моль, [83]). Поэтому при активации O₂ нагреванием или использованием катализаторов, наблюдается автокаталитический эффект, приводящий к значительному понижению селективности реакции. Помимо прочего, возникает необходимость контроля концентрации O₂ в реакционной зоне, а также в эффективном охлаждении реактора, что существенно усложняет технологию производства с участием O₂ и создает проблемы пожаро- и взрывобезопасности. Учитывая эти факторы, было посчитано, что O₂ экономически выгодно использовать для получения продуктов в количестве более >1000 т/год, т.е. в крупнотоннажной промышленности, но не в тонком органическом синтезе. К таким продуктам относятся бензойная и терефталевая (ТФА) кислоты, малеиновый ангидрид, этиленоксид и другие (всего 109 продуктов) [77].

В этой связи особенно актуальна разработка методов оксифункционализации органических молекул с использованием атмосферного O₂ в мягких реакционных условиях. Этому посвящено большое количество исследований, которые рассмотрены ниже в разделах 2.2.3-2.2.5.

окисление циклогексана с получением смеси циклогексанола и циклогексанона (КА-oil), которая используется при получении нейлона. В последние годы получены хорошие результаты в этой области, в основном с использованием гетерогенных катализаторов (схема 2.7).

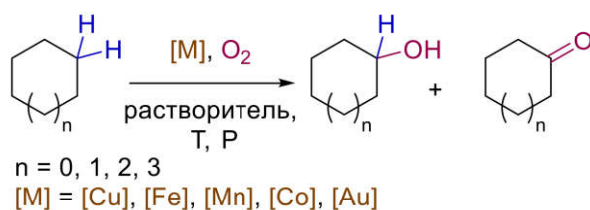


Схема 2.7. Окисление циклоалканов

Катализатор на основе металл-органического каркасного полимера (MOF) ZIF-8 ($\text{Zn}^{2+}_x\text{Im}^-_y$), допированного Cu^{2+} -ионами, позволяет окислять циклооктан до смеси циклооктанол/циклооктанон с 16%-й конверсией и 85%-й селективностью образования целевых продуктов [85], при этом нет необходимости в использовании других реагентов, кроме катализатора (~2 масс.%) и O_2 . При использовании порфиринового [Fe]-комплекса, иммобилизованного на поверхности ZnO, удалось добиться 22%-й конверсии в окислении циклогексана (загрузка катализатора $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ моль%, при проведении процесса в растворе реагента) [86], при этом возможно проведение как минимум 10 рециклизаций катализатора. Также Fe-содержащий перовскит показал эффективность в окислении адамантана (конверсия 40%) и его производных [87].

Гетерогенный катализатор на основе $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{SiO}_2$ -содержащих наноструктур, полученных из MOF-а, проявил высокую активность по отношению к ряду циклоалканов, позволяя получать целевые кетоны с высокими выходами (до 88%). Катализатор подходит для окисления в том числе алкиларенов и спиртов и, как было показано на примере окисления этилбензола, выдерживает минимум 10 рециклизаций [88]. Нанокристаллический катализатор на $\text{CoWO}_4@W_{18}O_{49}$ -основе также показал хорошие результаты в окислении циклогексана с получением смеси циклогексанон/циклогексанол (конверсия циклогексана 24%, при селективности получения КА oil 93%) [89]. Наночастицы

Au/Pd-сплава в порах MOF-а MIL-101 ($\text{Cr}^{3+}_x\text{BDC}^{2-}_y$) позволяют добиться 40%-го выхода смеси циклогексанон/циклогексанол [90]. При использовании Au-наночастиц, возможно получение адипиновой кислоты из циклогексана с 92%-й селективностью [91]. Катализатор на основе мезопористого силикагеля SBA-15, поверхность которого модифицирована Ag^+ -ионами, позволяет окислять циклоалканы с 80-88%-й конверсией преимущественно до кетонов (селективность 73-81%), при этом катализатор также применим для алкиларенов [92].

2.2.3.2. Окисление C–H-группы в алкенах

Непредельные соединения содержат два основных реакционных центра, по которым может пройти реакция: аллильная C–H-группа и π -связь. Важной задачей является разработка селективных катализаторов, позволяющих получить только один из возможных продуктов (схема 2.8).

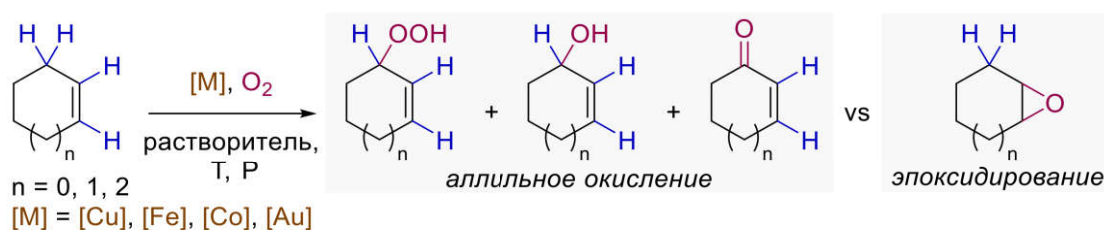


Схема 2.8. Предпочтительные пути аэробного окисления алкенов

Новый Cu/La-содержащий MOF на основе 3,5-пиридиндикарбоксилата позволяет окислять циклоалкены, причем изменение размера цикла приводит к изменению селективности: циклооктен селективно эпоксируется, циклогептен дает как продукт эпоксирования, так и аллильного окисления, а для циклогексена наблюдается селективное образование смеси циклогексанол/циклогексенон (с выходами 30% и 68% соответственно) [93]. Силикатный материал, содержащий в качестве активных центров CuO_4 -фрагмент позволяет окислять аллильное положение циклоалкенов [94]. Практически количественная конверсия наблюдается при окислении циклогексена с использованием моноядерного катализатора (single-atom catalyst, SAC) на основе

Cu¹⁺-ионов, распределенных между слоями графитного нитрида углерода (g-C₃N₄); при этом реакция протекает с активацией обоих реакционных центров [95].

Высокой селективности удалось достигнуть при использовании Fe/Co@g-C₃N₄-катализатора: при 36%-й конверсии циклогексена с селективностью 96% образуется циклогексенон [96]. Использование нанокompозита, состоящего из Fe₂O₃-ядра и оболочки из Au-наночастиц, распределенных в MOF (Zn²⁺_xFe³⁺_yBDC²⁻_z) позволяет получить циклогексенон с 58%-й конверсией и 90%-й селективностью [97].

2.2.3.3. Окисление C–H-группы в алкиларенах.

Разработка катализаторов для функционализации алкиларенов (схема 2.9) по сей день является актуальной задачей, несмотря на то, что аэробное окисление толуола и ксилола – крупнотоннажные промышленные процессы.

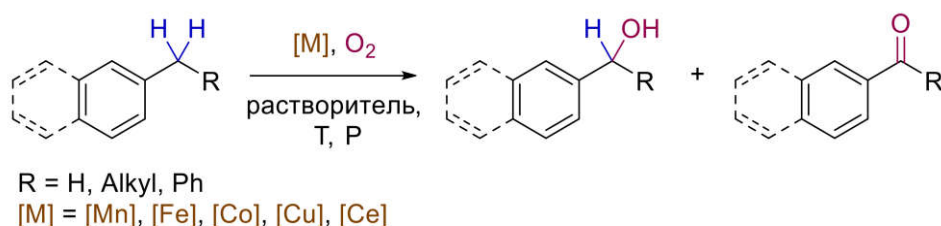


Схема 2.9. Окисление алкиларенов

Работы ведутся как в области разработки новых лигандов для гомогенных катализаторов [98], так и в получении новых эффективных гетерогенных катализаторов. Мезопористый металлосиликатный Mn-содержащий катализатор показал высокую эффективность в окислении алкиларенов до соответствующих кетонов – конверсии составляют 57–87%; причем катализатор выдерживает как минимум 3 рециклизации [99]. Был также предложен Mn₃O₄/Fe₂O₃-катализатор, который позволяет добиться 90%-й конверсии толуола [100]. Порфириновый [Fe]-комплекс, химически связанный с поверхностью мезопористого силикагеля, позволяет добиться 100%-й конверсии этилбензола в ацетофенон при комнатной температуре [101]. Каталитическую активность также проявляют: Со-наночастицы, нанесенные на углеродную подложку (61-68% конверсия

этилбензола) [102, 103]; пористые каркасные материалы на основе Со-порфирина (36% конверсия этилбензола) [104]; смешанный Со/Си-оксид ($\text{Co}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_y$) (конверсии 22-97%) [105]. $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ -катализатор позволяет окислить этилбензол до ацетофенона с 77%-й конверсией и выдерживает как минимум 8 рециклизаций [106].

Для процесса окисления кумола (схема 2.10) были предложены Fe-, Со-, Си- и Zn-содержащие порфириновые комплексы [107]. Теоретически рассчитано и экспериментально показано, что Со-комплекс проявляет наиболее высокую активность, по сравнению с остальными, и позволяет получить продукты окисления без разрыва С–С-связи (кумилгидропероксид и кумиловый спирт).

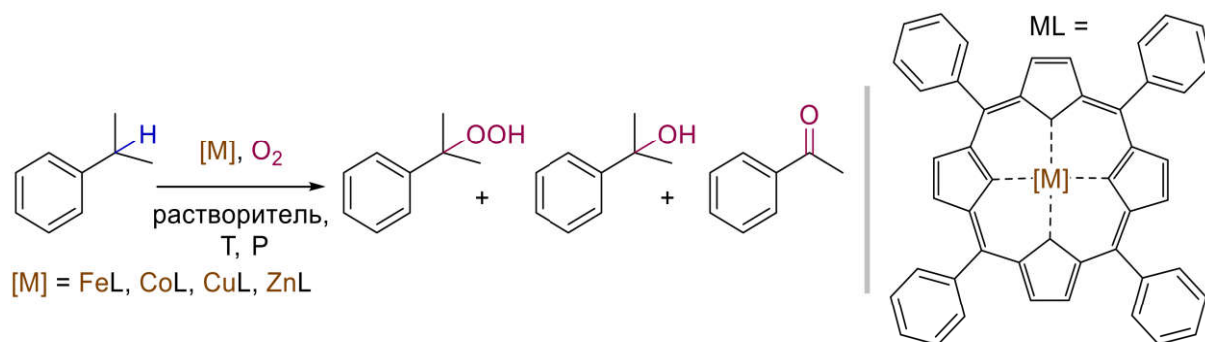


Схема 2.10. Возможные продукты окисления кумола

Был предложен способ получения изоиндолинонов с использованием Cu_2O -катализатора в комбинации с диметиламинопиридином (DMAP). На первой стадии образуется бензильный радикал, который окисляется под действием Cu^{2+} -катализатора/интермедиата до бензильного катиона, последующая внутримолекулярная атака которого карбонильным О-нуклеофилом приводит к формированию циклического продукта. На следующей стадии вторая бензильная α -С–Н-группа окисляется до С–ОН-группы (схема 2.11) [108].

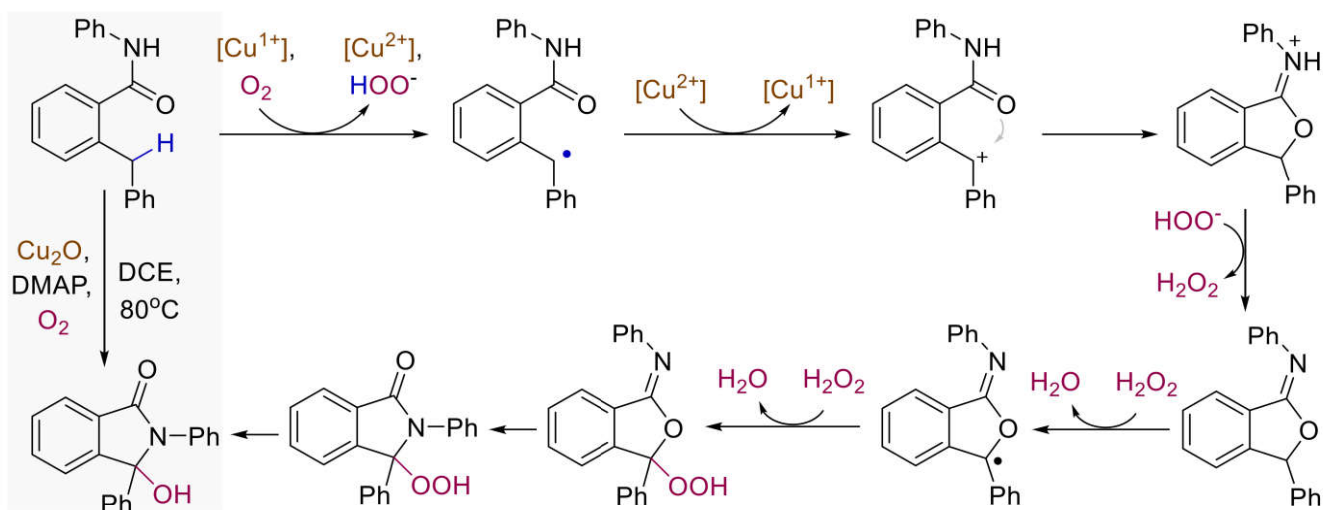


Схема 2.11. Получение изоиндолинонов

2.2.3.4. Окисление С–Н-группы в алкил-гетероаренах.

Аэробная функционализация гетероаренов вызывает повышенный интерес, поскольку такие соединения являются важными строительными блоками при синтезе биологически активных соединений, например, никотиновой кислоты.

С использованием [M]-катализаторов на основе доступных переходных металлов – Fe и Cu – возможно окисление бензилпиридинов до соответствующих кетонов при температурах 100-130 °С. При этом наличие атома азота пиридинового типа в структуре реагента значительно понижает реакционную способность этих соединений, поскольку [M]-катализатор дезактивируется после координации с N-атомом. Для предотвращения координации [M]-катализатора используют ряд способов (схема 2.12) [69]. Тем не менее, при окислении гидроксиметилпиридинов наблюдаются высокие конверсии (80-99%) и без дополнительной активации [109-112].

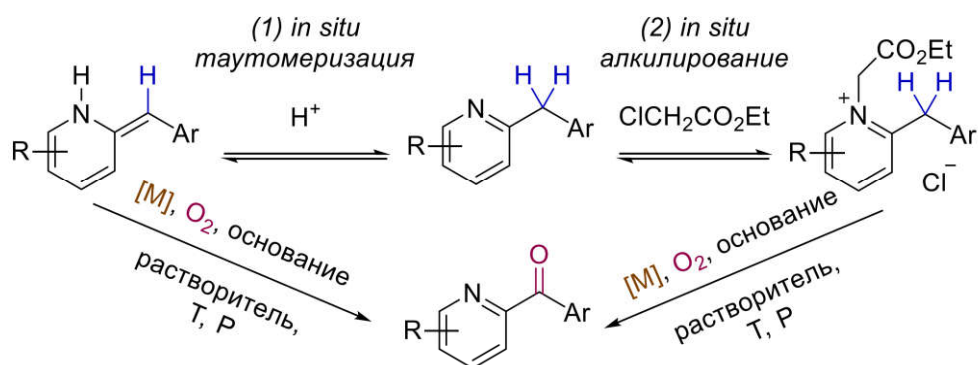


Схема 2.12. Окисление бензилпиридинов

Одним из путей активации бензилпиридинов для их последующего окисления является имин-енаминная таутомеризация (схема 2.12, (1)), которая ускоряется добавлением уксусной [113, 114] или салициловой [115] кислот. При этом источником H^+ может служить и вода [116]. В этом случае 2- и 4-замещенные реагенты образуют продукты окисления, а 3-замещенные инертны в окислении из-за низкой способности к таутомеризации [117]. Было показано, что рКа кислоты играет важную роль в этом процессе, и при окислении третичных C–H-групп может наблюдаться разрыв как C–H-, так и C–C-связи (Носк-перегруппировка, схема 2.13) [115]. Это связано с образованием пероксирадикала, который имеет несколько возможных путей распада. Авторы показали, что добавление серосодержащих соединений позволяет подавить нежелательные процессы разрыва C–C-связи.

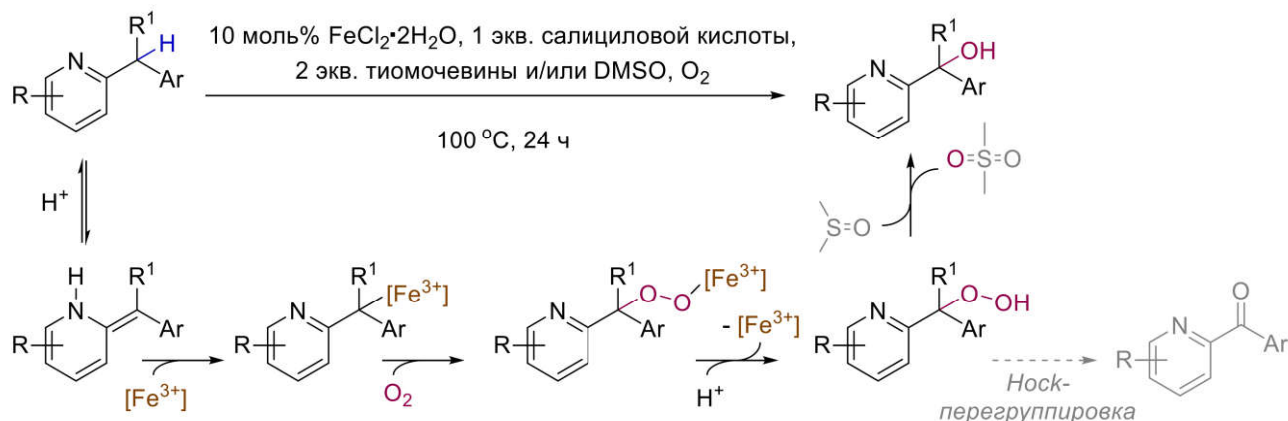


Схема 2.13. Окисление третичных C–H-групп бензилпиридинов [115]

Второй путь – алкилирование атома азота этил-2-хлорацетатом (схема 2.12, (2)) [118]. Этот метод является более универсальным и позволяет окислять и 3-замещенные бензилпиридины. В присутствии спиртов возможно окисление метилпиридинов и их *in situ* этерификация с образованием соответствующих сложных эфиров (выходы 55-90%) [119]. Альтернативный подход – использование N-оксидов в качестве реагентов, где при этом не требуется использование дополнительного активатора (схема 2.14) [120].

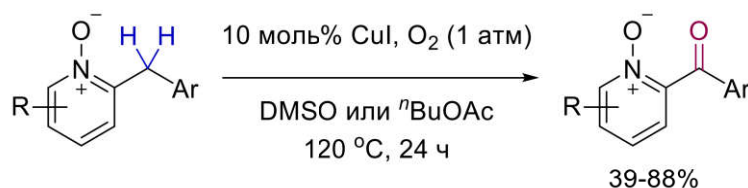


Схема 2.14. Окисление третичных C–H-групп бензилпиридин-N-оксидов [120]

2.2.3.5. Окисление C–H-группы в спиртах

Окисление спиртов до соответствующих карбонильных соединений с использованием [M]-катализаторов достаточно широко изучено и в основном протекает легче, чем с уже рассмотренными субстратами (схема 2.15). Метиленовый фрагмент, содержащий гетероатом в α -положении, легче окисляется, поскольку несвязывающие электроны гетероатома могут донироваться на σ^* -орбитали соседних C–H-групп, повышая их электронную плотность. Одними из распространенных типов каталитических систем являются гомогенные [Cu]-катализаторы с добавлением основания [121]. Но в последние годы широкое распространение получили гомогенные и гетерогенные катализаторы на основе других металлов – [Co], [Fe] и [Au] [122].



Схема 2.15. Окисление спиртов

Был предложен механизм дегидрирования спиртов под действием наноразмерного CuO-катализатора (схема 2.16) [123].

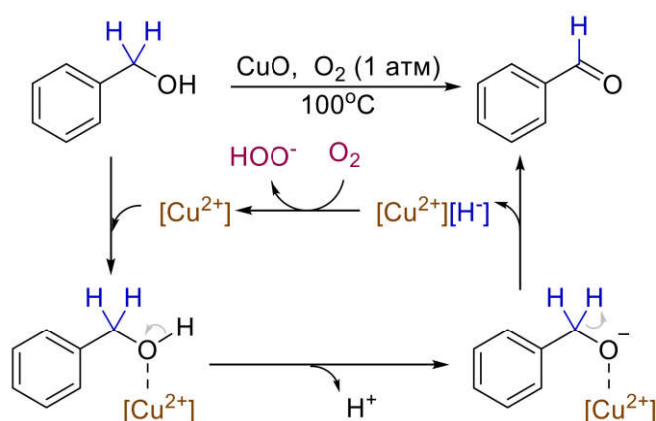


Схема 2.16. Окисление бензилового спирта

Гетерогенный ZrO_x-MnCO₃-катализатор, нанесенный на поверхность оксида графена, позволяет добиться количественной конверсии спирта, с селективным образованием альдегида (или кетона) за 6-25 минут [124]. Катализаторы различного строения на основе [Co]-комплексов также проявляют высокую каталитическую активность. Например, Co-содержащий MOF (Co²⁺_x(BTC)_y(TPP)_z) [112]; Co-катализатор на углеродной подложке [111, 125]; Co₃O₄-мезопористый катализатор [126, 127]; Co₃O₄, нанесенный на Fe₃O₄-наночастицы [110]; Co, инкапсулированный в N-допированный графит [128]; CoO_x, нанесенный на графитный нитрид углерода (g-C₃N₄) [129], продукты пиролиза Co²⁺_xMeIm_y-MOF-а [130] или Co²⁺_xMeIm_yBMIM_z-MOF-а [131], мезопористые смешанные оксиды (Co₃Ni₁O_x [132]) и т.д. Перовскиты общей формулы La_{1-x}Ce_xCoO₃ [133] и SrMnO₃ [109] также показали высокую эффективность и применимость к широкому ряду субстратов. Известны также и другие типы каталитических систем для окисления спиртов [134-137].

При добавлении в реакцию смесь O- и N-нуклеофильных реагентов, например, спирта или аммиака, возможно *in situ* получение соответствующих сложных эфиров или нитрилов (схема 2.17) [111, 125].

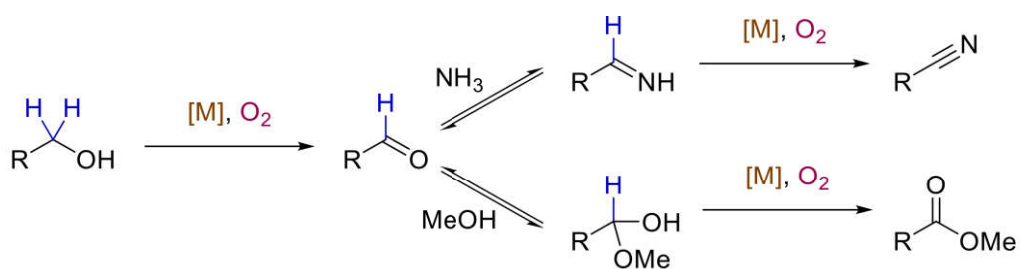


Схема 2.17. Получение сложных эфиров и нитрилов окислением бензиловых спиртов

Была предложена система для аэробного окисления производных бензилового спирта на основе Cu-катализатора с использованием гексафторизопропанола (HFIP) в качестве растворителя [138]. Процесс был реализован в проточном варианте, при этом наблюдалась высокая селективность образования карбонильных соединений, а медный катализатор был пригоден для повторного использования.

2.2.3.6. Окисление C–H-группы в других O-, N-, S-содержащих реагентах

Метиленовые фрагменты в структуре сложных N-, O-содержащих молекул могут быть окислены до соответствующих кето-фрагментов с использованием CuI на воздухе (схема 2.18) [139, 140]. Реакция протекает нерегиоселективно с участием как первичных, так и вторичных C–H-групп [139].

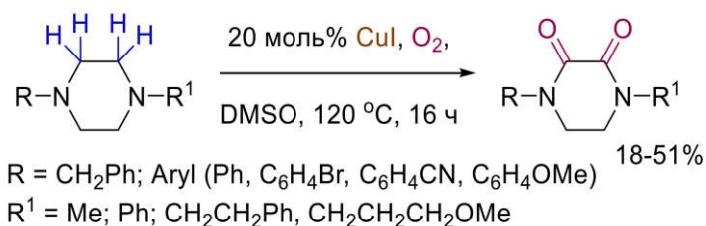


Схема 2.18. Окисление третичных аминов [139]

Позднее было показано, что окисление метиленовых фрагментов в составе третичных аминов может селективно протекать с разрывом C–C-связи (схема 2.19) [141]. Возможно также окисление морфолинов с использованием комбинации FeCl₃/Pyr, которое протекает с раскрытием морфолинового цикла [142].

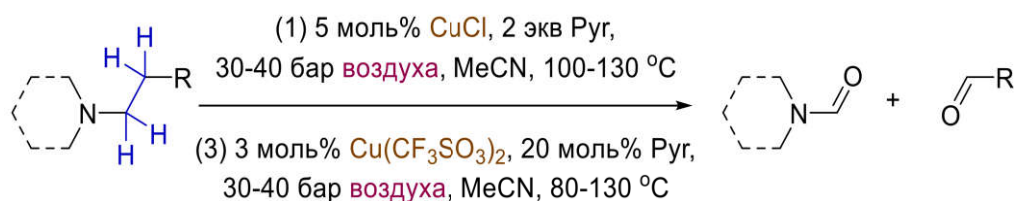


Схема 2.19. Окисление третичных аминов с разрывом C–C-связи [141]

Метиленовые фрагменты, содержащие в α -положении карбонильную группу, обладают повышенной кислотностью и легче депротонируются. За счет этого α -карбонильные $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$ -группы легче подвергаются окислению, однако этому процессу сопутствует расщепление C–C-связи. Возможно селективное аэробное окисление 2-арилацетофенонов и оксиндолов при Cu^{2+} -катализе в присутствии трифенилфосфина [143] или неорганического основания (схема 2.20) [144, 145].

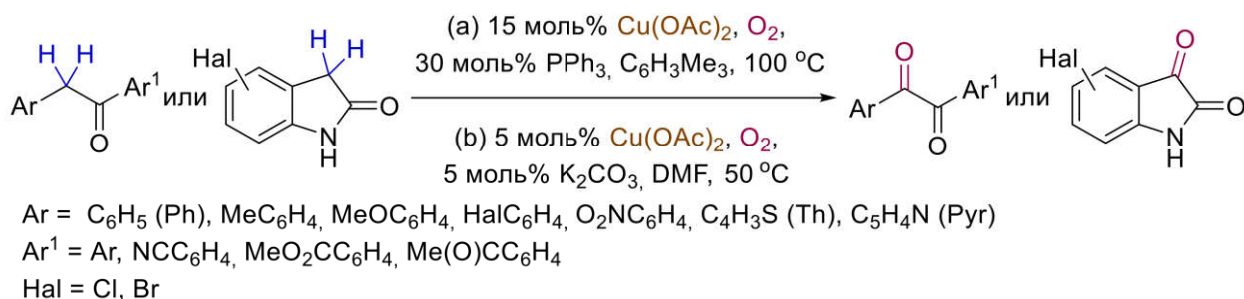


Схема 2.20. Окисление активированных C–H-групп

При функционализации β,γ -ненасыщенных сложных эфиров в системе $\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{PPh}_3/\text{TMG}$ (тетраметилгуанидин) наблюдается миграция двойной связи и образование γ -ОН-содержащих продуктов [146].

Было также показано, что при использовании FeCl_3 в качестве катализатора, можно контролировать образование продукта гидроксирования C–H-группы или разрыва C–C-связи изменением загрузки катализатора или типа растворителя. Например, ДМСО выступает в роли восстановителя пероксида, который образуется в качестве интермедиата, позволяя получить спирт. Ацетонитрил или дихлорэтан изменяют селективность, приводя к образованию продукта расщепления C–C-связи [147].

Активация может также достигаться за счет α -иминной группы, которая координирует [M]-катализатор, направляя реакцию в нужном направлении. Такой подход позволяет получить либо α -кето-амид [148], либо кето-имидаат, который впоследствии гидролизуется в кислой среде с образованием карбонил-содержащих сложных эфиров [149] (схема 2.21). Триазольное кольцо так же может выполнять функцию активирующей группы, способствующей окислению [150].

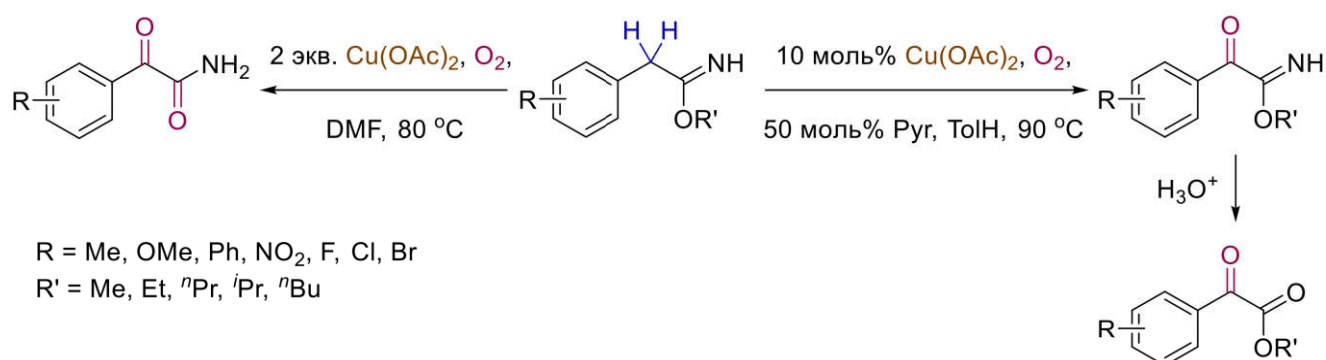


Схема 2.21. Окисление α -имин-замещенных C–H-групп

Аэробное [M]-катализируемое окисление нередко используют как промежуточную стадию в домино-процессах с целью получения N-содержащих гетероциклов из мультикомпонентных систем [151]. Например, образующийся *in situ* в результате окисления дикетон вступает в реакцию с альдегидом в присутствии ацетата аммония, что позволяет получать замещенные имидазолы (схема 2.22, (1)) [152].

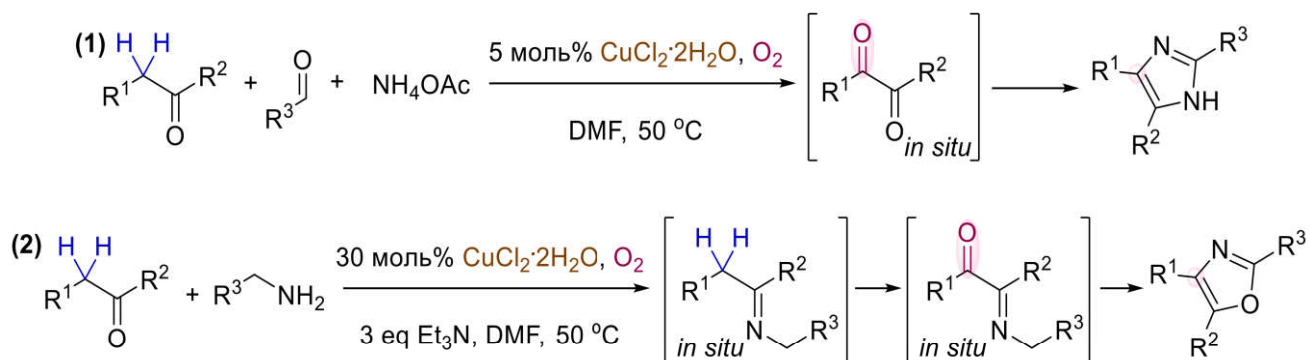


Схема 2.22. Домино-процесс получения замещенных имидазолов и оксазолов

Возможен также каскадный синтез оксазолов, включающий стадию аэробного окисления α -карбонил-содержащей C–H-группы (схема 2.22, (2)) [153].

2.2.3.7. Выводы по разделу

Реакционная способность O_2 при н.у. достаточно низкая. Для эффективного протекания реакции окисления необходимо использование катализатора, который бы активировал либо реагент, либо O_2 . Каталитической активности гомогенного или гетерогенного [M]-катализатора зачастую недостаточно для того, чтобы провести реакцию при комнатной температуре, поэтому такие процессы проводят при повышенных температурах (50-150 °C) в растворителях, при ощутимых загрузках [M]-катализаторов (до 110 масс%) и в присутствии основания. Часто активность таких систем позволяет окислять только активированные субстраты, а применение к неактивированным, например, алканам, ограничено. В последние годы растет интерес к гетерогенным катализаторам аэробного окисления. Во многих случаях наблюдается пониженная селективность, однако последние результаты показывают, что эти проблемы могут быть решены варьированием структуры [M]-катализатора.

2.2.4. Металл-/органокатализируемое аэробное окисление

Для понижения барьера активации процесса, смягчения условий реакции и повышения селективности часто применяют тандемные процессы, в которых используется два катализатора: [M]- и органокатализатор [70]. Среди наиболее широко используемых органокатализаторов можно выделить N–OH-производные (нитроксильные катализаторы: тетраметилпиперидин-*N*-оксирадикал (TEMPO), *N*-гидроксифталимид (NHPI), *N*-гидроксиафталимид (NHNI), *N*-гидроксисукцинимид (NHSI) и др.). BDE O–H-связи этих катализаторов близка к BDE Ph[C]–H-связи (схема 2.23, таблица 2.1) [73]. Стоит отметить, что способность N–O-радикалов участвовать в переносе H-атома (HAT) тесно связана с его электронными свойствами. В частности, отщепление водорода электроннообогатненными радикалами (такими, как TEMPO) может протекать только в активированных C–H-группах (при наличии α -гетероатома, α -карбонильной

группы и др.). Напротив, электронодефицитные N–O-радикалы (например, фталимид-N-оксил (PINO), образующийся из NHPI) способны активировать сравнительно малореакционноспособные C–H-группы [154].

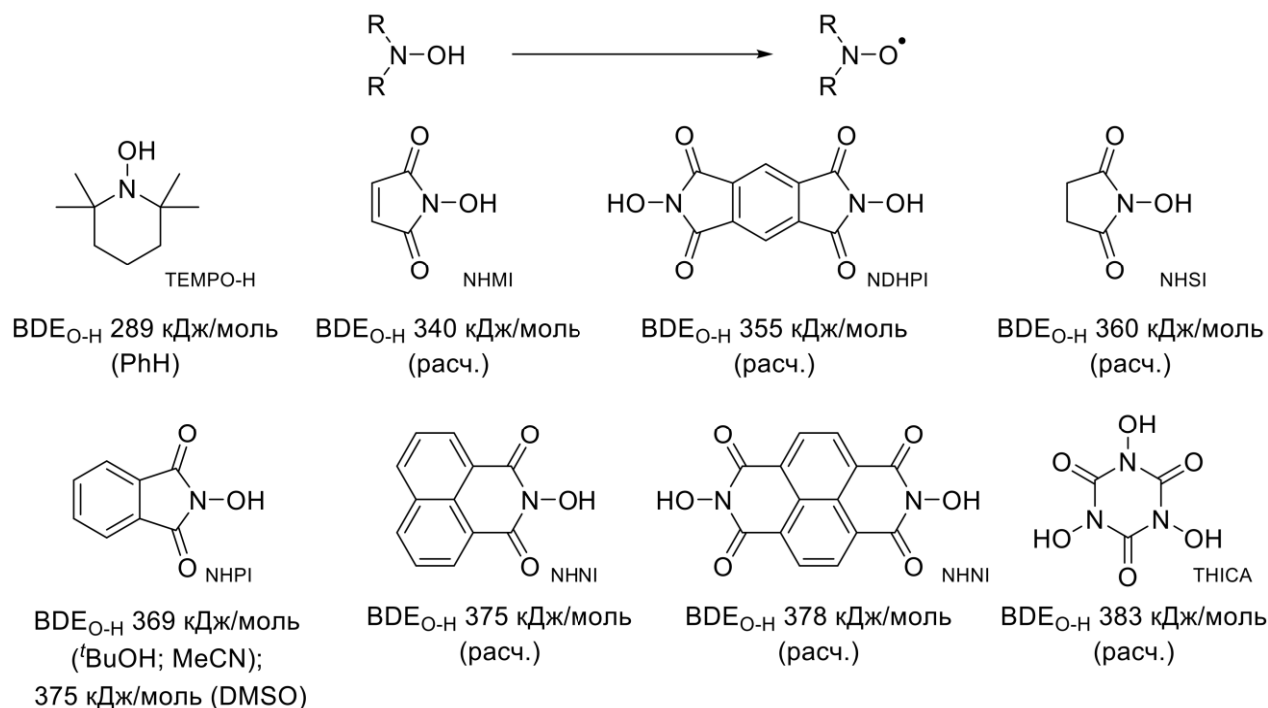


Схема 2.23. BDE O–H-связи распространенных нитроксильных катализаторов [154]

TEMPO стабилизируется как термодинамически (за счет частичной двоевязанности N–O-связи), так и кинетически (за счет 4 α-метильных групп, препятствующих взаимодействию двух молекул TEMPO). Хотя спиновая плотность на O-атоме обычно несколько выше, чем на N-атоме, N–O-связь в TEMPO лучше всего описывается как трехэлектронная двухцентровая с порядком связи 1,5 (длина связи NO ≈ 1,25 Å) [76]. Его димеризация термодинамически невыгодна, так как значительный эффект стабилизации (120 кДж/моль) не компенсируется относительно низким вкладом энергии O–O-связи. Поскольку в TEMPO отсутствуют α-Н-атомы, диспропорционирование не имеет места [76, 155].

BDE аналогичной O–H-связи в NHPI значительно больше (367 кДж/моль), и, несмотря на дополнительное сопряжение с карбонильными группами,

соответствующий PINO-радикал является гораздо менее стабильным и более короткоживущим, по сравнению с TEMPO. Вместе с этим, PINO является более реакционноспособным по отношению к E–H-группам, а также быстрее подвергается распаду.

В одной из ранних работ по аэробному окислению алкиларенов и циклоалканов была показана эффективность NHPI в отсутствие [M]-катализатора при 80-100°C (выходы 34-99%). Авторы отмечают, что добавление $\text{Co}(\text{acac})_3$ к NHPI существенно повышает активность системы [156]. Другие катализаторы (NHSI, NHMI, TEMPO) в отсутствие [M]-катализатора не проявили активности. Позже авторы предложили $\text{Co}(\text{acac})_3/\text{NHPI}$ -каталитическую систему для окисления спиртов до соответствующих кетонов [157], а затем и циклоалканов [158, 159]. В этих исследованиях авторы показали, что каталитическую активность проявляют также Mn^{3+} -, $(\text{VO})^{2+}$ - и Cu^{2+} -соли, однако гораздо меньшую, по сравнению с Co^{2+} - и Co^{3+} -солями. Здесь же впервые был предложен механизм этой реакции, который в модифицированном виде авторы представили позднее [160]. Эта версия механизма (схема 2.24) является общепризнанной. Дальнейшие исследования очень сильно расширили круг нитроксильных катализаторов, активность которых была подтверждена экспериментально [161, 162] и с помощью расчетных методов [161, 163].

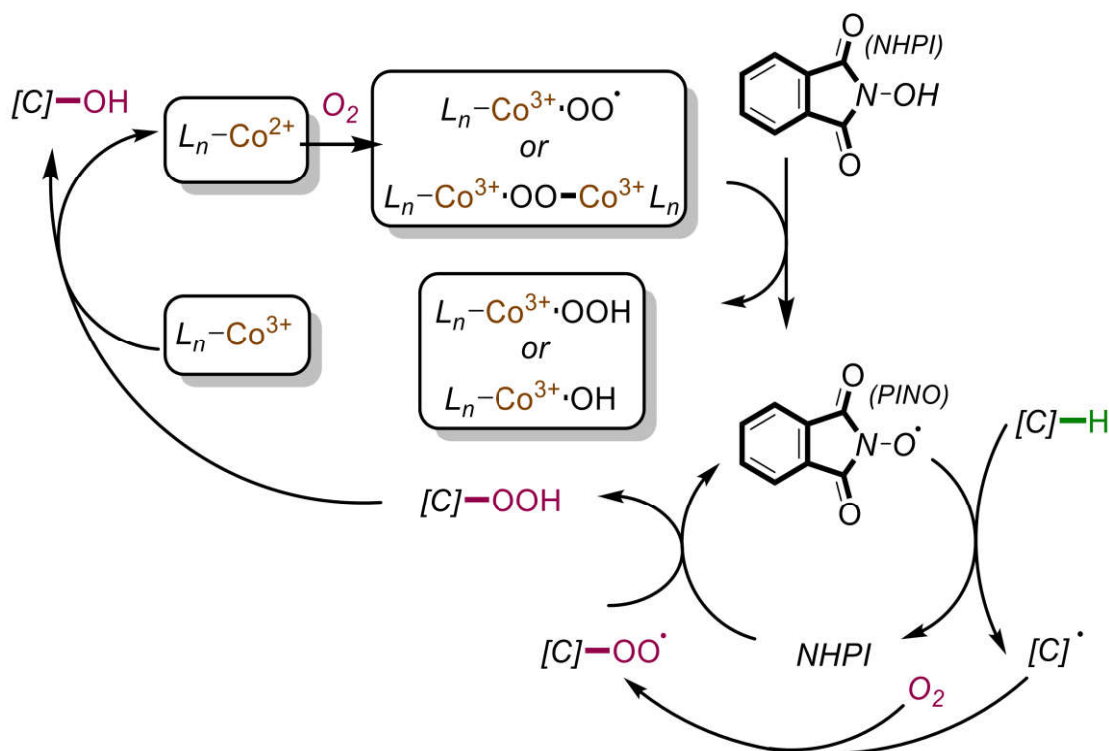


Схема 2.24. Механизм [Co]/NHPI-катализируемого аэробного окисления

На эффективность окисления существенно влияет тип орго-катализатора, а также его стабильность в условиях реакции. Так, для поддержания равновесной концентрации каталитически активной формы орго-катализатора, обычно необходимы ощутимые загрузки (до 30%), поскольку образованные нитроксильные частицы склонны к спонтанному распаду (схема 2.25), хотя их времени жизни достаточно для наблюдения с помощью ЭПР [164]. Замещенные как электронодонорными, так и электроноакцепторными группами NHPI-производные менее кинетически стабильны, по сравнению с незамещенным NHPI [165].

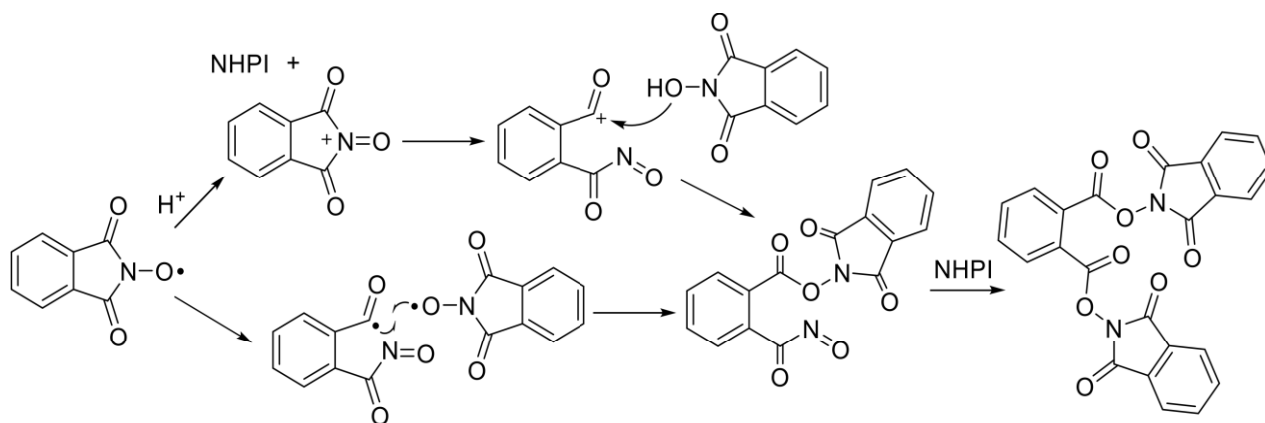


Схема 2.25. Механизм тримеризации NHPI

В настоящее время изучены и широко используются комбинации [M]/TEMPO ([M] = Cu, Fe) и [M]/NHPI ([M] = Co, Cu, Fe, Mn). Комбинация [M]-катализатора с органо-катализатором на основе нитроксильных соединений позволяет окислять как неактивированные алканы, так и алкиларены, спирты и др. Этой теме посвящен ряд обзоров [72, 154, 161, 166-168], и она продолжает развиваться. В том числе активно разрабатываются гетерогенные катализаторы, в которых либо [M]-, либо органо-катализатор нанесены/входят в структуру гетерогенного катализатора/носителя. Известны также гетерогенные системы, где оба компонента каталитической системы являются нерастворимыми [169]. В этом разделе будут рассмотрены ключевые достижения и работы последних 10 лет в данной области.

2.2.4.1. Окисление C–H-группы

Окисление C–H-группы в алканах. Был синтезирован ряд липофильных N–ОН-катализаторов (схема 2.26), обладающих большей BDE O–H-связи по сравнению с NHPI, которые в комбинации с солями Co²⁺ и Mn²⁺ показали повышенную активность в реакции окисления циклогексана до адипиновой кислоты или смеси циклогексанон/циклогексанол [170].

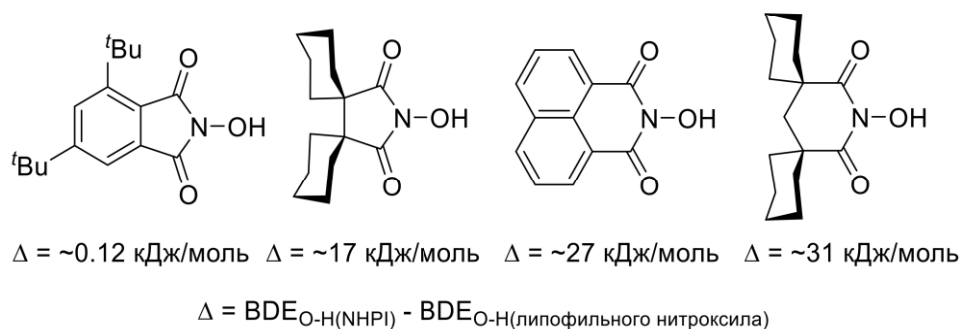


Схема 2.26. Относительные значения $\text{BDE}_{\text{O-H}}$ липофильных органо-катализаторов

Комбинация хелатного Cu-комплекса **A** (схема 2.27) с NHPi позволила окислить изобутан с высокой конверсией и селективностью с образованием *трет*-бутанола. Эта система позволяет также окислять этан, *n*-бутан, *n*-пропан и циклогексен (преимущественно в аллильное положение, с образованием циклогексенона) и ряд алкиларенов без переокисления и расщепления C–C-связи [171]. NHPi здесь играет неклассическую роль: он все еще является НАТ-агентом, но между молекулой реагента и лигандом [M]-комплекса. Биомиметический Cu-комплекс в условиях реакции принимает два H-атома от NHPi, после чего претерпевает внутримолекулярный одноэлектронный перенос: Cu^{2+} восстанавливается органическим лигандом до Cu^{1+} . За этим следует активация молекулы O_2 и образование целевого продукта.

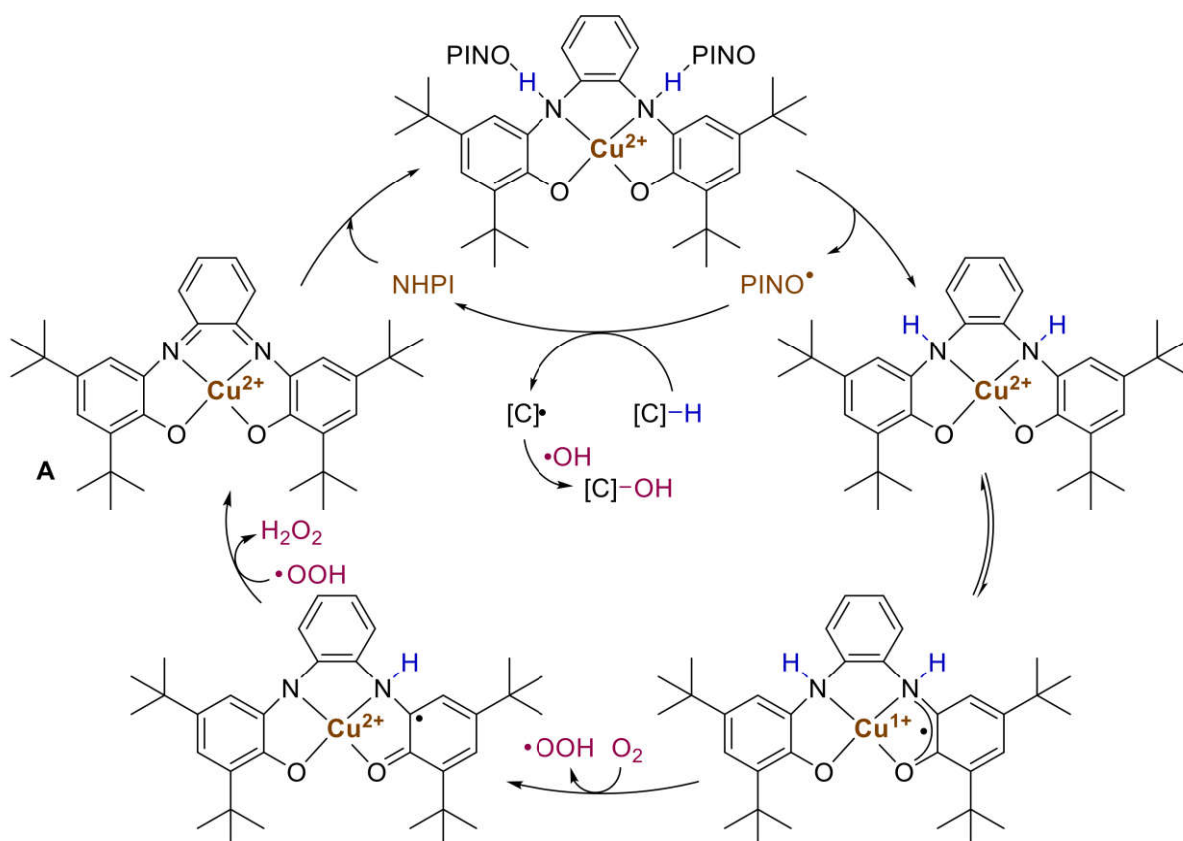


Схема 2.27. Механизм [M]-/органокатализируемого окисления при содействии лиганда

Окисление C–H-группы в алкенах. При использовании $\text{Fe}(\text{acac})_3$ [172] или гетерогенного Co^{2+} -катализатора [173] в комбинации с NHPI в окислении алкенов происходит функционализация аллильного положения с получением циклогексенилгидропероксида [172] или циклогексенона [173] соответственно.

Оксифункционализация ненасыщенной C=C-группы стирола с использованием [Co]/NHPI-каталитической системы может сопровождаться присоединением PINO к одному из атомов углерода [174], причем изменение условий реакции позволяет селективно получать спирт или кетон (схема 2.28).

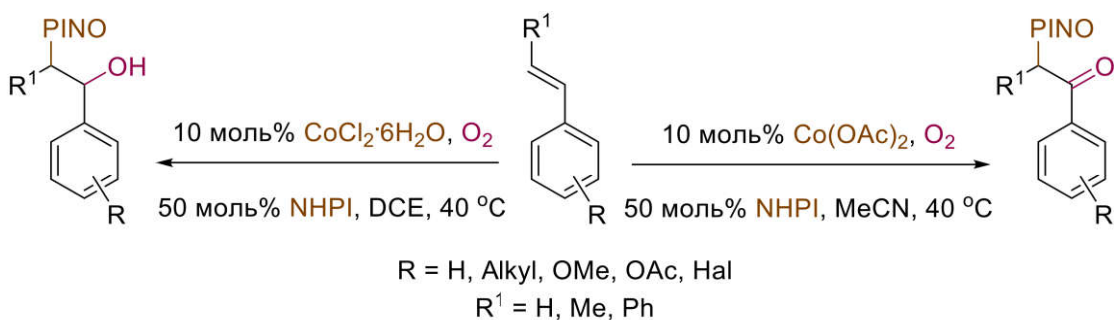


Схема 2.28. Оксифункционализация производных стирола

Окисление С–Н-группы в алкиларенах. Алкиларены обычно окисляются в достаточно мягких условиях, но за счет повышенной активности обычно наблюдается образование ArC(O)OH и ArC(O)R при использовании гомогенных катализаторов в зависимости от исходного реагента, и остановить реакцию на стадии образования альдегида или спирта непросто. На примере окисления этилбензола с использованием $\text{Co(OAc)}_2/\text{NHPI}$ -каталитической системы было показано, что добавление каталитических количеств ионных жидкостей (1 моль% 1-бутил-3-метилимидазолий октилсульфата, $[\text{bmim}][\text{OscOSO}_3]$) способно существенно повысить конверсию (35% вместо 8% в отсутствие ионной жидкости) [175]. Предполагается, что $[\text{bmim}][\text{OscOSO}_3]$ сольватирует NHPI и повышает его растворимость в этилбензоле, за счет чего реакция протекает более эффективно.

Для селективного получения производных бензальдегида была предложена каталитическая система на основе $\text{Co(OAc)}_2/\text{NHPI}$, где использовался HFIP в качестве растворителя [176]. Авторы предполагают, что HFIP образует прочные водородные связи с альдегидной группой и замедляет дальнейшее окисление бензальдегида в 400 раз. Также было показано, что при использовании HFIP окисление этилбензола протекает преимущественно с образованием ацетофенона [177], а кумола – до кумилгидропероксида [178]. При замене Co(OAc)_2 на гетерогенный CoSiO_3 [179] или $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$ [180] наряду с бензальдегидом образуется до 30% бензойной кислоты.

Для эффективного окисления алкиларенов был получен ряд гетерогенных [M]-катализаторов [173, 181-184] и органо-катализаторов [185], однако зачастую

для их эффективной работы нужны более жесткие условия проведения реакции. Например, был получен Co-содержащий MOF, во внутренних порах которого находятся молекулы органо-катализатора – *N,N*-дигидроксипиромеллитимида (NDHPI) [185]. Авторы полагают, что повышение активности (16% конверсия толуола) такого катализатора, по сравнению с физической смесью компонентов каталитической системы (10% конверсия толуола) обусловлена координацией *N*-ОН-группы NDHPI с Co^{2+} -центрами в структуре MOF-а. Подобные предположения о положительном влиянии комплексообразования NHPI с $\text{Co}(\text{OAc})_2$ на эффективность реакции в уксусной кислоте высказывались и ранее [186-188]. Авторы предполагают, что индукционный период реакции связан с обменом лигандами в координационной сфере металла. При этом уксусная кислота замещается на молекулу NHPI, после чего атом Co^{2+} окисляется O_2 до $[\text{Co}^{3+}]\text{OO}\cdot$ -частицы, которая распадается, высвобождая PINO-радикал (схема 2.29).

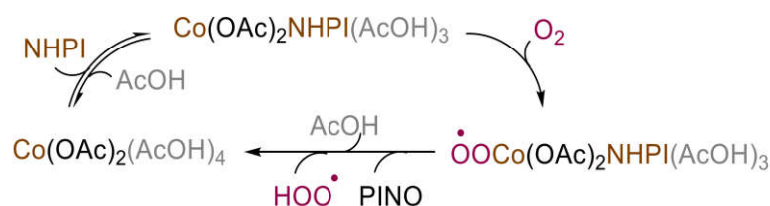


Схема 2.29. Механизм образования PINO, описанный в [186]

Хотя в ранних работах было показано, что NHSI обладает низкой каталитической активностью, в ряде последних работ была показана его высокая эффективность в комбинации с солями Co^{2+} [189] и Fe^{3+} [190] при окислении алкиларенов. Было показано, что при повышенной температуре NHSI менее подвержен распаду, за счет чего может быть регенерирован и использован повторно [190].

Наноккомпозит, полученный из Co-соли и меламина механохимическим синтезом, выполняет роль [M]- и органо-катализатора одновременно: N–H-группы, оставшиеся на поверхности наноккомпозита после механохимического синтеза, окисляются под действием Co^{2+} и O_2 , образуя N–ОН-группу, которая в

дальнейшем способна участвовать в переносе атома водорода (НАТ; схема 2.30) [191]. С помощью такого катализатора было эффективно проведено окисление ряда алкиларенов (конверсии 53-93%), а сам катализатор можно было использовать повторно (как минимум, 4 раза).

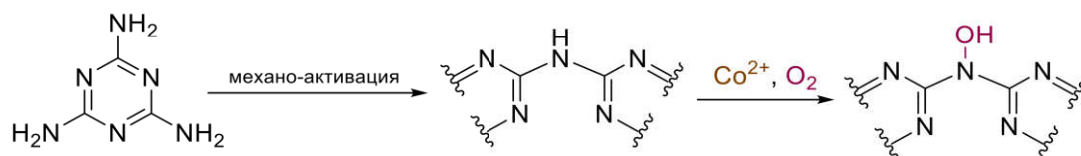


Схема 2.30. Схема формирования активного катализатора

Комбинация $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 4-гидрокси-замещенного ТЕМРО (4-ОН-ТЕМРО) показала себя эффективной в аэробном окислении изохромана (94% выход) [192].

В качестве органо-катализатора также может выступать ацетилацетон, который в комбинации с Со-порфирином позволяет окислять толуол с 14%-й конверсией [193].

Окисление С–Н-группы в алкилгетероаренах. Каталитическая система на основе Со/ННПИ-комбинации показала высокую эффективность в окислении алкилпиридинов и других алкилгетероаренов (схема 2.31) [194]; причем нет необходимости в использовании различного рода добавок.

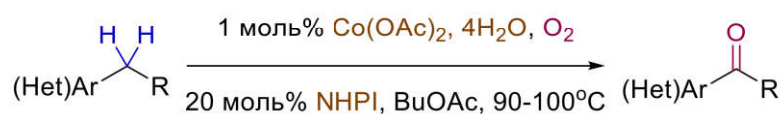


Схема 2.31. Окисление алкилгетероаренов

Поскольку ароматические гетероциклы очень часто встречаются в составе фармацевтически важных молекул, очень важно иметь возможность аэробной функционализации на последних стадиях синтеза, когда основной каркас молекулы уже собран. При наличии в молекуле двух реакционных центров (один – при гетероароматическом кольце, второй – через несколько связей от него), может возникнуть необходимость региоселективного окисления только одного из

них. Решение этой задачи заключалось в выборе реакционных условий, когда в физической смеси толуола и метилпиридина селективно окисляется только один из них, после чего выбранные условия были применены к ряду полициклических систем, содержащих более одного типа реакционного центра (схема 2.32) [195].

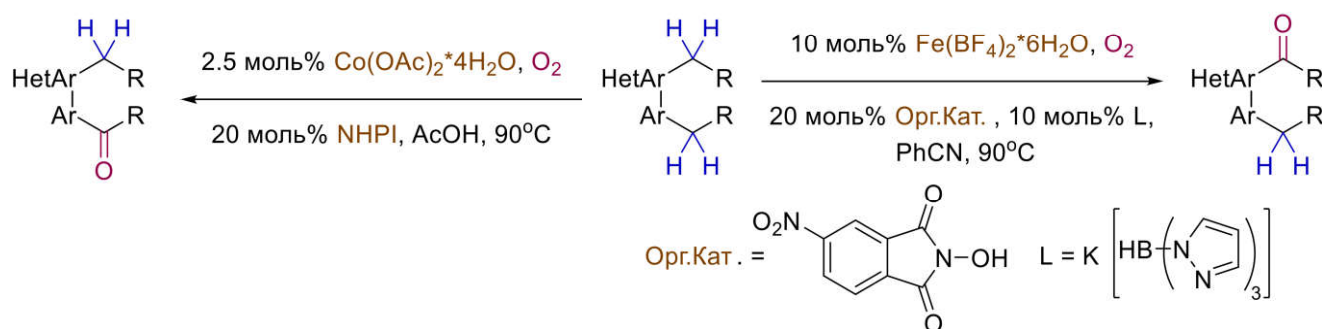


Схема 2.32. Реакционные условия для региоселективного аэробного окисления алкил(гетеро)аренов

Окисление С–Н-группы в спиртах. Неполное селективное окисление первичных и вторичных спиртов до карбонильных соединений, без образования кислот также является актуальной задачей. Для ее решения было предложено несколько комбинаций [М]/органокатализатор: [Cu]/TEMPO [196-202] и [Fe]/TEMPO [201]. При использовании [Cu]/TEMPO/KHSO₄-комбинации возможно селективное получение широкого ряда карбоновых кислот [203]. Например, разработанный хелатный комплекс, содержащий S-координирующий центр, который в процессе реакции замещается реагентами, позволяет проводить реакцию окисления ванилинового спирта с высокой селективностью в воде [200]. Количественного выхода ванилина удалось добиться при использовании смесей ацетон/вода и этанол/вода [200]. Была показана возможность иммобилизации одновременно [М]-катализатора ([Eu]) и органокатализатора (TEMPO) в структуре MOF-а [204].

Окисление С–Н-группы в других N-, O-содержащих реагентах. С–Н-группы, содержащие атом азота в α-положении (N–CH₃-группы), также поддаются функционализации с образованием N–C(O)H-групп [205, 206]. Региоселективность функционализации N-содержащих реагентов (главным

образом, третичных аминов) может определяться типом используемого растворителя: в кислой среде амино-группа протонируется, при этом соседняя C–H-группа не окисляется. Но в ацетонитриле свободная амино-группа активирует окисление соседней C–H-группы [207].

Интересная каталитическая система на основе Pd/NHPI/TolH-комбинации была разработана для гидроксирования ароматических соединений (схема 2.33) [208]. В предложенном процессе толуол выступает в роли со-катализатора, который помогает генерировать OH-радикалы, которые присоединяются к промежуточному палладациклу, и после восстановительного элиминирования PdCl₂ образуется гидроксированный продукт. Позднее для этого процесса была предложена каталитическая система на основе комбинации Pd/*n*-бутаналь [209, 210].

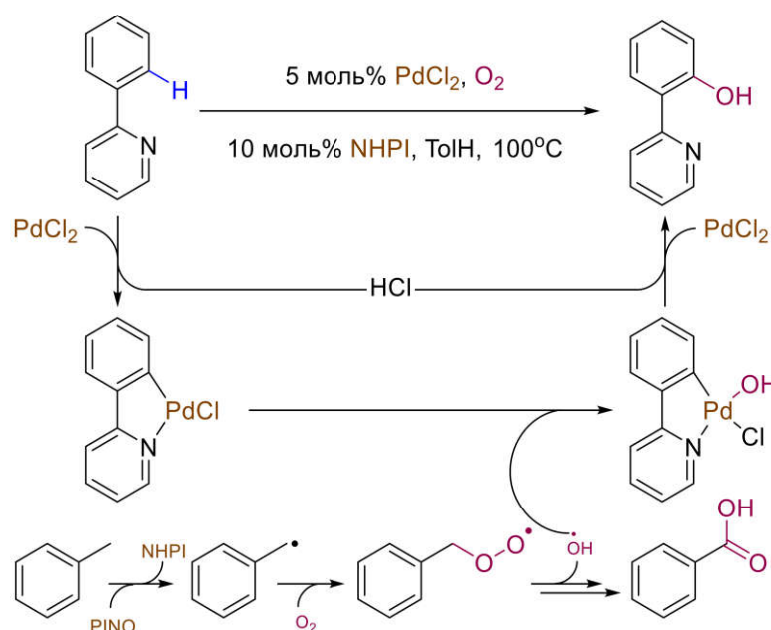


Схема 2.33. Механизм гидроксирования гетероаренов [208]

2.2.4.2. Окисление Si–H-группы

Первая работа по [M]-/органокатализируемому окислению Si–H- до Si–OH-группы вышла в 2002 году [211], было рассмотрено окисление ряда алкил- и арилзамещенных моно(гидрид)силанов с использованием комбинации Co/NHPI.

Следует отметить, что были приведены лишь данные по конверсии и селективности, но не изучена возможность масштабирования процесса.

2.2.4.3. Выводы по разделу. Добавление органо-катализатора часто позволяет значительно понизить температуру реакции окисления, но это требует больших количеств этого катализатора (до 50%). Были предприняты попытки получить гетерогенный органо-катализатор, чтобы снизить затраты на процесс. Однако нитроксильные органо-катализаторы, за исключением TEMPO, склонны к разложению в условиях реакции. O-содержащие соединения, особенно карбоновые кислоты, достаточно хорошо координируют [M]-соли, поэтому необходимо проводить тщательную очистку от [M]. Гетерогенные [M]-катализаторы позволяют частично избежать этой проблемы, но все же работают в более жестких реакционных условиях. Альтернативный путь решения проблемы очистки от [M]-солей – разработка каталитических систем, не требующих использования переходных металлов.

2.2.5. Аэробное окисление без использования переходных металлов

Аэробное окисление с участием O₂ в большинстве случаев протекает по радикальному механизму [212]. В связи с этим, для активации реагента обычно требуется катализатор, который способен участвовать в НАТ-процессах. На эту роль хорошо подходят вышеупомянутые нитроксильные катализаторы, которые широко используются в [M]-/органокатализируемом аэробном окислении. NHPi получил особую популярность из-за относительно высокой BDE O–H-связи, что позволяет образующемуся из него PINO-радикалу активировать широкое разнообразие различных типов C–H-групп [154]. Во многих случаях для проведения процесса окисления в отсутствие [M]-катализатора используют различные комбинации нитроксильного катализатора с медиаторами/катализаторами различной природы; среди которых наиболее часто используются альдегиды, ^tBuONO [213].

2.2.5.1. Окисление С–Н-группы

Окисление С–Н-группы в алканах. Переработка и пост-синтетическая модификация полимерных молекул является крайне актуальной задачей в настоящее время. Так, была предложена окислительная NHPI-катализируемая функционализация полиэтилена, которая протекает с уменьшением молекулярной массы полимерного субстрата в результате расщепления С–С-связей и образования гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп, позволяющих проводить дальнейшую химическую модификацию [214]. При использовании NHPI в MeCN-растворе при окислении циклогексана возможно селективное получение адипиновой кислоты [215]. Было показано, что MeCN активно участвует в образовании PINO из NHPI (понижает BDE_{O-H}) и понижает барьер активации элементарных стадий реакции за счет образования водородных связей.

Впервые было предложено одностадийное окисление циклогексана до капролактона, протекающее при использовании системы NHPI/PhC(O)H с 12%-й конверсией [216].

Оксифункционализация алкенов. При окислении неактивированных алкенов при комнатной температуре в присутствии комбинации NHPI/изобутиральдегид происходит селективное образование эпоксидов (схема 2.34) [217]. Еще одна система была разработана также для эпоксидирования алкенов в HFIP, где в качестве катализаторов используются сложный эфир Ганча и дикетопиперазин [218]. Без использования добавок [219] или в присутствии $tBuOOH$ имеет место одновременное присоединение OOH-группы и PINO к кратной связи [220].

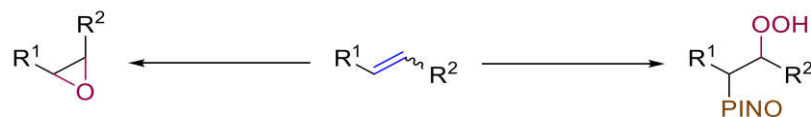


Схема 2.34. Оксифункционализация алкенов

Окисление С–Н-группы в алкиларенах. Ряд алкиларенов был окислен с использованием основных промоторов: $t\text{BuOK}$ в присутствии 18-краун-6 [221] или NaOH в водно-спиртовых смесях [222].

Нитроксильные катализаторы в отсутствие [M]-катализатора также могут катализировать процесс. Однако при этом для генерирования активной каталитической формы необходимы более высокие температуры [223], а благодаря отсутствию переходного металла возможно селективное получение пероксидов. Так, при использовании тетра(галоген)-замещенных NHPI-производных окисление циклогексилбензола протекает с высокой эффективностью с образованием соответствующего гидропероксида [224]. Наиболее эффективным в этом процессе оказался тетрахлор-замещенный NHPI ($\text{Cl}_4\text{-NHPI}$). Также был разработан многократно рециклизуемый гетерогенный катализатор на основе наноразмерного пористого углерода с оболочкой из органического дендримера, содержащего в структуре NHPI [225]. Этот катализатор с высокой эффективностью позволяет окислять этилбензол и другие алкиларены.

Окисление С–Н-группы в алкилгетероаренах. Вне зависимости от положения заместителя, алкилгетероарены, а также алкиларены могут быть окислены в системе NHPI/ $t\text{BuONO}$ [226, 227]. Под действием $t\text{BuONO}$ из NHPI образуется PINO, после чего реакция протекает по классическому механизму (схема 2.19). Основные медиаторы процесса, например, CsF/AcOH [228], или $t\text{BuOK}/\text{DMCO}$ [229] также оказываются эффективными.

Окисление С–Н-группы в спиртах. Часто для окисления спиртов используются системы на основе TEMPO, в том числе, иммобилизованного на различных гетерогенных подложках [230]. Однако зачастую без дополнительного активатора реакция не идет. Например, при использовании TEMPO, иммобилизованного на оксиде графена, и NaNO_2 возможно окисление ароматических спиртов [231]. Еще более эффективным катализатором аэробного окисления является ковалентно-связанный каркасный материал (Covalent Organic

Framework – COF), содержащий в своей структуре TEMPO [232], где в качестве добавки также используется NaNO_2 .

Комбинация AZADO/ NaNO_2 (AZADO – 2-азаадамантан-*N*-оксил) проявляет каталитическую активность по отношению к алифатическим спиртам [233]. При использовании AZADOL/ NaNO_2 -системы (AZADOL – *N*-гидрокси-2-азаадамантан) возможно окисление диацетонфруктозы в граммовых количествах (схема 2.35) [234].



Схема 2.35. Окисление диацетонфруктозы [234]

Ковалентно-связанный органический каркасный материал на основе триазина позволяет окислять производные бензилового спирта до соответствующих альдегидов (выходы 19-87%), при этом катализатор выдерживает как минимум 4 рециклизации [235]. Комбинация Zr-MOF-ов, имеющих в структуре фрагменты NHPI или NDHPI, с $t\text{BuONO}$ позволяет окислять вторичные спирты до карбонильных соединений с ^1H ЯМР выходами 89-100% [236].

Окисление C–H-группы в других N-, O-содержащих реагентах. C–H-группы, содержащие в α -положении карбонильную или имино-группу обладают повышенной кислотностью, вследствие чего под действием основания они образуют енолят-анион или [M]-енамин, который присоединяет молекулу O_2 с образованием гидропероксида. Дальнейшее восстановление последнего под действием фосфита (схема 2.36) [237-239] или с участием интермедиатов реакции [240, 241] приводит к формированию гидрокси-производного.

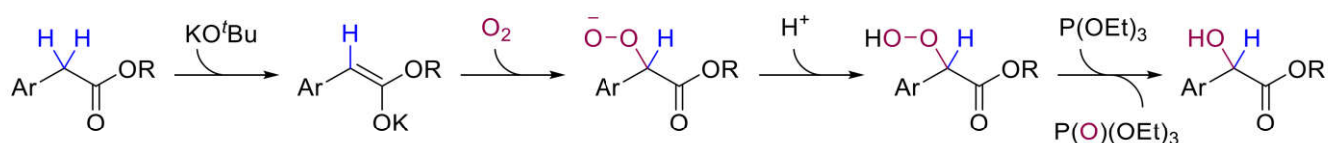


Схема 2.36. Механизм аэробного окисления арилацетатов [238]

Ненасыщенные лактоны могут катализировать окисление α -азот-содержащих C–H-групп в присутствии диазобикаклооктана (DABCO) [242, 243] или α -O-содержащих C–H-групп в присутствии диметиламинопиридина (DMAP) [244]. Предполагается, что лактон **B** под действием O_2 образует гидропероксид-радикал и C-центрированный радикал **C**. Затем происходит одноэлектронное окисление молекулы реагента, депротонирование и рекомбинация с гидропероксид-радикалом (схема 2.37).

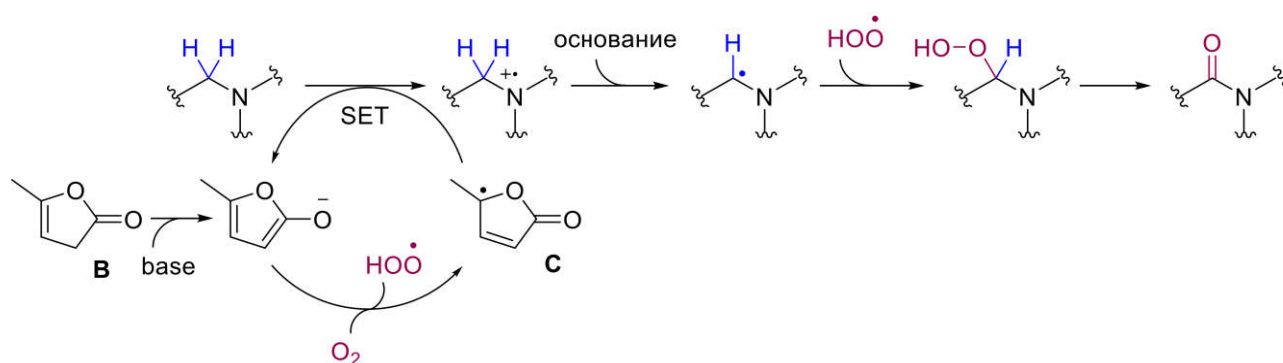
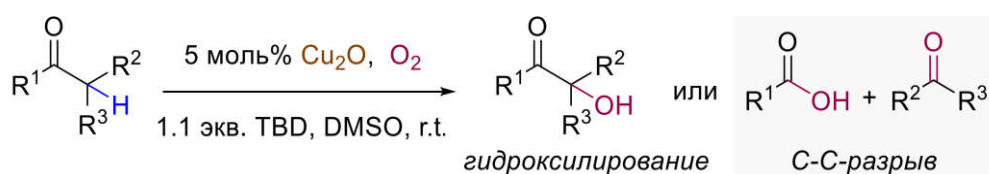


Схема 2.37. Механизм аэробного окисления арилацетатов

При использовании CuO/TBD/DMCO-системы (TBD – триазабициклодецен) было показано, что селективность процессов гидроксирования или расщепления C–C-связи зависят от структуры реагента: менее активные α -метил-кетоны более склонны к образованию спирта, в то время как более активные α -арил-кетоны – к переокислению с расщеплением C–C-связи (схема 2.38) [245]. Примечательно, что селективное образование продукта гидроксирования было возможно только при использовании CuO/TBD/DMCO-комбинации, а замена Cu^{1+} -источника, основания и растворителя приводила к резкому падению селективности. На основе экспериментов и DFT-расчетов было выдвинуто предположение, что TBD участвует в восстановлении образующегося пероксида до спирта. Подавления побочного процесса можно добиться с добавлением PPh_3 .



Выборочные примеры:

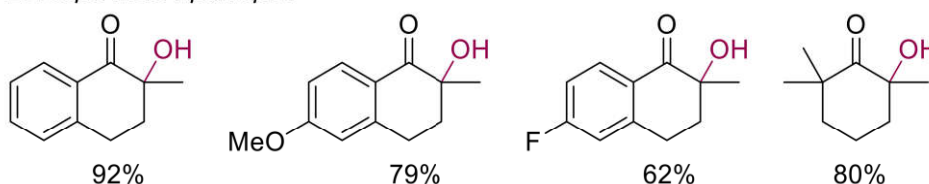


Схема 2.38. Окисление активированных C–H-групп [245]

Впоследствии были выявлены интересные особенности: при замене основания на похожие по структуре диазабициклоундекан (DBU) или *N*-метилтриазабициклодецен (MTBD), наблюдается существенное падение эффективности реакции, а в отсутствие Cu-катализатора она протекает не менее эффективно (при использовании 1 экв. TBD). При уменьшении количества TBD до каталитического (20 моль%), селективность уменьшается незначительно [246]. По результатам данных 1D и 2D ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и DFT-расчетов установлено, что TBD выступает в роли водородно-связывающего катализатора, который облегчает восстановление пероксида до соответствующего спирта с помощью ДМСО.

Хороших выходов удалось добиться для полициклических систем, но, например, 2-метилциклогексанон был получен с выходом лишь 23% [246]. Эту проблему удалось решить использованием CsCO₃ в качестве основания и трифенилфосфина в качестве восстановителя [247]. Каталитическая система также подходит для получения амидов [248].

2.2.5.2. Окисление Si–H-группы

Для окисления гидридсиланов был предложен гетерогенный COF-материал, в структуру которого входит фрагмент NHPI [249]. В присутствии *трет*-бутилнитрита возможно аэробное окисление ряда алкил- и арил-гидридсиланов с хорошими выходами по ГХ-МС.

2.2.5.3. Выводы по разделу

Несмотря на все успехи в органо-катализируемом аэробном окислении, без использования переходных металлов, активности этих систем зачастую не хватает для решения сложных синтетических задач. Количество работ в этом направлении мало, по сравнению с вышеописанными [M]-/органокатализируемыми. Для повышения активности органо-катализируемого окисления часто используют электрохимическую и фото-активацию, а также энзимный катализ, которые не рассматриваются в данном обзоре.

2.2.6. Заключение. Аэробное окисление

Таким образом, данное направление продолжает интенсивно развиваться. Предлагаются новые эффективные каталитические системы для аэробного окисления, позволяющие активировать C–H-группы, имеющие разное окружение.

[M]-катализируемое аэробное окисление (раздел 2.3) характеризуется относительно высокими температурами процесса, повышенным давлением O₂ или воздуха, и зачастую очень времязатратны. При правильном выборе катализатора возможно добиться высоких выходов и селективности. Гетерогенные [M]-катализаторы требуют еще более высоких температур.

Органо-катализируемое аэробное окисление (раздел 2.5) имеет более ограниченное применение. Органо-катализатор в этом варианте может инициироваться при повышении температуры либо при использовании со-активатора (альдегида, ^tBuONO и др.) – реакция в этом случае может протекать и при температурах, близких к комнатной. Преимуществом метода является более высокая экологичность процесса благодаря отсутствию необходимости использовать переходные металлы.

[M]-/органокатализируемое аэробное окисление (раздел 2.4) за счет использования двух типов катализаторов позволяет объединить их преимущества: реакции протекают эффективно при температурах, близких к комнатной, при атмосферном давлении O₂ (воздуха) и имеет высокую применимость к сложным органическим молекулам, в частности к пост-синтетической модификации. Это достигается за счет кооперации [M]- и органо-катализаторов, что позволяет за

счет постадийного переноса электронов от восстановителя (субстрата) к окислителю (O_2) снизить общую энергию активации процесса.

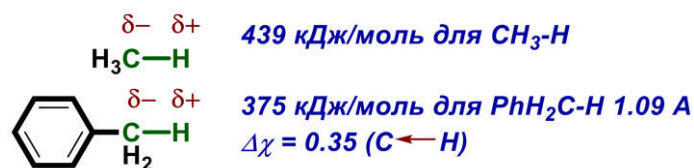
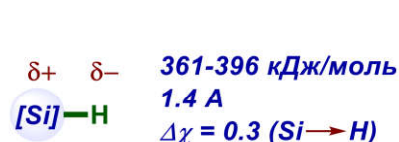
Следует отметить, что до начала наших исследований аэробное окисление не было использовано в качестве препаративного метода для активации Si–H- или C–H-групп в составе кремнийорганических соединений. Не были разработаны общие подходы к введению функциональных групп непосредственно к Si-атому или в органический заместитель кремнийорганических соединений.

3. Обсуждение результатов

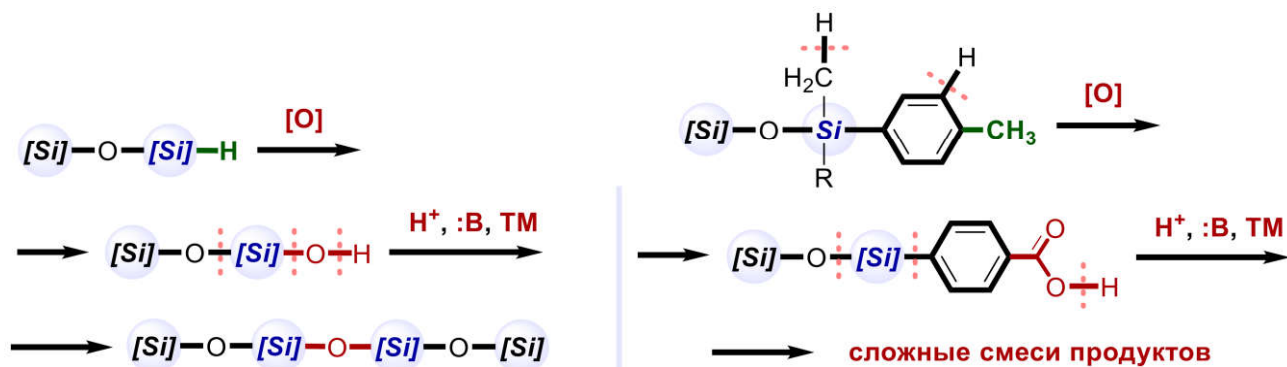
При подготовке данного раздела использованы публикации автора [189, 250-253].

Цель исследования – разработка универсального метода аэробного [M]-/органокатализируемого окисления Si–H- и C–H-групп в составе КОС: гидридсиланов общей формулы $(R_3SiO)_m(RO)_nR_pSiH_q$ и алкиларилсиланов общей формулы $(R_3SiO)_nR_mSi(Alkylaryl)_p$. Однако существенные различия в типе поляризации и энергии диссоциации (BDE) Si–H- и C–H-связей значительно усложняли решение этой задачи (рисунок 3.1, (1)). Во-первых, BDE Si–H-связи ниже BDE C–H-связи (таблица 2.1); во-вторых, H-центр в Si–H-группе обычно имеет гидридный характер, в отличие от протонного характера H-центра в C–H-группе. В связи с этим, Si–H-группа является более реакционноспособной при ее (аэробном) окислении до Si–OH-группы. В то же время, Si–OH-группа в присутствии кислот, оснований легко подвергается межмолекулярной конденсации с образованием Si–O–Si-группы (рисунок 3.1, (2)), что негативно влияет на селективность реакции и затрудняет выделение силанолов. Поэтому для разработки эффективного препаративного метода получения силанолов (и их производных) с помощью аэробного окисления Si–H- до Si–OH-группы, кроме высокой активности каталитической системы, немаловажным является селективность метода, а также возможность легкого отделения целевого продукта от реакционной массы.

(1) Реакционная способность:



(2) Описано несколько примеров, стабильность продуктов не известна:



(3) Применимость к полимерным и полифункциональным производным:

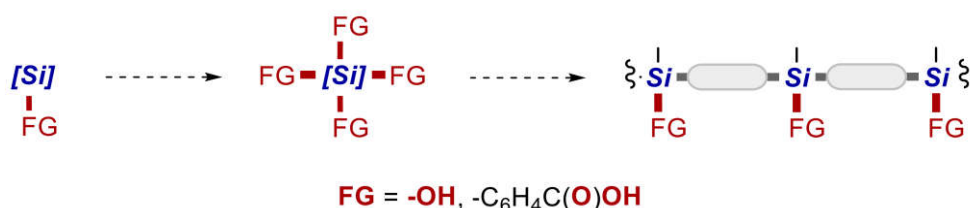


Рисунок 3.1. Проблемы и задачи исследования

Окисления С–Н-группы в составе КОС – еще более сложная задача, которая связана с вышеупомянутыми различиями в типе поляризации и энергии С–Н- и Si–Н-связей. Это требует применения более «жестких» условий реакции при окислении С–Н-группы, что отрицательно влияет на селективность процесса. Во-первых, в составе КОС – алкиларилсиланов – кроме целевых α-С–Н-групп при арильном заместителе (ArС–Н-группы), существуют и другие типы С–Н-групп: SiСН₂–Н, Ar–Н и т.д., которые также способны подвергаться окислению. Во-вторых, повышается вероятность протекания других побочных реакций, связанных с деструкцией органосилоксанового остова молекулы (в т.ч. Si–O–Si- и Si–Ar-групп) под действием окислителей, металлов переменной валентности и кислотных примесей (рисунок 3.1, (2)).

Еще одна важная проблема – это возможность применения метода функционализации не только к мономерным, но и к олигомерным и полимерным КОС (рисунок 3.1, (3)), поскольку промышленно важные КОС, в основном являются олигомерными и полимерными продуктами. Как правило, химические реакции, применяемые для функционализации мономеров, непригодны для высокомолекулярных соединений. Это объясняется конформационными и конфигурационными эффектами, низкой растворимостью и другими причинами.

Таким образом, важно было разработать не только активную, но и селективную окислительную систему, способную эффективно окислять Si–H- или C–H-группу в составе КОС различной структуры до их функционализированных производных.

Как было описано в разделе 2, методы аэробной функционализации органических соединений достаточно широко изучены и позволяют получать широкий ряд O-содержащих органических соединений. Наиболее эффективные каталитические системы аэробного окисления основаны на комбинации [M]- и органо-катализаторов. Кооперация компонентов каталитической системы позволяет за счет постадийного переноса электронов от восстановителя (субстрата) к окислителю (O_2), снизить общую энергию активации процесса и тем самым смягчить условия и повысить регио- и хемоселективность реакции (рисунок 3.2, (1) и (3)). Однако применимость этих методов к функционализации кремнийорганических соединений ранее не изучалась (рисунок 3.2, (1)).

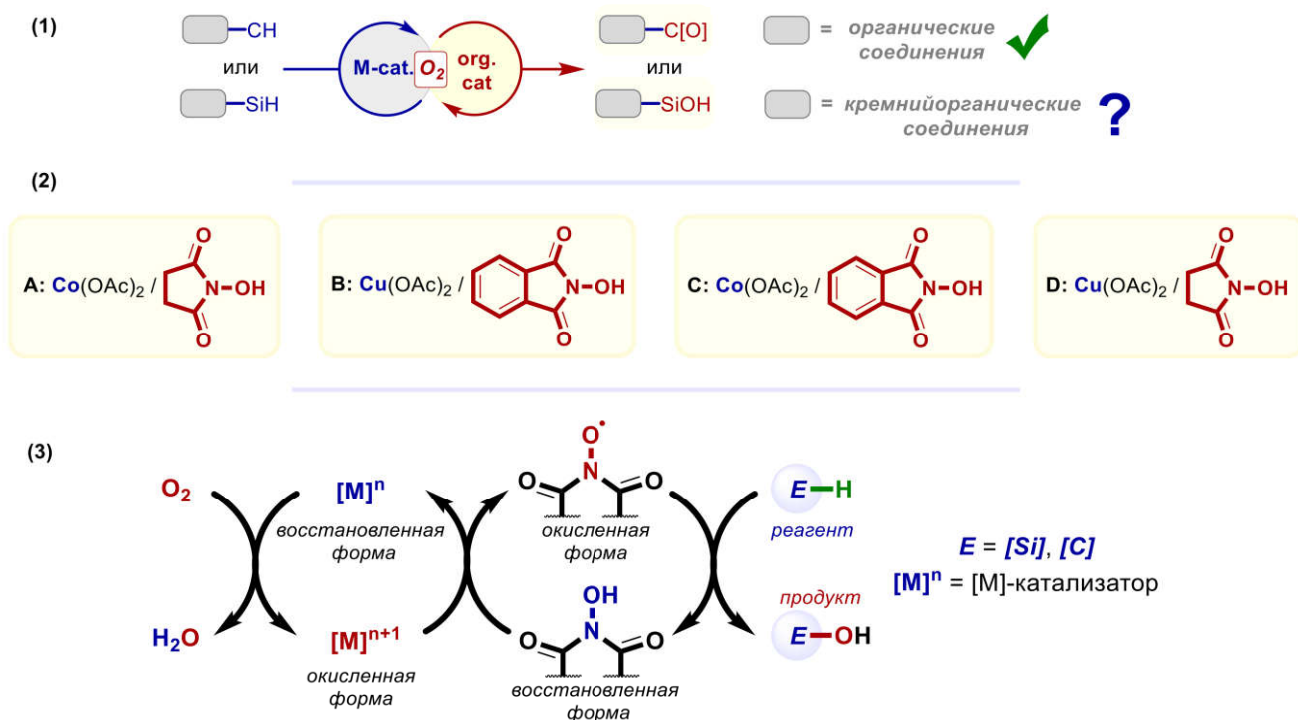


Рисунок 3.2. Аэробное $[M]$ -/органокатализируемое окисление

На основании литературных данных выбран ряд коммерчески доступных органо-катализаторов ($Ph_2P(O)H$; $PhSH$; $PhC(O)H$; $NHPI$ – N -гидроксифталимид; $NHSI$ – N -гидрохисукцинимид), способных в мягких условиях образовывать радикал, который мог бы выступать в качестве каталитически активной частицы. Изучена активность этих соединений в комбинации с солями переходных металлов, которые имеют две или более устойчивые степени окисления (Cr^{n+} , Mn^{n+} , Fe^{n+} , Co^{n+} , Ni^{n+} , Cu^{n+} , Ce^{n+} , $n = 1-4$), в реакциях аэробного окисления $Si-H$ - или $C-H$ -групп (таблицы 4.1-4.7). В результате оптимизации условий окисления $Si-H$ - или $C-H$ -групп в составе КОС были выбраны четыре наиболее эффективные кооперативные каталитические системы: (A) $Co(OAc)_2/NHSI$, (B) $Cu(OAc)_2/NHPI$, (C) $Co(OAc)_2/NHPI$, (D) $Cu(OAc)_2/NHSI$ (рисунок 3.2, (2)). Кроме высокой эффективности, эти системы, по сравнению с другими, выделяются: низкой стоимостью компонентов каталитической системы, обеспечивают мягкие условия и простоту проведения эксперимента (атмосферное давление, температура, близкая к комнатной, отсутствие необходимости в специальном химическом оборудовании и т.д.). Процесс сопровождается *in situ* генерированием активной формы катализатора – нитроксильных радикалов

[сукцинимид-*N*-оксильный радикал (SINO) или фталимид-*N*-оксильный радикал (PINO)] – которая далее способна активировать Si–H- или C–H-группу (рисунок 3.2, (3)).

3.1. Аэробное [M]-/органокатализируемое окисление Si–H-группы

При подготовке данного раздела использованы публикации автора [250, 251].

3.1.1. Разработка метода окисления Si–H-группы мономерных реагентов

На первом этапе исследования была проведена тщательная оптимизация условий аэробного окисления гидридсилоксана **1h** в силоксанол **2h** с использованием четырех вышеупомянутых каталитических систем: Co(OAc)₂/NHSI, 60 °C (**A**); Cu(OAc)₂/NHPI, 60 °C (**B**); Co(OAc)₂/NHPI, 30 °C (**C**); Cu(OAc)₂/NHSI, 60 °C (**D**) (таблицы 4.8-4.12). Была также изучена стабильность силоксанола **2h** в условиях реакции (системы **A–D**) при оптимальном соотношении реагентов: 0,01 экв. [M] / 0,2 экв. органокатализатора / 1 экв. **1h** и концентрации **1h** 0,45 М в MeCN.

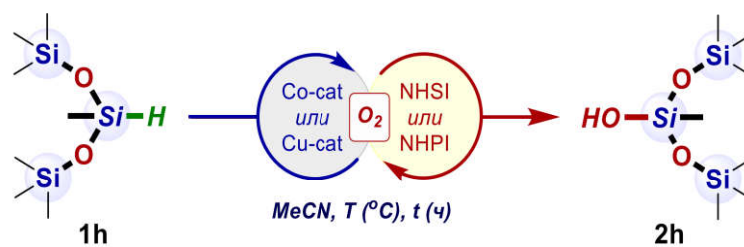
Для сравнения общей эффективности (активности и селективности) каталитических систем **A–D** было определено четыре параметра (рисунок 3.3, таблица 4.13):

(1) время индукции (t_{ind}) – характеризует время, необходимое для формирования активной формы органокатализатора – нитроксильных SINO или PINO радикалов (рисунок 3.2);

(2) C_{max} – максимальная конверсия Si–H- в Si–OH-группу;

(3) t_{conv} – время от смешения реагентов до момента, когда наблюдается C_{max} , т.е. характеризует скорость реакции;

(4) t_{stab} – время от начала реакции до момента, когда начинается заметное уменьшение содержания Si–OH-продукта (на 10% и более) за счет конденсации, т.е. характеризует стабильность Si–OH-продукта в данной каталитической системе.



Система/ Параметр	A, Co/NHSI	B Cu/NHPI	C, Co/NHPI	D, Cu/NHSI
t_{ind}	$\ll 1$ ч	< 1 ч	≤ 1 ч	~ 30 ч
C_{max}	99–100%	97%	90%	46%
t_{conv}	1–2 ч	3–4 ч	7–8 ч	3 дня
t_{stab}	> 5 дней	> 1 дня	15 ч	> 5 дней

Изменение содержания 2h со временем в MeCN

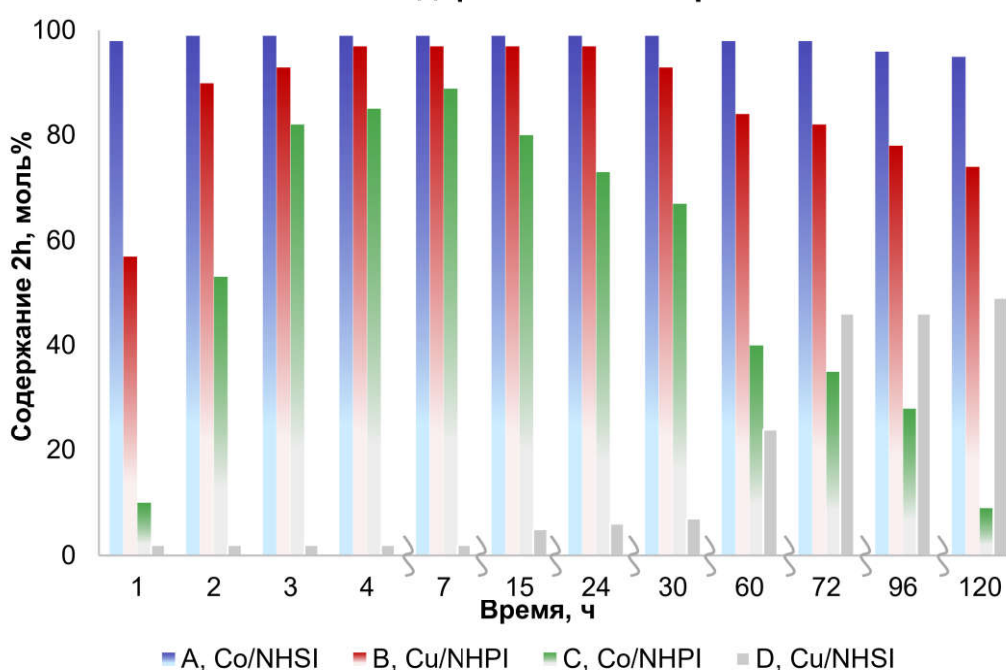


Рисунок 3.3. Кинетика окисления **1h** в каталитических системах **A, B, C** и **D** в MeCN

На эффективность процесса также существенно влияет температура:

- система **Cu/NHSI (D)** становится активной при 60 °C;
- система **Co/NHPI (C)** активна при 30 °C, а повышение температуры до 60 °C приводит к снижению селективности;
- системы **Co/NHSI (A)** и **Cu/NHPI (B)** активны в диапазоне 30-60 °C, с максимумом при 60 °C.

3.1.1.1. Система Cu/NHSI. Как показано на схеме 3.3, система **Cu/NHSI (D)** наименее активна и имеет длительный индукционный период – t_{ind} 15-30 ч; заметная конверсия **1h** в **2h** (24%) наблюдается только через 2.5 дня. Максимальная конверсия (C_{max}) – 46% – достигается через 3 суток (t_{conv}) и далее практически не изменяется (это может быть связано с химической деструкцией компонентов каталитической системы и активной формы катализатора); t_{stab} – более 5 дней.

3.1.1.2. Система Co/NHPI. Система **Co/NHPI (C)** значительно активнее, чем **Cu/NHSI (D)**, кроме того, система **C** является единственной высокоактивной при комнатной температуре (25-30 °C). Заметная конверсия **1h** в **2h** (53%) наблюдается через 2 ч; t_{ind} составляет около 1 часа. За 7-8 ч (t_{conv}) конверсия достигает 90 % (C_{max}), после чего содержание **2h** в реакционной смеси начинает снижаться за счет побочных процессов с образованием в основном продуктов конденсации, т.е. t_{stab} составляет около 15 ч. Далее содержание **2h** в реакционной смеси снижается до 80% через 15 ч и продолжает понижаться до 35% (через 3 дня) и до 9% (через 5 дней).

3.1.1.3. Система Cu/NHPI. Система **Cu/NHPI (B)** еще более активна и, что особенно важно, более селективна, чем система **Co/NHPI (C)** (рисунок 3.3). Заметная конверсия **1h** в **2h** (57%) наблюдается через 1 ч; t_{ind} менее 1 часа. Конверсия достигает 97% (C_{max}) за 3-4 ч (t_{conv}). Содержание продукта остается на том же уровне в течение 1 дня и никаких побочных продуктов не образуется. Лишь позднее содержание **2h** заметно снижается – до 84% через 2,5 дня и до 74% через 5 дней, то есть, t_{stab} значительно превышает 1 день.

3.1.1.4. Система Co/NHSI. Система **Co/NHSI (A)** заметно выделяется в выбранном ряду каталитических систем (**A–D**) как по активности, так и по селективности (рисунок 3.3). При использовании системы **A** почти количественная конверсия **1h** в **2h** ($C_{max} = 99-100\%$) наблюдается всего за 1-2 ч (t_{conv}). t_{ind} значительно меньше 1 часа. Что касается стабильности силоксанола **2h** в условиях реакции, то его содержание снижается только до 95% за 5 суток, т.е. t_{stab} превышает 5 суток. Важно отметить, что это достаточно высокая эффективность

для процессов аэробного окисления (см. значения t_{ind} , t_{conv} и C_{max}) с учетом мягких условий реакции. Следует также отметить высокую селективность процесса и устойчивость таких малостабильных соединений, как Si–ОН-продукты (см. значение t_{stab}) в данных условиях. В частности, это может быть важно для получения еще менее устойчивых производных, чем силоксанола, например, алкоксисиланолов.

3.1.1.5. Сравнительная характеристика систем **A**, **B**, **C** и **D**

Говоря о двух важных параметрах каталитических систем **A**, **B**, **C** и **D** – о селективности и активности – следует отметить несколько деталей. Во-первых, селективность определяется устойчивостью Si–ОН-реагентов к конденсации в соответствующие (поли)силоксаны (характеризуется t_{stab}). Системы на основе NHPI-катализаторов – **Co/NHPI (C)** и **Cu/NHPI (B)** – менее селективны в этом отношении, а системы на основе NHSI-катализаторов – **Cu/NHSI (D)** и в большей степени, **Co/NHSI (A)** – более селективны. Эту тенденцию, вероятно, можно объяснить более высокой кислотностью NHPI по сравнению с NHSI и соответствующих продуктов их превращения в ходе реакции, которые могут катализировать конденсацию Si–ОН-групп. Следует также учитывать влияние Co- и Cu-ионов, а также их комплексов с органическими катализаторами, на селективность. На самом деле, системы на основе Co-ионов проявляют меньшую селективность, чем системы на основе Cu-ионов, при условии, что сравниваются системы с одним и тем же органо-катализатором (например, системы **B** и **C**).

Во-вторых, активность характеризуется как максимальной конверсией (C_{max}), общим временем ее достижения (t_{conv}), так и продолжительностью индукционного периода (t_{ind}). Действительно, сравнение четырех различных каталитических систем (**A**, **B**, **C** и **D**) при окислении одного и того же субстрата (**1h**) показывает различия не только в первых двух параметрах (C_{max} и t_{conv}), но и в индукционном периоде (t_{ind}) (рисунок 3.3). По-видимому, этот эффект обусловлен не только реакционной способностью каталитически активной формы катализатора (например, SINO или PINO), но и скоростью ее формирования,

временем жизни и содержанием (в реакционной массе), которые зависят от типа каталитической системы и условий реакции.

Однако этих результатов недостаточно для понимания закономерностей [M]-/органокатализируемого аэробного окисления, для установления связи «структура – реакционная способность – каталитическая система», что позволило бы более рационально подойти к выбору каталитической системы.

3.1.1.6. Исследование механизма аэробного окисления на примере систем **A** и **B**

Как следует из литературных данных и наших собственных результатов, окисление субстрата начинается с реакции SINO-радикала (генерируемого, в основном, реакцией NHSI с Co^{3+}) с Si–H-группой, приводящей к формированию Si-центрированного радикала – $\text{Si}\cdot$ (рисунок 3.4). Дальнейшее взаимодействие $\text{Si}\cdot$ с O_2 приводит к образованию O-центрированного силилперокси-радикала – $\text{Si}-\text{OO}\cdot$. Последний, в свою очередь, реагирует с NHSI и превращается в силилгидропероксид $\text{Si}-\text{OOH}$, автокаталитически генерируя SINO-радикал. Реакция силилгидропероксида с Co^{2+} -солями дает целевой Si–OH-продукт.

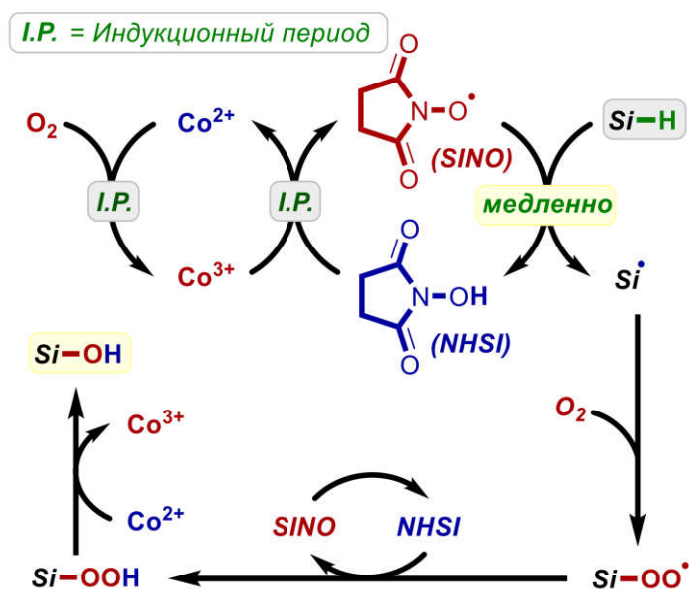
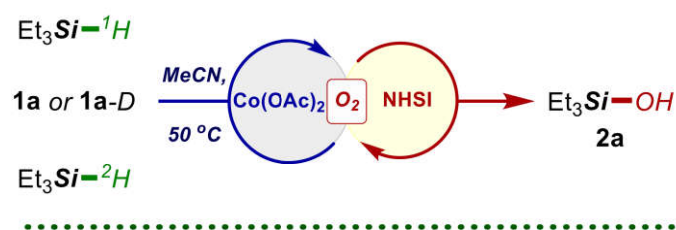


Рисунок 3.4. Предполагаемый механизм окисления Si–H-группы

Мы сравнили кинетику окисления Et_3SiH (**1a**) и дейтерированного Et_3SiD (**1a-D**) в системе Co/NHSI (**A**) (рисунок 3.5). Для изучения выбраны **1a** и **1a-D**,

поскольку оба являются коммерчески доступными реагентами с H-изотопами и идентичными заместителями при Si-центре.



Параметр/ реагент	1a	1a-D
C_{max}	95%	90%
t_{ind}	< 5 мин	< 10-15 мин
t_{conv}	30–40 мин	1.5–2 ч

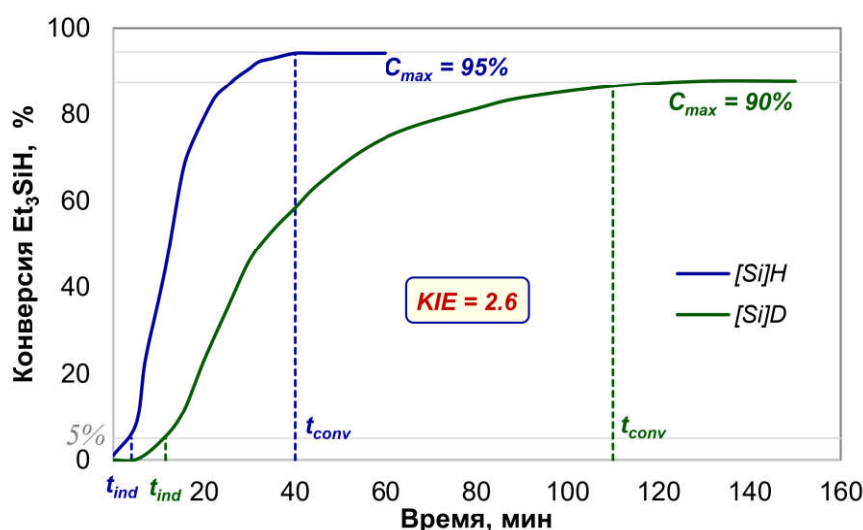


Рисунок 3.5. Кинетика окисления **1a** и **1a-D** в каталитической системе **Co/NHSI**

Действительно, для **1a** t_{ind} меньше 5 мин, t_{conv} составляет 30–40 мин, C_{max} ~95%. Однако для **1a-D** значения t_{ind} и t_{conv} возрастают: менее 10-15 мин и 1,5-2 ч соответственно, а C_{max} ~90%. По проведенным расчетам, кинетический изотопный эффект (KIE) составил ~2,6 (рисунок 3.5, 4.1). Такая значительная разница в t_{conv} для **1a** (30-40 мин) и **1a-D** (1,5-2 ч), а также первичный KIE свидетельствуют о том, что активация Si–H-связи является стадией, определяющей скорость реакции (рисунок 3.4). Также следует отметить разницу в t_{ind} для **1a** и **1a-D**. Это

дополнительно подтверждает, что любая стадия, в которой происходит разрыв Si–H-связи, является медленной.

Аналогичное кинетическое исследование системы **Cu/NHPI (B)** показало еще большую разницу в значениях t_{ind} , t_{conv} и C_{max} для **1a** и **1a-D**, а также в значении KIE, которое составило ~16. Это свидетельствует о еще большей чувствительности системы **B**, по сравнению с **A**, к природе Si–H-реагента (рисунок 4.2). Установленные различия в t_{ind} , t_{conv} и KIE, показывают, что любой из эффектов – электронный, стерический или липофильность Si–H-реагента (и др.), может существенно повлиять на реакционную способность Si–H. Далее необходимо определить, какой из перечисленных эффектов будет преобладать.

Таким образом, хотя система **Co/NHSI (A)** значительно более эффективна в окислении **1h**, чем другие каталитические системы, она может быть менее эффективной или совсем неэффективной для других Si–H-реагентов. В этом случае, возможно, будет необходимо использовать другие каталитические системы.

3.1.2. Применимость каталитических систем к широкому ряду мономерных Si–H-реагентов

Для выбора оптимальной каталитической системы было необходимо решить вопрос: будет ли различаться ее эффективность при окислении разных субстратов (Si–H-реагентов)? Дело в том, что тип (алкил-, арил-, силокси-, алкокси-группа и др.) и количество заместителей (1, 2 или 3), а также природа Si–H-реагента (мономерный, олигомерный или полимерный), значительно влияют не только на электронные и стерические эффекты при Si–H-центре, но и на растворимость этих высокогидрофобных КОС. Особенно ярко это проявляется в таком полярном растворителе, как MeCN, который является наиболее оптимальным для большинства каталитических систем (таблицы 4.9, 4.12). В случае олигомерных и особенно полимерных Si–H-реагентов природа растворителя также может влиять на конформацию макромолекулы и, следовательно, на доступность реакционного Si–H-центра. Все эти эффекты важны для применения метода к широкому кругу Si–H-реагентов. Однако важно

разделять их электронные и стерические эффекты, а также растворимость субстрата, и поэтапно изучать эти факторы. Чтобы судить об эффективности той или иной каталитической системы, необходимо поэтапное изучение влияния каждого фактора (электронные и стерические эффекты, растворимость субстрата и т.д.) и выбирать для этого соответствующий набор Si–H-реагентов.

Система **Co/NHSI (A)** показала наибольшую эффективность при окислении **1h** до **2h** как с точки зрения активности, так и селективности. При ее использовании был также получен более широкий ряд Si–OH-продуктов с трис(органо)- (**2a-c**), бис(органо)-моно(силокси)- (**2d-g**), моно(органо)-бис(силокси)- (**2h-l**) и трис(силокси)-заместителями (**2m**) при Si–OH-центре с линейной, циклической и разветвленной структурой (рисунок 3.6; подраздел 4.3.2). Система **Co/NHSI (A)** проявила высокую эффективность по отношению к большинству субстратов и позволила получать продукты их окисления с конверсией (C_{max}) вплоть до количественной– 90–99%, в большинстве случаев – за 1–2 ч (t_{conv} , за исключением – **2i,l,m**).

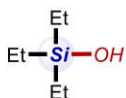


Метод очистки:

a - фильтрование через Al_2O_3 или Celite, (чистота, %)

b - вакуумная дистилляция, до 99% чистота

c - колоночная хроматография, до 99% чистота

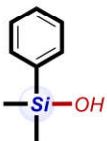


2a;

A: конв. 90%, 1-2 ч, 60 °C;

выход: 74%^a (73%), 40%^c

C: конв. 91%, 8-10 ч, 25 °C



2b;

A: конв. 93%, 4 ч, 60 °C;

выход: 74%^a (88%),

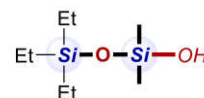
61%^b (96%), 69%^c



2c;

A: конв. 93%, 1-2 ч, 60 °C;

выход: 92%^a (93%), 83%^c



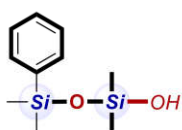
2d;

A: конв. 99%, 1-2 ч, 60 °C;

выход: 90%^a (95%), 70%^b

C: конв. 77%, 15-17 ч, 25 °C;

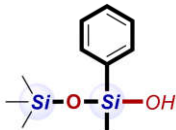
выход: 40%^b



2e;

A: конв. 95%, 1-2 ч, 60 °C;

выход: 94%^a (95%), 70%^b, 90%^c

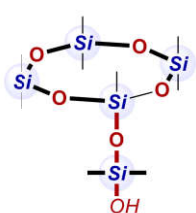


2f;

A: конв. 99%, 1-2 ч, 60 °C;

выход: 96%^a (97%), 75%^b

C: конв. 58%, 12-15 ч, 25 °C; выход: 20%^c



2g;

A: конв. 97%, 1-2 ч, 60 °C;

выход: 78%^a (96%), 60%^c

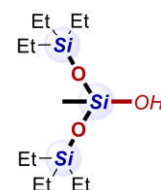


2h;

A: конв. 99%, 1-2 ч, 60 °C;

выход: 95%^a (96%), 79%^b, 80%^c

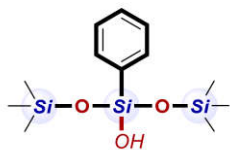
B: конв. 95%, 6-9 ч, 60 °C; выход: 70%^b



2i;

A: конв. 84%, 10-24 ч, 60 °C;

выход: 62%^a (90%), 40%^c

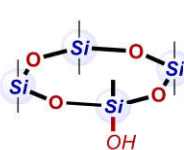


2j;

A: конв. 99%, 1-2 ч, 60 °C;

выход: 98%^a (95%), 70%^b

C: конв. 76%, 6-8 ч, 40 °C; выход: 35%^c



2k;

A: конв. 95%, 1-2 ч, 60 °C;

выход: 90%^a (92%), 60%^b

C: конв. 83%, 6-8 ч, 60 °C; выход: 56%^c



2l;

A: конв. 84%, 10-24 ч, 60 °C;

выход: 86%^a (80%), 59%^b

B: конв. 81%, 20-24 ч, 60 °C; выход: 52%^b



2m;

A: конв. 65%, 60 °C и

90%, 80 °C, 10-24 ч;

выход: 88%^a (91%), 70%^b, 55%^c

B: конв. 59%, 24 ч, 60 °C; выход: 40%^b

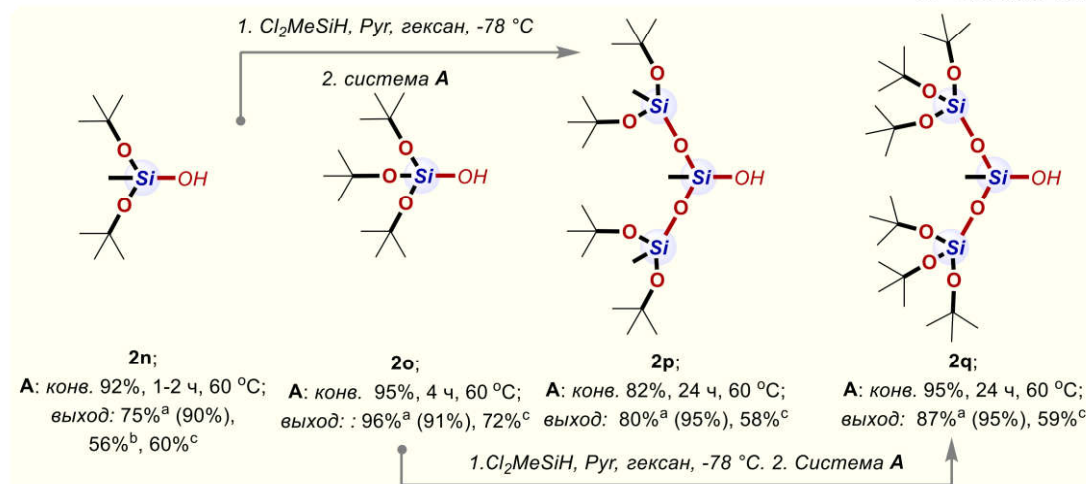


Рисунок 3.6. Синтез 2a-q из 1a-q. Силанолы, силоксанолы, алкоксисиланолы и алкоксисилоксанолы

На примерах **2a,d,f,h,j,k-m** было показано, что в системах **Cu/NHPI (B)** и **Co/NHPI (C)** значение t_{conv} на порядок выше, а C_{max} до 2 раз меньше (рисунок 3.6). Таким образом, система **A**, в отличие от систем **B** и **C**, демонстрирует высокую эффективность при окислении широкого ряда Si–H-реагентов – **1a-h,j,k** – с разным электронным и стерическим окружением при реакционном Si–H-центре.

Me-, Et- и Ph-органические группы (**1a-m**) могут находиться как при Si–H-центре, так и у соседнего с Si–H-группой Si-центре. Однако при окислении Vinyl-содержащих гидридсиланов вместе с полной конверсией Si–H-группы (при окислении тетраметил(винил)дисилоксана – $Me_2(Vinyl)SiOSiMe_2H$), наблюдается окисление Vinyl-группы с образованием сложной смеси трудно идентифицируемых продуктов. Аналогичный результат наблюдается и в системах **Cu/NHPI (B)** и **Co/NHPI (C)**.

Затем была изучена применимость системы **Co/NHSI (A)** для наиболее проблемных Si–H-реагентов, т.е. алкокси(гидрид)силанов (рисунок 3.6). Для этого были выбраны алкокси(гидрид)силаны (**1n,o**), как структурные аналоги уже изученных гидридсиланов (**1h,m**): бис(*трет*-бутокси)метилсилан **1n** и трис(*трет*-бутокси)силан **1o**, являющиеся аналогами **1h** и **1m** соответственно. Установлено, что конверсия (C_{max}) **1n,o** в соответствующий алкоксисиланол **2n** и такой коммерчески важный продукт, как трис(*трет*-бутокси)силанол **2o**, составляет 92% и 95% за 1-2 ч и 4 ч соответственно. При этом заметного разложения или конденсации алкоксисиланолов за 24 ч в условиях реакции не наблюдалось, в отличие от систем **Cu/NHPI (B)** и **Co/NHPI (C)**, что еще раз свидетельствует о высокой селективности системы **Co/NHSI (A)** и ее высоком потенциале в синтезе сложных Si–OH-производных.

Далее были изучены: (1) применимость алкоксисиланолов **2n,o** для синтеза более сложных структур с четко заданной макроструктурой, а именно алкокси(гидрид)силанов **1p,q**; (2) возможность окисления **1p,q** в соответствующие алкоксисиланолы **2p,q**. Для этого были получены соответствующие алкокси(гидрид)силаны **1p,q** с четырьмя и шестью алкокси-группами в молекуле. Было обнаружено, что они подвергаются селективному

окислению до соответствующих тетра(*трет*-бутоксид)- и гекса(*трет*-бутоксид)силоксанолов **2p,q** с конверсиями 82% и 95% (12-24 ч), соответственно. Фактически это первый препаративный метод синтеза алкокси-содержащих Si–ОН-продуктов (**2n,o**) путем окисления Si–H- до Si–ОН-группы, в частности, для получения такого коммерчески важного реагента, как трис(*трет*-бутоксид)силанол **2o**, и ранее неизвестных алкоксисилоксанолов **2p,q**.

Следует также отметить, что хотя при окислении три(этоксид)силана ((EtO)₃SiH) в системе **Co/NHSI (A)** и наблюдается полная конверсия Si–H-группы, но образуется сложная и трудно идентифицируемая смесь продуктов (тетра(этоксид)силан и различные полисилоксаны), аналогичный результат наблюдается и в системах **B** и **C**.

Полученные силанолы **2a-c**, силоксанолы **2d-m**, алкоксисиланолы **2n,o** и алкоксисилоксанолы **2p,q** могут быть выделены тремя различными методами: (1) простым фильтрованием через Celite с выходами 62-98% и чистотой 73-95%; аналитически чистые образцы (с чистотой до 99%) получают (2) перегонкой в вакууме с выходами 56-79% или (3) колоночной хроматографией с выходами 40-90%. Поскольку Si–ОН-продукты в большинстве случаев используются в качестве строительных блоков, они могут быть использованы в дальнейшем синтезе сразу после фильтрования (по методу (1)) без последующей тщательной очистки по методам (2) или (3). Метод хорошо масштабируется (до 50-100 г) и позволяет получать целевые силанолы, силоксанолы, алкоксисиланолы и алкоксисилоксанолы с высокими выходами – 40-98% (с учетом их относительно низкой стабильности). Масштабируемость систем **Cu/NHPI (B)** и **Co/NHPI (C)** хуже (обычно около 10 г), а выходы продуктов колеблются в пределах 20-70%. Кроме того, выделение целевых продуктов (в основном, мономерных) из реакционных смесей (системы **B** и **C**) более затруднительно, чем в случае системы **A**.

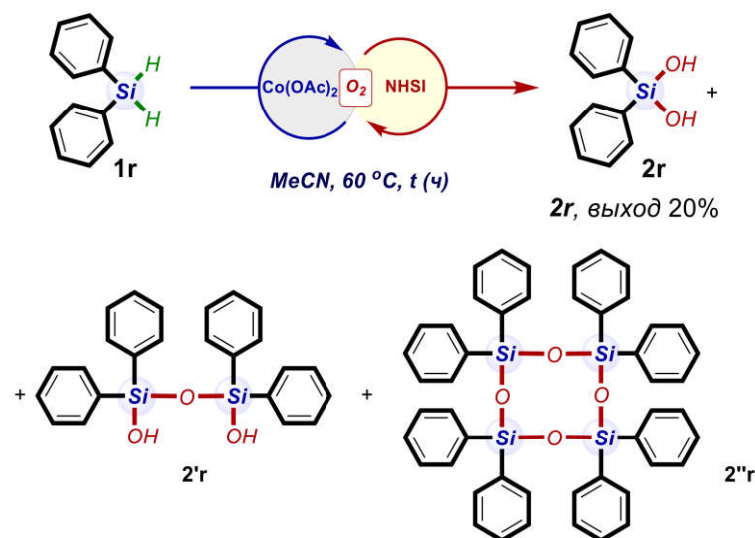
Была также изучена возможность проведения аэробного окисления гидридсилоксана **1h** в системе **Co/NHSI (A)** с использованием воздуха, а не 95-99% O₂ (таблица 4.14). Хотя реакция при этом замедляется, практически полная

конверсия **1h** в **2h** (C_{max} , 99%) наблюдается за 24 ч (t_{conv}). При этом образования побочных продуктов через 24 ч также не наблюдается. Таким образом, реакцию можно проводить и на воздухе, хотя требуется большее время реакции, чем при использовании O_2 . Окисление гидридсилоксана **1h** в системе **Cu/NHPI (B)** на воздухе происходит значительно медленнее (таблица 4.15): за 48 ч (t_{conv}), а конверсия составляет 77% (C_{max}).

3.1.3. Применимость каталитических систем к ди-, олиго- и полифункциональным Si–H-реагентам

На следующем этапе был изучен потенциал системы **Co/NHSI (A)** в синтезе продуктов с несколькими Si–OH-группами при одном (**2r**) или разных (**2s**) Si-центрах (рисунок 3.7; подраздел 4.3.2). При окислении дифенилсилана **1r**, конверсия Si–H-групп за 24 ч составила 59-94%, в зависимости от загрузки каталитической системы. При этом, образуется смесь из трех основных продуктов: силандиола **2r**, дисилоксандиола **2'r** и циклотетрасилоксана **2''r** (рисунок 3.7, (1)). Целевой продукт **2r** был выделен в индивидуальном виде методом колоночной хроматографии с выходом 20%. Использование систем **Cu/NHPI (B)** и **Co/NHPI (C)** приводит к получению смеси линейных и циклических силоксанов.

(1) Окисление 1r с использованием системы A



(2) Окисление 1s с использованием системы A

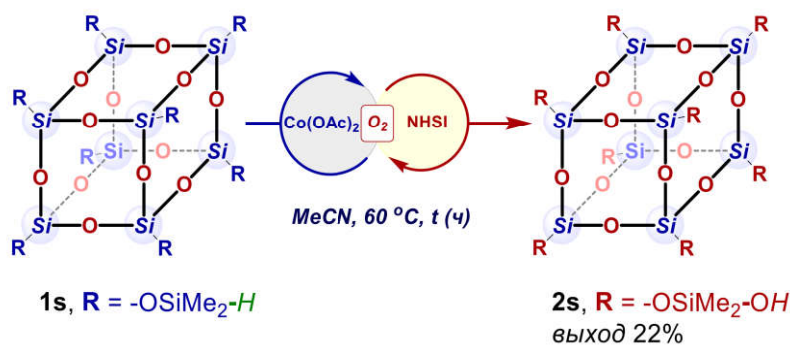


Рисунок 3.7. Синтез 2r,s из 1r,s. Силандиол и каркасный октасилоксанол

Далее нами был проведен синтез каркасного силоксанола с восемью Si–ОН-группами (2s, рисунок 3.7, (2)). Увеличение количества реакционных Si–H-групп еще больше затрудняет селективное получение целевого продукта с полной конверсией, а также его выделение из реакционной массы в индивидуальном виде. Сферосиликат 2s был выделен в индивидуальном виде колоночной хроматографией с выходом 22%. При использовании систем Cu/NHPI (B) или Co/NHPI (C) образуется высоковязкое маслянистое вещество.

Использование системы Co/NHPI (A) (а также B, C или D) для окисления олигомерных и полимерных аналогов полидиметилсилоксана (ПДМС) с терминальными или распределенными по цепи интернальными Si–H-группами показало, что у этого метода есть ограничения (рисунок 3.8). Олигомерный ди(гидрид)силоксан 3a (x = 11) окисляется до соответствующего терминального

дисилоксанола **4a** с количественной конверсией за 24 ч. При этом, в случае ди(гидрид)силоксанов с более высокой молекулярной массой, например **4c,e** ($x = 34, 72$), конверсия снижается до 65% и 50% соответственно. Аналогичная тенденция наблюдается и в случае моно(гидрид)силоксанов **3g-i** ($x = 11, 18, 34$): с увеличением молекулярной массы, конверсия снижается с 74% до 40% и 5-10%, соответственно. В случае (полимерного) поли(гидрид)силоксана **3k** с интернальными Si-H-группами конверсия не наблюдается даже через 24-48 ч.

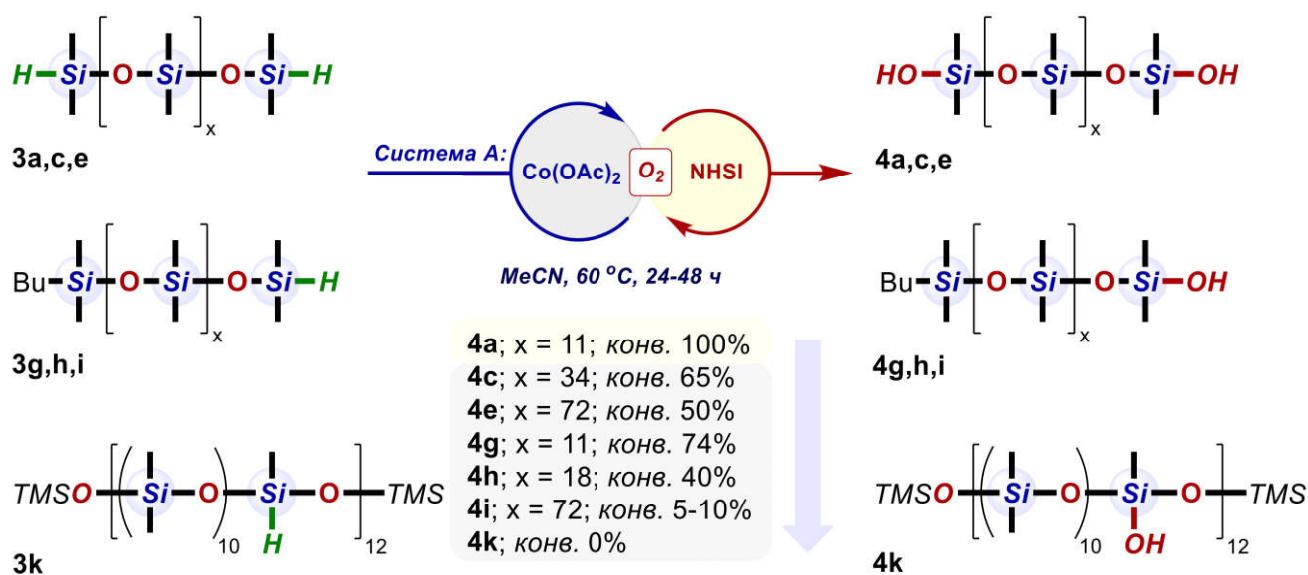


Рисунок 3.8. Окисление олиго- и поли(гидрид)силоксанов: ограничения каталитической системы А

Важно отметить, что в случае неиндивидуальных (т.е. с индексом полидисперсности PDI больше 1) олигомерных и полимерных гидридсилоксанов принципиальное значение имеет достижение конверсии не менее 95%, т.к. целевой полисилоксанол чрезвычайно трудно выделить из смеси с исходным реагентом и продуктами неполного окисления.

Следует также отметить, что снижение реакционной способности (уменьшение C_{max} и увеличение t_{conv}) наблюдалось и в случае моно(гидрид)силоксанов **1i,l,m,p,q** по сравнению с другими моно(гидрид)силанами **1a-h,j,k,n,o** (рисунок 3.6). Например, можно отметить такие показательные примеры, как гидридсилоксаны **1i,l,m**, конверсия которых в

системе **Co/NHSI (A)** C_{max} составляет 84% (для **1i** и **1l**) и 65% (для **1m**), по сравнению с почти количественными конверсиями для **1h,n,o**, которые имеют аналогичную структуру Si–H-центра. С повышением температуры от 60 °C до 80 °C, конверсия **1m** увеличивается от 65% до 90%, однако для **1i,l** такой подход оказался неприменим. Разницу в активности системы **Co/NHSI (A)** можно проследить и по значениям t_{conv} , которые увеличиваются от 1-4 ч (для **1h,n,o**) до 10-24 ч (для **1i,l,m**).

Аналогичные тенденции для **1i,l,m**, в сравнении с **1a-h,j,k**, можно наблюдать и в системах **Cu/NHPI (B)** и **Co/NHPI (C)**.

Относительно низкая эффективность системы **Co/NHSI (A)** в приведенных выше случаях, вероятно, связана не только со стерическими и электронными эффектами заместителей при Si–H-центре исходных гидридсилоксанов. Значительное влияние также оказывает низкая полярность (высокая гидрофобность/липофильность) реагентов, и, следовательно, малая растворимость в полярном растворителе – MeCN, обусловленная липофильными органосилокси-группами. Следует также отметить, что такой неэффективный растворитель для ПДМС-структур, как MeCN, может приводить к плотной внутримолекулярной упаковке таких макромолекул и, следовательно, к пространственной (конформационной) недоступности Si–H-центров. Также важно отметить, реагент может составлять до 50% объема реакционной смеси, а это препятствует процессам массо- и теплопереноса, в частности диффузии O₂. Например, структура реакционного Si–H-центра мономерного реагента **1h** аналогична таковому в полимерах **3j-l** (а также указанных выше мономеров **1i,l,p,q**). Структура реакционного центра мономера **1d** аналогична таковой в полимере **3a-i**. Но для всех полимерных реагентов наблюдается значительное понижение реакционной способности (рисунок 3.8). Следовательно, одними из наиболее очевидных способов решения этой проблемы являются повышение температуры реакции, использование или добавление менее полярного, чем MeCN, (со)растворителя, и/или разбавление реакционной смеси. Однако повышение температуры (особенно выше 80 °C) приводит к ускоренному разложению органо-

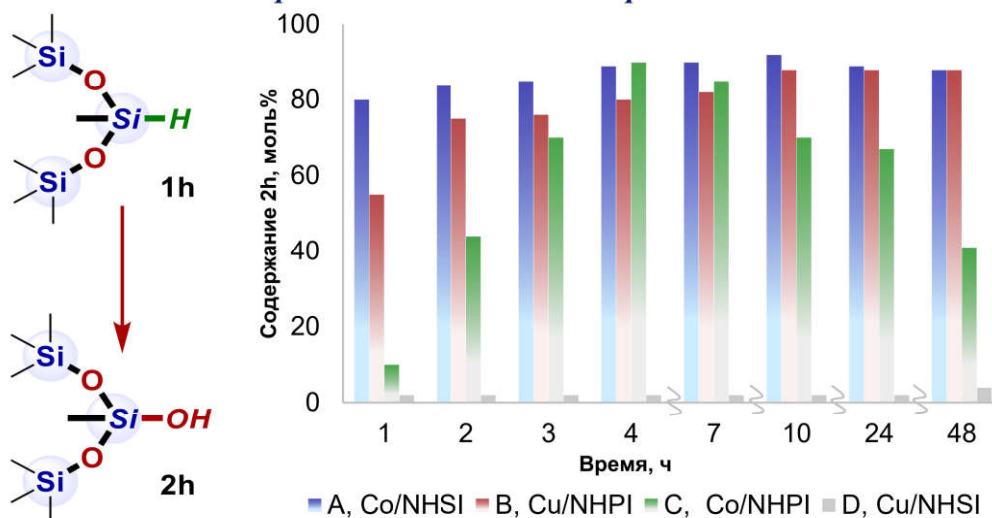
катализатора и другим побочным процессам с участием Si–ОН-групп, и лимитируется температурой кипения растворителя. В то же время показано, что в неполярных растворителях реакция не протекает, и даже добавление неполярного со-растворителя к MeCN значительно замедляет реакцию. Разбавление реакционной смеси MeCN до 2-4 раз обычно не дает улучшения. Поэтому применим только второй подход – добавление неполярного со-растворителя. Но и здесь требуется оптимизация условий, в частности: природы неполярного растворителя, соотношения полярный/неполярный растворитель и концентрации реагента. На эффективность процесса в этих случаях может влиять растворимость O₂ и скорость его диффузии в различных растворителях.

Поэтому была проведена серия экспериментов по изучению кинетики окисления **1h** в смеси растворителей MeCN/PhH (рисунок 3.9, (1), таблица 4.18) с участием каталитических систем **A-D**. Установлено, что каталитические системы **Co/NHSI (A)** и **Cu/NHSI (D)**, в отличие от **Cu/NHPI (B)** и особенно **Co/NHPI (C)**, более чувствительны к добавлению менее полярного растворителя (PhH), что приводит к незначительному снижению максимально возможной конверсии (C_{max}) и замедлению реакции (t_{conv}) для систем **B** и **C** (рисунок 3.9, (1)). Важно отметить, что в этих условиях (MeCN/PhH = 3/1) системы **Co/NHSI (A)** и **Cu/NHPI (B)** «выровнялись» по эффективности: значения C_{max} составили 92% и 88% через 10 ч (т.е. t_{conv}), соответственно. При этом через 24-48 ч содержание продукта составляло 88% в каждой из систем, т.е. **2h** имел одинаковую стабильность в системах **A** и **B** в MeCN/PhH-растворителе, в отличие от стабильности **2h** в этих же каталитических системах в MeCN (рисунок 3.3). Что касается системы **C**, то значения C_{max} , t_{conv} и t_{stab} в растворителях MeCN (рисунок 3.3) и MeCN/PhH (схема 3.9, (1)) почти не различаются. Изучались и другие неполярные растворители, но они оказались значительно менее эффективными, чем PhH.

(1) Окисление 1h в 3MeCN/1PhH

Параметр/ система	A, Co/NHSI	B, Cu/NHPI	C, Co/NHPI	D, Cu/NHSI
Температура	60 °C	60 °C	30 °C	60 °C
C_{max}	92%	88%	90%	4%
t_{ind}	< 1 ч	< 1 ч	< 1 ч	24–48 ч
t_{conv}	10 ч	10 ч	3–4 ч	2 дня
t_{stab}	> 2 дней	> 2 дней	7–10 ч	

Изменение содержания 2h с течением времени в 3MeCN/1PhH



(2) Окисление 3k в 3MeCN/1PhH

Изменение содержания 4k с течением времени в 3MeCN/1PhH

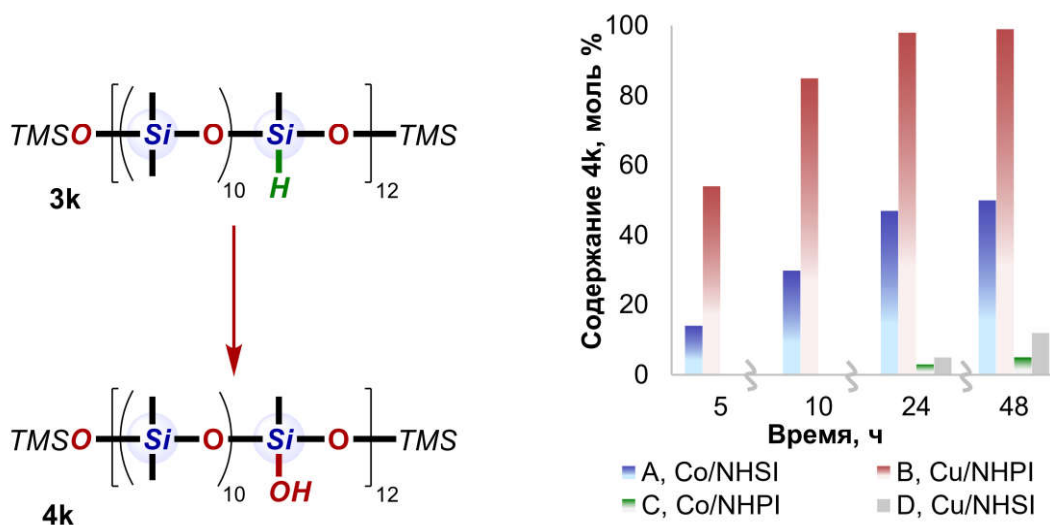


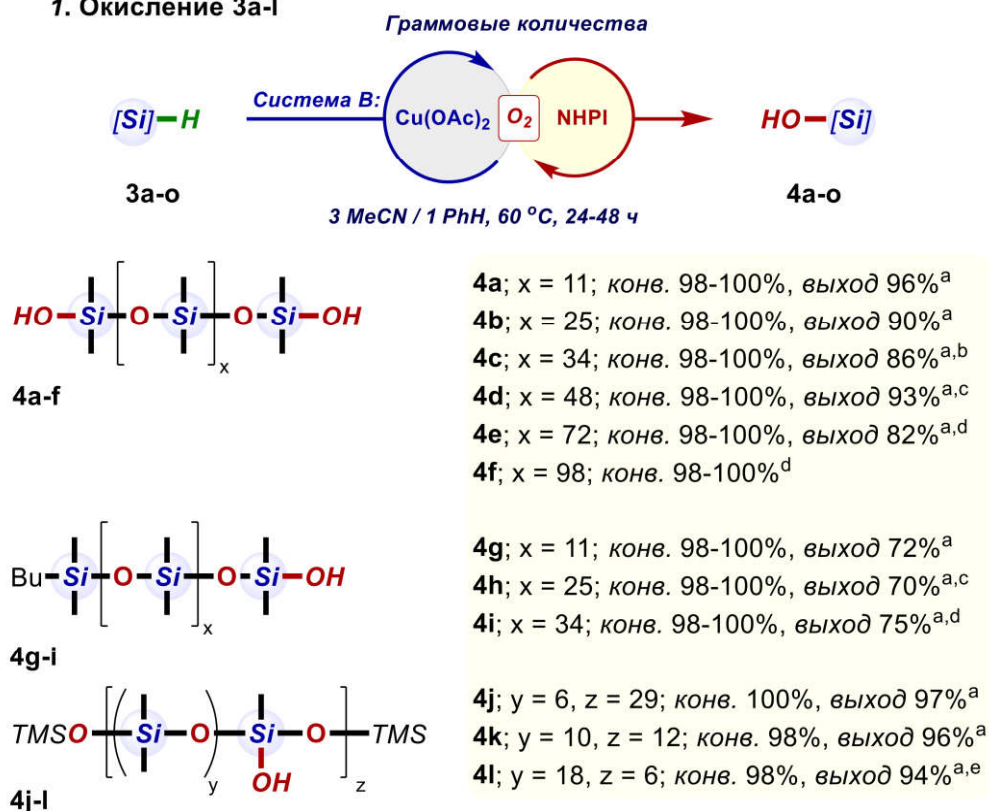
Рисунок 3.9. Кинетика окисления поли(гидрид)силоксанов в системах А, В, С, D в смеси MeCN/PhH

При окислении одного из наиболее проблемных субстратов – поли(гидрид)силоксана **3k** – в присутствии каталитических систем **Co/NHSI (A)**, **Cu/NHPI (B)**, **Co/NHPI (C)** и **Cu/NHSI (D)** в MeCN/PhH-растворителе, различия в их активности оказались более выраженными, чем в случае с **1h** (таблицы 4.18 и 4.19). Это можно объяснить более ощутимым снижением полярности реакционной смеси в присутствии высоко гидрофобного силоксана **3k** (который, как упоминалось, составляет до 50 об.% от реакционной смеси). Таким образом, наиболее эффективной для **3k** оказалась система **B**, позволившая за 24-48 ч количественно окислить поли(гидрид)силоксан **3k** до соответствующего полисилоксанола **4k** (таблицы 4.20-4.22). Система **A** в данном случае оказалось значительно менее эффективной, чем система **B** (рисунок 3.9, (2)).

Последующая оценка применимости реакционных условий при использовании системы **Cu/NHPI (B)** в MeCN/PhH для окисления линейных поли(гидрид)силоксанов с концевыми (**3a-i**) и интернальными (**3j-l**) Si–H-группами, а также Si–H-функционализированных сшитых силиконовых смол (**3m-o**), показала, что соответствующие силоксанола (**4a-o**) могут быть получены с количественной конверсией за 24-48 часов (рисунок 3.10). Следует отметить, что с увеличением доли Me₂SiO- и Me₃SiO-звеньев в поли(гидрид)силоксанах, т.е. гидрофобности, снижается их растворимость и, следовательно, конверсия Si–H-групп.

Проведенные эксперименты однозначно показывают, что применение одинаковых условий проведения реакции ко всем гидридсилоксанам невозможно. Для решения этой задачи использовали два простых приема: увеличение доли неполярного растворителя и/или разбавление реакционной смеси, при этом активность системы **Cu/NHPI (B)** не снижалась. Продукты **4a-o** были выделены с выходами 70–97% путем фильтрования реакционной смеси от каталитической системы через Celite (рисунок 3.10; подраздел 4.3.5). Также важно отметить, что компоненты каталитической системы **B** легче отделить от полимерных продуктов, чем от мономерных, что позволяет получать целевые полисилоксанола с чистотой более 95%.

1. Окисление 3a-l



2. Структуры продуктов 4m-o



Рисунок 3.10. Синтез 4a-o из 3a-o. Олиго- и полиорганосилоксанола

Эта модификация каталитической системы В открыла путь к расширению структурного ряда олиго- и полисилоксанолов, что, в частности, позволило селективно получать силоксанола 4a-o, недоступные до сих пор другими методами (кроме 4b,k).

Кроме того, мы изучили возможность проведения аэробного окисления 3k в системе Cu/NHPI (В) на воздухе (а не в O₂). Хотя в этом случае реакция замедляется – за 48 ч наблюдается конверсия ~80% (таблицы 4.16, 4.17).

3.1.4. Доказательство строения силоксанолов

Продукты **2a-n,p-q**, **4a-o** представляют собой прозрачные маслянистые жидкости при 25 °С. Продукты **2o,r-s** – твердые вещества. Структуры **2a-s** и **4a-o** подтверждены с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{29}Si и ^1H - ^{29}Si -HMBC; ИК-спектроскопии; ESI-HRMS для **2a-s**; ГПХ для **4a-o**; PCA для **2h,m** (с кристаллизацией *in situ*) и **2o,q** (подраздел 4.3.2 и 4.3.5).

Очевидна четкая закономерность в изменении супрамолекулярных структур **2h,m,o,q** в кристаллическом состоянии. Силоксанолы **2h** и **2m** образуют тетрамерную надмолекулярную структуру, связанную водородными связями между Si–OH-группами ($\text{Si-OH}\cdots\text{O(H)-Si}$). Однако алкокси-производное **2o** образует димерную супрамолекулярную структуру с водородными связями между Si–OH- и $t\text{BuO-Si}$ -группами ($\text{Si-OH}\cdots\text{O}(t\text{Bu)-Si}$). В то же время алкокси-силокси-производное **2q** также образует димерную супрамолекулярную структуру с водородными связями за счет обоих типов взаимодействий, т.е. $\text{Si-OH}\cdots\text{O(H)-Si}$ и $\text{Si-OH}\cdots\text{O}(t\text{Bu)-Si}$. Склонность к формированию тетрамерной надмолекулярной структуры в случае **2h** и **2m** можно объяснить высокой гибкостью Si–O–Si-звена, уменьшающей стерическое отталкивание между объемными Me_3SiO -группами. Тетрамерные структуры для **2o** и **2q** являются неустойчивыми из-за стерического отталкивания между заместителями при центральном Si-атоме, связанном с OH-группой. В то же время, центросимметричная геометрия димеров способствует наименьшему отталкиванию между объемными заместителями у центрального Si-атома для **2o** и **2q**.

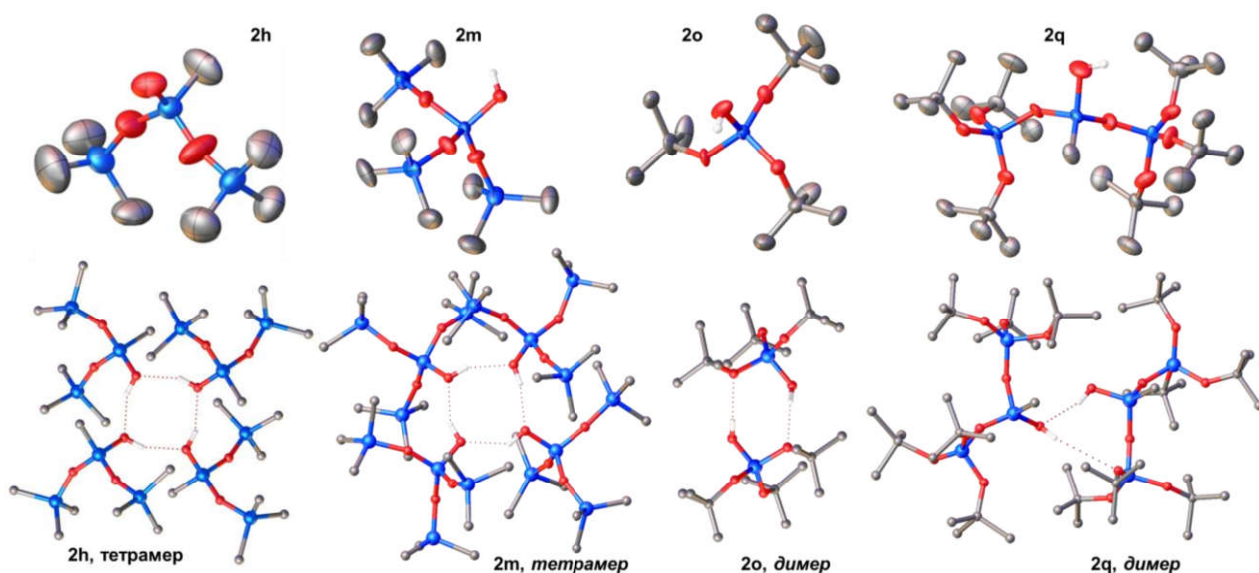


Рисунок 3.11. PCA. Молекулярные и надмолекулярные структуры **2h,m,o,q**

Кроме того, следует упомянуть об электронных эффектах, поскольку они также могут оказывать существенное влияние на образование двух упомянутых выше водородных связей: (1) Si–OH···O(H)–Si и (2) Si–OH···O(^tBu)–Si. Вероятно, более высокая электронная плотность на O-атоме в ^tBu–O–Si-фрагменте, чем в Me₃Si–O–Si-фрагменте, способствует образованию водородных связей типа (2) в структурах **2o** и **2q**.

3.1.5. Заключение. Сравнение систем **A** и **B** в окислении Si–H-группы

Суммируя полученные результаты, можно отметить следующую зависимость «субстрат – реакция способность – каталитическая система». Эффективность системы **Co/NHSI (A)** в меньшей степени зависит от электронных и стерических эффектов заместителей при Si–H-центре в субстрате, но в большей степени от полярности реакционной смеси, особенно гидридсилана. Например, при окислении мономерного гидридсилоксана **1h** в системе **A**, уменьшение полярности растворителя при замене MeCN на MeCN/PhH приводит лишь к небольшому снижению эффективности процесса. Но по мере увеличения гидрофобности Si–H-реагента, при переходе от мономерных к полимерным ПДМС-структурам, система **A** практически полностью дезактивируется. Напротив, эффективность системы **Cu/NHPI (B)** в большей степени зависит от

электронных и стерических эффектов заместителей при Si–H-центре в субстрате (КІЕ для систем **A** и **B** составляют 2,6 и 16 соответственно), чем от полярности реакционной смеси. В результате, у каталитических систем **A** и **B** наблюдается некоторая чувствительность к природе субстрата.

Однозначное объяснение этому эффекту дать весьма затруднительно из-за сложного механизма и многофакторности процесса. Однако одна из основных причин может заключаться в более низкой растворимости и стабильности органо-катализатора и его каталитически активной формы в системе **A** (NHPI и SINO соответственно), по сравнению с системой **B** (NHPI и PINO соответственно), в менее полярной и более гидрофобной среде.

Таким образом, эта методология позволяет с помощью двух взаимодополняющих каталитических систем [Co]/NHPI/MeCN (**A**) и [Cu]/NHPI/MeCN/PhH (**B**) селективно окислять Si–H- до Si–OH-группы в составе широкого ряда КОС, с получением продуктов в граммовых количествах (до 50-100 г). Si–H-группы в составе мономерных и олигомерных органо-, силокси-, алкокси- и (алкоксисилокси)гидридсиланов линейного, разветвленного, циклического и каркасного строения эффективно функционализируются каталитической системой **A**. Олигомерные и полимерные реагенты с концевыми и интернальными Si–H-группами, а также Si–H-содержащие сшитые смолы наиболее эффективно окисляются при использовании каталитической системы **B**.

3.2. Применение силоксанолов и алкоксисиланолов для получения силоксановых структур заданной архитектуры

При подготовке данного раздела использованы публикации автора [250-252]. В данном разделе представлен синтетический потенциал полученных силоксанолов и алкоксисиланолов.

Получение макромолекул полностью силоксановой природы (т.е. с Si–O–Si-группировками как в основной цепи (или ядре), так и в ветвях (боковых цепях)), в частности, имеющих привитую, гантелеобразную или звездообразную структуру по сей день является нетривиальной задачей [29, 254, 255]. Как правило,

получают комбинированные (смешанные), т.е. состоящие из силоксановой (Si–O–Si-группировки) основной цепи (ядра) и карбосилановых (Si–(CR₂)_n–Si-группировки, n = 2–4) ветвей (боковых цепей), и наоборот. Альтернативный вариант – с силоксановой основной цепью (ядром) и ветвями (боковыми цепями), однако связанных между собой через карбосилановую группировку. Это связано с низкой гидролитической стабильностью как Si–O–Si-группировки в составе силоксановых строительных блоков и конечных макромолекул, так и основных прекурсоров для их получения – хлор-, алкокси-, гидридсиланов, силанолов и др. – в присутствии кислот/оснований и, как следствие, ограниченностью и несовершенством синтетических методик [29].

Так, можно выделить несколько основных типов процессов для получения (макро)структур с Si–O–Si-группой [29]: (1) поликонденсация хлор- и алкоксисиланов; (2) метатезис (или перераспределение) (цикло)силоксанов; (3) конденсация силанолов или силанолятов с хлорсиланами; (4) процессы, основанные на реакции Каваками–Пирса–Рубинштейна (Kawakami-Piers–Rubinsztajn): взаимодействие гидридсиланов с алкоксисиланами и силанолами. Группы процессов (1) и (2), как правило, не применимы для получения индивидуальных силоксанов или полисилоксанов заданного строения, так как они приводят к образованию равновесной смеси циклических, линейных и разветвленных продуктов разной молекулярной массы, в зависимости от строения исходных соединений и условий реакции. Группы процессов (3) и (4) уже более пригодны для контролируемого синтеза силоксановых структур заданной архитектуры.

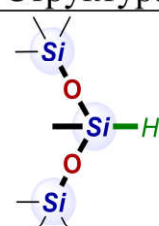
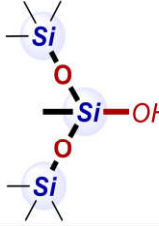
Также стоит отметить, что получение силоксановых (макро)структур заданной архитектуры с Si–H- и Si–OR-группами (R = H, Me, Et) – в качестве строительных блоков – является сложной задачей элементоорганической химии; в то же время они в большей степени соответствуют требованиям «зеленой» химии, чем хлорсиланы, силазаны и др.

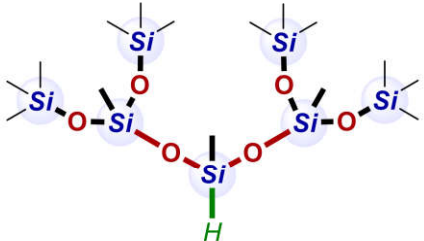
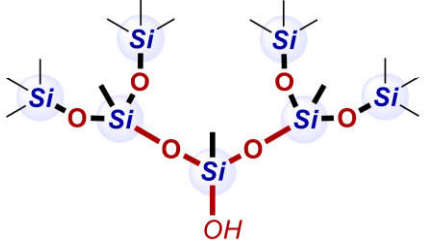
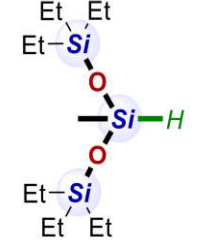
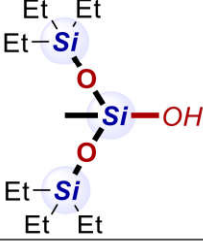
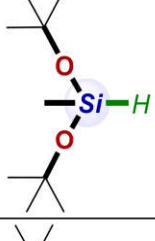
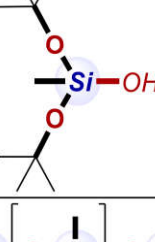
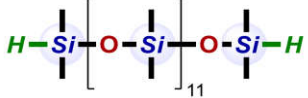
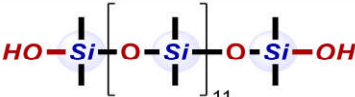
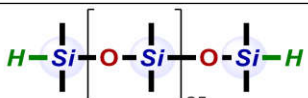
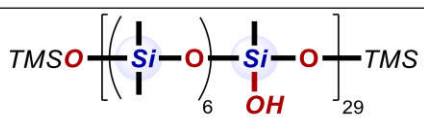
Все вышесказанное свидетельствует о том, что разработка методологии синтеза как разветвленных строительных блоков, так и макроструктур на их

основе, имеющих полностью силоксановую природу и заданную архитектуру (без углеводородного или карбосиланового фрагментов в составе скелета макромолекулы) представляет собой сложную синтетическую задачу. Но ее решение позволит получить более сложные и усовершенствованные аналоги ПДМС с комплексом полезных физико-химических свойств, а также даст возможность настройки их: гибкости и «толщины» макромолекулы (к примеру, в зависимости от размера и частоты прививки боковой цепи), образование физических сеток и, следовательно, конформации, упаковки и морфологии материалов на их основе; реологических, (термо)механических, поверхностной активности и др. свойств. Кроме того, такие силоксановые макроструктуры окажутся термически более стабильными, чем их комбинированные аналоги (с углеводородным или карбосилановым фрагментом в составе скелета макромолекулы) и со всеми другими преимуществами, свойственными для силоксановых макромолекул. Такие макромолекулы могут оказаться идеальными модельными объектами для исследования зависимости «структура-свойство».

Для удобства представления результатов в подразделе 3.2 используется отдельная нумерация соединений, в том числе, и для некоторых соединений, представленных в подразделе 3.1 (см. таблицу 3.1).

Таблица 3.1

Структура	Шифр, подраздел 3.1	Шифр, подраздел 3.2
	1h	G¹(Me)-H
	2h	G¹(Me)-OH

	1l	$G^2(\text{Me})\text{-H}$
	2l	$G^2(\text{Me})\text{-OH}$
	1i	$G^1(\text{Et})\text{-H}$
	2i	$G^1(\text{Et})\text{-OH}$
	1n	$G^1(\text{Me}(\text{'BuO})_2)\text{-H}$
	2n	$G^1(\text{Me}(\text{'BuO})_2)\text{-OH}$
	3a	2-H
	4a	2-OH
	3b	3-H
	3j	6-H

	3l	8-H
	3k	10-H

3.2.1. Синтез монодендронов, содержащих Si–H- и Si–OH-группы

На первом этапе была разработана методология получения монодендронов с Si–H- и Si–OH-группами (рисунок 3.12; подраздел 4.4). Данная методика основана на следующих реакциях: аэробном окислении $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSi-H}$ ($\text{G}^1(\text{Me})\text{-H}$) до $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSi-OH}$ ($\text{G}^1(\text{Me})\text{-OH}$, выход 80%) и конденсации последнего с метилдихлорсиланом, с получением $[\text{G}^1(\text{Me})\text{O}]_2\text{MeSi-H}$ ($\text{G}^2(\text{Me})\text{-H}$, выход 65%); далее, окисления $\text{G}^2(\text{Me})\text{-H}$ до соответствующего $\text{G}^2(\text{Me})\text{-OH}$ (выход 59%). Аналогичный подход применен для получения силоксанольного монодендрона первой генерации с периферийными Et-группами – $\text{G}^1(\text{Et})\text{-OH}$ (выход 40%), а также монодендрона первой генерации с периферийными ${}^t\text{BuO}$ -группами – $\text{G}^1(\text{Me}({}^t\text{BuO})_2)\text{-OH}$ (выход 60%).

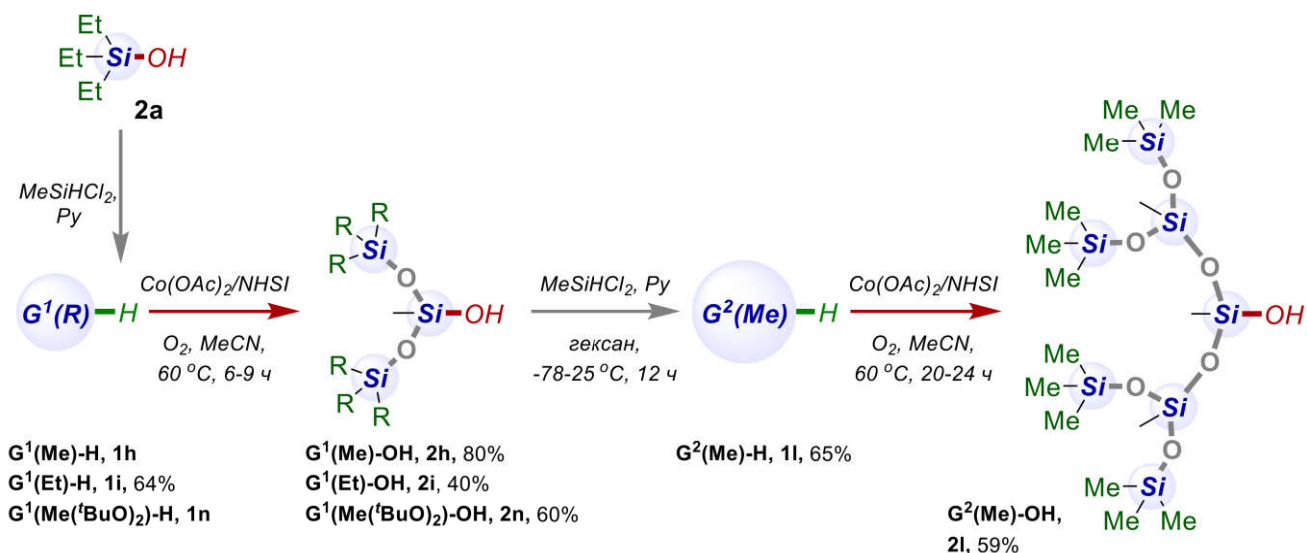


Рисунок 3.12. Методология синтеза разветвленных монодендронов силоксановой природы

С использованием данной методологии были получены ^tBuO-замещенные гидридсилоксаны **1p,q**, из которых далее синтезированы соответствующие алкоксисилоксанола **2p,q** (см. подраздел 3.1.2., рисунок 3.6).

Таким образом, был предложен метод получения ряда дендронов (гидридсилоксанов и силоксанолов) – первой (**G¹(Me)-H** и **G¹(Et)-H**; **G¹(Me)-OH** и **G¹(Et)-OH**) и второй генерации (**G²(Me)-H** и **G²(Me)-OH**), а также содержащих периферийные алкокси-группы (**G¹(Me(^tBuO)₂)-OH**) с помощью чередующихся реакций окисления и конденсации с выходами 40–80% в граммовых количествах (до 40 г). На примере синтеза **G²(Me)-H** было показано, что реакцию конденсации возможно проводить по «*one-pot*» методике без выделения промежуточного силоксанола **G¹(Me)-OH** (**2h**).

3.2.2. Синтез гантелеобразных и привитых (co)полимеров

Для получения гантелеобразных и привитых полимеров, в качестве полимерных матриц были выбраны силоксановые производные, содержащие терминальные (**1-H**, **2-H**, **3-H** и **2-OH**) и интернальные (**4-H** – **10-H** и **7-OH**) функциональные группы (Si-H или Si-OH) (рисунок 3.13). Гидридсилоксаны **1-H** – **10-H** были получены с помощью метатезиса (цикло)силоксанов при катализе CF₃SO₃H. **2-H** и **7-H** были далее окислены с получением **2-OH** и **7-OH**, соответственно, используя каталитическую систему Cu/NHPI (**B**).

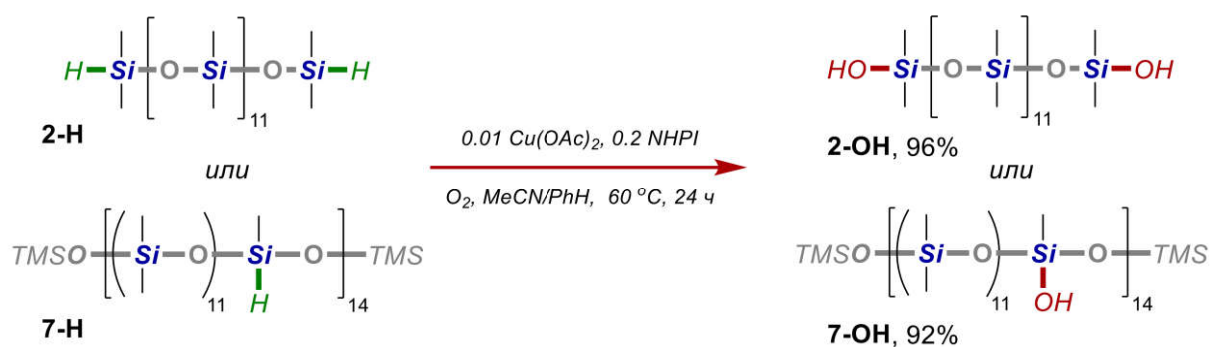


Рисунок 3.13. Линейные матрицы с терминальными или интернальными группами.

На основе полученных строительных блоков была исследована возможность получения гантелеобразных (с терминальными объемными группами) и привитых (с объемными группами, распределенными по цепи в виде привесок) силоксановых архитектур, взаимодействием гидридсилоксановых и силоксанольных строительных блоков (рисунок 3.14). С этой целью можно использовать два подхода в условиях реакции Каваками–Пирса–Рубинштейна: взаимодействием (1) $G^{1,2}\text{-H}$ с $1\text{-OH} - 9\text{-OH}$, (2) $G^{1,2}\text{-OH}$ с $1\text{-H} - 9\text{-H}$ – т.е. различие заключается в типе реакционного центра (Si-H или Si-OH) в составе разветвленного монодендрона ($G^{1,2}$) и линейного олигомера/полимера $1-8$. Для оценки эффективности применения того или иного подхода (1 и 2) выбраны четыре модельные реакции: (1) 1.2 экв. $G^1(\text{Me})\text{-H}$ с 2-OH или 7-OH , а также (2) (1.2 экв.) $G^1(\text{Me})\text{-OH}$ с 2-H или 7-H .

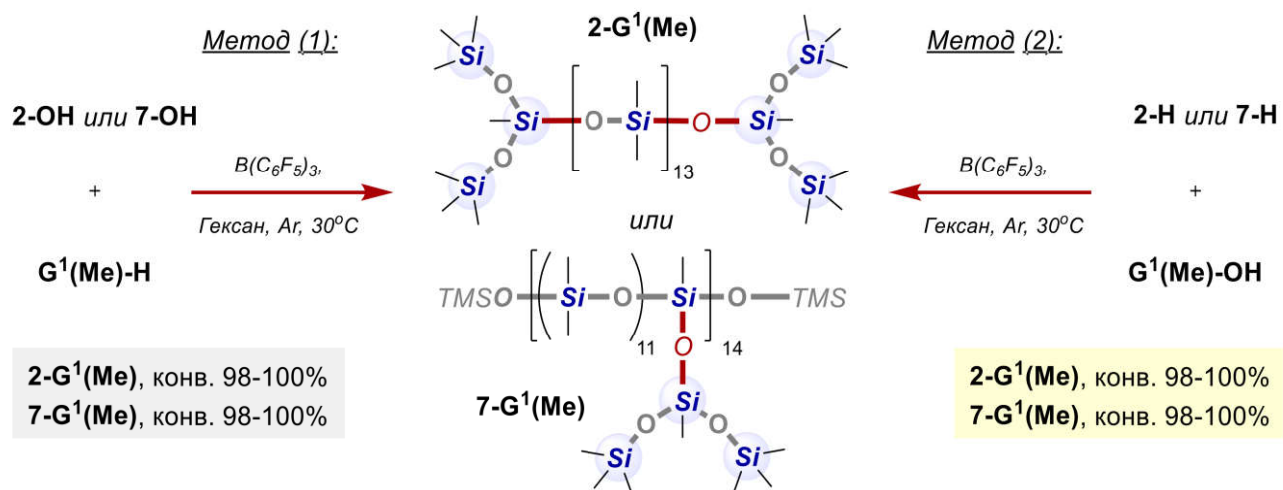


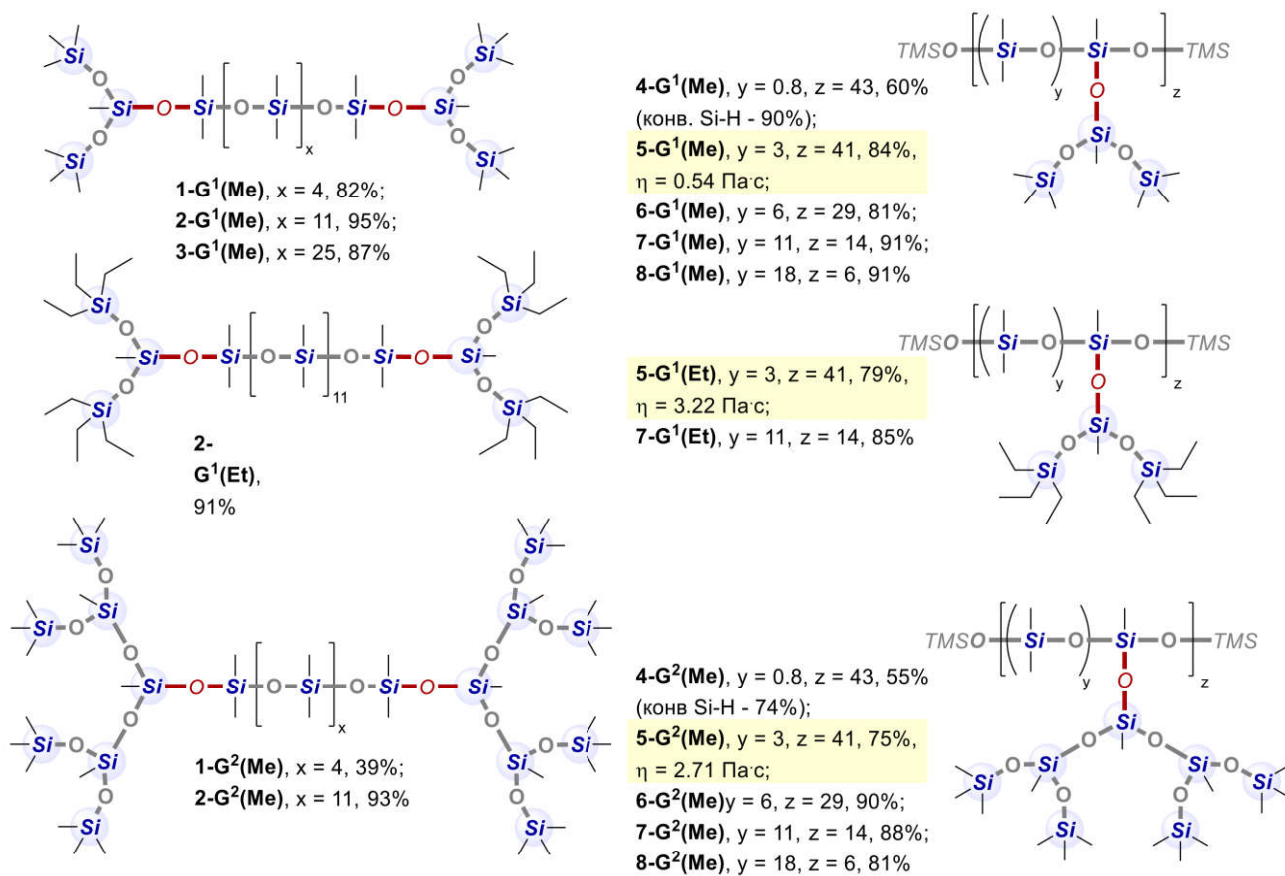
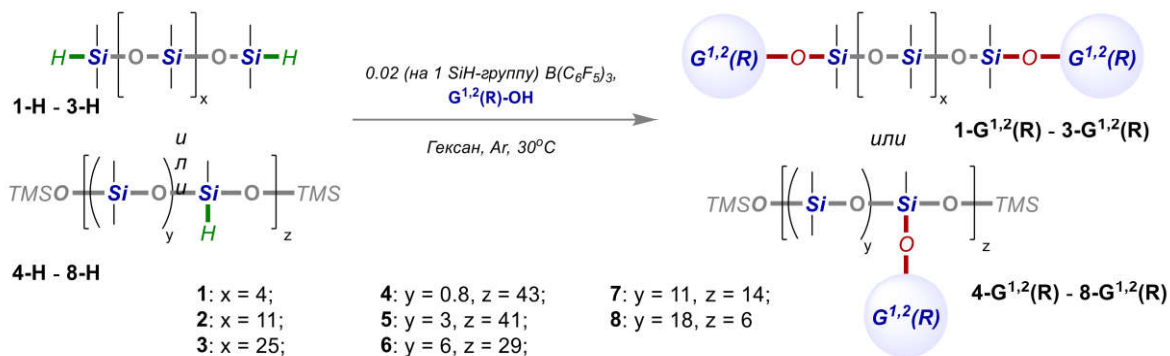
Рисунок 3.14. Подходы к получению гантелеобразных и привитых архитектур полностью силоксановой природы

Как оказалось, и метод (1), и метод (2) позволяют получать $2\text{-G}^1(\text{Me})$ и $7\text{-G}^1(\text{Me})$ с конверсиями до 100% (по данным ^1H и ^{29}Si ЯМР). Однако метод (2) более предпочтителен в силу большей коммерческой и синтетической доступности, а также химической стабильности поли(гидрид)силоксанов 2-H и 7-H (и их аналогов: 1-H , 3-H-6-H , 8-H-9-H), относительно их полисилоксанольных производных 2-OH и 7-OH и др. Последующая оптимизация метода (2) –

варьирование соотношения реагентов, количества катализатора и растворителя – позволила определить оптимальные условия реакции – 0.02 экв. (в расчете на одну Si–H-группу) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, 1.05 экв. (в расчете на одну Si–H-группу) $\text{G}^1\text{-OH}$, 1 экв. **2-Н** или **7-Н**, гексан (0,5 мл на 0.312 ммоль Si–H-групп). Также был отработан метод очистки продукта – фильтрование через тонкий слой нейтрального оксида алюминия с последующей отгонкой растворителя и избытка реагента.

Применимость метода оценена также для получения других гантелеобразных полимеров из **1-Н–3-Н** (с различной длиной $(\text{Me}_2\text{SiO})_x$ -цепи, $x = 4, 11, 25$) и $\text{G}^1(\text{Me})\text{-OH}$, $\text{G}^1(\text{Et})\text{-OH}$ и $\text{G}^2(\text{Me})\text{-OH}$. Соответствующие продукты получены с высокими выходами, кроме **1-G²(Me)**: **1-G¹(Me)** – 82%, **1-G²(Me)** – 39%, **2-G¹(Me)** – 95%, **2-G¹(Et)** – 91%, **2-G²(Me)** – 93% и **3-G¹(Me)** – 87% (рисунок 3.15; подраздел 4.4). Пониженный выход в случае **1-G²(Me)** связан с близкими температурами кипения **1-G²(Me)**, $\text{G}^2(\text{Me})\text{-OH}$ и продукта конденсации $\text{G}^2(\text{Me})\text{-OH} - [\text{G}^2(\text{Me})]_2\text{O}$. При отгонке $\text{G}^2(\text{Me})\text{-OH}$ и $[\text{G}^2(\text{Me})]_2\text{O}$ от реакционной смеси в какой-то степени отгоняется и целевой продукт **1-G²(Me)**.

(1) Синтез гантелеобразных и привитых полимеров



(2) Синтез полимерной щетки полностью силиконовой природы

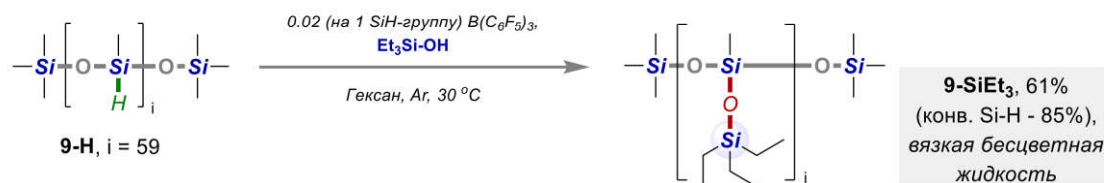


Рисунок 3.15. Гантелеобразные и привитые полимеры полностью силиконовой природы

Для оценки эффективности предложенного метода получения привитых сополимеров с разной частотой прививок $G^1(\text{Me})$ -, $G^1(\text{Et})$ - и $G^2(\text{Me})$ -групп выбран ряд статистических поли(гидрид)силоксанов **4-Н–8-Н** (рисунок 3.15). Так, при взаимодействии поли(гидрид)силоксана **4-Н** (с низким значением $\text{Me}_2\text{SiO}/\text{MeHSiO}$ -соотношения: 0.8/1) с $G^1(\text{Me})\text{-OH}$ и $G^2(\text{Me})\text{-OH}$, конверсия Si–H-групп в составе **4-Н** составляет 90% и 74%, соответственно. Однако, при взаимодействии **5-Н–8-Н** (со значением $\text{Me}_2\text{SiO}/\text{MeHSiO}$ -соотношения 3/1 (**5-Н**), 6/1 (**6-Н**), 11/1 (**7-Н**), и 18/1 (**8-Н**)) с $G^1(\text{Me})\text{-OH}$, $G^1(\text{Et})\text{-OH}$ и $G^2(\text{Me})\text{-OH}$ конверсия Si–H-групп является практически количественной (99-100%) (рисунок 3.15).

Также исследована возможность получения полимерных «щеток» полностью силоксановой природы – «толстого» аналога ПДМС. Для оценки применимости предложенного подхода, коммерчески доступный полиметил(гидрид)силоксан **9-Н** использовали в качестве линейной цепи, а синтетически доступный Et_3SiOH **2a** – в качестве боковой цепи (рисунок 3.15, (2)). Целевой силоксан **9-SiEt₃**, который представляет собой жидкость с вязкостью, близкой к ПДМС, был получен с выходом 61%. В дальнейшем этим способом можно получать полимерные силоксановые «щетки» с более длинными и разветвленными боковыми цепями.

Интересным представлялось использование алкоксисиланолов в качестве строительных блоков, которые могут не только изменять и совершенствовать физико-химические свойства таких полимеров, как ПДМС (см. подраздел 3.2.3), но и открыть новые возможности для их последующей химической модификации через алкокси-группы. Так, присутствие алкоксисилильных привесок в терминальном положении гантелеобразных полимеров или в интернальном положении привитых сополимеров открывает новые возможности для последующей химической модификации таких полимеров с целью получения более сложных структур, а также прививки на различные поверхности.

При взаимодействии алкоксисиланола **2n** и линейных силоксанов с терминальными (**3-H**) или интернальными (**10-H**) Si-H-группами, в присутствии $B(C_6F_5)_3$ -катализатора, получен гантелеобразный **3-SiMe(O^tBu)₂** и привитой **10-SiMe(O^tBu)₂** полимеры с алкоксисилильными привесками (рисунок 3.16; подраздел 4.4). Реакция протекает с высокой селективностью, не затрагивая ^tBuO-группы, позволяя получать целевые продукты с довольно высокими выходами (рисунок 3.16). Эти результаты согласуются с литературными данными, где сообщается о существенно более низкой скорости реакции Пирса-Рубинштейна для ⁱPrO-Si-группы, в сравнении с EtO-Si- и, тем более, MeO-Si-группой [255, 256]. Однако в данной работе впервые показана возможность селективной реакции Пирса-Рубинштейна по Si-OH-группе в присутствии ^tBuO-Si-группы.

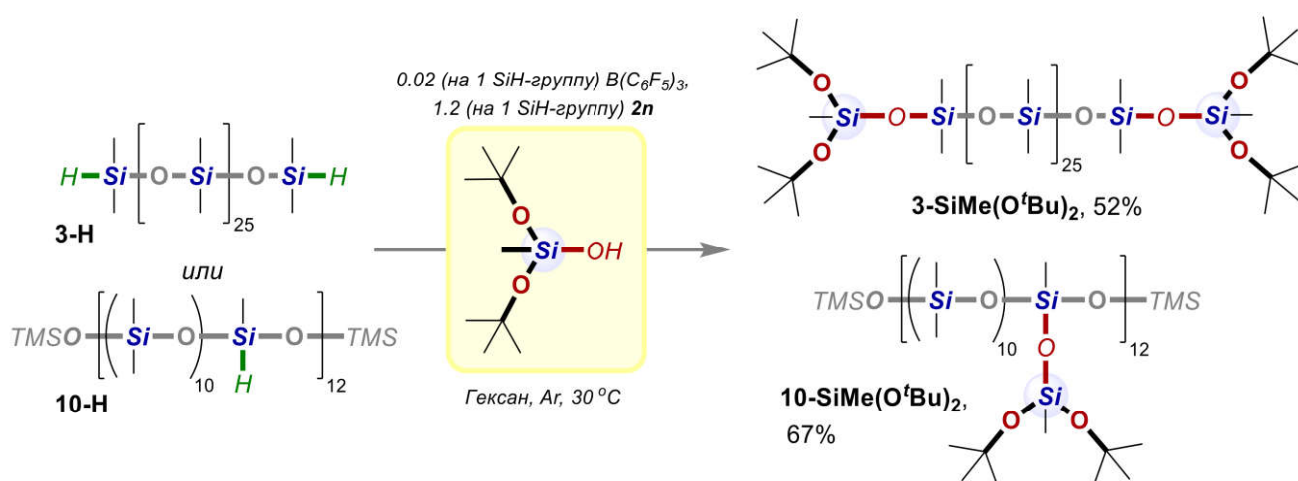


Рисунок 3.16. Гантелеобразный и привитой сополимеры с алкоксисилильными группами

Таким образом, синтезирован широкий ряд гантелеобразных и привитых полимеров с выходами 39-95%. Полученные продукты являются вязкими жидкостями при 25 °C. Их строение было подтверждено данными ¹H, ¹³C, ²⁹Si, ¹H-²⁹Si HMBC, 2D и 3D DOSY ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, и ГПХ (рисунок 3.17).

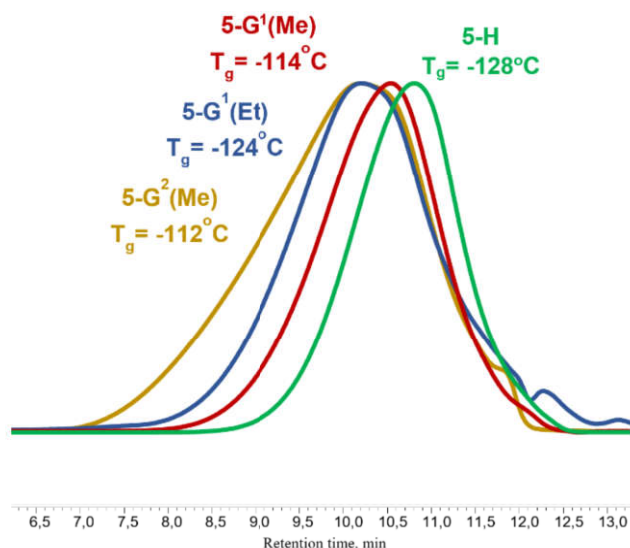


Рисунок 3.17. Кривые ГПХ ряда привитых сополимеров с разным размером привески

Спектры ^1H ЯМР (в сочетании с ^{29}Si ЯМР) реагентов (гидридсилоксанов и силоксанолов) и продуктов (гантелеобразных и привитых силоксанов) показывают одинаковое соотношение звеньев, а анализ ГПХ показывает отсутствие реакции перераспределения в ходе реакции Каваками-Пирса-Рубинштейна.

Изучение строения полученных соединений на примере привитого полимера **5-G¹(Et)** и **10-SiMe(O^tBu)₂** с Et₃SiO- и Me(^tBuO)₂Si-группами в привеске с использованием комплекса 2D ЯМР методов является одним из наиболее наглядных и показательных (рисунок 3.18, 3.19). Это связано с тем, что сигналы EtSi- и ^tBuO-групп не перекрываются с остальными MeSi-группами и точно указывают структурные положения **G¹(Et)-** и **Me(^tBuO)₂Si-**фрагментов в привесках соответствующих привитых полимеров. ^1H DOSY в сочетании со спектрами NOESY показывают полное присоединение всех **G¹(Et)-**фрагментов к ПДМС-цепи, с образованием полимера с узким PDI (рисунок 3.18). Все EtSi-группы имеют точно такие же коэффициенты диффузии, как и для ПДМС-цепи. Также спектры ^{29}Si HMBC позволяют идентифицировать и соотнести со структурой все Si-атомы в **5-G¹(Et)**.

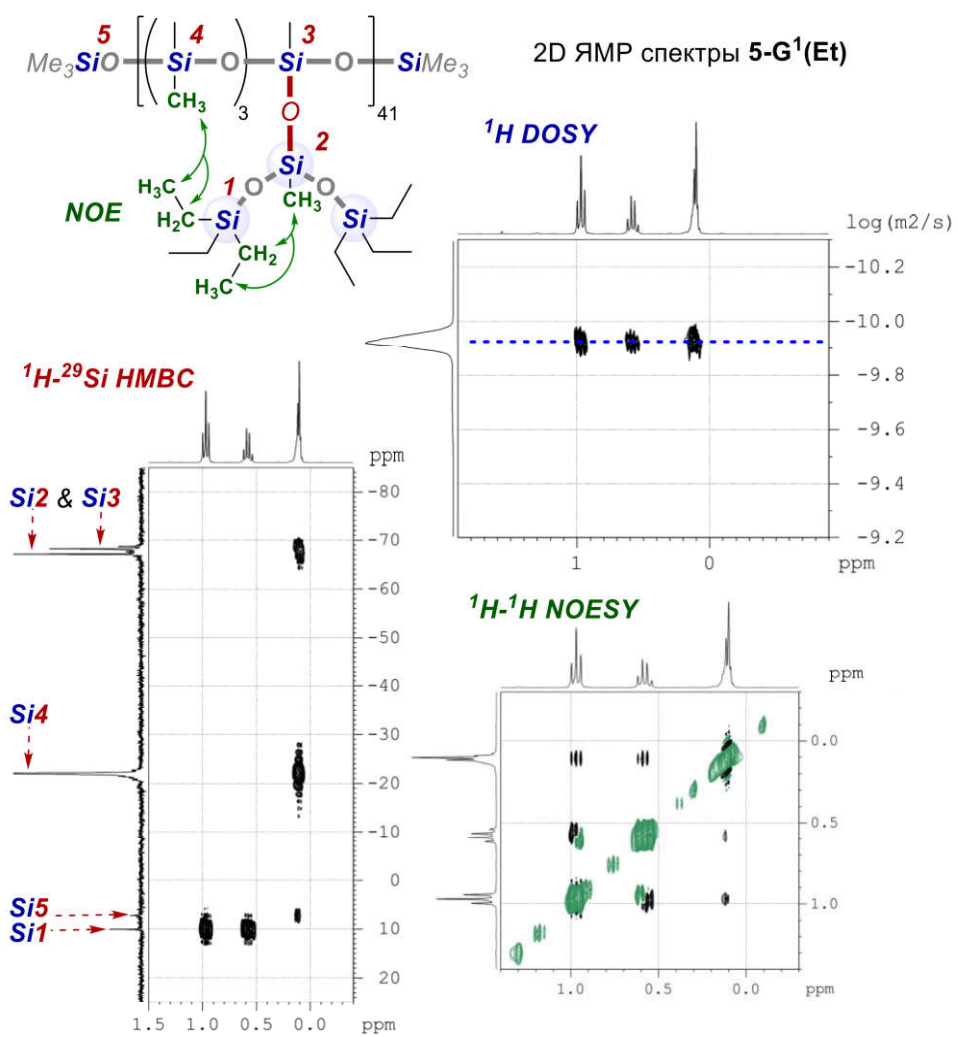


Рисунок 3.18. Изучение структуры **5-G¹(Et)** с помощью 2D ЯМР методик

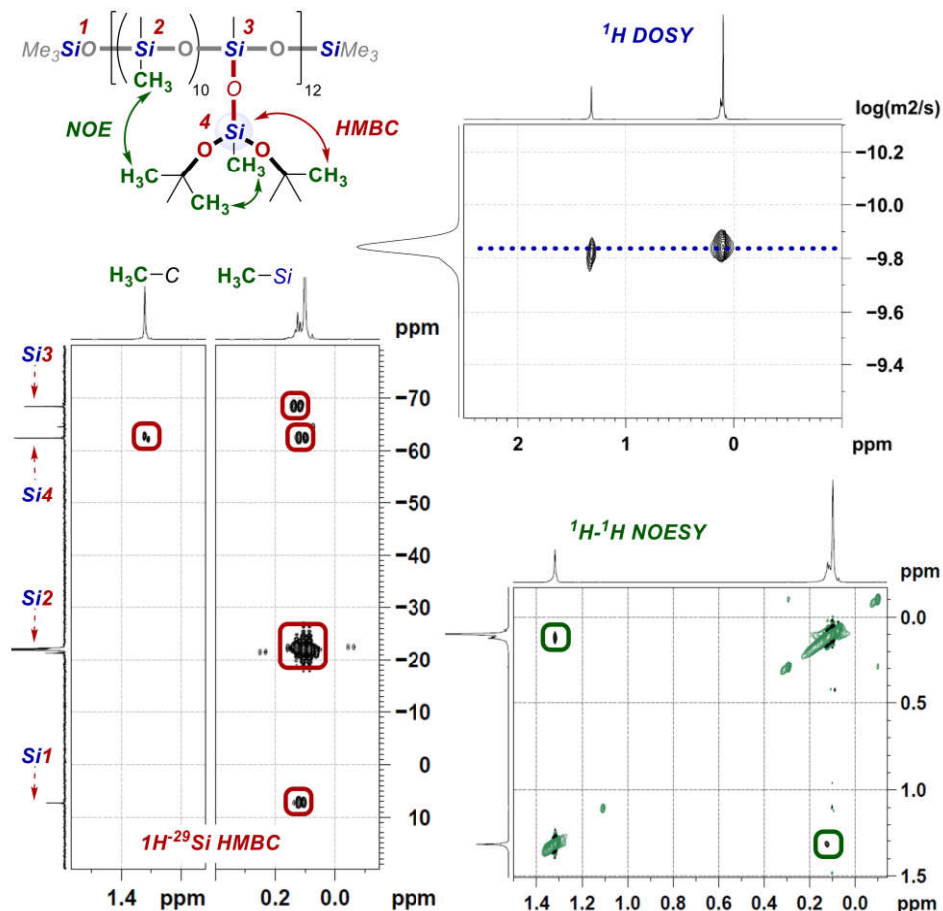


Рисунок 3.19. Изучение структуры 10-SiMe(O'Bu)₂ с помощью 2D ЯМР методик

3.2.3. Изучение физико-химических свойств привитых сополимеров

Исследованы физико-химические свойства, главным образом, привитых сополимеров. Так, данные ТГА свидетельствуют, что термостойкость полученных привитых силиконов близка к ПДМС – температура начала термоокислительной деструкции около 350 °С. Что же касается ДСК, то как в случае гантелеобразных, так и привитых силиконов температура стеклования ниже, чем у ПДМС, но незначительно (на 5–10 °С); однако, холодная кристаллизация (и, соответственно, плавление) отсутствует, по сравнению с ПДМС с тем же числом элементарных звеньев и молекулярной массой.

На примере нескольких привитых сополимеров с G¹(Me)-, G¹(Et)- и G²(Me)-привесками проведены реологические исследования (рисунок 3.20). Так, силиконы 5-G¹(Me), 5-G¹(Et), 5-G²(Me), 7-G¹(Me), 7-G¹(Et), 7-G²(Me) являются Ньютоновскими жидкостями в диапазоне температур от -20°C до 20°C, при изменении скорости сдвига от 20 с⁻¹ до 420 с⁻¹. Однако их вязкость существенно

отличается друг от друга. Так, в случае ПДМС вязкость составляет 0.22 Па·с (20 °С), но при переходе к **5-G¹(Me)**, **5-G¹(Et)** и **5-G²(Me)** она возрастает в 2.5, 7.7 и 6.6 раза (рисунок 3.20), соответственно. Число структурных Me(Gⁿ(R)O)SiO-звеньев в макромолекулах **5-G¹(Me)**, **5-G¹(Et)** и **5-G²(Me)** одинаковое, близко к количеству Me₂SiO-звеньев в ПДМС; M_n(ПДМС) = 9800, M_n(**5-G¹(Me)**) = 12500, M_n(**5-G¹(Et)**) = 13200, M_n(**5-G²(Me)**) = 18900. На изменение вязкости для полимеров близкой/одинаковой химической природы могут влиять три основных параметра: молекулярная масса, конформация макромолекулы и образование межмолекулярных физических (“полярных” и “неполярных”) взаимодействий/сеток. Однако, если в случае **5-G¹(Me)** и **5-G²(Me)** можно сказать, что все три параметра играют решающую роль, в особенности, разница в молекулярных массах (в 1.5 раза), то при сравнении их вязкости с **5-G¹(Et)** отчетливо видно, что роли конформации и физических взаимодействий, вероятно, являются определяющими и могут свидетельствовать об образовании более эффективных межмолекулярных взаимодействий.

Аналогичный эффект наблюдается и в случае серии полимеров **7-G¹(Me)**, **7-G¹(Et)** и **7-G²(Me)** (рисунок 3.20, А).

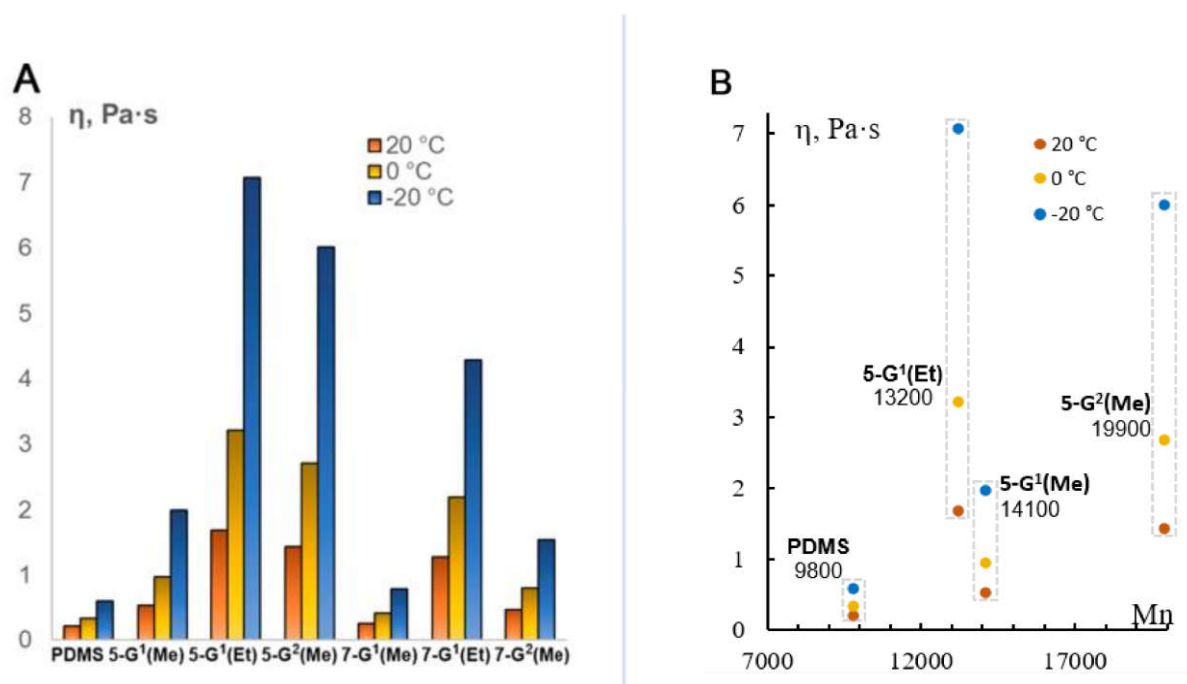


Рисунок 3.20. Реологические свойства привитых сополимеров

3.2.4. Заключение. Синтез и свойства гантелеобразных и привитых полимеров силоксановой природы

Таким образом, в данной работе представлена методология получения гантелеобразных и привитых сополимеров силоксановой природы. Данные молекулярные архитектуры синтезированы из Si–ОН-содержащих дендронов – силоксанолов или алкоксисиланолов – различной генерации (первой – G^1 и второй – G^2) и с различными заместителями (Me, Et и t BuO), а также из линейных силоксанов с терминальными и интернальными Si–H-группами, реакцией Каваками–Пирса–Рубинштейна. Также важно отметить, что этот подход является более атом-экономичным, по сравнению с классической реакцией Пирса–Рубинштейна (взаимодействие алкокси- и гидридсиланов). Гантелеобразные и привитые сополимеры являются термо- и морозостойкими: температура стеклования $\sim -130^\circ\text{C}$, температура разложения $\sim +350^\circ\text{C}$; кристаллизация не наблюдается. Реологические исследования привитых полимеров позволили обнаружить следующие закономерности: при сравнении вязкости продуктов с разветвленными привесками первой ($G^1(\text{Me})$) и второй генерации ($G^2(\text{Me})$), с периферийными Me-группами, с аналогичным ПДМС (с тем же числом структурных звеньев) наблюдается 2.5- и 6.6-кратное увеличение вязкости. Однако еще большее увеличение вязкости – до 8 раз – наблюдается в случае аналогичных полимеров с разветвленными привесками с периферийными Et-группами уже на первой генерации ($G^1(\text{Et})$), что, вероятно, может свидетельствовать о более эффективных межмолекулярных взаимодействиях. Полученные гантелеобразные структуры могут оказаться перспективными строительными блоками для получения сложных молекулярных объектов силоксановой природы, в частности молекулярных машин (например, ротаксанов) и др. Привитые силоксановые структуры представляют интерес для получения мягких и «умных» материалов, которые способны образовывать межмолекулярные физические сетки (зацепления) и обратимо менять свои механические и реологические свойства в зависимости от внешних условий

(температуры, давления, влажности и т.д.) и др. силоксановых материалов нового поколения.

3.3. Аэробное [M]-/органокатализируемое окисление C–H-группы в составе органических и кремнийорганических соединений

При подготовке данного раздела использованы публикации автора [189, 253].

3.3.1. [M]-/органокатализируемое жидкофазное окисление *n*-карбоксифенилсилоксанов: проблемы и решения

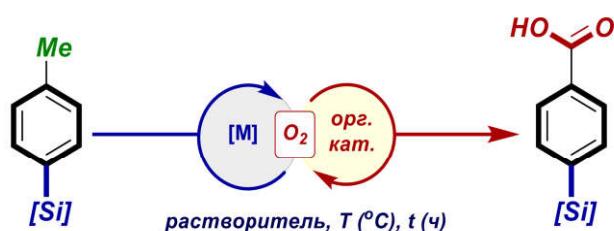
Для исследования процесса аэробного окисления C–H-групп были выбраны алкиларилсиланы, в частности *n*-толилсиланы, в качестве ключевых субстратов. Во-первых, они являются коммерчески (CAS 3728-43-6, 17961-80-7, 931-70-4, 701-35-9, 25898-37-7, 35239-30-6, 51501-87-2, 51501-88-3 и др.) и синтетически доступными [257-260]. Во-вторых, такие соединения являются ближайшими аналогами одного из наиболее промышленно важных классов кремнийорганических соединений – фенилсиланов. С одной стороны, это может позволить адаптировать химию фенилсиланов для алкиларилсиланов и их функционализированных производных, а с другой – более рационально подойти к пониманию и настройке взаимосвязи «структура–свойство» таких соединений и материалов на их основе.

Для изучения процесса активации C–H-связи также использовались кооперативные каталитические системы **A–D**: (**A**) $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{NHPI}$, (**B**) $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{NHPI}$, (**C**) $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{NHPI}$, (**D**) $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{NHPI}$ – механизм действия которых основан на образовании каталитически активных N-оксильных радикалов (рисунок 3.2). Этот выбор обусловлен эффективностью таких систем в активации C–H-связи в составе органических соединений (см. литературный обзор, подраздел 2.2), Si–H-связи в составе кремнийорганических соединений (см. обсуждение результатов, подраздел 3.1), которые дополнительно подтверждаются экспериментальными результатами в активации C–H-связи в составе КОС

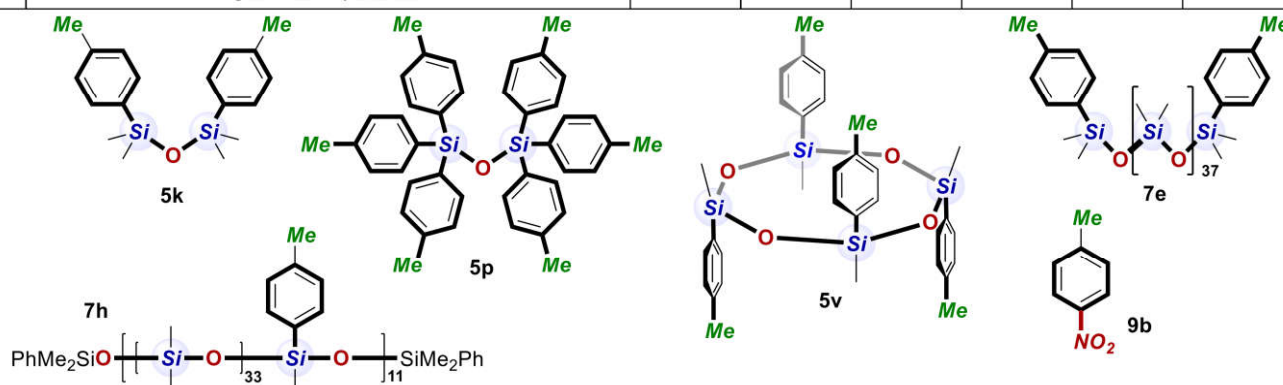
(таблицы 4.4-4.7). Кроме того, компоненты каталитических систем **A-D** являются коммерчески доступными и характеризуются низкой стоимостью.

Попытки применить литературные условия окисления органических производных алкиларенов к функционализации C–H-группы в составе *n*-толилсилоксанов не увенчались успехом (таблица 3.2, строки 1 и 2).

Таблица 3.2. C–H-функционализация *n*-толилсилоксанов различной структуры с использованием [M]-/органокатализируемого аэробного окисления



№	Условия	Конверсия					
		5k	5p	5v	7e	7h	9b
1	0.005 Co(OAc) ₂ / 0.1 NHPI, статичная атмосфера O ₂ , MeCN, 30 °C, 24 ч [160].	62%	10%	0%	0%	0%	35%
2	0.005 Co(OAc) ₂ / 0.1 NHPI, статичная атмосфера O ₂ , AcOH, 30 °C, 24 ч [160].	84%	50%	0%	0%	0%	4%
3	Условия А. 0.0075 Co(OAc) ₂ / 0.3 NHPI, барботирование O ₂ , MeCN, 60 °C, 24 ч.	99%	60%	0%	60%	10%	25%
4	Условия С. 0.0225 Co(OAc) ₂ / 0.3 NHPI, статичная атмосфера O ₂ , MeCN, 30 °C, 24 ч.	99%	65%	40%	2%	20%	50%
5	Отличие от условий С Условия С1. 5AcOH / 2.5CHCl ₃ / 2.5HFIP Условия С2. 4.5AcOH / 4.5CHCl ₃ / 1HFIP Условия С3. 0.045 Co(OAc) ₂ / 0.6 NHPI, 3DCE / 7HFIP	99-100%	99-100%	99-100%	99-100%	99-100%	92%



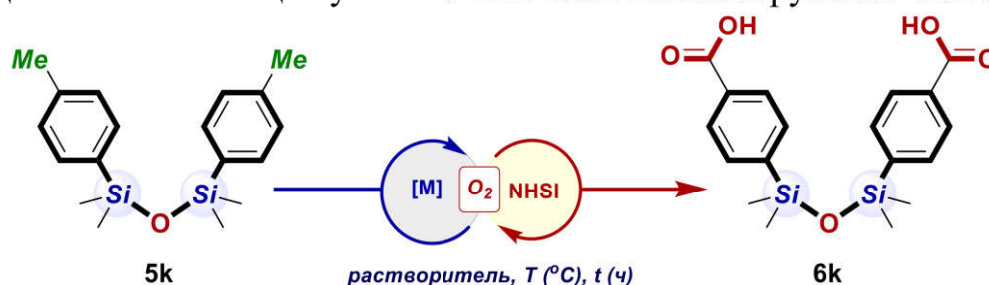
Важно отметить, для ди-, олиго- и полифункциональных соединений необходимо достижение конверсии 95-100%. При меньшей конверсии продукт не может быть получен с удовлетворительным выходом, не говоря уже о том, что чаще его просто невозможно выделить в индивидуальном виде.

3.3.2. Система Co/NHSI

3.3.2.1. Оптимизация метода. Поскольку система **Co/NHSI (A)** показала высокую эффективность при функционализации Si–H-групп в составе широкого ряда КОС (подраздел 3.1), была исследована возможность ее использования для жидкофазного аэробного окисления *n*-толил-силоксанов до *n*-карбоксифенилсилоксанов. На первом этапе проведена подробная оптимизация условий аэробного окисления *n*-толилсилоксана **5k** до *n*-карбоксифенилсилоксана **6k**, а далее оптимальные условия применялись к другим *n*-толилсилоксанам.

Было выявлено, что природа аниона (X) в составе Co-предкатализатора ($\text{CoX}_2 = [\text{Co}]$), при использовании системы $[\text{Co}] / \text{NHSI} / \text{O}_2$, в окислении *n*-толилсилоксана **5k** до *n*-карбоксифенилсилоксана **6k** является ключевым фактором (таблица 4.23). Так, конверсия *n*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4[\text{Si}]$ -группы реагента **5k** в *n*- $\text{HO(O)CC}_6\text{H}_4[\text{Si}]$ -группу (по ^1H ЯМР), при соотношении $0.04[\text{M}] / 0.4\text{NHSI}$, в среде MeCN при 40 °C за 15 часов с применением CoCl_2 , $\text{Co}(\text{acac})_2$, $\text{Co}(\text{acac})_3$, CoSO_4 не превышает 1%, однако в случае $\text{Co}(\text{OAc})_2$ составляет 77% (таблица 3.3).

Таблица 3.3. Оптимизация условий Co/NHSI-катализируемого окисления **5k**



№	х экв. NHSI	у экв. [M]	Растворитель	T, °C; t, ч	<i>n</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4[\text{Si}]$ / <i>n</i> - $\text{HO(O)CC}_6\text{H}_4[\text{Si}]$ / побочные продукты, %
1	0.4	0.04 $\text{Co}(\text{acac})_2$	MeCN	40 °C; 15 ч	100/0/0
2	0.4	0.04 $\text{Co}(\text{OAc})_2$	MeCN	40 °C; 15 ч	11/77/12
3	0.4	0.04 $\text{Co}(\text{OAc})_2$	EtOAc	40 °C; 15 ч	99/0/1
4	0.6	0.015 $\text{Co}(\text{OAc})_2$	MeCN	40 °C; 15 ч	3/96/1
5	0.6	0.015 $\text{Co}(\text{OAc})_2$	MeCN	60 °C; 24 ч	0/94/6

На следующих этапах была проведена оптимизация по соотношению $\text{Co}(\text{OAc})_2 / \text{NHSI} - (0.005-0.06) / (0.2-0.8)$ экв, природе и количеству растворителя, а также времени и температуре проведения процесса (таблицы 4.24-4.29). Как оказалось, наилучшее соотношение $\text{Co}(\text{OAc})_2 / \text{NHSI} - 0.015 / 0.6$ экв., которое позволяет достигать конверсии *n-CH₃C₆H₄[Si]-* в *n-HO(O)C₆H₄[Si]-* группу, в среде MeCN (концентрация **5k** ~ 0.32 М) за 24 ч при 40 °С составляет 96% (таблица 3.3).

Температура проведения процесса также является одним из ключевых факторов: при понижении температуры от 40 до 25-30 °С конверсия *n-CH₃C₆H₄[Si]-* в *n-HO(O)C₆H₄[Si]-* группу составляет не более 2%, а при увеличении температуры от 40 до 60 °С – конверсия *n-CH₃C₆H₄[Si]-* групп количественная, но содержание побочных продуктов увеличивается от 1% (при 40 °С) до 6% (таблица 3.3).

Изучение кинетики протекания процесса (от 0 до 48 ч) показало, что изучаемый процесс имеет индукционный период. Так, для системы 0.015 $\text{Co}(\text{OAc})_2 / 0.6 \text{NHSI}$ в среде MeCN при 60 °С за 1-3 ч конверсии реагента **5k** не наблюдается, однако конверсия *n-CH₃C₆H₄[Si]-* в *n-HO(O)C₆H₄[Si]-* группу / побочные продукты за 5 и 7 ч составляет уже 56 и 93%, соответственно. Далее конверсия возрастает значительно медленнее: 15 ч – 99%; 24 и 48 ч – 100%. Такая, на первый взгляд, небольшая разница в конверсии: от 93% до 100% – является немаловажным фактором при получении ди-, три- и полифункциональных субстратов, как говорилось выше.

3.3.2.2. Изучение механизма. Вероятно, индукционный период, связан с формированием каталитически активных частиц из предкатализаторов ($\text{Co}(\text{OAc})_2$ и NHSI) и необходимостью достижения определенной концентрации сукцинимид-N-оксильных радикалов (SINO) в реакционной массе, которые являются и инициаторами, и переносчиками радикально-цепного процесса, согласно механизму, описанному ранее (см. подраздел 3.1) [160]. Данное предположение было подтверждено с помощью ЭПР-спектроскопии (ЭПР – электронный парамагнитный резонанс). В ЭПР-спектрах реакционной массы наблюдалось

увеличение содержания SINO-радикалов с увеличением времени протекания процесса от 1 до 24 ч (рисунок 3.21).

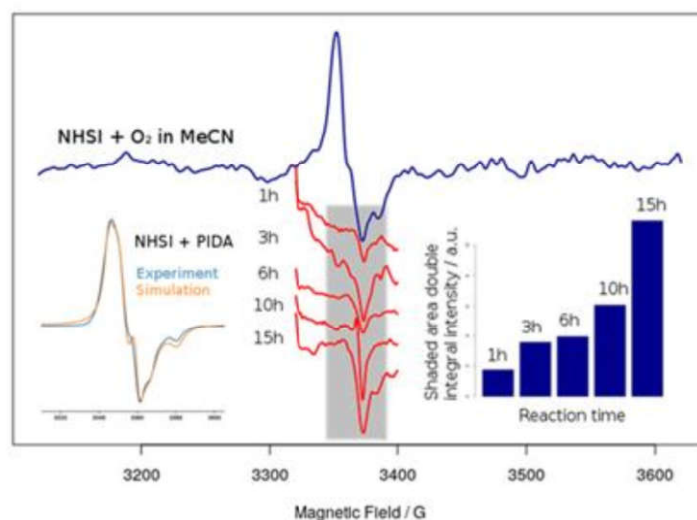


Рисунок 3.21. ЭПР-спектры образцов реакционной массы (красные линии) и спектр SINO-радикала (образованного при взаимодействии NHSI с O₂ в MeCN, синяя линия). Спектр SINO, полученный окислением NHSI фенилйодозоацетатом (PhI(OAc)₂; PIDA, левая вставка). Двойная интегральная интенсивность сигнала в зависимости от времени реакции (правая вставка).

В ЭПР-спектрах образцов реакционной смеси наблюдается сигнал при $g = 2,005$ (рисунок 3.21, красная линия). Двойная интегральная интенсивность сигнала значительно увеличивается в ходе реакции (рисунок 3.21). Достоверно идентифицируемый сигнал свободного SINO наблюдаются только через 15 ч. До 15 ч сигнал нельзя однозначно отнести к SINO как из-за формы, так и из-за смещения сигнала ($g = 2,005$; при взаимодействии NHSI и O₂ наблюдается сигнал SINO-радикала со значением $g = 2,010$, синяя линия, рисунок 3.21). Эти данные подтверждают теорию о том, что образование свободных SINO-радикалов затруднено на начальных стадиях реакции.

На основании полученных и литературных данных был предложен радикальный механизм окисления (рисунок 3.22). Взаимодействие NHSI с [Co]-комплексами либо с O₂ приводит к формированию SINO-радикала. Дальнейшее взаимодействие SINO с C–H-группой ($CH_3C_6H_4[Si]$) приводит к регенерации

NHSI и образованию С-центрированного радикала ($\bullet\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4[\text{Si}]$), который далее при рекомбинации с O_2 дает перокси-радикал ($\bullet\text{OOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4[\text{Si}]$). Последний при взаимодействии с NHSI превращается в соответствующий гидропероксид ($\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4[\text{Si}]$), последующее взаимодействие которого с [Co]-комплексами приводит к восстановлению гидропероксида до соответствующего спирта ($\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4[\text{Si}]$). Данный каталитический цикл может повторяться до полного окисления соответствующих С–Н-групп, с образованием конечного продукта – $\text{HO(O)CC}_6\text{H}_4[\text{Si}]$.

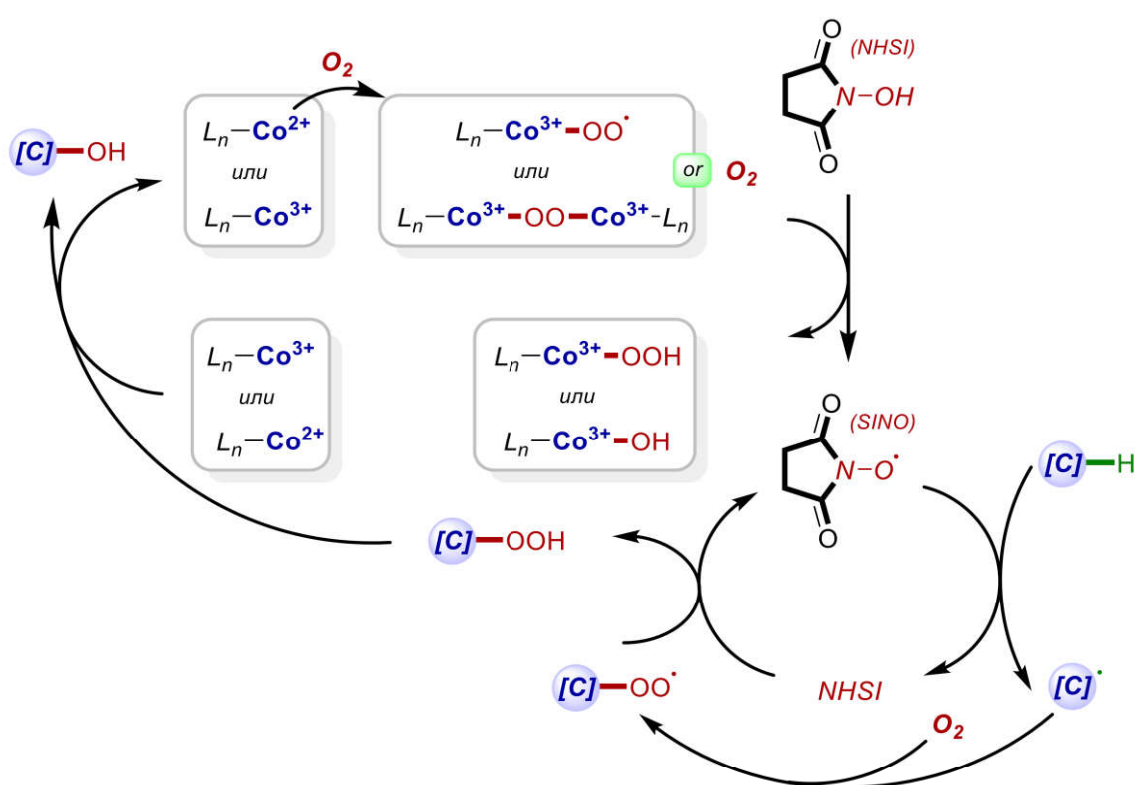


Рисунок 3.22. Предполагаемый механизм аэробного Co/NHSI-катализируемого окисления С–Н-группы

3.3.2.3. Получение ряда *n*-карбоксифенилсилоксанов. Оптимизированные условия окисления **5k** оказались применимы и для других *n*-толилсилоксанов **1a-b, d-g** (рисунок 3.23).

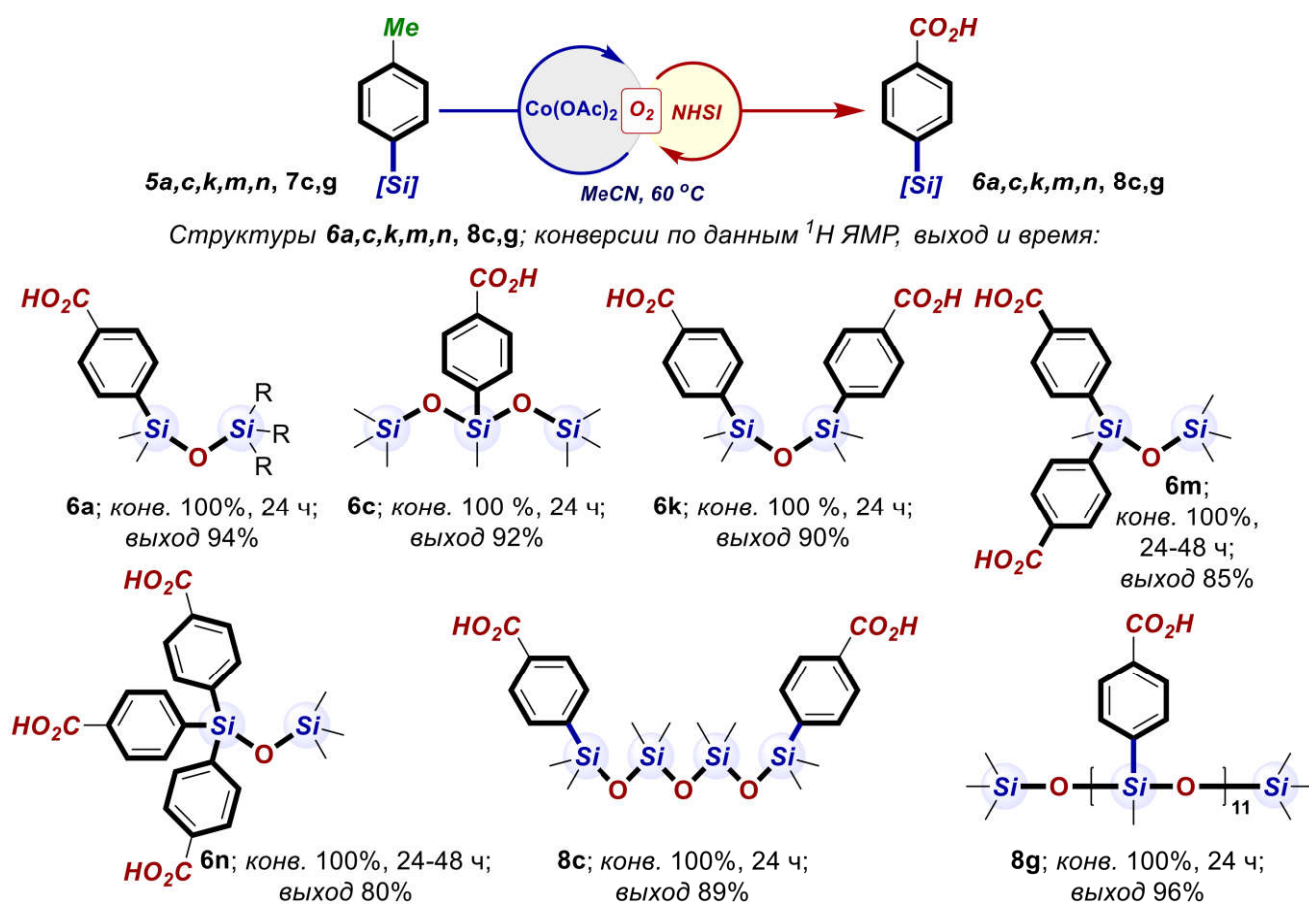


Рисунок 3.23. Синтез **6a,c,k,m,n** и **8c,g**. Карбоксифенил-содержащие органосилоксаны

Данный метод позволяет окислять *n*-толилсилоксаны **5a,c,k,m,n** и **7c,g** до *n*-карбоксифенилсилоксанов **6a,c,k,m,n** и **8c,g** (конверсия по ^1H ЯМР – 95-100%) с высокой регио-/хемо-селективностью и с сохранением органосилоксанового остова: не наблюдается расщепления Si–O–Si-, Si–Me- и Si–Ar-связей.

Полученные с высокими выходами – 92-94% – амфифильные моно(*n*-карбоксифенил)ди- (**6a**) и трисилоксан (**6c**) представляют интерес для получения новых типов силоксановых поверхностно-активных веществ и модификаторов органических полимеров [261]. Также была проведена оценка применимости метода, для получения не только бифункционального 1,3-бис(*n*-карбоксифенил)дисилоксана **6k**, но и «геминальных» 1,1-бис- (**6m** – 85%) и 1,1,1-трис(*n*-карбоксифенил)дисилоксанов (**6n** – 80%) и «изолированного» 1,7-бис(*n*-карбоксифенил)тетрасилоксана (**8c** – 89%). Эти продукты, прежде всего, могут представлять интерес при получении силоксан-содержащих сополимеров и

материалов на их основе. Кроме того, метод оказался применим и для получения такого олигомерного продукта, как *n*-карбосифенилсилоксан (**8g**), позволяя получать его с выходом 96%, без разрушения органосилоксанового остова. Это первый пример олигомерных *n*-карбокисфенилсилоксанов. Подобные олигомеры могут оказаться перспективными для получения силиконовых эластомеров, ПАВ-ов, электролитов, самозалечивающихся, жидко-кристаллических и др. материалов.

Предложенный метод поддается масштабированию, позволяя получать *n*-карбокисфенилсилоксаны **6a,c,k,m,n** и **8c,g** в граммовых количествах (до 5 г) с выходами 80-96%.

3.3.2.4. Окисление алкиларенов. Поскольку жидкофазное аэробное окисление является мощным инструментом для получения промышленно важных органических соединений, нами также проведена оценка применимости предложенного метода для окисления органических производных – алкиларенов **9a-h** (Ar-CH_3 , $\text{Ar-CH}_2\text{-R}$) различной структуры до соответствующих производных **10a-h** (Ar-C(O)OH и Ar-C(O)-R), конверсии которых достигают 95-100% (рисунок 3.24). В ранних работах по [M]-/органокатализируемому окислению алкиларенов упоминается, что донорные заместители в составе ароматического цикла ускоряют процесс окисления, в отличие от акцепторных – так, в случае нитротолуола конверсия может упасть до 0% [160]. Однако, в предложенных условиях Co/NHSI-катализируемого аэробного окисления конверсия *n*-нитротолуола **9b** составляет 40% за 24 ч и 75% за 3 дня.

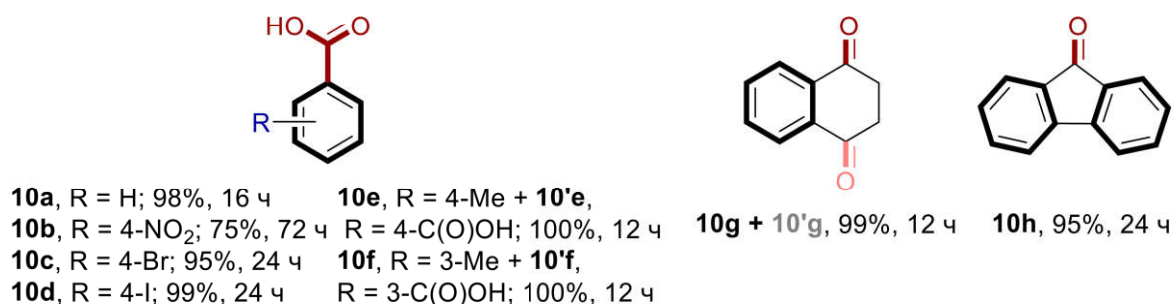


Рисунок 3.24. Окисление органических субстратов **9a-h** до **10a-h**

3.3.2.5. Ограничения системы Co/NHSI (A). В случае более сложных субстратов (**5p,v** и **7e,h**) – тетра-, гекса- и поли(*n*-толил)силоксанов линейной, разветвленной и циклической структуры – даже ужесточение условий (повышение температуры, энергичное барботирование O₂ и увеличение времени реакции) не позволило достигнуть конверсии выше 60% (таблица 3.2, строка 3). Следует также отметить, возникают проблемы при масштабировании метода: (1) максимально возможная загрузка *n*-толилсилоксана не более 5 г; (2) необходима более высокая температура реакции – до 80°C и барботирование O₂ в реакционную массу (а не статичная атмосфера O₂); (3) требуется большой свободный объем (до 80-90%) реакционного сосуда (для O₂), что является высокоэнергетическим и создает технические проблемы.

3.3.3. Система Co/NHPI

3.3.3.1. Оптимизация метода. С использованием системы Co/NHPI (C) (таблица 3.2, строка 4) были получены лучшие результаты, по сравнению с системами Cu/NHPI (B), Cu/NHSI (D) и даже Co/NHSI (A) (таблицы 4.4 и 4.5). Система C дает количественную конверсию *n*-толилсилоксана **5k** до *n*-карбоксифенилсилоксана **6k** в более мягких реакционных условиях, чем система (A) (таблица 3.2, строки 3 и 4). 10-кратное масштабирование реакции на примере окисления **6k** с участием системы Co/NHPI (C) также протекает в аналогичных мягких условиях (без барботирования O₂, при 30 °C), в отличие от Co/NHSI, где требуется барботирование O₂ и повышение температуры до 80 °C. Однако, попытки применить систему Co/NHPI (в условиях C: 0.045 Co(OAc)₂ / 0.6 NHPI, MeCN, 30 °C) для окисления более сложных олиго- и поли(*n*-толил)силоксанов (**5p,v** и **7e,h**), как и в случае Co/NHSI, не дали положительного результата (таблица 3.2, строки 3 и 4).

Можно выделить ряд взаимосвязанных факторов, отрицательно влияющих на эффективность [M]-/органокатализируемого жидкофазного аэробного окисления. Прежде всего, это низкая растворимость O₂ и гетерофазность системы, затрудняющие тепло- и массо-перенос. В большинстве случаев в процессе участвуют три фазы: газовая – O₂; жидкая – растворитель и растворимые

компоненты; твердая – присутствует из-за неполной растворимости компонентов каталитической системы, большинства субстратов и продуктов их неполной конверсии. Также следует отметить: (1) длительный индукционный период и замедление реакции после достижения 70-90%-конверсии; (2) химическую деструкцию органо-катализатора и (3) образование аддуктов между (полу)продуктами окисления и компонентами каталитической системы. На эффективность окисления производных *n*-толилсилоксанов значительное влияние оказывает низкая растворимость исходных гидрофобных олиго- и поли(*n*-толил)-силоксанов и их амфифильных (полу)продуктов окисления в обычно используемых растворителях (MeCN или AcOH). Конформационные эффекты, а также внутри- и межмолекулярные взаимодействия, как и в случае Si–H-реагентов (рисунок 3.1; подраздел 3.1), сильно затрудняют доступ к реакционным центрам, что является характерной проблемой сложных молекулярных систем в полимер-аналогичных превращениях.

Для решения этих проблем была проведена масштабная оптимизация условий реакции **Co/NHPI**-катализируемого аэробного окисления модельных субстратов **5k,o** по природе растворителя, различных добавок и лигандов, со-окислителей, со-катализаторов (фото-, [M]- и органо-катализаторов); использованию света и механо-активации и др. (таблицы 4.30-4.39). Единственный параметр, позволивший значительно увеличить эффективность реакции при сохранении мягких реакционных условий – это применение гексафторизопропанола (HFIP) в качестве растворителя (таблицы 4.35 и 4.36).

С одной стороны, это идет вразрез с некоторыми литературными данными, где сообщается, что HFIP в реакциях C–H-функционализации метиларенов, в частности, с участием N-оксильных радикалов, способствует селективному образованию продуктов их неполного окисления – производных бензилового спирта и бензальдегида [176, 180], а не бензойных кислот. С другой стороны, HFIP известен как высокоактивная добавка-активатор, благодаря чему широко используется как в лаборатории, так и в промышленности, в особенности, в C–H-функционализации и других окислительных процессах [262]. Это связано с

уникальным комплексом физико-химических свойств, которые объединяет в себе HFIP: (1) химическая стабильность в условиях окислительно-восстановительных реакций; (2) высокая растворимость O_2 ; (3) склонность к образованию водородных связей; (4) способность стабилизировать радикальные и ионные частицы; (5) смешиваемость как с органическими растворителями, так и с водой; (6) легкость регенерации благодаря относительно низкой температуре кипения (59 °C); и др.

На примере модельного субстрата (**5k**) показано, что применение HFIP в качестве растворителя позволяет добиться количественной конверсии *n*-толил- до *n*-карбоксифенил-групп всего лишь за 0.5-1 ч при 30 °C (против 24 ч в MeCN – условия C). Но кроме высокой активности системы **Co/NHPI** в HFIP, наблюдается низкая селективность, связанная с расщеплением Si–Ar- и Si–O-связей (до 30-40%) и образованием сложной смеси продуктов (таблица 4.36). При использовании системы **Co/NHSI (A)** в HFIP, конверсия *n*-толилсилоксана **5k** уже составила не более 5%, даже при 50 °C и за 24-48 ч; но продуктов распада органосилоксанового остова не наблюдалось. Дополнительные эксперименты по выдерживанию исходного *n*-толилсилоксана **5k** и целевого *n*-карбоксифенилсилоксана **6k** в чистом HFIP при 30-60 °C в течение 24 ч не привели к их химической деструкции. Следовательно, распад по Si–Ar- и Si–O-группе может происходить под действием высокоактивных интермедиатов, которые формируются при сочетании системы **Co/NHPI** и HFIP. Вероятно, такими интермедиатами может являться активная форма катализатора, отвечающая также за аэробное окисление целевых C–H-групп. Было необходимо научиться управлять их активностью и избирательностью.

Затем была изучена возможность повышения селективности реакции, с одновременным сохранением высокой каталитической активности системы **Co/NHPI** в присутствии HFIP. Наилучший результат был достигнут при использовании трехкомпонентных систем растворителей, где концентрация HFIP доведена до минимума (таблица 3.2, строка 5; таблица 4.36). Первым компонентом (условно «более полярным») могут быть уксусная кислота (AcOH),

трет-бутанол (*t*BuOH), MeCN, и др., главным образом обеспечивающие растворимость полярных компонентов каталитической системы и полупродуктов окисления *n*-толильной до *n*-карбоксифенильной группы в составе *n*-толилсилоксанов. В качестве второго, «менее полярного», компонента, используются хлороформ (CHCl₃), дихлорэтан (DCE), бензол (PhH) и др., главным образом обеспечивающие растворимость исходных (высоко гидрофобных) *n*-толилсилоксанов. Третий компонент – HFIP, главным образом способствует растворимости O₂, стабилизации и активации каталитически активных частиц и других интермедиатов реакции (см. выше).

Применение HFIP в качестве добавки и со-растворителя к тому же позволяет сократить время реакции и понизить загрузку компонентов каталитической системы в 1.5-2 раза, в сравнении условиями С (таблицы 4.38-4.39). Таким образом, наиболее эффективные условия Co/NHPI-катализируемого аэробного окисления, установленные на примере *n*-толилсилоксана **5k**, следующие:

(1) условия **C1** – **0.015 Co(OAc)₂ / 0.2 NHPI** (в расчете на толильную группу), система растворителей = **5 AcOH / 2.5 CHCl₃ / 2.5 HFIP**, статичная атмосфера O₂ (1 атм.), при 30 °C за 1-2 ч конверсия составляет 99-100%;

(2) условия **C2** – **0.015Co(OAc)₂ / 0.2 NHPI** (в расчете на толильную группу), система растворителей = **4.5 AcOH / 4.5 CHCl₃ / 1 HFIP**, статичная атмосфера O₂ (1 атм.), при 30 °C за 7-10 ч конверсия составляет 99–100%.

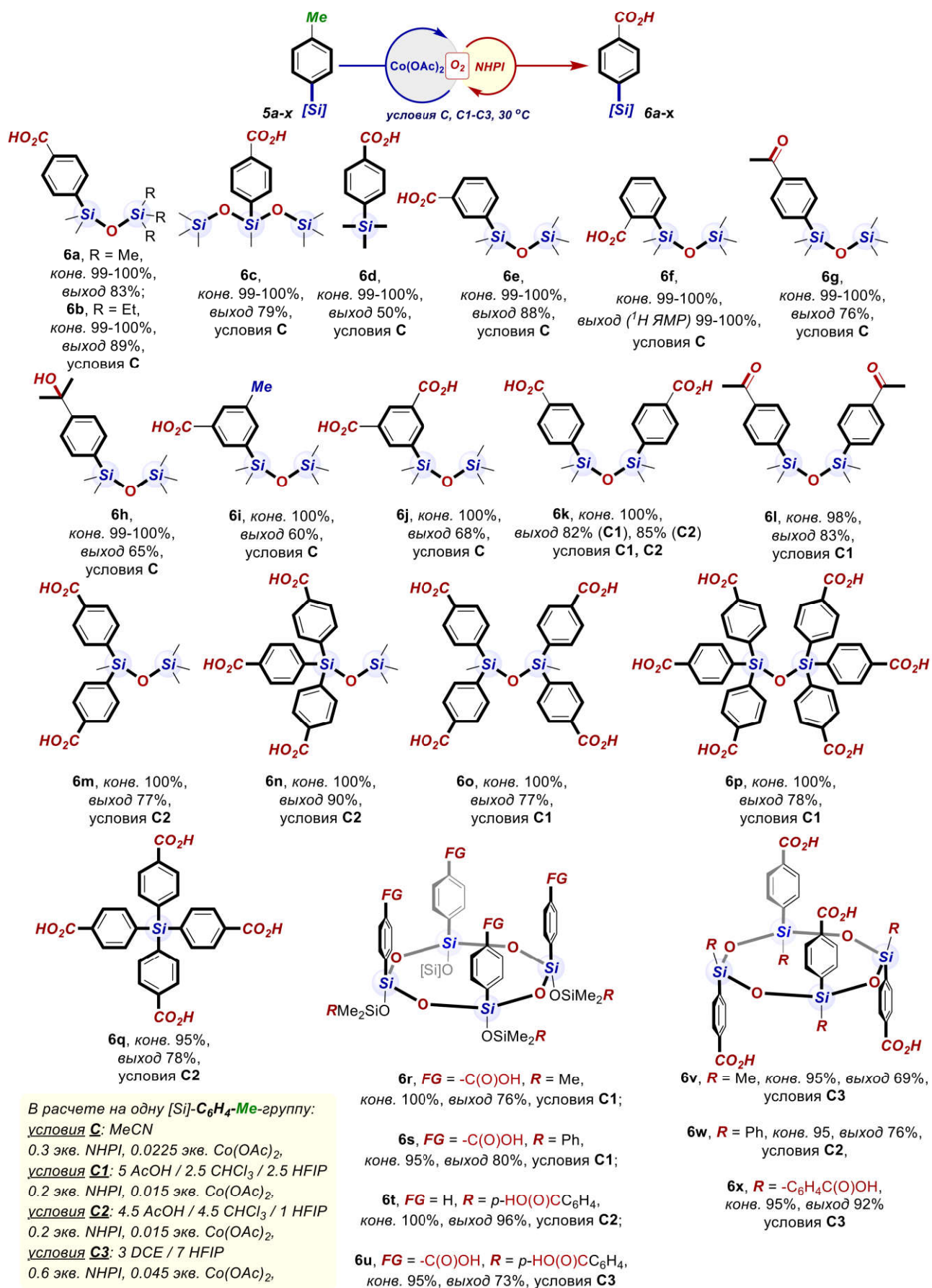
В зависимости от строения окисляемого субстрата, тип и соотношение «более полярного», «менее полярного» растворителей и HFIP можно варьировать в широком диапазоне. Это говорит об универсальности данного подхода и возможности использовать его для решения широкого круга задач. Для наиболее трудно окисляемых субстратов (например, **7e**; таблица 3.2) предложена двухкомпонентная система растворителей: **3 DCE / 7 HFIP** и двукратная загрузка каталитической системы, условия **C3**.

Таким образом, с использованием Co/NHPI-каталитической системы в присутствии HFIP удалось с высокой эффективностью окислить не только

модельный *n*-толилсилоксан **5k**, но и наиболее трудно окисляемые субстраты (**5p,v** и **7e,h**), которые не удалось окислить другими методами (таблица 3.2).

3.3.3.2. Получение ряда *n*-карбоксифенилсилоксанов. Проведена сравнительная оценка применимости Co/NHPI-катализируемого аэробного окисления C–H-группы для широкого ряда алкиларилсилоксанов/-силанов в условиях **C** (без HFIP) и **C1**, **C2**, **C3** (с использованием HFIP), систематизированы и выбраны наиболее эффективные условия для различных типов кремнийорганических субстратов.

Моно(*n*-толил)дисилоксаны (**5a,b**), моно(*n*-толил)трисилоксан **5c** и моно(*n*-толил)силан **5d** окислялись селективно – без затрагивания метильной или этильной группы при Si-атомах, а также Si–Ar- и Si–O–Si-групп – до соответствующих *n*-карбоксифенил-производных (**6a-d**) в условиях **C** с количественной конверсией и высокими выходами (50-89%) (рисунок 3.25). Изомерные *m*-толил- и *o*-толилдисилоксаны (**5e,f**) также были окислены с количественной конверсией и высокими выходами. Условия **C** позволили успешно ввести не только карбокси-, но и карбонил- (**6g**) и гидроксигруппу (**6h**) при окислении *n*-этилфенил- и *n*-изопропилфенилдисилоксанов (**5g,h**): **6g** – 76%, **6h** – 65%. В условиях **C** силокси-замещенное производное ксилола (**5i**) окислялось с образованием основного продукта моно-окисления – *m*-карбоксиарилдисилоксана **6i** (60%, загрузка каталитической системы в расчете на 1 группу) и 3,5-бис(карбоксиарил)дисилоксана **6j** (68%, загрузка каталитической системы в расчете на 2 группы).



В расчете на одну [Si]-C₆H₄-Me-группу:
 условия C: MeCN
 0.3 экв. NHPI, 0.0225 экв. Co(OAc)₂,
 условия C1: 5 AcOH / 2.5 CHCl₃ / 2.5 HFIP
 0.2 экв. NHPI, 0.015 экв. Co(OAc)₂,
 условия C2: 4.5 AcOH / 4.5 CHCl₃ / 1 HFIP
 0.2 экв. NHPI, 0.015 экв. Co(OAc)₂,
 условия C3: 3 DCE / 7 HFIP
 0.6 экв. NHPI, 0.045 экв. Co(OAc)₂,

Рисунок 3.25. Синтез 6a-x. Карбокси-, карбонил- и гидроксисодержащие арилсилоксаны

При переходе к бис-, трис-, тетра- и гекса(*n*-алкилфенил)дисилоксанам, уже условия **C1** и **C2** с использованием HFIP оказались значительно более эффективными, чем условия **C** (рисунок 3.25). Бис(*n*-карбоксифенил)дисилоксан **6k** может быть получен с выходами 82% и 85% в условиях **C1** и **C2**. Бис(*n*-этилфенил)дисилоксан **5l** также был селективно окислен в условиях **C1** до соответствующего силоксанового производного ацетофенона (**6l**) с высоким выходом (83%). Из несимметричных *гем*-замещенных бис(*n*-толил)- и трис(*n*-толил)дисилоксанов **5m,n** в условиях **C2** получены соответствующие *n*-карбоксифенил-производные с выходами 77-90%. Симметричные тетра(*n*-толил)-, гекса(*n*-толил)дисилоксан и тетра(*n*-толил)силан (**5o-q**) в условиях **C1** или **C2** были окислены до соответствующих тетра(*n*-карбоксифенил)- и гекса(*n*-карбоксифенил)-производных (**6o-q**) селективно и с высокими выходами (77-78%). Такие симметричные *n*-карбоксифенил-дисилоксаны (**6o-q**) используются в качестве лигандов для НОF-ов и МОF-ов [46, 54, 58-60].

Циклосилоксаны являются одними из основных реагентов и строительных блоков в силиконовой химии. В связи с этим необходимо было исследовать возможность получения *n*-карбоксифенил-содержащих циклосилоксанов (рисунок 3.25). Для циклических структур использование мягких условий окисления является крайне важным, поскольку кроме лабильной к окислению Si–Ar-группы, возможно раскрытие циклосилоксанового фрагмента в присутствии кислотных реагентов и влаги. Применение условий **C1** и **C2** к стереорегулярным циклосилоксанам (**5r-t**) с *цис*-ориентированными *n*-толил-группами показало высокую эффективность: конверсия *n*-толил- до *n*-карбоксифенил-групп составила 95-100%. Деструкции циклосилоксанового фрагмента не наблюдалось. Ряд тетра(*n*-карбоксифенил)силоксанов различной структуры (**6r-t**) получен с высокими выходами (76-96%). В условиях **C3** также удалось получить еще более проблемный циклотетрасилоксан **6u** с восемью *n*-карбоксифенильными группами с выходом 73%.

Кроме вышеупомянутых *цис*-производных, условия **C2** и **C3** применены и к *транс*-ориентированным *n*-толил-содержащим циклосилоксанам (**5v**) (рисунок

3.25). *n*-Толил-силоксан **5v** оказался одним из наиболее трудно окисляемых субстратов, однако в условиях **C3** его удалось успешно окислить с 95% конверсией. Циклосилоксан **6v** с четырьмя *транс*-ориентированными *n*-карбоксифенил-группами получен с высоким выходом (69%). Также синтезирован Ph-содержащий *n*-карбоксифенил-силоксановое производное **6w** в условиях **C2** с 76% выходом. В условиях **C3** селективно получен еще один проблемный субстрат с восьмью *n*-карбоксифенил-группами (**6x**) с высоким выходом – 92%.

Еще одним важным типом силоксановых продуктов являются каркасные структуры заданного строения – полиэдрические силсесквиоксаны (POSS) или сферосиликаты. Такие органо-неорганические гибридные молекулы, содержащие Si₈O₁₂-ядра и заместители, присоединенные к каждой вершине ядра, привлекают внимание исследователей благодаря уникальному комплексу свойств и широким перспективам использования. Но получение их функциональных производных является трудной задачей. Например, *n*-карбоксифенилсилоксан **8a** был получен в две стадии из толильного производного [50], с использованием NBS (*N*-бромсукцинимид, 67 экв.) и AgNO₃/HC(O)OH (96 экв. / 426 экв.), а карбоксифенил-содержащий POSS **8b** и вовсе ранее не был известен. С применением условий **C1** и **C2** силсесквиоксаны **7a,b** окислены с количественными конверсиями, а продукты **8a,b** получены с выходами 45-57% (рисунок 3.26).

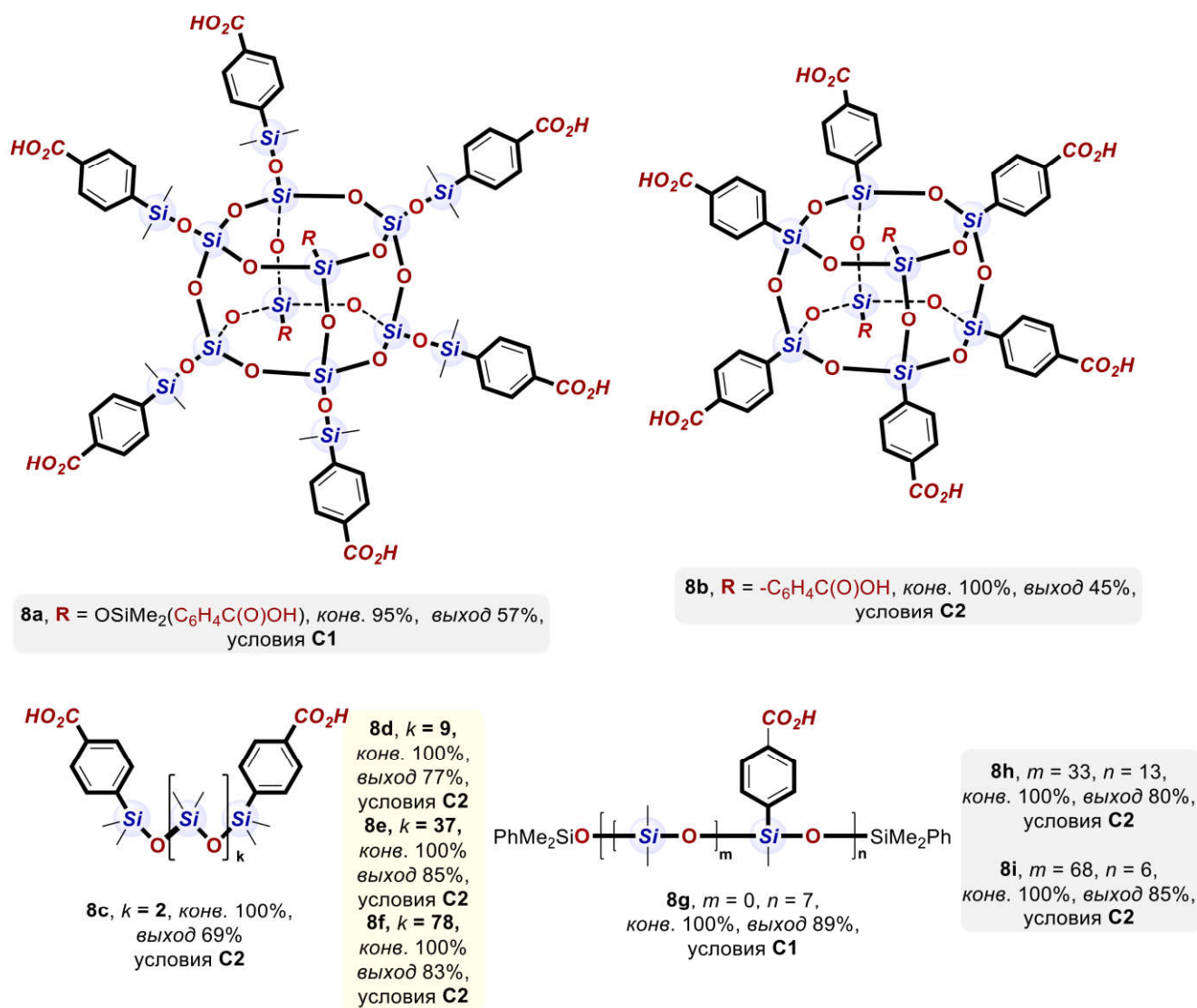


Рисунок 3.26. Синтез **8a-i**. Карбоксифенил-содержащие олиго- и полимерные органосилоксаны

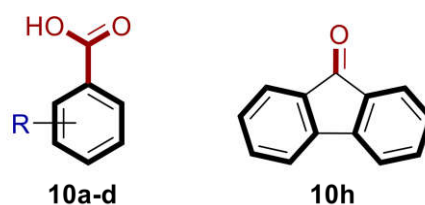
Далее были исследованы олигомерные и полимерные *n*-толил-содержащие ПДМС-производные (рисунок 3.26). В связи с рядом проблем, характерных для полимер-аналогичных превращений, такие субстраты оказались трудно окисляемыми в условиях **C**. Однако, в условиях **C2** удалось с количественной конверсией и высокими выходами (69-85%) получить ряд олигомерных и полимерных ПДМС-производных **8c-f** с терминальными *n*-карбоксифенильными группами.

Также изучена применимость разработанной системы к силоксанам с интернальными *n*-толил-группами (**7g-i**) двух основных типов: **7g**, где при каждом

Si-атоме силоксановой цепи присутствуют *n*-толил-группы; **7h,i**, где *n*-толил-группы разделены между собой (Me₂SiO)_{*m*}-фрагментами (*m* = 33 или 68). С использованием условий **C2** такие полисилоксаны, содержащие распределенные по цепи *n*-карбоксифенил-группы (**8g-i**) были получены с высокими выходами (80-89%). Все реакции протекают селективно, т.е. без характерного для таких соединений метатезиса (перераспределения) по Si–O–Si-группе. Например, в поли(*n*-карбоксифенил)силоксанах (**8c-i**) не наблюдалось изменения длины силоксановой цепи (т.е. значений *k* для **8c-f** в сравнении с **7c-f**; значения *n* для **8g-i**, в сравнении с **7g-i**), а также соотношения между [*n*-HO(O)C₆H₄]MeSiO- и Me₂SiO-фрагментами (т.е. значений *m* для **8h,i**, в сравнении с **7h,i**). Это в очередной раз подтверждает высокий потенциал применимости предложенных условий с использованием HFIP для функционализации кремнийорганических соединений различной структуры.

3.3.3.3. Окисление алкиларенов.

Жидкофазное аэробное окисление является ключевым промышленным методом получения органических соединений. В этой связи, нами исследована каталитическая активность системы Co/NHPI в условиях **C**, **C1** и **C2** (рисунок 3.27). Как и ожидалось, условия **C1** и **C2** оказались значительно более эффективными, чем **C**, позволяя окислять ряд алкиларенов **9a-d,h**, всего лишь за 2-5 ч с конверсией 90-96%. Ранее говорилось, что *n*-нитротолуол **9b** является одним из наиболее проблемных субстратов для окисления, однако в условиях **C1** и **C2** **9h** был успешно окислен с высокой конверсией – 90-92%.



	Условия С	Условия С1	Условия С2
10a , R = H;	95%, 24 ч	96%, 2 ч	96%, 3 ч
10b , R = 4-NO ₂ ;	50%, 24 ч	92%, 5 ч	90%, 5 ч
10c , R = 4-Br;	94%, 24 ч	94%, 2 ч	94%, 3 ч
10d , R = 4-I;	95%, 24 ч	95%, 2 ч	95%, 3 ч
10h	95%, 24 ч	93%, 2 ч	94%, 3 ч

Рисунок 3.27. Окисление органических субстратов **9a-d,h** до **10a-d,h**

Учитывая полученные результаты, следует отметить, что предложенный способ имеет высокий промышленный потенциал для получения практически ценных ароматических кислот.

3.3.3.4. Масштабирование процесса. В условиях **С1-С3** показана возможность масштабирования Co/NHPI-катализируемого жидкофазного аэробного окисления алкиларилсилил-производных. Для всех субстратов (рисунок 3.25 и 3.26) проведено 10- или 50-кратное масштабирование (до 5-10 г). Для бис(*n*-толил)дисилоксана **5k** также проведено успешное 1000-кратное масштабирование реакции (на 100 г) в условиях **С2**. В условиях **С1, С2** и **С3**, в отличие от **А**, не требуется барботирование O₂ – реакции протекают в атмосфере O₂ и даже на воздухе, при атмосферном давлении и комнатной температуре. Кроме того, NHPI позволяет более эффективно использовать объем реакционного сосуда, где достаточно всего 40-50% свободного объема реактора от реакционной массы (для O₂), в отличие от условий без использования NHPI (**С**), где необходимо не только до 80-90% свободного объема, но и барботирование O₂ в случае наиболее проблемных субстратов. Таким образом, NHPI даже в небольших количествах (5-25 об.% от всей реакционной массы) может выступать в качестве со-катализатора, активатора и стабилизатора каталитически активных частиц, растворителя, переносчика O₂ и медиатора, позволяя решить проблемы тепло- и

массообмена и понизить затраты энергии на реализацию процесса, которые особо важны при масштабировании.

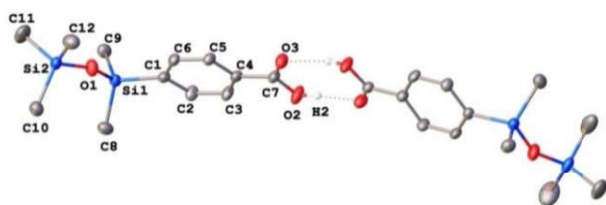
Кроме того, условия **C1**, **C2** и **C3**, менее чувствительны к чистоте реагентов, изменениям внешних условий (температуры, влажности, и др.) и другим параметрам, что дает высокую воспроизводимость результатов.

3.3.3.5. Выделение продуктов и доказательство структуры. Отдельной проблемой является выделение продуктов окисления в индивидуальном виде, особенно, бис-, олиго- и поли(карбоксифенил)-производных. Например, выделение такого простого органического бис(карбокси)-производного, как терефталевая кислота, являлось серьезной проблемой, поэтому многие годы в производстве ПЭТФ (полиэтилентерефталата) использовали ее диметилловый эфир, который намного проще очистить от каталитической системы и др. компонентов реакции [263]. В случае кремнийорганических производных это еще более усложняется из-за лабильности Si–Ar- и Si–O-связей. Для решения этой проблемы проведена оптимизация методики выделения целевых продуктов, которая позволила определить два наиболее подходящих. Для моно-производных **6a-h** и **6l** – фильтрование реакционной массы, растворенной смеси в гексан/ацетон (9/1), через силикагель, с последующей отгонкой растворителя и вакуумной перегонкой целевых продуктов **6a-h,l**. Что же касается бис-, олиго- и поли(карбоксифенил)-производных **6k,m-x** и **8a-i**, то сначала реакционная масса растворяется в этаноле, затем к раствору добавляется 6.5 масс.% водный раствор NaHCO₃, полиэтиленимин (PEI) и вода; образовавшийся осадок фильтруется; к раствору прибавляют 5 масс.% водный раствор HCl; образовавшийся осадок (целевой продукт: **6k,m-x** или **8a-i**) фильтруют, промывают водой и сушат от воды при атмосферном или пониженном давлении.

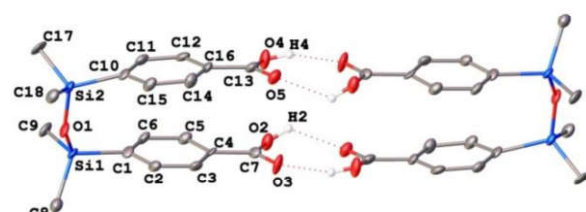
Структура полученных соединений подтверждена с использованием комплекса физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (HRMS-ESI), ГПХ, 1D и 2D ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹H, ¹³C и ²⁹Si.

n-Карбоксифенилсилоксаны **6a-e,i-k,m-x** и **8a-c** при 25 °С – твердые вещества, в отличие от исходных маслообразных *n*-толилсилоксанов **5a-e,i-k,m-x** и **7a-c**, что является дополнительным подтверждением усиления межмолекулярного взаимодействия.

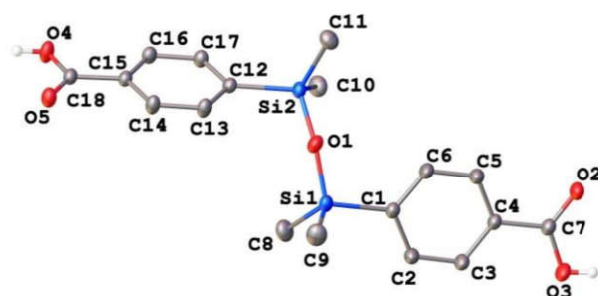
Согласно данным РСА монокристалла, надмолекулярная структура *n*-карбоксифенилсилоксанов **6a,k,m** представляет собой водородно-связанные системы: димеры (в случае **6a** и **6'k** – псевдо-*цис*-конформация **6k**), как это наблюдается, в случае бензойной кислоты [264]; или полимеры, т.е. НОФ-подобные структуры (в случае **6m** и **6''k** – псевдо-*транс*-конформация **6k**) (рисунок 3.28).



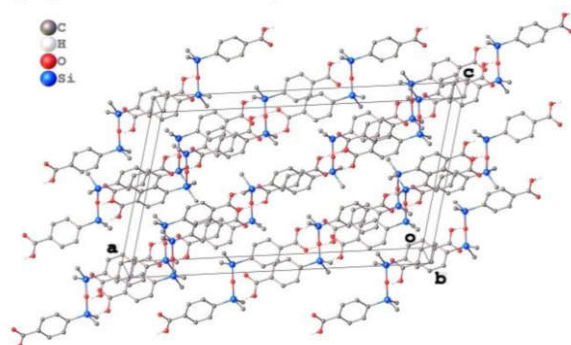
Молекулярная структура **6a** (водородно-связанный димер)



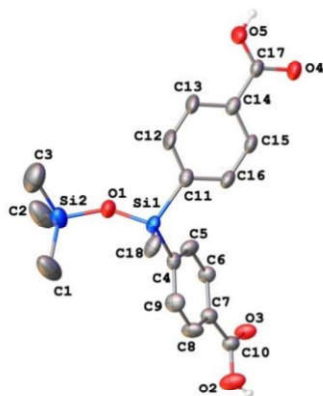
Молекулярная структура **6'k** (псевдо-*цис*-конформация **6k**; водородно-связанный димер)



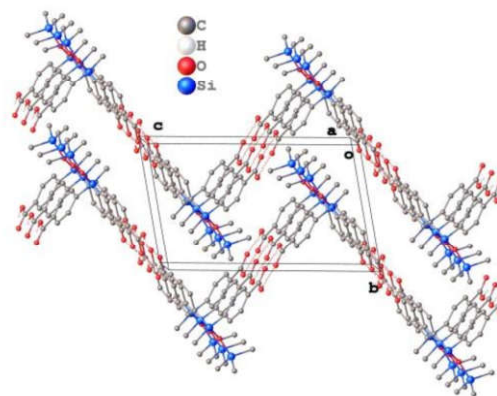
Молекулярная структура **6''k** (псевдо-*транс*-конформация **6k**)



Кристаллическая упаковка **6''k** (водородно-связанный полимер, НОФ-подобная структура)



Молекулярная структура **6m**



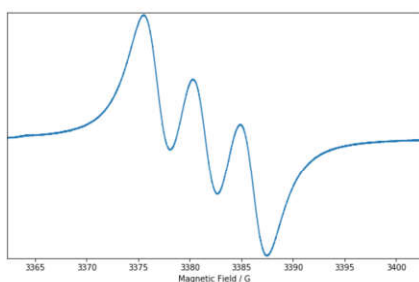
Кристаллическая упаковка **6m** (водородно-связанный полимер, НОФ-подобная структура)

Рисунок 3.28. РСА. Молекулярные и надмолекулярные структуры **6a,k,m**

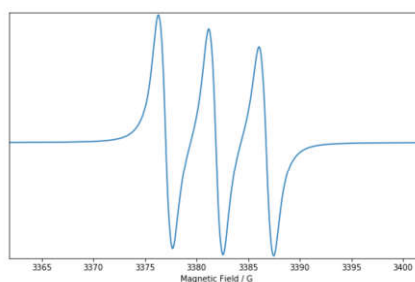
Благодаря наличию карбоксильной группы, водородные связи играют важную роль в стабилизации кристаллической структуры **6a,k,m**. Интерес представляют конформационные полиморфы **6k'** и **6k''**. Изменение конформации связано с изменением взаимной ориентации *n*-карбоксифенильных групп, причем псевдо-*цис*-конформация на 0,88 кДж/моль предпочтительнее псевдо-*транс*-конформации. В кристаллической упаковке **6'k** образуются водородно-связанные димеры, а **6''k** образует водородно-связанные бесконечные зигзагообразные цепочки. Мотив упаковки последнего наблюдается и в кристалле **6m**. Благодаря наличию только одной карбоксильной группы, **6a** в кристаллическом состоянии образует centrosymmetric димер.

3.3.3.6. Изучение механизма. Чтобы понять причину активирующего действия HFIP на **Co/NHPI** каталитическую систему, мы провели ЭПР-изучение механизма процесса аэробного окисления.

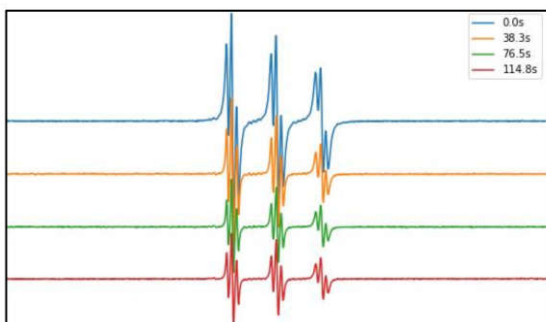
На первом этапе были получены ЭПР-спектры PINO-радикала, сгенерированного добавлением фенилйодозоацетата (PIDA), в двух основных растворителях: MeCN и HFIP. Уже на этом этапе наблюдаются различия: спектр в HFIP более узкий, что может говорить о более эффективной сольватации радикальной частицы в HFIP, по сравнению с MeCN (рисунок 3.29, (1) и (2)). Форма сигнала и *g*-фактор совпадают с литературными данными [164], однако из-за ширины линий наблюдается только сверхтонкая константа взаимодействия с N-атомом.



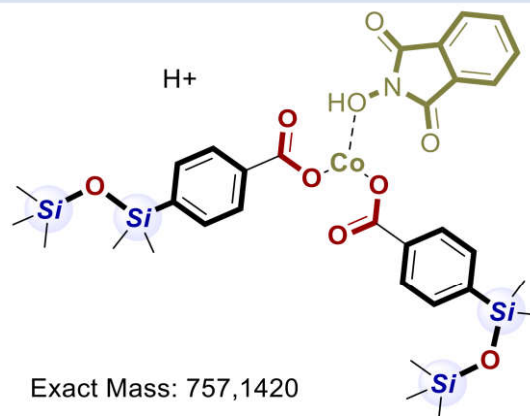
(1) Спектр PINO, сгенерированного добавлением PIDA к раствору NHPI в MeCN



(2) Спектр PINO, сгенерированного добавлением PIDA к раствору NHPI в HFIP



(3) Угасание сигнала PINO, полученного в HFIP при смешении **5k**, NHPI и Co(OAc)₂



(4) Молекулярный ион, детектированный при окислении **5a**

Рисунок 3.29. ЭПР-спектры PINO-радикала, полученные в разных условиях

При смешении NHPI и Co(OAc)₂ (в реакционных концентрациях) в присутствии O₂, ни в MeCN, ни в HFIP не наблюдается образования PINO-радикала. Однако, при добавлении к этой смеси (NHPI и Co(OAc)₂ в присутствии O₂) в HFIP небольшого количества *n*-толилсилоксана **5k** (**5k** : Co²⁺ = 1.1 : 1), уже через 10 минут наблюдается формирование PINO-радикала (рисунок 3.29, (3)). Причем, в данном случае наблюдается сверхтонкая константа – вероятно, из-за взаимодействия с H-атомами ароматического кольца PINO, которые могут проявляться в этих условиях из-за концентрационных и сольватационных эффектов. При использовании большего количества *n*-толилсилоксана **5k** (**5k** : Co²⁺ = 1 : 0.045) в HFIP, ЭПР-спектр не претерпевает значительных изменений: сигнал PINO-радикала наблюдается уже через 3 минуты от начала реакции, но исчезает через 1.5-2 часа, когда по данным ¹H ЯМР наблюдается полная конверсия *n*-толилсилоксана **5k**. При добавлении к NHPI и Co(OAc)₂ в присутствии O₂ в MeCN *n*-толилсилоксана **5k**, после 1 ч реакции наблюдается

сигнал PINO-радикала, но очень слабый и уширенный, а конверсии субстрата **5k** в продукт **6k** не наблюдается (по ^1H ЯМР).

Эти результаты могут свидетельствовать в пользу того, что *n*-толилсилоксан **5** в Co/NHPI-катализируемом аэробном окислении участвует в образовании каталитически активной формы катализатора – PINO-радикала. Вероятно, на начальных этапах реакции формируется Co- и NHPI-содержащий π -комплекс с *n*-толилсилоксаном **5** общей формулы $L_n(\text{NHPI})\text{Co}\cdot\mathbf{5}$ (где $L = \text{RC}(\text{O})\text{O}-$, растворитель и т.д.; $n = 2$ и более). Затем под действием O_2 из координированного с Co-центром NHPI образуется PINO. Эти предположения соответствуют литературным данным [186, 187].

Кроме того, при изучении HFIP-содержащих реакционных масс с использованием масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS ESI), были зарегистрированы комплексы состава $(\text{RC}(\text{O})\text{O})_n\text{Co}\cdot\text{NHPI}$ (рисунок 3.29, (4)). Это дополнительно подтверждает возможность образования PINO-радикала из Co- и NHPI-содержащих комплексов.

Также следует отметить роль HFIP, как эффективного растворителя и промотора реакции. Кроме широкого комплекса задач, которые он выполняет (см. выше подраздел 3.3.3.1.), HFIP может выступать в роли активатора при формировании и каталитически активных частиц, которые формируются во время индукционного периода, а также их стабилизатором. По этой причине реакция в HFIP протекает без заметного индукционного периода и значительно быстрее – 0.5-2 ч, чем в MeCN, где время индукции составляет 2-6 ч, а время реакции 20-24 ч.

3.3.4. Заключение. Сравнение систем А и С в окислении С–Н-группы

Таким образом, был предложен новый высокоэффективный метод получения кремнийорганических продуктов с «полярной» функциональной группой в органическом обрамлении – *n*-карбоксифенилсилоксанов – основанный на Co/NHSI- или Co/NHPI-катализируемом аэробном окислении *n*-толилсилоксанов. На момент публикации это был первый препаративный метод

получения таких продуктов, реализованный в каталитическом варианте, мягких и «зеленых» реакционных условиях.

Использование Co/NHSI-системы (A) позволило получить мономерные и олигомерные *n*-карбоксифенилсилоксаны различной структуры с выходами 80-96%, а также органические кислоты/кетоны с высокими конверсиями (75-100%).

Однако, в случае более сложных субстратов (**5p,v**, **7e,h**) – тетра-, гекса- и поли(*n*-толил)силоксанов линейной, разветвленной, циклической и карксаной структуры с использованием системы A даже ужесточение условий (повышение температуры, энергичное барботирование O₂ и увеличение времени реакции) не позволило достигнуть конверсии выше 60%. Следует также отметить, возникают проблемы при масштабировании метода: (1) максимально возможная загрузка *n*-толилсилоксана не более 5 г; (2) необходима более высокая температура реакции – до 80°C и барботирование O₂ в реакционную массу (а не статичная атмосфера O₂); (3) требуется большой свободный объем (до 80-90%) реакционного сосуда (для O₂), что является высоко энергозатратным и создает технические проблемы.

Использование Co/NHPI-системы (C), в частности проведение реакции в HFIP-промотируемых условиях (C1-C3), позволило решить возникшие при использовании системы A проблемы. Удалось существенно расширить ряд получаемых функционализированных КОС, в том числе до полифункциональных продуктов. Масштабирование процесса в условиях C1-C3 вплоть до загрузки в 100 г протекает без потери эффективности при 30 °C в статичной атмосфере O₂. В ряде случаев удалось сократить время реакции и загрузки катализаторов.

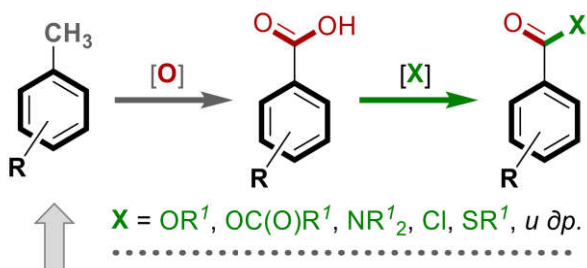
Данными РСА подтверждена склонность полученных *n*-карбоксифенилсилоксанов образовывать водородно-связанные системы (димеры, линейные полимеры), что подтверждает перспективность использования этих соединений для получения гибридных пористых материалов (например, HOF, MOF и др.).

3.4. Химические превращения *p*-карбоксифенилсилоксанов

*При подготовке данного раздела использованы публикации автора [189, 253]. В данном разделе представлен синтетический потенциал полученных *p*-карбоксифенилсилоксанов.*

Бензойная кислота и ее производные являются важными строительными блоками как в медицинской и органической химии, так и в химии полимеров и материалов [265]. Кроме того, фрагменты бензойной кислоты содержатся во многих веществах растительного происхождения. Большое разнообразие химических превращений, в которые может вступать карбоксильная группа, открывает доступ к другим важным классам органических соединений – ангидридам и хлорангидридам кислот, сложным эфирам, амидам и др. (рисунок 3.30, (1)). Также карбоксильная группа может служить в качестве направляющей группы в C(Ar)-H-функционализации [266, 267], уходящей группы [268] и т.д. А некоторые ди(карбокси)- и поли(карбокси)-содержащие производные используются в качестве строительных блоков при получении линейных полимеров – например, терефталевая кислота для получения полиэтилентерефталата – а также 2D и 3D полимерных структур – MOF-ов и др.

(1) Производные бензойной кислоты



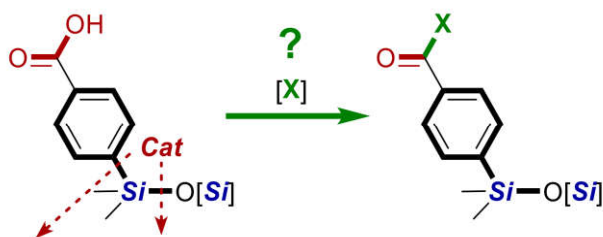
Хорошо изучены:

R - органическая или функциональная группа

Малоизучены:

R - Элементоорганическая группа

(2) R - Кремнийорганическая группа



Побочный процесс - Разрушение Кремнийорганического каркаса

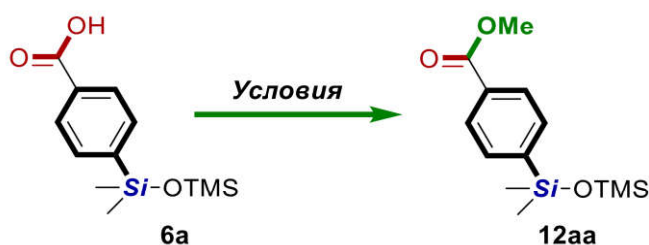
Рисунок 3.30. Производные бензойной кислоты

Элементоорганические производные бензойной кислоты значительно менее изучены (рисунок 3.30, (1)). Это можно объяснить низкой синтетической доступностью и химической стабильностью элементоорганических соединений, функционализированных по органическому заместителю. Среди наиболее известных в литературе и коммерчески доступных элементоорганических производных можно выделить борсодержащие бензойные кислоты, которые служат, главным образом, в качестве реагентов в реакциях кросс-сочетания Сузуки-Мияуры и Чана-Лэма. Однако, химия кремнийорганических производных бензойных кислот практически не изучена, по уже упомянутым причинам (рисунок 3.30, (2)). Например, практически отсутствуют литературные данные о возможности химической трансформации карбоксильной группы *n*-карбоксифенилсилоксанов в соответствующие амиды, эфиры, сложные тиоэфиры и т.д.

3.4.1. Синтез Si-содержащих сложных эфиров, амидов и сложных тиоэфиров

На первом этапе проведен поиск оптимальных условий для химической модификации карбокси-группы – на примере превращения *n*-карбоксифенилсилоксана **6a** в соответствующий метиловый эфир **12aa**. Как говорилось ранее, использование классических методов, с участием агрессивных реагентов в “жестких” реакционных условиях, неприменимо к *n*-карбоксифенилсилоксану **6a** (таблица 3.4).

Таблица 3.4. Выбор условий этерификации **6a** с получением сложного эфира **12aa**



Метод, №	Условия	Конверсия в 12aa (чистота)
1 [269]	1 экв. CCl ₄ , 1 экв. Et ₃ N, 1 экв. Ph ₃ P, 1.2 экв. MeOH, MeCN, 30 °C	≈20%
2 [270]	4 экв. MeOH, 150 °C	<10%
3 [271]	1 экв. BF ₃ Et ₂ O, 10 экв. MeOH, 30 °C	<10%
4 [272]	1 экв. DCC, 0.05 экв. DMAP, 2 экв. MeOH, DCM, 0-20 °C	95% (≈75%)
5	1.05 экв. CDI, 2 экв. MeOH, THF, 30 °C	94% (>99%)

При использовании методов 1, 2 и 3, наблюдается образование большого количества побочных продуктов из-за деструкции органосилоксанового остова. В связи с этим, был проведен поиск более «мягких» подходов (таблица 3.4). Так, использование дициклогексилкарбодиимида (DCC, метод 4) и карбонилдиимидазола (CDI, метод 5) в качестве промоторов/активаторов карбоксильной группы позволило получить метиловый эфир *n*-карбоксифенилсилоксана **12aa**, без деградации органосилоксанового остова (таблица 3.4). Однако, с использованием метода 4, не удалось выделить продукт **12aa** в чистом виде с высоким выходом, в отличие от метода 5, где **12aa**

образуется с высоким выходом (85%) и селективностью (более 99%). Далее, варьированием загрузок реагентов, природы растворителя, температуры и времени реакции, определены наиболее оптимальные условия реакции для метода 5: 1.05 экв. CDI / **6a** / 2 экв. MeOH (**11a**), тетрагидрофуран (THF), $C(\mathbf{6a}) \approx 0,37 \text{ M}$, 30 °C, 4-24 ч – которые позволили синтезировать целевой продукт **12aa** с конверсией 94% и выходом 85% (таблицы 3.4, 4.40).

Методика реакции следующая. При смешении CDI, **6a** в THF при 30 °C в течение 2 часов формируется реакционноспособный интермедиат **6'a**, структура которого была подтверждена с помощью 1D и 2D ЯМР-спектроскопии, а также масс-спектрометрии; после, к интермедиату **6'a** добавляют метанол **11a**, выдерживают реакционную массу еще 12-15 часов, и выделяют целевой продукт экстракцией или флэш-хроматографией (рисунок 3.31).

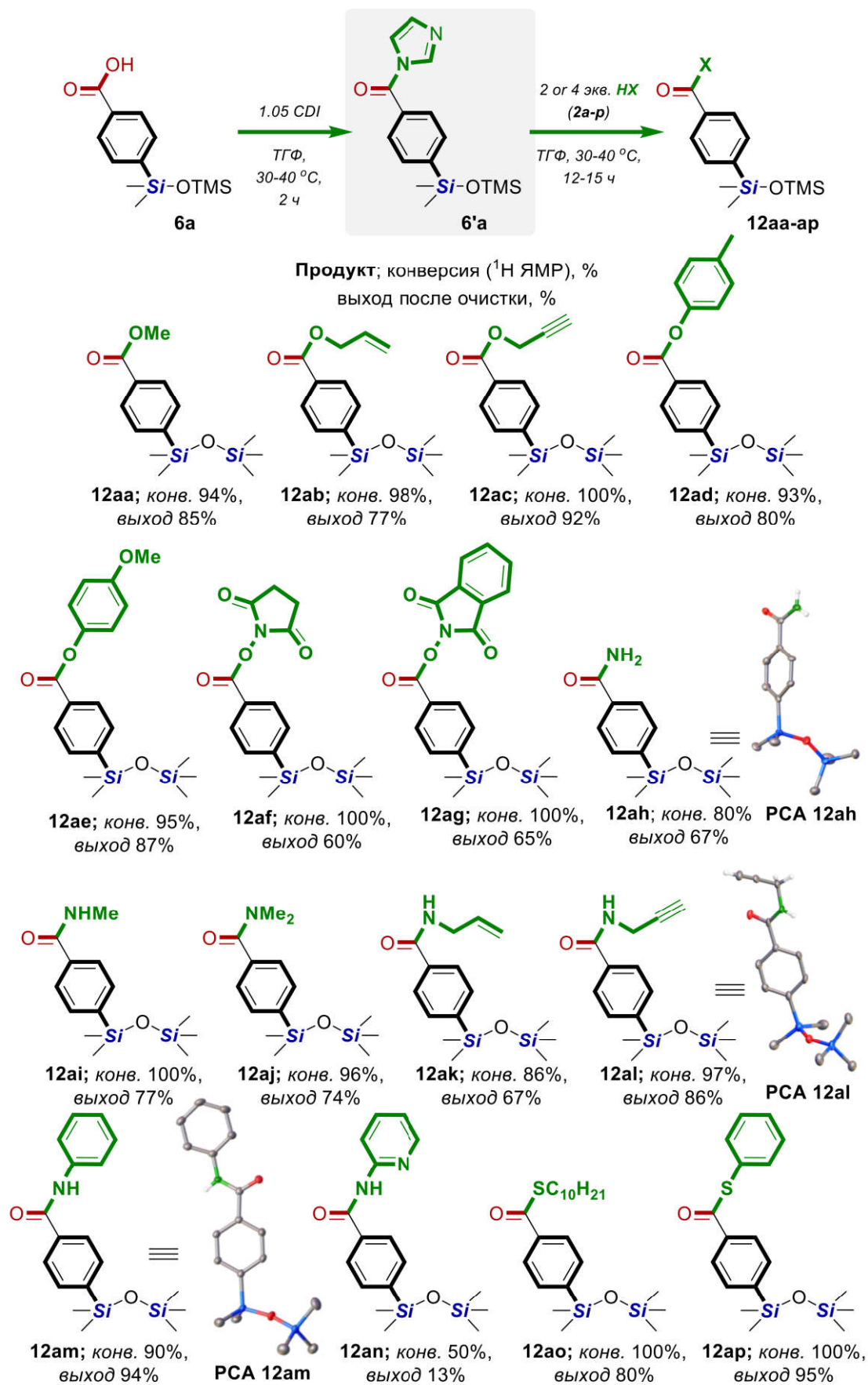


Рисунок 3.31. Синтез **12a(a-p)**. Силоксан-содержащие монофункциональные сложные эфиры, амиды, сложные тиоэфиры и их производные

Далее, проведена оценка применимости данного метода для других *O*-нуклеофилов (рисунок 3.31). Так, с высокими выходами (77-92%) получены как аллиловый (**12ab**) и пропаргиловый эфир (**12ac**), так и *n*-метилфениловый (**12ad**) и *n*-метоксифениловый эфир (**12ae**), при взаимодействии аллилового (**11b**) и пропаргилового спирта (**11c**), а также *n*-крезола (**11d**) и *n*-метоксифенола (**11e**), соответственно. Непредельные фрагменты в эфирах **12ab-ae** открывают новые перспективы для дальнейшей модификации производных *n*-карбоксифенилсилоксанов.

В последние годы проявляется повышенный интерес к сложным эфирам, содержащим фталимидный фрагмент, в качестве эффективных интермедиатов в реакциях, сопровождаемых декарбоксилированием. В связи с этим, была исследована возможность получения сукцинимид- (**12af**) или фталимид-производных (**12ag**) из *n*-карбоксифенилсилоксана **6a** и *N*-гидроксисукцинимида **11f** или *N*-гидроксифталимида **11g**. Продукты **12af,ag** получены с выходами 60% и 65%, соответственно.

На следующем этапе была изучена возможность получения амидов *n*-карбоксифенилсилоксана **6a** с помощью аналогичного подхода. Однако, с синтезом амидов ситуация несколько усложняется из-за большей нуклеофильности и основности аминов, которая повышает возможность разрушения органосилоксанового остова, главным образом, с расщеплением Si–O–Si-группы. Кроме того, простые амины – аммиак (**11h**), метиламин (**11i**), ди(метил)амин (**11j**) – являются коммерчески доступными в виде 25-40% водных растворов. Так, при амидировании *n*-карбоксифенилсилоксана **6a** водным раствором аммиака (**11h**), в присутствии CDI, практически не образовывался целевой амид **12ah**, а были получены лишь небольшие количества побочных продуктов расщепления Si–O–Si-группы. Однако, применение карбоната аммония в качестве источника аммиака (**11g**), позволило селективно получить амид **12ag** с выходом 67%.

Применение условий реакции к водным растворам метиламина (**11i**) и ди(метил)амин (**11j**), в отличие от водного раствора аммиака (**11h**), позволили

получить соответствующие продукты **12ai,aj** с выходами 77% и 74%. Вероятно, такой эффект для **12ai,aj**, по сравнению с **12ah**, можно объяснить конкуренцией двух нуклеофилов (амин и избытка воды) в растворе при взаимодействии с активированным амидом **6'a**. Нуклеофильность аммиака **11h** меньше, чем аминов **11h,i**, и протекает преимущественно гидролиз, а не аминирование.

Кроме того, удалось синтезировать аллиламид **12ak**, пропаргиламид **12al**, фениламид **12am** с высокой селективностью и выходами (67-94%). Менее реакционноспособный аминопиридин **11n** также вступает в реакцию, однако конверсия в соответствующий пиридиниламид **12an** составляет не более 50%, а выход 13%. Непредельные фрагменты в амидах **12aj-am** открывают новые перспективы для дальнейшей модификации производных *n*-карбоксифенилсилоксанов, а в случае амида **12an** пиридиниламидная группа может служить в качестве эффективной направляющей группы в *o*-C–H-функционализации.

Далее была исследована возможность получения сложных тиоэфиров, которые реже встречаются в химии, по сравнению со сложными эфирами и амидами, но являются важными строительными блоками в органической химии, участвуют в биологических процессах, и др. Так, используя вышеописанную методологию, с участием CDI, получен дециловый (**12ao**) и фениловый (**12ap**) сложные тиоэфиры *n*-карбоксифенилсилоксана с выходами 80% и 95%. Однако, целевые продукты не удалось отделить от остаточных количеств дисульфидов (образующихся в процессе реакции) из-за низкой гидролитической стабильности тиоэфирной группы.

На следующем этапе было важно оценить применимость предложенной методологии для синтеза бифункциональных производных. Дело в том, что они открывают перспективы для получения кремнийорганических полимеров и материалов на их основе, в том числе HOF-ов, COF-ов, MOF-ов и др. Как известно, введение органосилоксанового фрагмента может усовершенствовать физико-химические свойства и эксплуатационные характеристики таких материалов, по сравнению с их органическими аналогами: повысить термическую

стабильность, газопроницаемость и биосовместимость; понизить температуру стеклования, что облегчает их переработку (без химической деструкции) и т.д. Однако, для получения и выделения целевого бифункционального продукта в индивидуальном виде, необходимо добиться высоких конверсий по функциональным группам, что не всегда является простой и выполнимой задачей.

С использованием предложенной методологии возможно получение диметилового эфира (**12ka**) из *n*-карбоксифенилсилоксана **6k** (рисунок 3.32). Однако более перспективными являются диэфиры с органическими заместителями, по которым возможно проводить дальнейшую химическую модификацию, с получением линейных полимеров, СОФ-ов, и др. Для этого был получен диаллиловый (**12kb**) и дипропаргиловый эфир (**12kc**) с высокими выходами (70-90%) (рисунок 3.32).

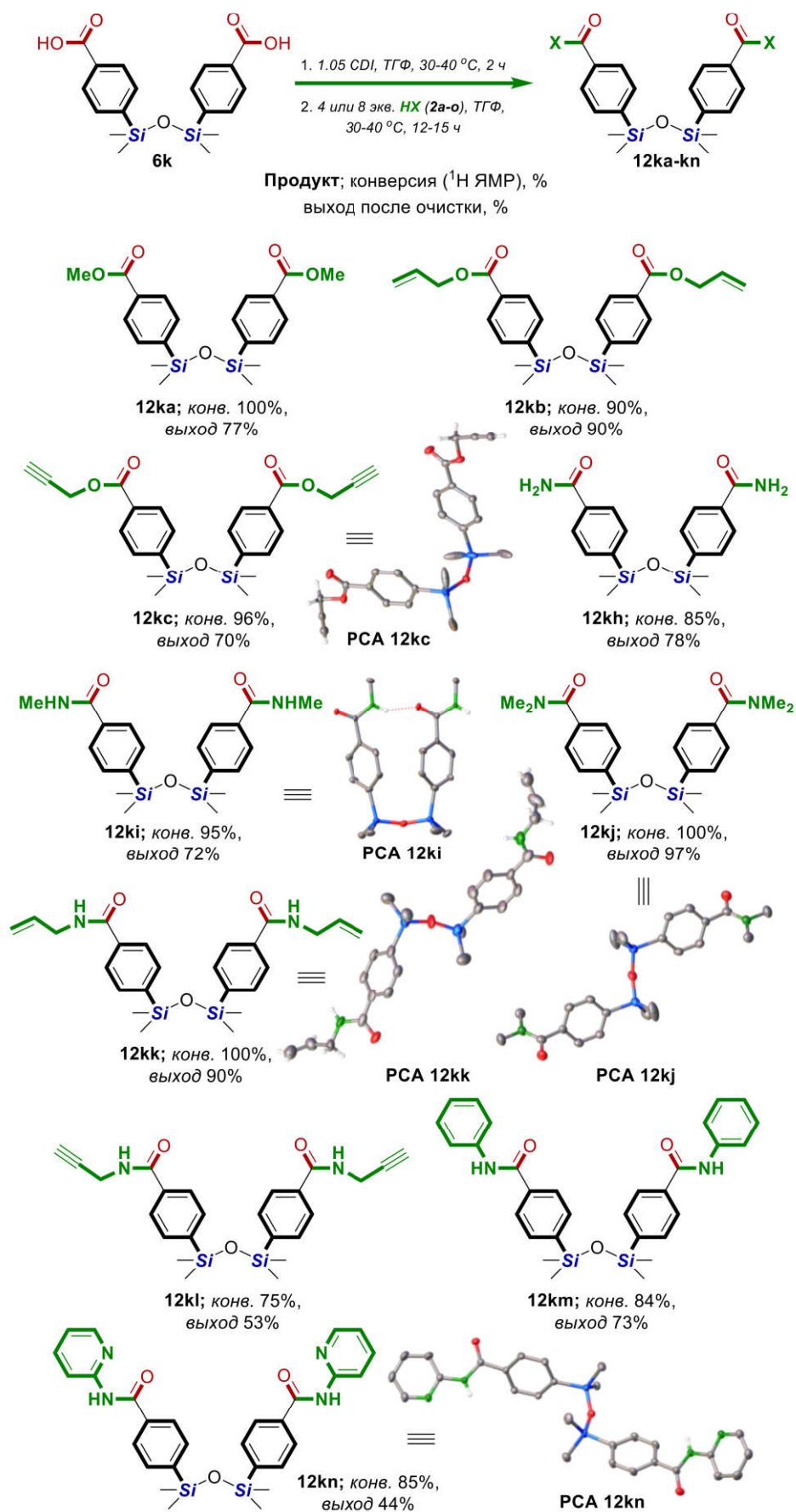


Рисунок 3.32. Синтез 12k(a-c,h-n). Силоксан-содержащие бифункциональные сложные эфиры и амиды

Затем были получены еще более перспективных бифункциональных продуктов – диамидов **12kh-kn** – из соли аммиака, а также моно- ди-замещенных аминов, с метильным, аллильным, пропаргильным, фенильным и 2-пиридинильным заместителем. Все диамиды были синтезированы с высокими конверсиями и выходами от средних до высоких (44-97%).

Строение полученных продуктов подтверждено с помощью комплекса физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, 1D и 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{29}\text{Si}$ ЯМР-спектроскопии и данных рентгеноструктурного анализа для **12ah,al,am,kb,kc,kj,ki,kn** (рисунок 3.33). На примере некоторых из полученных продуктов (**12ah,al,am,ki,kn**) показано, что в кристаллическом состоянии они формируют HOF-подобные структуры (рисунок 3.33).

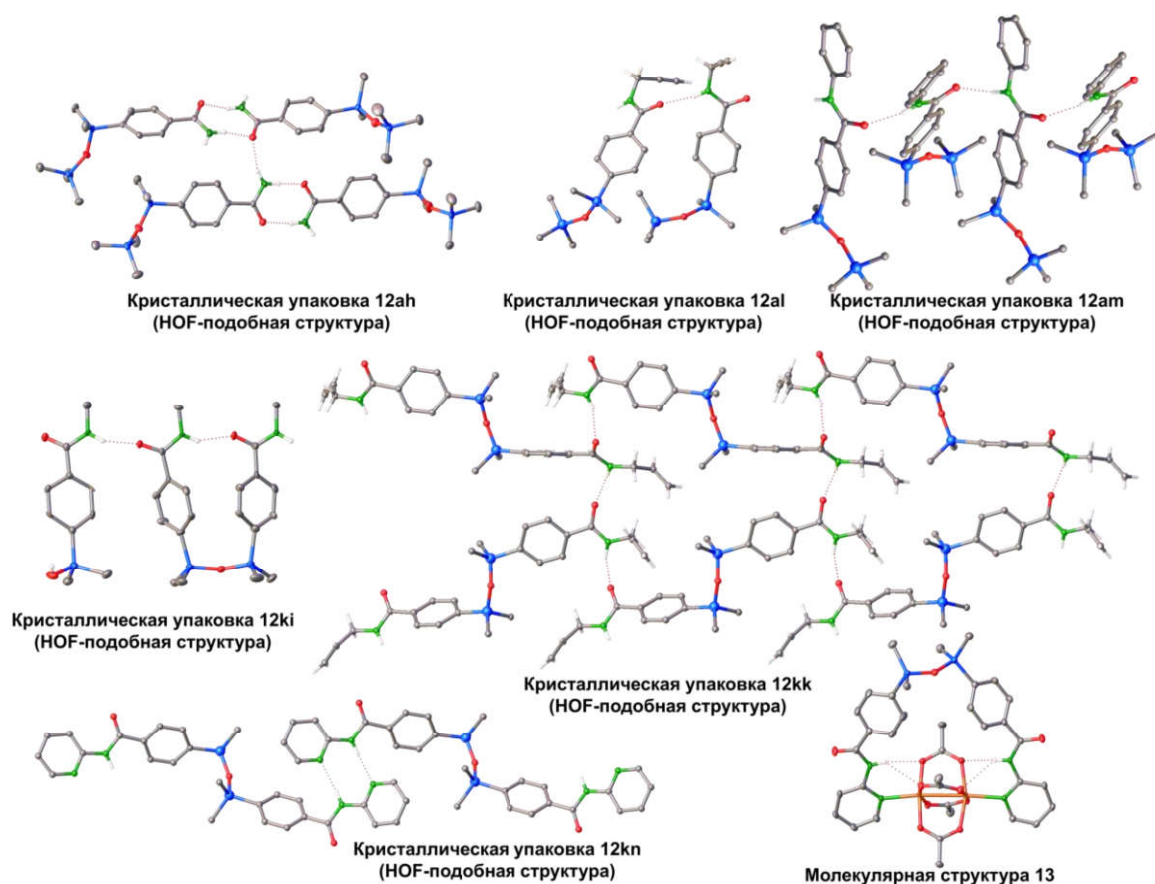


Рисунок 3.33. РСА. Структуры амидов **12ah,al,am,ki,kn** и комплекса **13**

Также, на примере диамида **12kn** показана возможность получения кластерного комплекса **13** при взаимодействии **12kn** с $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (рисунок 3.33),

что подтверждает высокий потенциал применимости кремнийорганических производных в качестве лигандов для металлоорганических структур.

3.4.2. Заключение. Синтез Si-производных бензойной кислоты

Таким образом, предложена общая методология получения сложных эфиров, тиоэфиров, амидов и других Si-производных бензойной кислоты как с насыщенными, так и ненасыщенными органическими заместителями при гетероатоме – аллильным, пропаргильным, арильными, гетроарильным, а также сукцинимидным и фталимидным. Метод позволяет в мягких реакционных условиях (комнатная температура, атмосферное давление, без использования сильных оснований и кислот), в присутствии карбонилдимидазола (CDI) в качестве активатора карбоксильной группы, получать с высокой селективностью и выходами в граммовых количествах целевые продукты. Такие Si-производные бензойных кислот могут оказаться перспективными строительными блоками в медицинской, органической и элементоорганической химии, а также материаловедении и химии полимеров, что было показано на примере некоторых амидов.

4. Экспериментальная часть

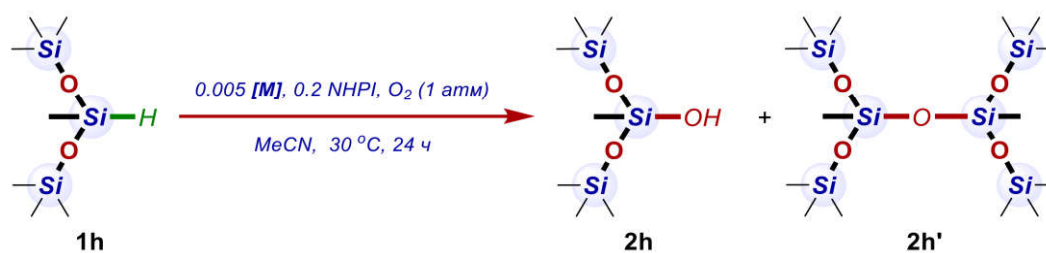
4.1. Реагенты и методы исследования

Все растворители были осушены и очищены перед использованием. Ацетонитрил и бензол для реакций окисления осушали над P_2O_5 . Реагенты были получены из коммерческих источников (Sigma-Aldrich, Acros Organics, ABCR) и использовались без дополнительной очистки. Оптимизационные реакции проводили в каталитических пробирках фирмы Schott: диаметр 16 мм, высота 160 мм, с магнитными мешалками, скорость перемешивания 600 об/мин. Контроль протекания реакций осуществлялся методами газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) или 1H ЯМР. ГЖХ проводили на хроматографе «Кристалл-2000М»: детектор – катарометер; газ-носитель – гелий; сорбент – Chromaton-N-AW с 5% силиконового масла SE-30; колонка – длина 3м, диаметр 0.0025 м; температура в колонке – 50-330 °С. Очистка соединений проводилась с использованием диатомита Celite 545, SiO_2 , Al_2O_3 фирмы Sigma Aldrich. 1H , ^{13}C , ^{29}Si и HMBC ЯМР спектры были записаны на спектрометре Bruker Avance 400 ЯМР в $CDCl_3$, $(CD_3)_2CO$, $(CD_3)_2SO$, химические сдвиги приведены относительно остаточного недепротонированного растворителя. Химические сдвиги указаны в миллионных долях (м.д.), мультиплетности указаны как: s (синглет), d (дублет), t (триплет), q (квартет), m (мультиплет) и br s (уширенный синглет). ИК-спектры были записаны на ИК-спектрометре с преобразователем Фурье Shimadzu IRTracer-100 (Япония). Спектры были записаны с тонких пленок образца или с таблеток в KBr. Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) были измерены на приборе Bruker micrOTOF II (Германия) с ионизацией электроспреем (ESI). Анализ ТГА проводили с использованием Shimadzu DTG-60H, скорость нагрева 10°C/мин, в атмосфере воздуха или аргона. Температура, при которой происходит потеря 5% массы образца, обозначена как $T^{5\%}$. Анализ ДСК проводили с использованием DSC III (Mettler Toledo), скорость нагрева 10°C/мин. Температура стекнования обозначена как T_g ; температура кристаллизации – $T_{крис}$; температура плавления – $T_{плав}$. Анализ ГПХ проводили с использованием хроматографа "Shimadzu" (Japan,

Germany); детектор – рефрактометр RID-20A; неподвижная фаза – Phenogel 5u 50 Å (3 кДа), 500 Å (15 кДа), 1000 Å (75 кДа), 10⁴ Å (500 кДа), 10⁵ Å (1000 кДа), размер колонки 300 x 7.8 мм; стандарт – полистирол (псс); элюэнт – толуол; температура – +40°C; скорость потока – 1мл/мин. Среднечисловая молекулярная масса обозначена как M_n, среднемассовая молекулярная масса – M_w, индекс полидисперсности – PDI. ЭПР спектры были записаны с использованием Bruker EMX-500 X-band. Вязкость образцов измеряли с использованием реометра Anton Paar MCR 702 с использованием системы измерения конус-плоскость при температурах -20, 0 и 20 ° C. Диаметр конуса 50 мм, угол составляет 1 градус. Скорость сдвига варьировали от 20 до 420 с⁻¹.

4.2. Поиск наиболее эффективных [M]- и органо-катализаторов

Таблица 4.1. Окисление Si–H-группы. Влияние типа [M]-катализатора в [M]/NHPI-системе^a

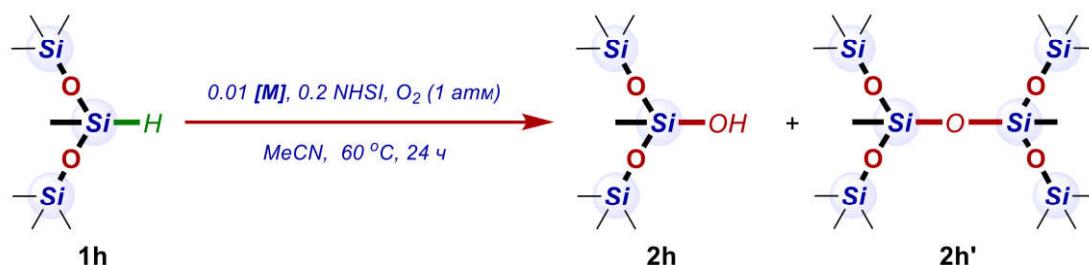


[M]	Co(OAc) ₂	Co(acac) ₂	Cu(OAc) ₂	CuCl ₂	CuCO ₃	Cu(acac) ₂
1h/2h/2h', %	3/60/37, 16/82/2^b , 0/16/84 ^c	99/1/0	43/57/0, 89/11/0 ^b , 12/80/8 ^c 0/97/3^d	95/5/0 77/16/7 ^c	82/17/1 35/62/3 ^c	100/0/0 96/2/2 ^c
[M]	CAN	Cr(OAc) ₃	Fe(acac) ₃	Fe(OAc) ₂	Ni(OAc) ₂	Mn(OAc) ₂
1h/2h/ побочные продукты, %	70/15/15	97/3/0	99/1/0 90/10/0 ^c	98/2/0	99/1/0	99/1/0

^a Условия реакции: **1h** (0.450 ммоль, 1 экв.), NHPI (0.09 ммоль, 0.2 экв.), [M] (2.25 ммоль, 0.005 экв.) и MeCN (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 30 °C в течение 24 ч в атмосфере O₂. Соотношение

«**1h/2h**/побочные продукты» определяли по ГЖХ. ^b 8 часов. ^c 72 часа (3 дня). ^d 60 °С.

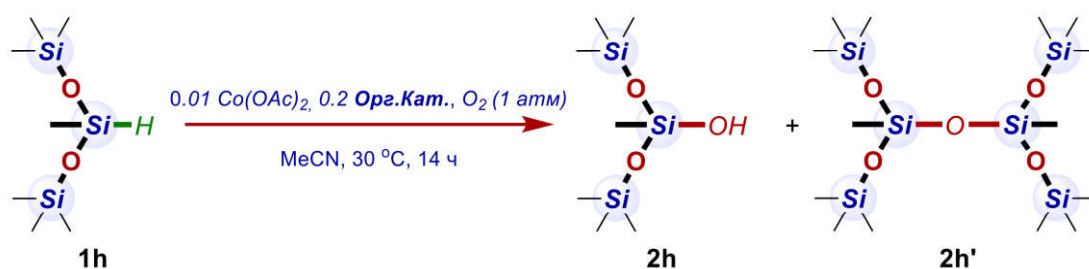
Таблица 4.2. Окисление Si–H-группы. Влияние типа [M]-катализатора в [M]/NHSI-системе^a



[M]	Co(OAc) ₂	Cu(OAc) ₂	Fe(OAc) ₂	Ni(OAc) ₂	Mn(OAc) ₂	Cr(OAc) ₃
1h/2h/2h' , %	0/99/1	97/3/0	99/1/0	99/0/1	98/2/0	97/0/3

^a Условия реакции: **1h** (0.450 ммоль, 1 экв.), NHSI (0.09 ммоль, 0.2 экв.), [M] (4.5 μмоль, 0.01 экв.) и MeCN (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 60 °С в течение 24 ч в атмосфере O₂. Соотношение «**1h/2h**/побочные продукты» определяли по ГЖХ.

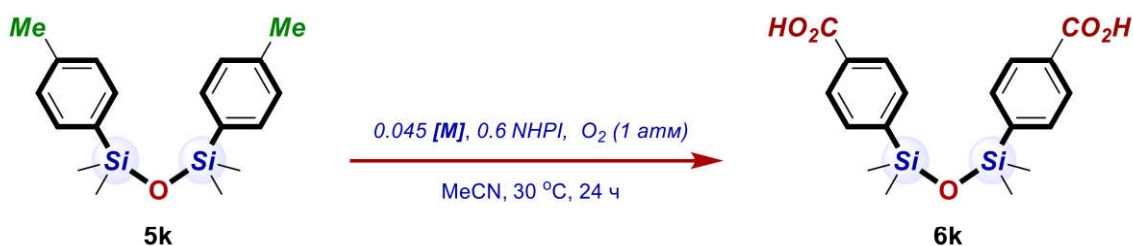
Таблица 4.3. Окисление Si–H-группы. Влияние типа органо-катализатора в [Co]/Орг.-кат. системе ^a



Органо-катализатор	PhSH 	p-Cl-C₆H₄-SH 	p-MeO-C₆H₄-SH 	NHSI
1h/2h/побочные продукты, %	96/3/1	98/2/0	96/3/1	98/2/0 0/99/1^b
Органо-катализатор	Ph₂P(O)H 	PhC(O)H 	NHPI 	
1h/2h/побочные продукты, %	90/10/0	66/27/7	3/90/7^c	

^a Условия реакции: **1h** (0.450 ммоль, 1 экв.), органо-катализатор (0.09 ммоль, 0.2 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (2.25 ммоль, 0.01 экв.) и MeCN (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 30 °C в течение 14 ч в атмосфере O₂. Соотношение «**1h/2h/побочные продукты**» определяли по ГЖХ. ^b 60 °C. ^c 8 часов.

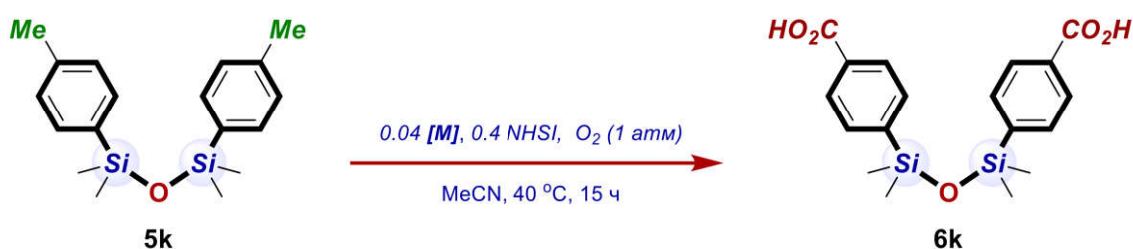
Таблица 4.4. Окисление С–Н-группы. Влияние типа [M]-катализатора в [M]/NHPI-системе^a



[M]	Co(OAc) ₂	Cu(OAc) ₂	Cr(OAc) ₃	Ni(OAc) ₂	Fe(OAc) ₂	Mn(OAc) ₂	(NH ₄) ₂ [Ce(NO ₃) ₆]
Конверсия <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ [Si], %	100	51 95 b	0 13 b	0 30 b	0 50 b	0 0 b	0 10 b

^a Условия реакции: **5k** (0.318 ммоль, 1 экв.), NHPI (0.191 ммоль, 0.6 экв.), [M] (0.014 ммоль, 0.045 экв.) и MeCN (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 30 °С в течение 24 ч в атмосфере O₂. Конверсию *p*-CH₃C₆H₄[Si] определяли по ¹H ЯМР. ^b 60 °С.

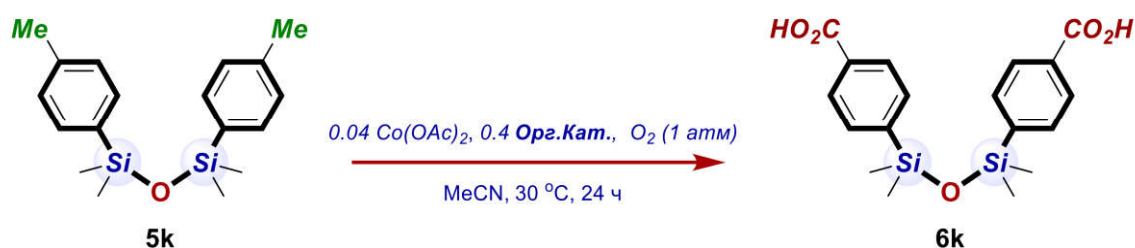
Таблица 4.5. Окисление С–Н-группы. Влияние типа [M]-катализатора в [M]/NHPI-системе^a

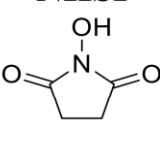
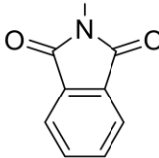
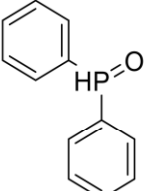
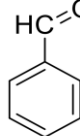
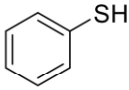


[M]	CuCl ₂	Cu(OAc) ₂ * H ₂ O	CoCl ₂ * 2H ₂ O	Co(OAc) ₂ * 4H ₂ O	MnCl ₂	Mn(OAc) ₂ * 4H ₂ O	CrCl ₃	Cr(OAc) ₃ * H ₂ O	FeCl ₃	Fe(OAc) ₂	NiCl ₂ * H ₂ O	(NH ₄) ₂ [Ce(NO ₃) ₆]
Конверсия <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ [Si], %	1	5	2	88 100 ^b	1	0	2	3	1	1	1	4

^a Условия реакции: **5k** (0.318 ммоль, 1 экв.), NHSI (0.127 ммоль, 0.4 экв.), [M] (0.013 ммоль, 0.04 экв.) и MeCN (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 40 °С в течение 15 ч в атмосфере O₂. Конверсию *p*-CH₃C₆H₄[Si] определяли по ¹H ЯМР. ^b 60 °С.

Таблица 4.6. Окисление C–H-группы. Влияние типа органо-катализатора в [Co]/Орг-кат. системе ^a



Органо-катализатор	NHSI 	NHPI 	Ph ₂ P(O)H 	PhC(O)H 	PhSH 
Конверсия <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ [Si], %	2 89^b	92	0	0	2

^a Условия реакции: **5k** (0.318 ммоль, 1 экв.), органо-катализатор (0.127 ммоль, 0.4 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (0.013 ммоль, 0.04 экв.) и MeCN (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 30 °С в течение 24 ч в атмосфере O₂. Конверсию *p*-CH₃C₆H₄[Si] определяли по ¹H ЯМР. ^b 40 °С.

Таблица 4.7. Окисление C–H-группы. Влияние типа органо-катализатора в [Cu]/Орг.-кат. системе^a



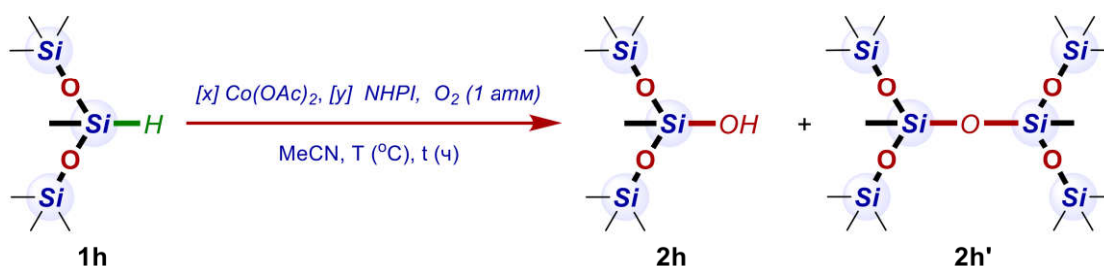
Органо-катализатор	NHSI	NHPI	Ph ₂ P(O)H	PhC(O)H	PhSH
Конверсия <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ [Si], %	0	77	0	0	0

^a Условия реакции: **5k** (0.318 ммоль, 1 экв.), органо-катализатор (0.127 ммоль, 0.4 экв.), Cu(OAc)₂·H₂O (0.013 ммоль, 0.04 экв.) и MeCN (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 60 °С в течение 24 ч в атмосфере O₂. Конверсию *p*-CH₃C₆H₄[Si] определяли по ¹H ЯМР.

4.3. Аэробное [M]-/органокатализируемое окисление Si–H-группы

4.3.1 Оптимизация метода аэробного [M]-/органокатализируемого окисления Si–H-группы монофункциональных реагентов

Таблица 4.8. Система С. Влияние загрузки Co(OAc)₂ и NHPI, t (ч) и T (°C)^a

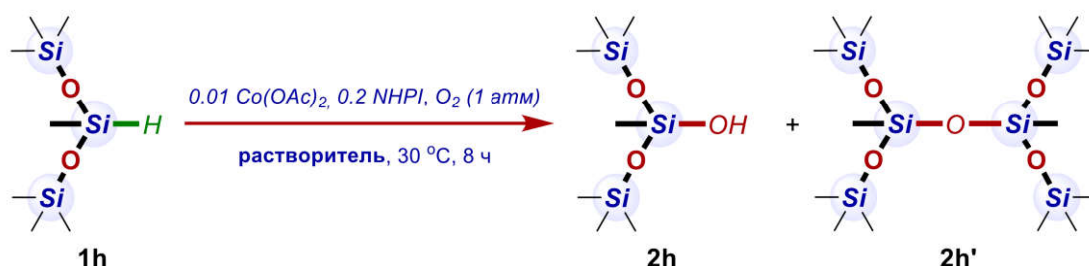


№	[x]	[y]	T, °C	t, ч	1h/2h/ побочные продукты, %
1	0.005	0.1	30	8	21/75/4

2	0.005	0.2	30	8	16/82/2
3	0.005	0.3	30	8	41/56/3
4	0.01	0.2	30	8	3/90/7
5	0.02	0.2	30	8	15/84/1
6	0.01	0.2	40	4	3/85/12
7	0.01	0.2	40	8	1/64/35
8	0.01	0.2	60	4	1/86/13
9	0.01	0.2	60	8	0/56/44

^a Условия реакции: **1h** (0.450 ммоль, 1 экв.), NHPI (0.045-0.135 ммоль, 0.1-0.3 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (2.25-9 μмоль, 0.005-0.02 экв.) и MeCN (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 30-60 °С в течение 4-8 ч в атмосфере O₂. Соотношение «**1h/2h/** побочные продукты» определяли по ГЖХ.

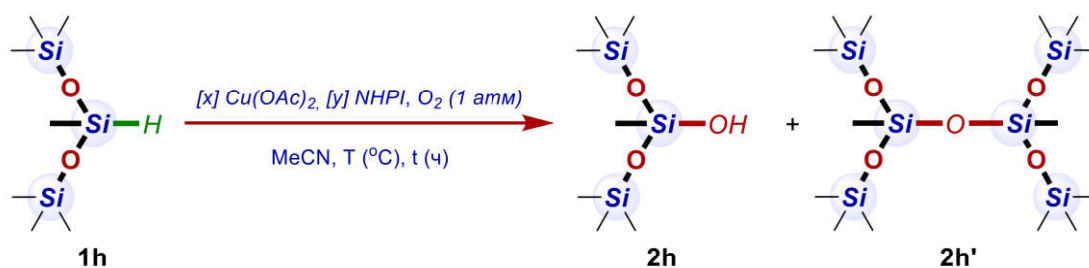
Таблица 4.9. Система С. Влияние природы растворителя^a



Растворитель	THF	Et ₂ O	MeNO ₂	DCM	DCE
1h/2h/ побочные продукты, %	26/2/72	99/1/0	98/1/1	92/3/5	97/1/2
Растворитель	PhH	TolH-F8	EtOAc	Me ₂ C(O)	MeCN
1h/2h/ побочные продукты, %	99/1/0	97/1/2	78/19/3	37/58/5	3/90/7 2/81/17 ^b 23/75/1 ^c

^a Условия реакции: **1h** (0.450 ммоль, 1 экв.), NHPI (0.09 ммоль, 0.2 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (4.503 μмоль, 0.01 экв.) и растворитель (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 30 °С в течение 8 ч в атмосфере O₂. Соотношение «**1h/2h/** побочные продукты» определяли по ГЖХ. ^b Растворитель (0.5 мл). ^c растворитель (2 мл).

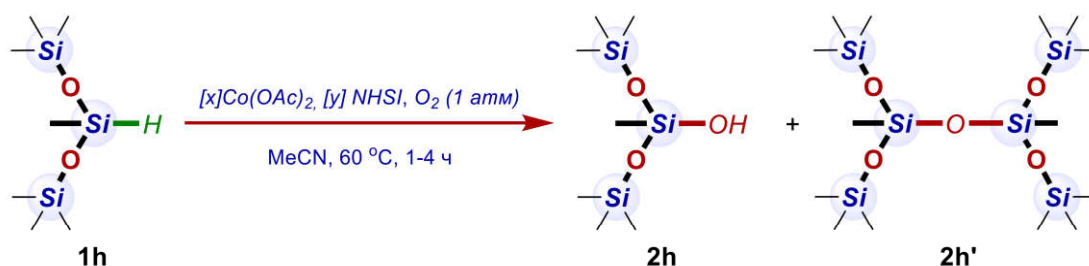
Таблица 4.10. Система В. Влияние загрузки $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ и NHPI , t (ч) и T ($^\circ\text{C}$)^a



№	[x]	[y]	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$	1h/2h/ побочные продукты, %
1	0.005	0.1	30	48	42/56/2
2	0.005	0.2	30	48	27/67/6
3	0.005	0.3	30	48	44/51/5
4	0.005	0.4	30	48	54/43/3
5	0.005	0.2	30	72	12/80/8
6	0.01	0.2	30	72	8/83/9
7	0.02	0.2	30	72	9/78/13
9	0.01	0.2	40	9-12	8/85/7
10	0.01	0.2	60	6-9	2/95/3, 70^b

^a Условия реакции: **1h** (0.450 ммоль, 1 экв.), NHPI (0.045-0.18 ммоль, 0.1-0.4 экв.), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2.25-9 $\mu\text{моль}$, 0.005-0.02 экв.) и MeCN (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 30-60 $^\circ\text{C}$ в течение 6-72 ч в атмосфере O_2 . Соотношение «**1h/2h/побочные продукты**» определяли по ГЖХ. ^b Выход на выделенный продукт.

Таблица 4.11. Система А. Влияние загрузки $\text{Co}(\text{OAc})_2$ и NHSI ^a

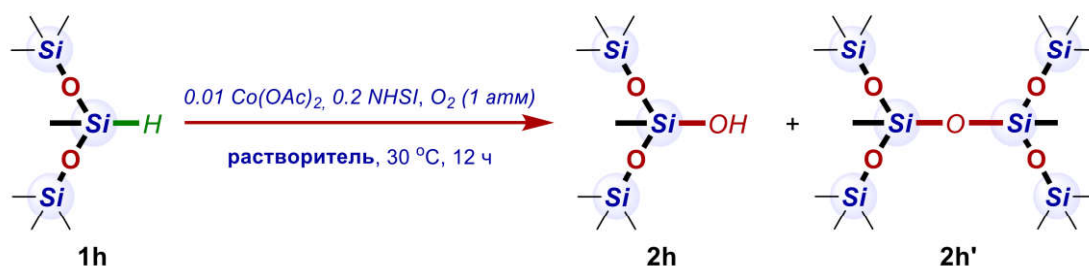


[x]/[y]	Соотношение 1h/2h/побочные продукты, %			
	1 ч	2 ч	3 ч	4 ч
0.01 / 0.2	2 / 98 / 0	1 / 99 / 0	1 / 99 / 0	1 / 99 / 0
0.01 / 0.1	28 / 72 / 0	8 / 92 / 0	4 / 96 / 0	-

0.005 / 0.2	30 / 70 / 0	4 / 96 / 0	2 / 98 / 0	-
0.005 / 0.1	30 / 70 / 0	10 / 90 / 0	8 / 92 / 0	5 / 95 / 0

^a Условия реакции: **1h** (0.450 ммоль, 1 экв.), NHSI (0.045-0.09 ммоль, 0.1-0.2 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (2.25-5 μмоль, 0.005-0.01 экв.) и MeCN (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 60 °С в течение 1-4 ч в атмосфере O₂. Соотношение «**1h/2h/побочные продукты**» определяли по ГЖХ.

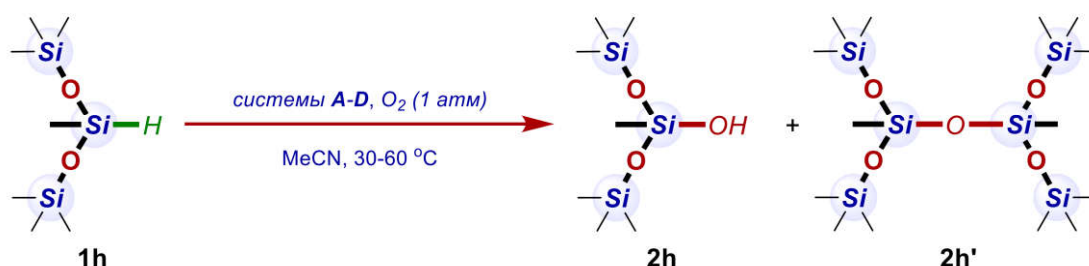
Таблица 4.12. Система А. Влияние природы растворителя^a



Растворитель	MeCN	DCE	DCM	CHCl ₃	EtOAc
Соотношение 1h/2h/побочные продукты , %	0 / 99 / 1 0 / 95 / 5 ^b 5 / 94 / 0 ^c	98 / 2 / 0	98 / 2 / 0	98 / 2 / 0	77 / 23 / 0
Растворитель	Ацетон	MeNO ₂	THF	Et ₂ O	C ₆ F ₅ CF ₃
Соотношение 1h/2h/побочные продукты , %	69 / 31 / 0	98 / 2 / 0	98 / 2 / 0	98 / 2 / 0	98 / 2 / 0

^a Условия реакции: **1h** (0.450 ммоль, 1 экв.), NHSI (0.09 ммоль, 0.2 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (5 μмоль, 0.01 экв.) и растворитель (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 30 °С в течение 12 ч в атмосфере O₂. Соотношение «**1h/2h/побочные продукты**» определяли по ГЖХ. ^b Растворитель (0.5 мл). ^c растворитель (2 мл).

Таблица 4.13. Системы А-Д. Изучение кинетики окисления **1h**^a

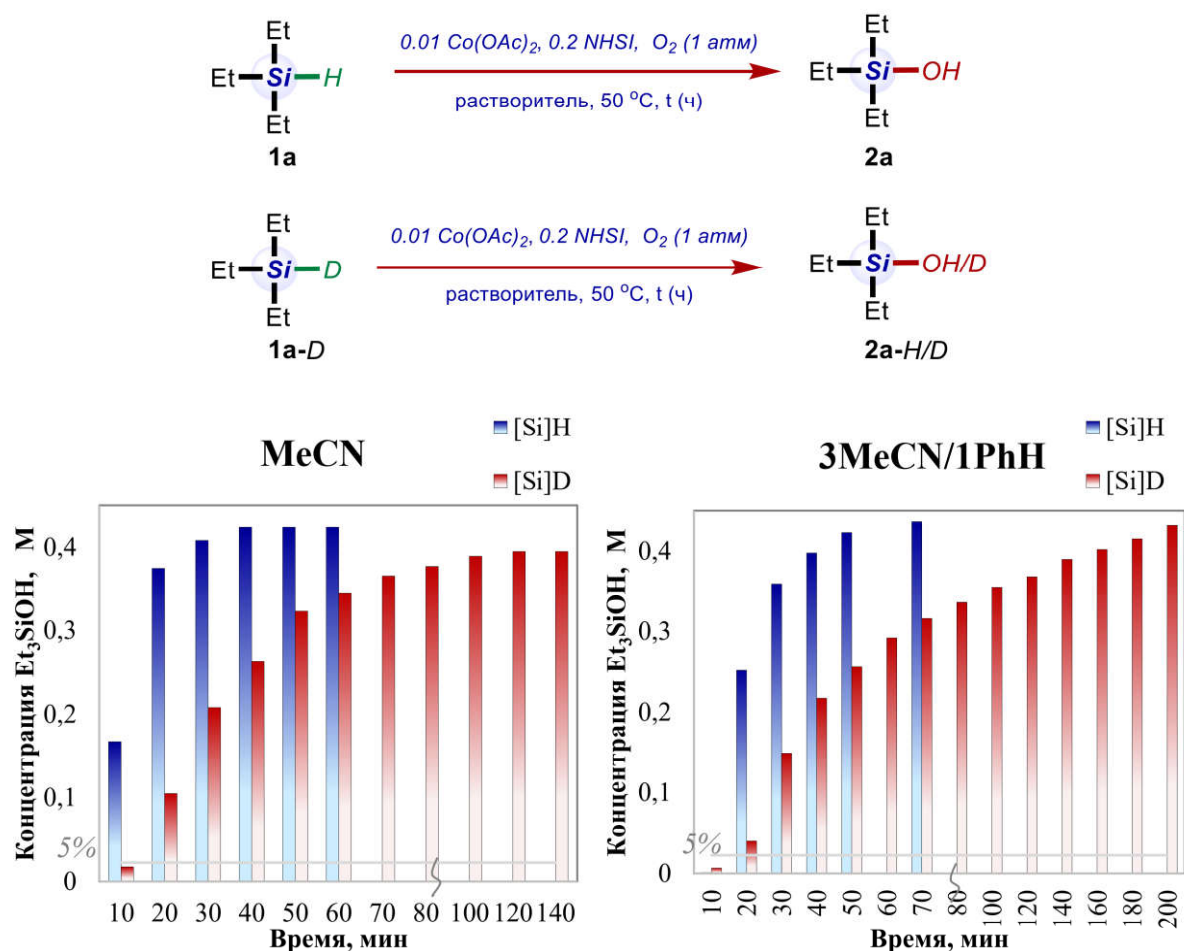


Время	Соотношение 1h/2h/побочные продукты , %			
	Система А	Система В	Система С	Система D

	(Co/NHSI, 60 °C)	(Cu/NHPI, 60 °C)	(Co/NHPI, 30 °C)	(Cu/NHSI, 60 °C)
1 ч	2/98/0	43/57/0	90/10/0	98/2/0
2 ч	1/99/0	10/90/0	47/53/0	98/2/0
3 ч	1/99/0	4/93/3	14/82/4	98/2/0
4 ч	1/99/0	2/97/1	10/85/5	98/2/0
7 ч	0/99/1	2/96/2	9/89/2	98/2/0
15 ч	0/99/1	1/97/2	2/80/18	95/5/0
24 ч	0/99/1	0/97/3	3/73/24	94/6/0
30 ч	0/99/1	0/93/7	0/67/33	93/7/0
60 ч	0/98/2	0/84/16	0/40/60	76/24/0
72 ч	0/98/2	0/82/18	0/35/65	54/46/0
96 ч	0/96/4	0/78/22	0/28/72	51/46/3
120 ч	0/95/5	0/74/26	0/9/91	46/49/5

^a Условия реакции: **1h** (2.25 ммоль, 1 экв.), NHSI или NHPI (0.45 ммоль, 0.2 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O или Cu(OAc)₂·H₂O (22.5 μмоль, 0.01 экв.) и MeCN (5.00 мл) перемешивали в круглодонной колбе при 30-60 °C в течение 1-120 часов в атмосфере O₂. Через заданное время отбиралась аликвота (5 μL) для анализа конверсии. Соотношение «**1h/2h/побочные продукты**» определяли по ГЖХ.

Рисунок 4.1. Система А. Кинетика аэробного окисления Et₃Si-H и Et₃Si-D^a

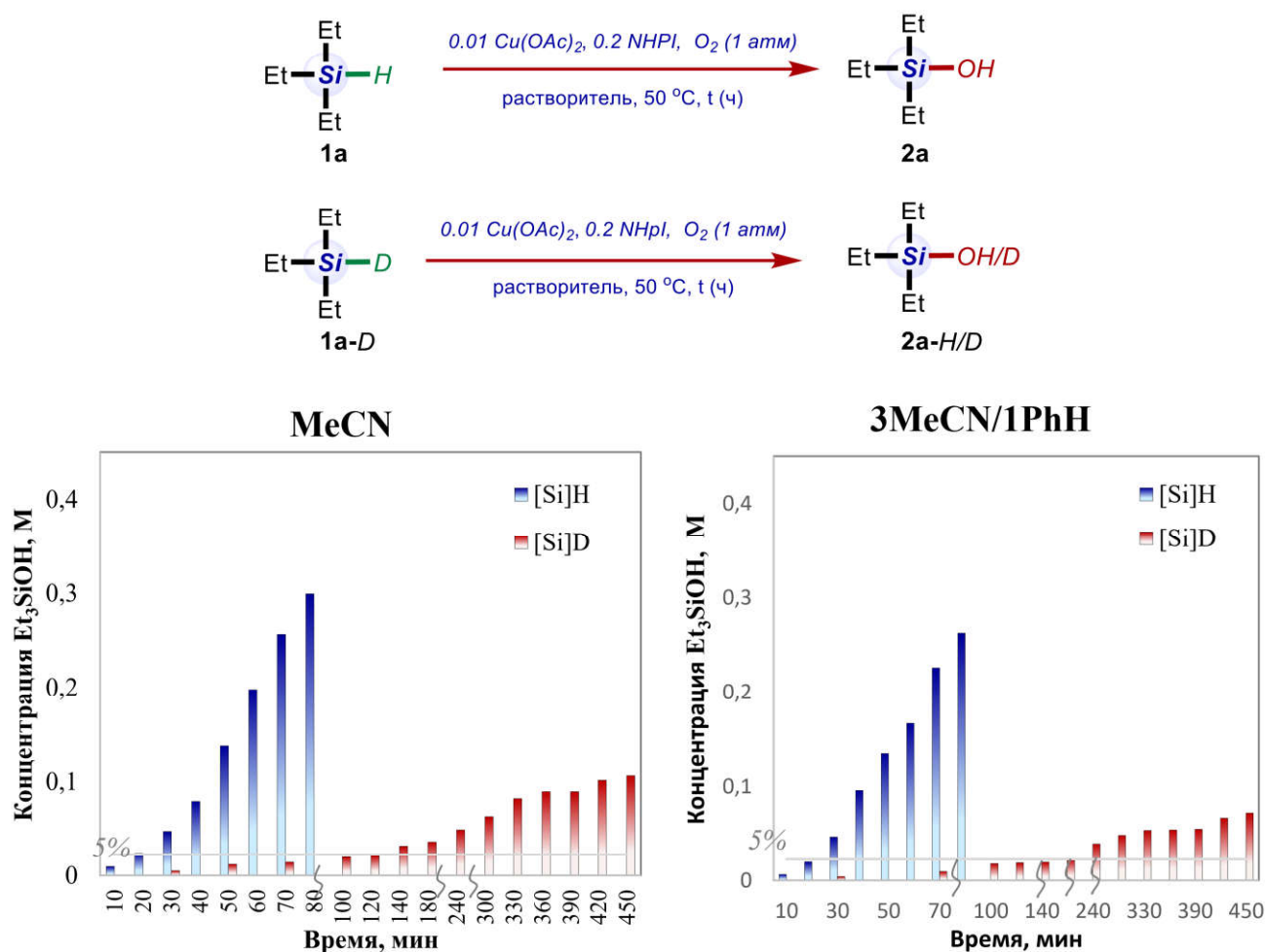


Растворитель	Окисление Et ₃ SiH (1a)		Окисление Et ₃ SiH (1a-D)		КIE, r ^(SiH) / r ^(SiD)
	Скорость, r ^(SiH) моль/(л·с)	Индукционный период (t _{ind}), мин	Скорость, r ^(SiD) моль/(л·с)	Индукционный период (t _{ind}), мин	
MeCN	4.530·10 ⁻⁴	0-5	1.724·10 ⁻⁴	10-20	2.6
3MeCN/1PhH	3.792·10 ⁻⁴	10-20	1.850·10 ⁻⁴	10-20	2

^a Условия реакции: **1a** или **1a-D** (0.45 ммоль, 1 экв.), NHSI (0.09 ммоль, 0.2 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (4.503 μмоль, 0.01 экв.) и MeCN (1.00 мл) или MeCN / PhH (0.75 мл / 0.25 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 50 °С в течение 10-200 мин в атмосфере O₂. Реакцию проводили при 50°С, поскольку при 60°С она протекает значительно быстрее, что затрудняет измерение t_{ind} и t_{conv}; при 40°С реакция с 1a-D не идет. Через заданное время отбиралась аликвота (5 μL) для анализа конверсии. Соотношение **1a** / **2a** / побочные продукты определяли по ГЖХ.

Кинетический изотопный эффект (КИЕ) определяли как отношение скоростей реакций окисления $r^{(\text{SiH})}/r^{(\text{SiD})}$. Скорость реакции определяли как тангенс угла наклона касательной к кинетической кривой (без учета t_{ind}).

Рисунок 4.2. Система В. Кинетика аэробного окисления $\text{Et}_3\text{Si-H}$ и $\text{Et}_3\text{Si-D}^a$



Растворитель	Окисление Et_3SiH (1a)		Окисление Et_3SiH (1a-D)		КИЕ, $r^{(\text{SiH})}/r^{(\text{SiD})}$
	Скорость, $r^{(\text{SiH})}$ моль/(л·с)	Индукционный период (t_{ind}), мин	Скорость, $r^{(\text{SiD})}$ моль/(л·с)	Индукционный период (t_{ind}), мин	
MeCN	$9.899 \cdot 10^{-5}$	10-20	$6.310 \cdot 10^{-6}$	90-100	15.7
3MeCN/1PhH	$9.479 \cdot 10^{-5}$	10-20	$3.219 \cdot 10^{-6}$	90-100	29.4

^a Условия реакции: **1a** или **1a-D** (0.45 ммоль, 1 экв.), NHPI (0.09 ммоль, 0.2 экв.), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4.503 $\mu\text{моль}$, 0.01 экв.) и MeCN (1.00 мл) или MeCN / PhH (0.75 мл / 0.25 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 50 °C в течение 10-450 мин в атмосфере O_2 . Реакцию проводили при 50°C, поскольку при 60°C она протекает значительно быстрее, что затрудняет измерение t_{ind} и t_{conv} ; при 40°C реакция с **1a-D** не идет. Через заданное время отбиралась аликвота (5 μL) для

анализа конверсии. Соотношение **1a** / **2a** / побочные продукты определяли по ГЖХ.

Кинетический изотопный эффект (КИЕ) определяли как отношение скоростей реакций окисления $r^{(\text{SiH})}/r^{(\text{SiD})}$. Скорость реакции определяли как тангенс угла наклона касательной к кинетической кривой (без учета t_{ind}).

4.3.2. Синтез мономерных силанолов, силоксанолов, алкоксисиланолов и алкоксисилоксанолов

Метод получения **2a-q** с использованием системы **A**: **1a-q** (1 экв.), NHSI (0.2 экв.), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.01 экв.) и MeCN (1 мл в расчете на 0.45 ммоль **1a-q**) перемешивали в круглодонной колбе (объем колбы в ~10 раз больше объема раствора) при 60 °C в течение 2-24 ч в статичной атмосфере O_2 . После завершения реакции состав реакционной массы анализировали с помощью ГЖХ (выход по ГЖХ).

(1) Очистка продукта с помощью фильтрования. Растворитель (MeCN) тщательно упаривали (200 мбар, $T_{\text{бани}} = 50$ °C) и добавляли пентан. Реакционную массу фильтровали через Al_2O_3 , растворители упаривали (700-800 мбар, $T_{\text{бани}} = 40$ °C). Продукты **2a-q** после первой стадии очистки могут быть использованы в дальнейшем синтезе без дополнительной очистки. Чистота продуктов после этой стадии составила 73-95%.

(2) Очистка продукта с помощью дистилляции. Для получения хроматографически чистого продукта, реакционную массу после (1) стадии очистки разделяли вакуумной дистилляцией. Чистота продуктов после этой стадии составила 95-99%.

(3) Очистка продукта с помощью колоночной хроматографии. Для получения хроматографически чистого продукта, реакционную массу после (1) стадии очистки разделяли колоночной хроматографией на силикагеле. Чистота продуктов после этой стадии составила 95-99%.

Метод получения **2h,l,m** с использованием системы **B**: **1h,l,m** (1 экв.), NHPI (0.2 экв.), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.01 экв.) и MeCN (1 мл в расчете на 0.45 ммоль **1h,l,m**) перемешивались в круглодонной колбе (объем колбы в ~10 раз больше объема

раствора) при 60 °С в течение 6-24 ч в статичной атмосфере или при продувке O₂. После завершения реакции состав реакционной массы анализировали с помощью ГЖХ. Затем растворитель (MeCN) тщательно упаривали (200 мбар, T_{бани} = 50 °С) и добавляли пентан. Реакционную массу фильтровали через Celite, растворители упаривали (700-800 мбар, T_{бани} = 40 °С). Для получения хроматографически чистых продуктов, реакционную массу после (1) стадии очистки разделяли вакуумной дистилляцией.

Метод получения 2d,f,j,k с использованием системы С: 1d,f,j,k (1 экв.), NHPI (0.2 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (0.01 экв.) и MeCN (1 мл в расчете на 0.45 ммоль 1d,f,j,k) перемешивались в круглодонной колбе (объем колбы в ~10 раз больше объема раствора) при 25-40 °С в течение 6-17 ч в статичной атмосфере O₂. После завершения реакции состав реакционной массы анализировали с помощью ГЖХ. Затем растворитель (MeCN) тщательно упаривали (200 мбар, T_{бани} = 50 °С) и добавляли пентан. Реакционную массу фильтровали через Celite, растворители упаривали (700-800 мбар, T_{бани} = 40 °С). Для получения хроматографически чистых продуктов, реакционную массу после (1) стадии очистки разделяли вакуумной дистилляцией (2d,k) или препаративной хроматографией (2f,j).

Получение 2a.

Загрузка 1a, время	Система А		
	Выход 2a по ГЖХ	Выход 2a, очистка (1), чистота	Выход 2a, очистка (3), элюэнт
30 г, 1-2 ч	90%	74%, чистота 73%	40%, Гексан/этилацетат 10:1, затем 5:1

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.56 (q, J = 7.9 Гц, 6H), 0.94 (t, J = 7.9 Гц, 9H), 2.06 (br s, 1H). ¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-d₆): 0.41 (q, J = 7.9 Гц, 6H), 0.86 (t, J = 7.9 Гц, 9H), 5.16 (br s, 1H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): 5.78; 6.53. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): 19.42.

Получение 2b.

Загрузка 1b, время	Система А			
	Выход 2b по ГЖХ	Выход 2b, очистка (1), чистота	Выход 2b, очистка (2), Tкип., Rкип.	Выход 2b, очистка (3), элюэнт

5 г, 4 ч	93%	74%, чистота 88%	61%, 85 °С, 30 мбар	69%, Гексан/этилацетат 10:1, затем 5:1
----------	-----	------------------	------------------------	--

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.43 (s, 6H), 3.05 (br s, 1H), 7.38-7.46 (m, 3H), 7.61-7.66 (m, 2H). ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆): 0.26 (s, 6H), 5.86 (br s, 1H), 7.32-7.39 (m, 3H), 7.53-7.60 (m, 2H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): 0.00, 127.91, 129.61, 133.13, 139.22. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): 7.30. ИК (см⁻¹): 3275, 2959, 1428, 1253, 1119, 866.

Получение 2c.

Загрузка 1c, время	Система А		
	Выход 2c по ГЖХ	Выход 2c, очистка (1)	Выход 2c, очистка (3), элюэнт
360 мг, 1-2 ч	93%	92%, чистота 93%	83%, Гексан/ацетон 10:1, затем 5:1

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.70 (s, 3H), 3.34 (br s, 1H), 7.32-7.49 (m, 6H), 7.59-7.96 (m, 4H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): -1.27, 127.90, 129.88, 133.93, 136.97. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -2.44. ИК (см⁻¹): 3285, 3069, 2959, 1428, 1255, 1120. HRMS (ESI) m/z [M + Na]⁺ : расч. [C₁₃H₁₄OSi + Na]⁺, 237.0706; обнаружено 237.0704.

Получение 2d.

Загрузка 1d, время	Система А		
	Выход 2d по ГЖХ	Выход 2d, очистка (1)	Выход 2d, очистка (2), Ткип., Ркип.
10 г, 1-2 ч	99%	90%, чистота 95%	70%, 84-86 °С, 10 мбар
Загрузка 1d, время, T (°C)	Система С		
	Выход 2d по ГЖХ		Выход 2d, очистка (2), Ткип., Ркип.
4.22 г, 15-17 ч, 25 °С	77%		40%, 61-62 °С, 1 мбар

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.13 (s, 3H), 0.56 (q, *J* = 8.4, 7.9 Гц, 6H), 0.96 (t, *J* = 7.9 Гц, 9H), 2.85 (br s, 1H). ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆): -0.05 (s, 6H), 0.47 (q, *J* = 8.4, 7.9 Гц, 6H), 0.88 (t, *J* = 7.9 Гц, 9H), 6.00 (br s, 1H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): 0.31, 6.14, 6.63. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): - 11.46, 10.64. ИК (см⁻¹): 3344,

2958, 1258, 1077. HRMS (ESI) m/z $[M-H]^-$: расч. $[C_8H_{22}O_2Si_2-H]^-$, 205,1075; обнаружен 205,1075.

Получение 2e.

Загрузка 1e , время	Система А			
	Выход 2e по ГЖХ	Выход 2e , очистка (1)	Выход 2e , очистка (2), Ткип., Ркип.	Выход 2e , очистка (3), элюэнт
10 г, 1-2 ч	95%	94%, чистота 95%	70% 96-98 °С, 1 мбар	90% Гексан/этилацетат 10:1, затем 5:1

1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): 0.18 (s, 6H), 0.44 (s, 6H); 2.64 (br s, 1H), 7.41-7.46 (m, 1H), 7.61-7.66 (m, 2H). 1H ЯМР (400 МГц, $DMCO-d_6$): 0.00 (s, 6H), 0.32 (s, 6H); 6.16 (br s, 1H), 7.35-7.41 (m, 3H), 7.54-7.59 (m, 2H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$): 0.47, 0.68, 127.83, 129.41, 133.00, 139.64. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, $CDCl_3$): -9.73, -1.74. ИК (cm^{-1}): 3307, 2961, 1259, 1065. HRMS (ESI) m/z $[M + Na]^+$: расч. $[C_{10}H_{18}O_2Si_2 + Na]^+$, 249.0738; обнаружено 249.0746.

Получение 2f.

Загрузка 1f , время	Система А		
	Выход 2f по ГЖХ	Выход 2f , очистка (1)	Выход 2f , очистка (2), Ткип., Ркип.
5 г, 1-2 ч	99%	96%, чистота 97%	75%, 94-96 °С, 4 мбар
Загрузка 1f , время, T (°C)	Система С		
	Выход 2f по ГЖХ	Выход 2f , очистка (3), элюэнт	
0,47 г, 12-15 ч, 25 °С	58%	20%, MeCN, обращенно-фазовая хроматография	

1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): 0.14 (s, 9H), 0.35 (s, 3H), 2.43 (br s, 1H), 7.42-7.34 (m, 3H), 7.63-7.58 (m, 2H). 1H ЯМР (400 МГц, $DMCO-d_6$): 0.04 (s, 9H), 0.17 (s, 3H), 6.60 (br s, 1H), 7.37-7.29 (m, 3H), 7.54-7.48 (m, 2H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$): -0.95, 1.86, 127.82, 129.88, 133.38, 137.42. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, $CDCl_3$): -24.03, 9.67. ИК (cm^{-1}): 3464; 3071; 2960; 1257; 1061. HRMS (ESI) m/z $[M-H]^-$: расч. $[C_{10}H_{18}O_2Si_2-H]^-$, 225.0762; обнаружено 225.0781.

Получение 2g.

Загрузка 1g , время	Система А		
	Выход 2g по ГЖХ	Выход 2g , очистка (1)	Выход 2g , очистка (3), элюэнт
1.2 г, 1-2 ч	97%	78%, чистота 96%	60%, Гексан/этилацетат 10:1, затем 5:1

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.11 (s, 3H), 0.12 (s, 9H), 0.13 (s, 3H), 0.15 (s, 6H), 0.18 (s, 6H), 2.40 (br s, 1H). ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆): 0.02 (s, 6H), 0.07 (m, 18H), 0.09 (br s, 12H), 0.11 (s, 6H) 6.18 (br s, 1H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): -2.78, 0.21, 0.53, 0.65. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -64.31, -18.89, -18.74, -9.83. ИК (см⁻¹): 3301, 2964, 1262, 1080. HRMS (ESI) *m/z* [M + H]⁺ : расч. [C₉H₂₈O₆Si₅ + H]⁺, 373.0805; обнаружено 373.0809.

Получение 2h.

Загрузка 1h , время	Система А			
	Выход 2h по ГЖХ	Выход 2h , очистка (1)	Выход 2h , очистка (2), Ткип., Ркип.	Выход 2h , очистка (3), элюэнт
40 г, 1-2 ч	98%	95%, чистота 96%	79%, 76-78 °С, 23 мбар	80%, Гексан/этилацетат 10:1, затем 5:1
Загрузка 1h , время, Т (°С)	Система В			
	Выход 2h по ГЖХ	Выход 2h , очистка (2), Ткип., Ркип.		
15 г, 6-9 ч, 60 °С, продувка O ₂	95%	70%, 76-78 °С, 23 мбар		

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.07 (s, 3H); 0.10 (s, 18H); 2.35 (br s, 1H). ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆): 0.03 (s, 3H); 0.11 (s, 18H); 6.34 (br s, 1H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): -2.98; 1.60. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -54.59; 8.62. ИК (см⁻¹): 3373, 2960, 1256, 1060. HRMS (ESI) *m/z* [M-H]⁻ : расч. [C₇H₂₁O₃Si₃]⁻, 237.0793; обнаружен 237.0813; [M + Na]⁺ : расч. [C₇H₂₂O₃Si₃ + Na]⁺, 261.0769; обнаружен 261.0765; [M + NH₄]⁺ : расч. [C₇H₂₂O₃Si₃ + NH₄]⁺, 256.1215; обнаружен 256.1209.

Получение 2i.

Загрузка 1i, время	Система А		
	Выход 2i по ГЖХ	Выход 2i, очистка (1)	Выход 2i, очистка (3), элюэнт
1 г, 10-24 ч	84%	62%, чистота 90%	40%, Гексан/этилацетат 10:1, затем 5:1

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 0.13 (s, 3H), 0.59 (q, $J = 7.7$ Гц, 12H), 0.98 (t, $J = 7.9$ Гц, 18H), 2.16 (br s, 1H). ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO-}d_6$): 0.08 (s, 3H), 0.47 (q, $J = 7.9$ Гц, 12H), 0.87 (t, $J = 7.9$ Гц, 18H), 6.17 (br s, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): -3.19, 6.05, 6.61. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3): -55.85, 10.84. ИК (cm^{-1}): 3446, 2956, 2878, 1459, 1266, 1068.

Получение 2j.

Загрузка 1j, время	Система А		
	Выход 2j по ГЖХ	Выход 2j, очистка (1)	Выход 2j, очистка (2), Ткип., Ркип.
8.4 г, 1-2 ч	99%	98%, чистота 95%	70%, 114-116 °С, 1 мбар
Загрузка 1j, время, Т (°С)	Система С		
	Выход 2j по ГЖХ	Выход 2j, очистка (3), элюэнт	
0,51 г, 6-8 ч, 40 °С	76%	35%, MeCN, обращенно-фазовая хроматография	

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 0.20 (s, 18H), 2.39 (br s, 1H), 7.35-7.49 (m, 3H), 7.64-7.73 (m, 2H). ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO-}d_6$): 0.06 (s, 18H), 6.84 (br s, 1H), 7.30-7.37 (m, 3H), 7.49-7.54 (m, 2H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 1.71, 127.72, 129.96, 134.02. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3): -68.52, 10.04. ИК (cm^{-1}): 3381; 3073; 2960; 1255; 1070. HRMS (ESI) m/z $[\text{M-H}]^-$: расч. $[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Si}_3 - \text{H}]^-$, 299.0950; обнаружено 299.0950.

Получение 2к.

Загрузка 1к, время	Система А		
	Выход 2к по ГЖХ	Выход 2к, очистка (1)	Выход 2к, очистка (2), Ткип., Ркип.
5 г, 1-2 ч	95%	90%, чистота 92%	60%, 94-96 °С, 15 мбар
Загрузка 1к, время, Т (°С)	Система В		
	Выход 2к по ГЖХ	Выход 2к, очистка (2), Ткип., Ркип.	
8 г, 6-8 ч, 60 °С	83%	56%, 60-61 °С, 2 мбар	

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 0.12 (s, 3H), 0.12-0.14 (m, 9H), 0.16 (s, 6H), 0.18 (s, 3H), 2.48 (br s, 1H). ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$): -0.03 (s, 3H), 0.08-0.01 (m, 18H), 6.57 (br s, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): -3.42, 0.49, 0.66. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3): -54.44, -18.68, -18.44. ИК (cm^{-1}): 3327, 2965, 1262, 1077. HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$: расч. $[\text{C}_7\text{H}_{22}\text{O}_5\text{Si}_4 + \text{H}]^+$, 299.0617; обнаружено 299.0612; $[\text{M} + \text{Na}]^+$: расч. $[\text{C}_7\text{H}_{22}\text{O}_5\text{Si}_4 + \text{Na}]^+$, 321.0437; обнаружено 321.0435; $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$: расч. $[\text{C}_7\text{H}_{22}\text{O}_5\text{Si}_4 + \text{NH}_4]^+$, 316.0883; обнаружено 316.0878.

Получение 2л.

Загрузка 1л, время	Система А		
	Выход 2л по ГЖХ	Выход 2л, очистка (1)	Выход 2л, очистка (2), Ткип., Ркип.
15 г, 10-24 ч	84%	86%, чистота 80%	59%, 100 °С, 1 мбар
Загрузка 1л, время, Т (°С)	Система В		
	Выход 2л по ГЖХ	Выход 2л, очистка (2), Ткип., Ркип.	
5.86 г, 20-24 ч, 60 °С, продувка O_2	81%	52%, 128-129 °С, 3 мбар	

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 0.09 (s, 6H), 0.14 (s, 36H), 0.17 (s, 3H), 2.5 (br s, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): -3.43, -2.42, 1.53. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3): -65.07, -56.85, 7.99. ИК (cm^{-1}): 3496; 2960; 1252; 1057. HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$: расч. $[\text{C}_{15}\text{H}_{46}\text{O}_7\text{Si}_7 + \text{H}]^+$, 535.1701; обнаружен 535.1698; $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$: расч. $[\text{C}_{15}\text{H}_{46}\text{O}_7\text{Si}_7 + \text{NH}_4]^+$, 552.1967; обнаружено 552.1956. Anal.: Расч. $\text{C}_{15}\text{H}_{46}\text{O}_7\text{Si}_7$: C, 33,67%; H, 8,66%; Si, 36,74%. Found: C, 33,72%; H, 8,68%; Si, 36,65%.

Получение 2m.

Загрузка 1m , время, T (°C)	Система А			
	Выход 2m по ГЖХ	Выход 2m , очистка (1)	Выход 2m , очистка (2), Ткип., Ркип.	Выход 2m , очистка (3), элюэнт
13,3 г, 15 ч, 80 °C	90%	88%, чистота 91%	70%, 64-66 °C, 1 мбар	55%, Гексан/этилацетат 10:1, затем 5:1
Загрузка 1m , время, T (°C)	Система В			
	Выход 2m по ГЖХ	Выход 2m , очистка (2), Ткип., Ркип.		
8.57 г, 24 ч, 60 °C	59%	40%, 64-66 °C, 1 мбар		

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.11 (s, 27H), 2.10 (br s, 1H). ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆): 0.04 (s, 27H), 6.39 (br s, 1H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): 1.46. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -96.2, 9.61. ИК (см⁻¹): 3702, 2959, 1252, 1069. HRMS (ESI) *m/z* [M + Na]⁺ : расч. [C₉H₂₈O₄Si₄ + Na]⁺, 335.0957; обнаружено 335.0969.

Получение 2n.

Загрузка 1n , время	Система А			
	Выход 2n по ГЖХ	Выход 2n , очистка (1)	Выход 2n , очистка (2), Ткип., Ркип.	Выход 2n , очистка (3), элюэнт
5 г, 1-2 ч	92%	75%, чистота 90%	56%, 76-78 °C, 30 мбар	60%, Гексан/этилацетат 10:1, затем 5:1

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.16 (s, 3H), 1.33 (s, 18H), 2.91 (br s, 1H). ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆): -0.03 (s, 3H), 1.26 (m, 18H), 6.14 (br s, 1H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): -0.74, 31.62, 72.69. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): - 50.58. ИК (см⁻¹): 3437, 2975, 1365, 1192, 1059. HRMS (ESI) *m/z* [M + Na]⁺ : расч. [C₉H₂₂O₂Si + Na]⁺, 229.1230; обнаружено 229.1239.

Получение 2o.

Загрузка 1o , время	Система А		
	Выход 2o по ГЖХ	Выход 2o , очистка (1)	Выход 2o , очистка (3), элюэнт
5 г, 4ч	95%	96%, чистота 91%	72%, Гексан/этилацетат 10:1, затем 5:1

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 1.31 (s, 27H), 2.69 (br s, 1H). ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*6): 1.23 (s, 27H), 6.24 (br s, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 31.24, 72.92. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3): - 90.9. ИК (cm^{-1}): 3404, 2984, 1365, 1193, 1042. HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{Na}]^+$: расч. $[\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si} + \text{Na}]^+$, 287.1649; обнаружен 287.1651.

Получение 2p.

Загрузка 1p, время	Система А		
	Выход 2p по ГЖХ	Выход 2p, очистка (1)	Выход 2p, очистка (3), элюэнт
1г, 24 ч	82%	80%, чистота 95%	58%, Гексан/этилацетат 10:1, затем 5:1

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 0.15 (s, 6H), 0.20 (s, 3H), 1.39-1.28 (m, 36H), 3.04 (br s, 1H). ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*6): - 0.01-0.02 (m, 9H), 1.22 (s, 36H), 6.40 (br s, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): - 2.99, 0.19, 31.61, 72.62. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3): - 60.83, - 55.26. ИК (cm^{-1}): 3447, 2975, 1473, 1365, 1265, 1192, 1059, 909. HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$: расч. $[\text{C}_{19}\text{H}_{46}\text{O}_7\text{Si}_3 + \text{H}]^+$, 471.2624; обнаружено 471.2638.

Получение 2q.

Загрузка 1q, время	Система А		
	Выход 2q по ГЖХ	Выход 2q, очистка (1)	Выход 2q, очистка (3), элюэнт
1г, 24 ч	95%	87%, чистота 95%	59%, Гексан/этилацетат 10:1, затем 5:1

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 0.25 (s, 3H), 1.34 (s, 54H), 3.22 (br s, 1H). ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*6): 0.04 (m, 3H), 1.22 (s, 54H), 6.08 (br s, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): - 2.88, 31.32, 72.72. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3): - 100.51, - 53.93. ИК (cm^{-1}): 3467, 2975, 1365, 1193, 1067. HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$: расч. $[\text{C}_{25}\text{H}_{58}\text{O}_9\text{Si}_3 + \text{H}]^+$, 587.3461; обнаружено 587.3485.

Синтез дифенилсиландиола (2r) и октасилоксанола (2s)

Получение 2r.

1r (207 мг, 1.125 моль), NHSI (52 мг, 0.45 ммоль, 0.4 экв., 0.2 экв в расчете на одну $[\text{Si}]$ -H-группу), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5.6 мг, 0.0225 ммоль, 0.02 экв., 0.01 экв. в

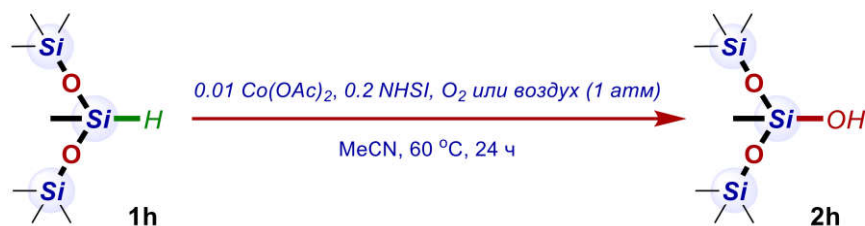
расчете на одну [Si]–H-группу), MeCN (5 мл), 60 °С, 24 ч в атмосфере O₂. Согласно ²⁹Si ЯМР, конверсия **1r** в **2r** достигала 25%. Метод очистки (3): выход 20%, элюэнт – гексан/ацетон 10:1, затем 5:1. ¹H ЯМР (400 МГц, (D₃C)₂CO): 6.03 (br s, 1H), 7.35 (m, 6H), 7.68 (m, 4H). ¹³C ЯМР (100 МГц, (D₃C)₂CO): 127.4, 129.4, 134.4, 137.34. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, (D₃C)₂CO): -34.7. HRMS (ESI) m/z [M + Na]⁺ : расч. [C₁₂H₁₂O₂Si + Na]⁺, 239.0499; обнаружено 239.0495.

Получение 2s.

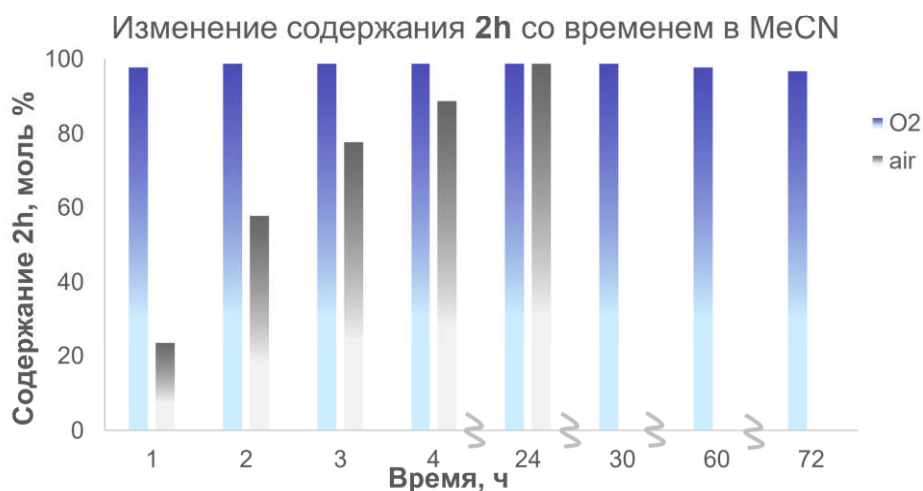
1s (330 мг, 0.324 моль), NHSI (59 мг, 0.52 ммоль, 1.6 экв., 0.2 экв в расчете на одну [Si]–H-группу), Co(OAc)₂·4H₂O (4.48 мг, 0.018 ммоль, 0.08 экв., 0.01 экв. в расчете на одну [Si]–H-группу), MeCN (6 мл), 60 °С, 24 ч в атмосфере O₂. Согласно ¹H ЯМР, конверсия **1s** достигала 97%. Метод очистки (3): выход 22%, элюэнт – гексан/ацетон 10:1, затем 5:1. ¹H ЯМР (400 МГц, (D₃C)₂CO, –20 °С): 0.15 (s, 6H), 3.58 (br s, 1H). ¹³C ЯМР (100 МГц, (D₃C)₂CO, –20 °С): -0.55. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, (D₃C)₂CO, –20 °С): -10.4, -109.7. ИК (см⁻¹): 3474, 2967, 1224, 1078. HRMS (ESI) m/z [M + Na]⁺ : расч. [C₁₃H₁₄OSi + Na]⁺, 237.0706; обнаружено 237.0704.

4.3.3. Окисление на воздухе

Таблица 4.14. Окисление **1h** на воздухе в системе А (растворитель: MeCN) ^a

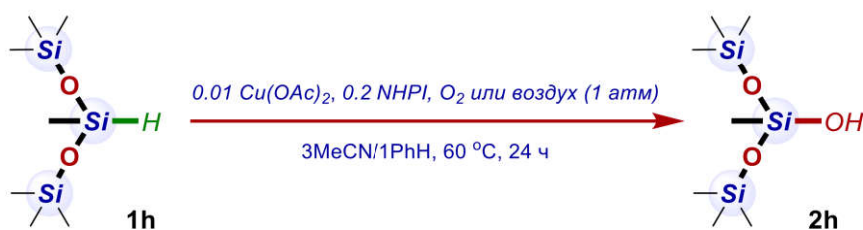


Время	1h/2h/побочные продукты, %	
	O ₂	воздух
1	2 / 98 / 0	76 / 24 / 0
2	1 / 99 / 0	42 / 58 / 0
3	1 / 99 / 0	22 / 78 / 0
4	1 / 99 / 0	11 / 89 / 0
7	1 / 99 / 0	-
15	0 / 99 / 1	-
24	0 / 99 / 1	1 / 99 / 0
30	0 / 99 / 1	-
60	0 / 98 / 2	-
72	0 / 97 / 3	-

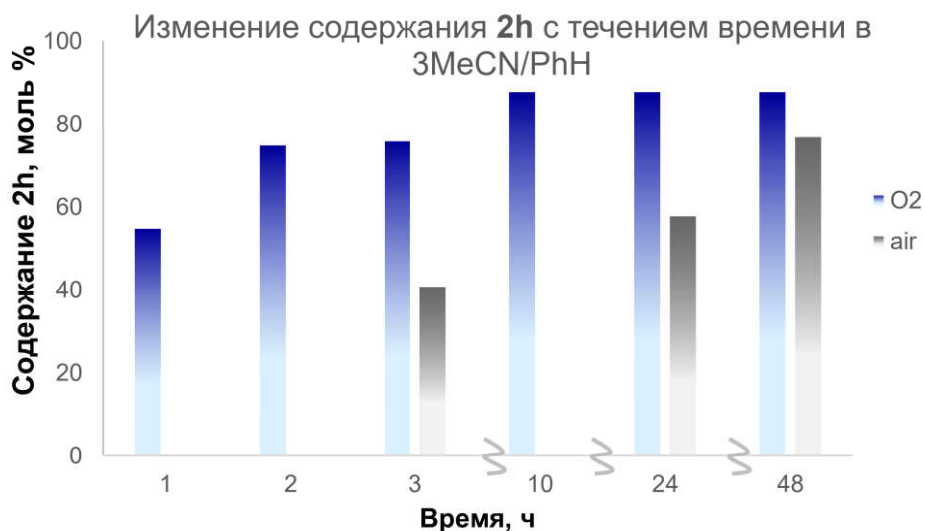


^a Условия реакции: **1h** (0.450 ммоль, 1 экв.), NHSI (0.09 ммоль, 0.2 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (4.5 ммоль, 0.01 экв.) и MeCN (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 60 °С в течение 24-72 ч в атмосфере O₂ или воздуха. Через указанное время отбирали аликвоту 5μл для анализа. Соотношение «**1h/2h/побочные продукты**» определяли по ГЖХ.

Таблица 4.15. Окисление **1h** на воздухе в системе **B** (растворитель: 3MeCN/PhH)^a

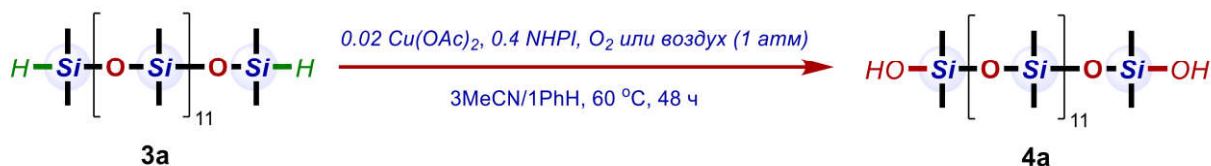


Время	1h/2h/побочные продукты, %	
	O ₂	воздух
1	45 / 55 / 0	
2	25 / 75 / 0	
3	22 / 76 / 2	58 / 41 / 1
4	16 / 80 / 4	
7	15 / 82 / 3	
10	7 / 88 / 5	
24	7 / 88 / 5	40 / 58 / 2
48	5 / 88 / 7	19 / 77 / 4



^a Условия реакции: **1h** (0.450 ммоль, 1 экв.), NHPI (0.09 ммоль, 0.2 экв.), Cu(OAc)₂·H₂O (4.5 μмоль, 0.01 экв.), MeCN (0.75 мл) и PhH (0.25 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 60 °С в течение 48 ч в атмосфере O₂ или воздуха. Через указанное время отбирали аликвоту 5 μл для анализа. Соотношение «**1h/2h/побочные продукты**» определяли по ГЖХ.

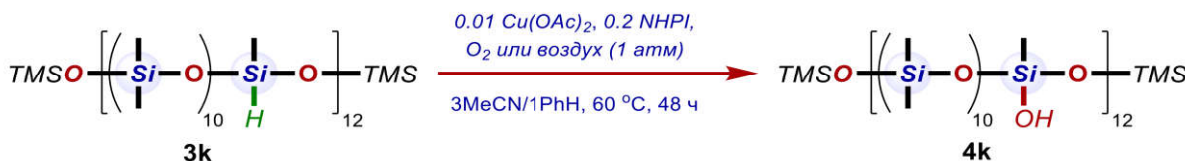
Таблица 4.16. Окисление **3а** на воздухе в системе **В** (растворитель: 3MeCN/PhH) ^a



Атмосфера	O ₂	воздух
Соотношение [Si]-H/[Si]-OH, %	0 / 100	45 / 55

^a Условия реакции: **3а** (0.225 ммоль, 1 экв., загрузки рассчитаны на 2 функциональные группы в молекуле), NHPI (0.09 ммоль, 0.4 экв.), Cu(OAc)₂·H₂O (4.5 μмоль, 0.02 экв.), MeCN (0.75 мл) и PhH (0.25 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 60 °С в течение 48 ч в атмосфере O₂ или воздуха. Растворитель упаривали, соотношение «[Si]-H/[Si]-OH» определяли по ¹H ЯМР.

Таблица 4.17. Окисление **3к** на воздухе в системе **В** (растворитель: 3MeCN/PhH) ^a

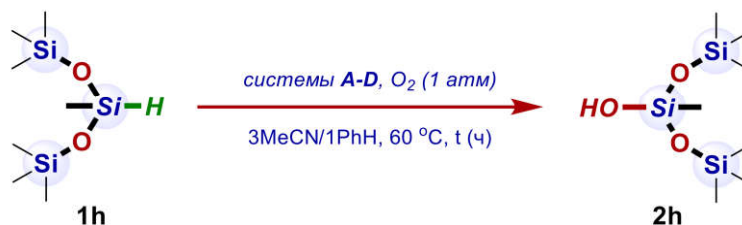


Атмосфера	O ₂	воздух
Соотношение [Si]-H/[Si]-OH, %	0 / 100	20 / 80

^a Условия реакции: **3к** (0.225 ммоль, 1 экв. [OSiMeH]-групп, все загрузки были рассчитаны на ([OSiMe₂)₁₀OSiMeH)-звено), NHPI (0.045 ммоль, 0.2 экв. в расчете на ([OSiMe₂)₁₀OSiMeH)-звено), Cu(OAc)₂·H₂O (2.25 μмоль, 0.01 экв. в расчете на ([OSiMe₂)₁₀OSiMeH)-звено), MeCN (0.375 мл) и PhH (0.125 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 60 °С в течение 48 ч в атмосфере O₂ или воздуха. Растворитель упаривали, соотношение «[Si]-H/[Si]-OH» определяли по ¹H ЯМР.

4.3.4. Оптимизация метода аэробного [M]-/органокатализируемого окисления Si–H-группы полифункциональных реагентов

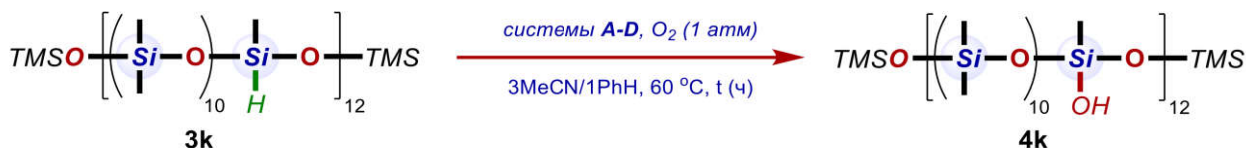
Таблица 4.18. Изучение кинетики окисления **1h** в системах А-Д (растворитель: MeCN / PhH) ^a



Time	Соотношение 1h/2h/побочные продукты, %			
	Система А (Co/NHSI, 60 °C)	Система В (Cu/NHPI, 60 °C)	Система С (Co/NHPI, 30 °C)	Система D (Cu/NHSI, 60 °C)
1 ч	20/80/0	45/55/0	90/10/0	98/2/0
2 ч	11/84/5	25/75/0	54/44/2	98/2/0
3 ч	8/85/7	22/76/2	26/70/4	98/2/0
4 ч	6/89/5	16/80/4	8/90/2	98/2/0
7 ч	3/90/7	15/82/3	8/85/7	98/2/0
10ч	2/92/6	7/88/5	3/70/27	97/2/1
24 ч	3/89/8	5/88/7	3/67/30	96/2/2
48 ч	2/88/10	5/88/7	3/41/56	94/4/2

^a Условия реакции: **1h** (2.25 ммоль, 1 экв.), NHSI или NHPI (0.45 ммоль, 0.2 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O или Cu(OAc)₂·H₂O (22.5 μмоль, 0.01 экв.) и MeCN / PhH (3.75 / 1.25 мл) перемешивали в круглодонной колбе при 30-60 °C в течение 48 ч в атмосфере O₂. Через заданное время отбиралась аликвота (5 μL) для анализа конверсии. Соотношение «**1h/2h/побочные продукты**» определяли по ГЖХ.

Таблица 4.19. Изучение кинетики окисления **3k** в системах А-Д (растворитель: MeCN или MeCN / PhH) ^a



Растворитель	Каталитическая система	Соотношение [Si]–H / [Si]–OH, %			
		5 ч	10 ч	24 ч	48 ч
MeCN	Система А (Co/NHSI, 60 °C)			100 / 0	100 / 0
3MeCN / 1PhH		86 / 14	70 / 30	53 / 47	50 / 50

MeCN	Система В (Cu/NHPI, 60 °C)			16 / 84	14 / 86
3MeCN / 1PhH		46 / 54	15 / 85	2 / 98	0 / 100 ^b
MeCN	Система С (Co/NHPI, 30 °C)			60 / 40	42 / 58
3MeCN / 1PhH		100 / 0	100 / 0	97 / 3	95 / 5
MeCN	Система D (Cu/NHSI, 60 °C)			100 / 0	100 / 0
3MeCN / 1PhH		100 / 0	100 / 0	95 / 5	88 / 12

^a Условия реакции: **3k** (0.225 ммоль, 1 экв. [OSiMeH]-групп, все загрузки были рассчитаны на ([OSiMe₂]₁₀OSiMeH)-звено), NHPI или NHSI (0.045 ммоль, 0.2 экв. в расчете на ([OSiMe₂]₁₀OSiMeH)-звено), Co(OAc)₂·4H₂O или Cu(OAc)₂·H₂O (2.25 μмоль, 0.01 экв. в расчете на ([OSiMe₂]₁₀OSiMeH)-звено), MeCN (0.5 мл) или MeCN / PhH (0.375 / 0.125 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 30-60 °C в течение 48 ч в атмосфере O₂. Растворитель упаривали, соотношение «[Si]-H/[Si]-OH» определяли по ¹H ЯМР.

^b Достижение полной конверсии **3k** дополнительно подтверждено данными ²⁹Si ЯМР спектроскопии: отсутствуют сигналы ([Si]O)₂MeSi-H при -37 м.д., присутствуют сигналы ([Si]O)₂MeSi-OH при -56 м.д. Отсутствие продуктов конденсации [Si]-OH-групп было подтверждено отсутствием сигналов ([Si]O)₂MeSi-O-SiMe(O[Si])₂ при -63 м.д.

Таблица 4.20. Система В. Влияние природы растворителя ^a

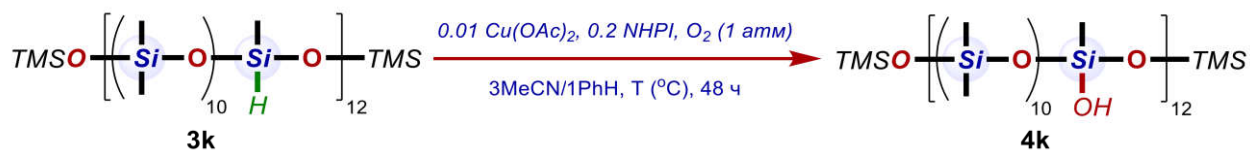


Растворитель	MeCN	3MeCN / 1DCE	3MeCN / 1CHCl ₃	3MeCN / 1PhCl	3MeCN / 1PhH	3MeCN / 2PhH	1MeCN / 1PhH
Соотношение [Si]-H / [Si]-OH, %	16 / 84	71 / 29	100 / 0	33 / 66	0 / 100	0 / 100	1 / 99

^a Условия реакции: **3k** (0.225 ммоль, 1 экв. [OSiMeH]-групп, все загрузки были рассчитаны на ([OSiMe₂]₁₀OSiMeH)-звено), NHPI (0.045 ммоль, 0.2 экв. в расчете на ([OSiMe₂]₁₀OSiMeH)-звено), Cu(OAc)₂·H₂O (2.25 μмоль, 0.01 экв. в расчете на ([OSiMe₂]₁₀OSiMeH)-звено) и растворитель (0.5 мл) перемешивали в

каталитических пробирках при 60 °С в течение 24 ч в атмосфере O₂. Растворитель упаривали, соотношение «[Si]–H/[Si]–OH» определяли по ¹H ЯМР.

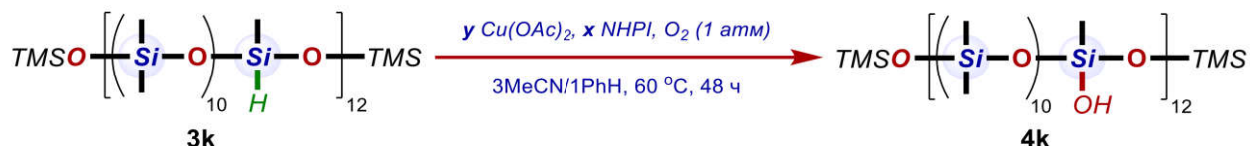
Таблица 4.21. Система В. Влияние температуры ^a



Температура	40 °С	50 °С	60 °С	70 °С
Соотношение [Si]–H / [Si]–OH, %	60 / 40	33 / 67	0 / 100	0 / 100

^a Условия реакции: **3k** (0.225 ммоль, 1 экв. [OSiMeH]-групп, все загрузки были рассчитаны на ([OSiMe₂)₁₀OSiMeH)-звено), NHPI (0.045 ммоль, 0.2 экв. в расчете на ([OSiMe₂)₁₀OSiMeH)-звено), Cu(OAc)₂·H₂O (2.25 μмоль, 0.01 экв. в расчете на ([OSiMe₂)₁₀OSiMeH)-звено), MeCN (0.375 мл) и PhH (0.125 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 40-70 °С в течение 48 ч в атмосфере O₂. Растворитель упаривали, соотношение «[Si]–H/[Si]–OH» определяли по ¹H ЯМР.

Таблица 4.22. Система В. Влияние загрузки Cu(OAc)₂ и NHPI ^a



x NHPI	0.2	0.15	0.2	0.2
y Cu(OAc) ₂	0.01	0.0075	0.0075	0.005
Соотношение [Si]–H / [Si]–OH, %	0 / 100	74 / 26	0 / 100	3 / 97

^a Условия реакции: **3k** (0.225 ммоль, 1 экв. [OSiMeH]-групп, все загрузки были рассчитаны на ([OSiMe₂)₁₀OSiMeH)-звено), NHPI (0.038-0.045 ммоль, 0.15-0.2 экв. в расчете на ([OSiMe₂)₁₀OSiMeH)-звено), Cu(OAc)₂·H₂O (1.125-2.25 μмоль, 0.005-0.01 экв. в расчете на ([OSiMe₂)₁₀OSiMeH)-звено), MeCN (0.375 мл) и PhH (0.125 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 60 °С в течение 48 ч в атмосфере O₂. Растворитель упаривали, соотношение «[Si]–H/[Si]–OH» определяли по ¹H ЯМР.

4.3.5. Синтез олиго- и полимерных силоксанолов

Метод получения 4a-e с использованием системы В: 3a-e (1 экв., загрузки рассчитаны на 2 функциональные группы в молекуле), NHPI (0.4 экв.), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.02 экв.) и MeCN/PhH (1 мл смеси в расчете на 0.225 ммоль 3a-e) перемешивали в круглодонной колбе (объем колбы в ~10 раз больше объема раствора) при 60 °С в течение 24-48 ч в статичной атмосфере O_2 . После завершения реакции растворители упаривали, состав реакционной массы анализировали с помощью ^1H ЯМР (конверсия по ЯМР). К реакционной массе добавляли гексан, затем фильтровали через Al_2O_3 , растворители упаривали (300-350 мбар, $T_{\text{бани}} = 40$ °С).

Метод получения 4g-i с использованием системы В: 3g-i (1 экв.), NHPI (0.2 экв.), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.01 экв.) и MeCN/PhH (1 мл смеси в расчете на 0.45 ммоль 3g-i) перемешивали в круглодонной колбе (объем колбы в ~10 раз больше объема раствора) при 60 °С в течение 24-48 ч в статичной атмосфере O_2 . После завершения реакции растворители упаривали, состав реакционной массы анализировали с помощью ^1H ЯМР. К реакционной массе добавляли гексан, затем фильтровали через Al_2O_3 , растворители упаривали (300-350 мбар, $T_{\text{бани}} = 40$ °С).

Метод получения 4j-l с использованием системы В: 3j-l (1 экв. $[\text{OSiMeH}]$ -групп, все загрузки были рассчитаны на $([\text{OSiMe}_2]_n\text{OSiMeH})$ -звено), NHPI (0.2 экв. в расчете на $([\text{OSiMe}_2]_n\text{OSiMeH})$ -звено), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.01 экв. в расчете на $([\text{OSiMe}_2]_n\text{OSiMeH})$ -звено) и MeCN/PhH (1 мл смеси в расчете на 0.45 ммоль 3j-l) перемешивали в круглодонной колбе (объем колбы в ~10 раз больше объема раствора) при 60 °С в течение 24-48 ч в статичной атмосфере O_2 . После завершения реакции растворители упаривали, состав реакционной массы анализировали с помощью ^1H ЯМР. К реакционной массе добавляли гексан, затем фильтровали через Al_2O_3 , растворители упаривали (300-350 мбар, $T_{\text{бани}} = 40$ °С).

Метод получения 4m-o с использованием системы В: 3m-o (1 экв. $[\text{SiH}]$ -групп, все загрузки были рассчитаны на повторяющееся звено), NHPI (0.2 экв. в расчете на повторяющееся звено), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.01 экв. в расчете на повторяющееся звено) и MeCN/PhH (1 мл смеси в расчете на 0.45 ммоль 3m-o)

перемешивали в круглодонной колбе (объем колбы в ~10 раз больше объема раствора) при 60 °С в течение 24-48 ч в статичной атмосфере O₂. После завершения реакции растворители упаривали, состав реакционной массы анализировали с помощью ¹H ЯМР. К реакционной массе добавляли гексан, затем фильтровали через Celite, растворители упаривали (300-350 мбар, T_{бани} = 40 °С).

Получение 4а.

Загрузка 3а	Растворитель	Конверсия по ЯМР	Выход
2.13 г	3MeCN/PhH	98-100%	96%

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 2.69 (br s, 1.6); 0.16 (br s, 12H); 0.10 (br s, 67H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): 1.00. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -10.56; -21.98 (br s). ИК (см⁻¹): 3300 (br); 1260; 1150; 820. Данные ДСК: T_g = -119 °С. Данные ТГА (Ar): 1-я ступень T^{5%} = 180 °С; 2-я ступень T^{5%} = 320 °С; Остаток, масс% = 0 (образец полностью испарился). Данные ГПХ: M_n (псс, 15 кДа) = 1040, M_w (псс, 15 кДа) = 1580, PDI = 1.52.

Получение 4b.

Загрузка 3b	Растворитель	Конверсия по ЯМР	Выход
2.23 г	3MeCN/PhH	98-100%	90%

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 2.37 (br s, 1.3H); = 0.16 (br s, 12H); 0.10 (br s, 168H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): 0.99; 0.27. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -10.46; -21.93. ИК (см⁻¹): 2962, 1256, 1120. Данные ДСК: T_g = -123 °С. Данные ТГА (Ar): T^{5%} = 150 °С; Остаток, масс% = 0 (образец полностью испарился). Данные ГПХ: M_n (псс, 75 кДа) = 4260, M_w (псс, 75 кДа) = 7340, PDI = 1.72.

Получение 4c.

Загрузка 3c	Растворитель	Конверсия по ЯМР	Выход
1.5 г	3MeCN/PhH, разбавление в 2 раза	98-100%	86%

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 2.47 (br s, 1.5H); 0.16 (br s, 12H); 0.10 (br s, 208H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): 1.00. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -10.46; -21.95. ИК (см⁻¹): 2962; 1260; 1099; 1030. Данные ДСК: T_g = -124 °С. Данные ТГА (Ar): T^{5%} = 350 °С; Остаток, масс% = 5%. Данные ГПХ: M_n (псс, 500 кДа) = 8000, M_w (псс, 500 кДа) = 11100, PDI = 1.39.

Получение 4d.

Загрузка 3d	Растворитель	Конверсия по ЯМР	Выход
1.5 г	3MeCN/2PhH, разбавлен в 4 раза	98-100%	93%

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 2.22 (br s, 1.6H); 0.17 (br s, 12H); 0.11 (br s, 294H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 0.99. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3): -10.48; -21.99 (br s). ИК (cm^{-1}): 2975, 1248, 1120. Данные ДСК: $T_g = -127$ °C; $T_{\text{крист}} = -95$ °C; $T_{\text{плав}} = -48$ °C; $T_{\text{m2}} = -40$ °C. Данные ТГА (Ar): $T^{5\%} = 310$ °C; Остаток, масс% = 0 (образец полностью испарился). Данные ГПХ: M_n (псс, 75 кДа) = 7430, M_w (псс, 75 кДа) = 18730, PDI = 2.52.

Получение 4e.

Загрузка 3e	Растворитель	Конверсия по ЯМР	Выход
1.53 г	3MeCN/2PhH, разбавлен в 4 раза	98-100%	82%

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 0.16 (br s, 12H); 0.10 (br s, 460H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 0.99. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3): -10.40; -21.93. ИК (cm^{-1}): 2973, 1265, 1160. Данные ДСК: $T_g = -126$ °C; $T_{\text{крист}} = -89$ °C; $T_{\text{плав}} = -51$ °C; $T_{\text{плав}} = -41$ °C. Данные ТГА (Ar): $T^{5\%} = 320$ °C; Остаток, масс% = 5%. Данные ГПХ: M_n (псс, 500 кДа) = 15719; M_w (псс, 500 кДа) = 27317; PDI = 1.74.

Получение 4f.

Загрузка 3f	Растворитель	Конверсия по ЯМР	Выход
0.4 г	3MeCN/2PhH, разбавлен в 4 раза	98-100%	85%

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 0.17 (br s, 12H); 0.10 (br s, 590H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 1.01. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3): -10.51; -21.90. ИК (cm^{-1}): 2975, 1264, 1159.

Получение 4g.

Загрузка 3g	Растворитель	Конверсия по ЯМР	Выход
1.13 г	3MeCN/PhH	98-100%	72%

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 0.09 (br s, 75H); 0.55 (m, 2H), 0.90 (m, 3H), 1.34 (m, 4H), 2.79 (br s, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 0.19, 0.86, 1.06, 13.83, 17.98, 25.47, 26.41. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3): 7.60, -10.48; -21.92. ИК (cm^{-1}): 3487, 2963,

1260, 1054. Данные ГПХ: M_n (псс, 75 кДа) = 1800; M_w (псс, 75 кДа) = 2200; PDI = 1.3.

Получение 4h.

Загрузка 3h	Растворитель	Конверсия по ЯМР	Выход
0.92 г	3MeCN/2PhH, разбавлен в 2 раза	98-100%	70%

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 1.29 (m, 4H); 0.86 (m, 3H); 0.52 (m, 0.52); 0.05 (m, 163H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 26.35; 25.42; 17.92; 13.78; 1.01; 0.13. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3): 7.63; -10.30; -21.89. ИК (cm^{-1}): 3450; 2985, 1258, 1150. Данные ГПХ: M_n (псс, 75 кДа) = 2860; M_w (псс, 500 кДа) = 3540; PDI = 1.3.

Получение 4i.

Загрузка 3i	Растворитель	Конверсия по ЯМР	Выход
1.2 г	3MeCN/2PhH, разбавлен в 4 раза	98-100%	75%

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 1.29 (m, 4H); 0.86 (m, 3H); 0.52 (m, 2H); 0.05 (m, 238H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 26.35; 25.41; 17.92; 13.78; 1.00. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3): 7.60; -10.39; -21.92. ИК (cm^{-1}): 3480; 2989, 1260, 1167. Данные ГПХ: M_n (псс, 75 кДа) = 3960; M_w (псс, 500 кДа) = 5200; PDI = 1.3.

Получение 4j.

Загрузка 3j	Растворитель	Конверсия по ЯМР	Выход
2.27 г	3MeCN/PhH	98-100%	97%

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 0.01 (br s, 15H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 0.96. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3): 7.15; -22.04; -56.73. ИК (cm^{-1}): 3400; 2980; 1258; 1100. Данные ДСК: $T_g = -124$ °C. Данные ТГА (воздух): $T^{5\%} = 220$ °C; Остаток, масс% = 30%. Данные ТГА (Ar): $T^{5\%} = 200$ °C; Остаток, масс% = 5%. Данные ГПХ: M_n (псс, 500 кДа) = 7250, M_w (псс, 500 кДа) = 16240, PDI = 2.24.

Получение 4k.

Загрузка 3k	Растворитель	Конверсия по ЯМР	Выход
10 г	3MeCN/PhH	98-100%	96%

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 2.31 (br s, 0.9H); 0.10 (br s, 63H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 1.00; -3.18. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3): 7.20; -21.99; -55.95. ИК (cm^{-1}): 3320 (broad); 1283; 1057; 1102. Данные ДСК: $T_g = -119$ °C. Данные ТГА (воздух):

$T^{5\%} = 210$ °C; Остаток, масс% = 28%. Данные ТГА (Ar): $T^{5\%} = 250$ °C; Остаток, масс% = 0%. Данные ГПХ: M_n (псс, 500 кДа) = 7010, M_w (псс, 500 кДа) = 11720, PDI = 1.67.

Получение 4l.

Загрузка 3l	Растворитель	Конверсия по ЯМР	Выход
3.75 г	3MeCN/2PhH	98-100%	94%

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 0.10 (br s, 11H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 0.98; -3.19. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3): 7.22; -21.94; -55.93. ИК (cm^{-1}): 2972, 1259, 1102. Данные ДСК: $T_g = -107$ °C. Данные ТГА (воздух): $T^{5\%} = 280$ °C; Остаток, масс% = 25%. Данные ТГА (Ar): $T^0 = 300$ °C; Остаток, масс% = 0%. Данные ГПХ: M_n (псс, 15 кДа) = 12870, M_w (псс, 15 кДа) = 25040, PDI = 1.95.

Получение 4m.

Загрузка 3m	Растворитель	Конверсия по ЯМР	Выход
1.37 г	3MeCN/PhH	96-98%	92%

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 0.16 (br s, 6H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 0.36. ^{29}Si ЯМР (с добавлением Cr^{3+} для интегрирования, 80 МГц, CDCl_3): -5.94 (br s, 0.5 Si); -17.09 (br s, 1Si); -107.38 (br s, 08Si). ИК (cm^{-1}): 3399; 2963; 2135; 1257; 1074. Данные ГПХ: M_n (псс, 75 кДа) = 2130, M_w (псс, 75 кДа) = 3849, PDI = 1.8.

Получение 4n.

Загрузка 3n	Растворитель	Конверсия по ЯМР	Выход
0.43 г	3MeCN/PhH	60%	85%

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 4.61 (br m, 0.3H); 3.76 (br s, 0.4H); 0.02 (br s, 28H). ^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3): -2.21; -10.32; -21.33; -108.61. ИК (cm^{-1}): 3397; 2968; 2135; 1261; 1077. Данные ГПХ: M_n (псс, 75 кДа) = 1240, M_w (псс, 75 кДа) = 3670, PDI = 2.9.

Получение 4o.

Загрузка 3o	Растворитель	Конверсия по ЯМР	Выход
0.43 г	3MeCN/PhH, разбавлен в 2 раза	60%	70%

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 4.19 (br m, 0.4 H), 0.05 (br s, 6.3H). ^{29}Si ЯМР (Cr-doped for integration, glass-filtered, 80 МГц, CDCl_3): 10.77; -84.29. ИК (cm^{-1}): 3475;

2961; 2216; 1253; 1068. Данные ГПХ: M_n (псс, 75 кДа) = 1420, M_w (псс, 75 кДа) = 2690, PDI = 1.9.

4.4. Применение силанолов и силоксанолов для получения силоксановых структур заданной архитектуры

4.4.1. Синтез монодендронов

Получение 1i,l.

Раствор метилдихлорсилана (11.8 г, 0.103 моль, 0.6 экв.) в гексане (80 мл) по каплям добавляли к раствору **2a** или **2h** (0.172 моль, 1 экв.) и пиридина (19.3 г, 0.241 моль, 1.4 экв.) в гексане (250 мл) при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ в токе аргона. После добавления, реакционную массу медленно нагревали до комнатной температуры и перемешивали 12 ч. Затем добавляли гексан (200 мл), фильтровали от осадка и проводили экстракцию водой (3×500 мл). Органическую фазу сушили над Na_2SO_4 , фильтровали, после чего упаривали гексан (290-300 мбар, $T_{\text{кип}} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$). Аналитически чистые продукты **1i,l** были получены после вакуумной дистилляции.

Получение 1p,q.

Раствор метилдихлорсилана (2.7 г, 24 ммоль, 0.5 экв.) в гексане (5 мл) по каплям добавляли к раствору **2n** или **2o** (48 ммоль, 1 экв.) и пиридина (5.3 г, 67.2 ммоль, 1.4 экв.) в гексане (50 мл) при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ в токе аргона. После добавления, реакционную массу медленно нагревали до комнатной температуры и перемешивали 12 ч. Затем добавляли гексан (0 мл), фильтровали от осадка и проводили экстракцию водой (3×100 мл). Органическую фазу сушили над Na_2SO_4 , фильтровали, после чего упаривали гексан (290-300 мбар, $T_{\text{кип}} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$). Аналитически чистые продукты **1p,q** были получены после вакуумной дистилляции.

Получение 1i. Выход 64% (16.8 г), $T_{\text{кип}} 80\text{-}82\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 мбар. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 0.14 (d, $J = 1.5$ Гц, 1H), 0.59 (q, $J = 7.8$ Гц, 12H), 0.98 (t, $J = 7.9$ Гц, 18H), 4.70 – 4.78 (m, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 1.63, 6.09, 6.62. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3): -37.3, 11.5.

Получение 1п. Выход 65% (29 г), $T_{\text{кип}}$ 100 °С, 1 мбар. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 0.08 (s, 6H), 0.14 (s, 36H), 0.19 (d, $J = 1.6$ Гц, 3H), 4.70 – 4.73 (m, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): -2.34, 1.11, 1.60. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3): -64.72, -38.18, 7.91.

Получение 1р. Выход 61% (6.6 г), $T_{\text{кип}}$ 110 °С, 1 мбар. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 0.13 (s, 6H), 0.24 (d, $J = 1.6$ Гц, 3H), 1.33 (s, 36H), 4.78 (q, $J = 1.6$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 0.26, 1.23, 31.64, 72.43. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3): -61.5, -38.8. ИК (cm^{-1}): 2976, 2154, 1365, 1193, 1060, 909. HRMS (ESI) m/z [$\text{M} + \text{NH}_4$] $^+$: расч. [$\text{C}_{19}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{Si}_3 + \text{NH}_4$] $^+$, 472.2940; обнаружено, 472.2954.

Получение 1q. Выход 77% (9.9 г), $T_{\text{кип}}$ 140 °С, 1 мбар. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 0.27 (d, $J = 1.6$ Гц, 3H), 1.33 (s, 54H), 4.78 (q, $J = 1.5$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 1.05, 31.36, 72.44. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3): = -101.0, -37.2. ИК (cm^{-1}): : 3432, 2976, 1365, 1075, 1064, 907. HRMS (ESI) m/z [$\text{M} + \text{NH}_4$] $^+$: расч. [$\text{C}_{25}\text{H}_{58}\text{O}_8\text{Si}_3 + \text{NH}_4$] $^+$, 588.3778; обнаружено, 588.3797.

4.4.2. Синтез гантелеобразных и привитых сополимеров

Получение гантелеобразных олиго- и полимеров **1-G¹(Me)**, **2-G¹(Me)**, **3-G¹(Me)**, **1-G¹(Et)**, **1-G²(Me)**, **2-G²(Me)**, **3-SiMe(O^tBu)₂**.

1-Н-3-Н (1 экв., загрузки рассчитаны на 2 функциональные группы в молекуле), **G¹(Me)–ОН**, **G¹(Et)–ОН**, **G²(Me)–ОН** или **2n** (2.2 экв.) и гексан (1 мл в расчете на 0.113 ммоль **1-Н-3-Н**) перемешивали в круглодонной колбе в атмосфере аргона при 30 °С в течение 1 мин, затем добавляли $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.04 экв., 0.05 М раствор в толуоле). Через 30 минут после добавления катализатора наблюдалось завершение выделения H_2 , реакционную массу перемешивали дополнительно в течение часа. Затем реакционную массу фильтровали через тонкий слой Al_2O_3 , дополнительно промывали гексаном. Растворители упаривали (350 мбар, 40 °С), после чего дополнительно отгоняли легкие фракции (избыток **G¹(Me)–ОН**, **G¹(Et)–ОН**, **G²(Me)–ОН** или **2n**). Конверсию $[\text{Si}]$ -H-групп **1-Н-3-Н** определяли с помощью ^1H ЯМР.

Получение привитых олиго- и полимеров **4-G¹(Me)-8-G¹(Me)**, **5-G¹(Et)**, **7-G¹(Et)**, **4-G²(Me)-8-G²(Me)**, **10-SiMe(O^tBu)₂**.

4-Н-10-Н (1 экв. [OSiMeH]-групп, все загрузки были рассчитаны на ([OSiMe₂]_nOSiMeH)-звено), **G¹(Me)-ОН**, **G¹(Et)-ОН**, **G²(Me)-ОН**, **2a** или **2n** (1.1 экв.) и гексан (1 мл в расчете на 0.62 ммоль **4-Н-10-Н**) перемешивали в круглодонной колбе в атмосфере аргона при 30 °С в течение 1 мин, затем добавляли B(C₆F₅)₃ (0.02 экв., 0.05 М раствор в толуоле). Через 30 минут после добавления катализатора наблюдалось завершение выделения H₂, реакционную массу перемешивали дополнительно в течение часа. Затем реакционную массу фильтровали через тонкий слой Al₂O₃, дополнительно промывали гексаном. Растворители упаривали (350 мбар, 40 °С), после чего дополнительно отгоняли легкие фракции (избыток **G¹(Me)-ОН**, **G¹(Et)-ОН** или **G²(Me)-ОН**). Конверсию [Si]-H-групп **4-Н-10-Н** определяли с помощью ¹H ЯМР.

Получение 1-G¹(Me). Конверсия Si-H-групп 98-100%, выход 82%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.05 (br s, 3H); 0.12 (br s, 30H); 0.13 (br s, 35H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): -2.23; 0.89; 0.99; 1.58. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -65.38; -22.29; -22.01 (br s); -21.94; 7.46. ИК (см⁻¹): 2962, 1261, 1060. Данные ДСК: T_g = -130 °С. Данные ТГА: T^{5%} = 150 °С (испарение); Остаток, масс% = 0 (образец полностью испарился). Данные ГПХ: M_n (псс, 15 кДа) = 1290, M_w (псс, 15 кДа) = 1360, PDI = 1.06.

Получение 2-G¹(Me). Конверсия Si-H-групп 98-100%, выход 95%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.06 (br s, 6H); 0.12 (br s, 86H); 0.14 (br s, 39H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): -2.23; 0.89; 0.99; 1.59. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -65.38; -22 (br s); 7.47. ИК (см⁻¹): 2967, 1263, 1065. Данные ДСК: T_g = -129 °С. Данные ТГА: T^{5%} = 200 °С (испарение); Остаток, масс% = 0 (образец полностью испарился). Данные ГПХ: M_n (псс, 15 кДа) = 2570, M_w (псс, 15 кДа) = 2920, PDI = 1.13.

Получение 3-G¹(Me). Конверсия Si-H-групп 98-100%, выход 87%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.04 (br s, 6H); 0.10 (br s, 169H); 0.12 (br s, 38H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): -2.20; 1.01 (br s); 1.62. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -65.36; -22 (br s); 7.50. ИК (см⁻¹): 2965, 1261, 1059. Данные ДСК: T_g = -128 °С. Данные ТГА: T^{5%} = 200 °С (испарение); Остаток, масс% = 0 (образец полностью испарился). Данные ГПХ: M_n (псс, 75 кДа) = 4100, M_w (псс, 75 кДа) = 5800, PDI = 1.42.

Получение 2-G¹(Et). Конверсия Si–H-групп 98-100%, выход 91%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.09 (br s, 6H); 0.12 (br s, 83H); 0.51 – 0.68 (m, 23H); 0.93 – 1.05 (m, 35H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): -2.28; 0.95; 6.06; 6.61. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -66.65; -22.78; -21.99 (br s); 9.93. ИК (см⁻¹): 2967, 2851, 2827, 1260, 1062. Данные ДСК: T_g = -133 °С. Данные ТГА: T^{5%} = 245 °С; Остаток, масс% = 32. Данные ГПХ: M_n (псс, 15 кДа) = 2700, M_w (псс, 15 кДа) = 3100, PDI = 1.13.

Получение 1-G²(Me). Конверсия Si–H-групп 98-100%, выход 39%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.08 (br s, 12H); 0.14 (br s, 121H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): -2.24; 0.97; 1.62. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -68.51; -65.97; -21.96 (br s); 7.51. ИК (см⁻¹): 2970, 1258, 1059. Данные ДСК: T_g = -122 °С. Данные ТГА: T^{5%} = 200 °С (испарение); Остаток, масс% = 0 (образец полностью испарился). Данные ГПХ: M_n (псс, 15 кДа) = 2300, M_w (псс, 15 кДа) = 2400, PDI = 1.04.

Получение 2-G²(Me). Конверсия Si–H-групп 98-100%, выход 93%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.08 (br s, 12H); 0.11 (br s, 77H); 0.14 (br s, 80H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): -2.42; 0.99; 1.64. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -68.51; -65.97; -21.9 (br s); 7.53. ИК (см⁻¹): 2967, 1255, 1049. Данные ДСК: T_g = -124 °С. Данные ТГА: T^{5%} = 320 °С; Остаток, масс% = 40 %. Данные ГПХ: M_n (псс, 15 кДа) = 2800, M_w (псс, 15 кДа) = 1300, PDI = 1.11.

Получение 4-G¹(Me). Конверсия Si–H-групп 90%, выход 60%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.07 (br s, 30H); 0.12 (br s, 240H), 4.79 – 4.80 (m, 1 H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): -2.36; 1; 1.65. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -68.35; -67.81; -65.98; -21.40; 7.47. ИК (см⁻¹): 3073, 2963, 2153, 1255, 1046.

Получение 5-G¹(Me). Конверсия Si–H-групп 98-100%, выход 84%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.06 (br s, 3H); 0.13 (br s, 38H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): -2.38; 0.99; 1.62. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -67.93; -65.96; -22.01 (br s); 7.18; 7.48. ИК (см⁻¹): 2985, 1265, 1058. Данные ДСК: T_g = -116 °С. Данные ТГА (воздух): T^{5%} = 320 °С; Остаток, масс% = 24 %. Данные ТГА (Ar): T^{5%} = 310 °С; Остаток, масс% = 7 %. Данные ГПХ: M_n (псс, 1000 кДа) = 14100, M_w (псс, 1000 кДа) = 29600, PDI = 2.09. Вязкость (150 с⁻¹): 0.54 (20°C); 0.97 (0°C); 2 (-20°C).

Получение 6-G¹(Me). Конверсия Si–H-групп 98-100%, выход 81%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.08 (br s, 3H); 0.12 (br s, 58H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): -2.27; 0.98; 1.60. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -67.93; -65.96; -21.91; 7.14; 7.54. ИК (см⁻¹): 2973, 1256, 1060. Данные ДСК: T_g = -121 °С. Данные ТГА (воздух): T^{5%} = 325 °С ; Остаток, масс% = 37 %. Данные ГПХ: M_n (псс, 500 кДа) = 14800, M_w (псс, 500 кДа) = 36300, PDI = 2.45

Получение 7-G¹(Me). Конверсия Si–H-групп 98-100%, выход 91%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.04 (br s, 3H); 0.11 (br s, 84H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): -2.45; 0.98; 1.62. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -67.88; -65.90; -21.96; 7.18; 7.58. ИК (см⁻¹): 2980, 1252, 1062. Данные ДСК: T_g = -123 °С. Данные ТГА (воздух): T^{5%} = 320 °С ; Остаток, масс% = 24 %. Данные ГПХ: M_n (псс, 500 кДа) = 12800, M_w (псс, 500 кДа) = 20700, PDI = 1.61 Вязкость (150 s⁻¹): 0.26 (20°С); 0.42(0°С); 0.78 (-20°С).

Получение 8-G¹(Me). Конверсия Si–H-групп 98-100%, выход 91%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.08 (br s, 3H); 0.13 (br s, 116H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): -2.25; 0.51; 1.0; 1.62. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -67.93; -65.95; -21.99 (br s); 7.20; 7.57. ИК (см⁻¹): 2979, 1249, 1058. Данные ДСК: T_g = -126 °С. Данные ТГА (воздух): T^{5%} = 270 °С ; Остаток, масс% = 25 %. Данные ГПХ: M_n (псс, 500 кДа) = 10300, M_w (псс, 500 кДа) = 16600, PDI = 1.61

Получение 5-G¹(Et). Конверсия Si–H-групп 98-100%, выход 79%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.05 (br s, 24H); 0.45 - 0.64 (m, 12H); 0.84 – 1.00 (m, 19H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): -2.27; 0.91; 6.05; 6.66. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -68.26; -67.15; -21.98 (br s); 7.21; 10.06. ИК (см⁻¹): 2980, 2810, 2750, 1250, 1059. Данные ДСК: T_g = -124 °С. Данные ТГА (воздух): T^{5%} = 310 °С ; Остаток, масс% = 56 %. Данные ГПХ: M_n (псс, 1000 кДа) = 13200, M_w (псс, 1000 кДа) = 31800, PDI = 2.41 Вязкость (150 s⁻¹): 1.7 (20°С); 3.22 (0°С); 7.08 (-20°С).

Получение 7-G¹(Et). Конверсия Si–H-групп 98-100%, выход 85%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.12 (br s, 75H); 0.52 – 0.66 (m, 12H); 0.90 – 1.09 (m, 18H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): -2.34; 0.96; 6.05; 6.64. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -68.25; -67.14; -21.99; 7.15; 10.06. ИК (см⁻¹): 2986, 2818, 2748, 1248, 1061. Данные ДСК: T_g

= -126 °C. Данные ТГА (воздух): $T^{5\%} = 260$ °C; Остаток, масс% = 56 %. Данные ГПХ: M_n (псс, 500 кДа) = 16400, M_w (псс, 500 кДа) = 46600, PDI = 2.8. Вязкость (150 s⁻¹): 1.28 (20°C); 2.2 (0°C); 4.3 (-20°C).

Получение 4-G²(Me). Конверсия Si–H-групп 74%, выход 55%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.6 (br s, 4.4H); 0.12 (br s, 37H); 4.73 (0.26H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): -2.16; 1.01; 1.67. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -68.93; -65.93; -21.98 (br s); 7.46.

Получение 5-G²(Me). Конверсия Si–H-групп 98-100%, выход 75%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.07 (br s, 6H); 0.12 (br s, 60H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): -2.13; 0.99; 1.67. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -69.00; -67.85; -65.99; -21.99; 7.20; 7.46. ИК (см⁻¹): 2996, 1267, 1065. Данные ДСК: $T_g = -112$ °C. Данные ТГА (воздух): $T^{5\%} = 275$ °C ; Остаток, масс% = 25 %. Данные ГПХ: M_n (псс, 1000 кДа) = 19900, M_w (псс, 1000 кДа) = 56000, PDI = 2.8. Вязкость (150 s⁻¹): 1.45 (20°C); 2.71 (0°C); 6.01 (-20°C).

Получение 6-G²(Me). Конверсия Si–H-групп 98-100%, выход 90%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.10 (br s, 6H); 0.15 (br s, 77H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): -2.15; 0.96; 1.64. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -68.91; -67.82; -65.99; -21.95; 7.11; 7.44. ИК (см⁻¹): 2986, 1248, 1061. Данные ДСК: $T_g = -117$ °C. Данные ТГА (воздух): $T^{5\%} = 350$ °C; Остаток, масс% = 42 %. Данные ГПХ: M_n (псс, 500 кДа) = 16300, M_w (псс, 500 кДа) = 33400, PDI = 2.05

Получение 7-G²(Me). Конверсия Si–H-групп 98-100%, выход 88%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.08 (br s, 6H); 0.13 (br s, 78H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): -2.40; 1.00; 1.67. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -68.99; -67.83; -65.98; -22 (br s); 7.19; 7.53. ИК (см⁻¹): 2990, 1255, 1058. Данные ДСК: $T_g = -122$ °C. Данные ТГА (воздух): $T^{5\%} = 340$ °C; Остаток, масс% = 38 %. Данные ГПХ: M_n (псс, 500 кДа) = 15000, M_w (псс, 500 кДа) = 26500, PDI = 1.8. Вязкость (150 s⁻¹): 0.47 (20°C); 0.8 (0°C); 1.55 (-20°C).

Получение 8-G²(Me). Конверсия Si–H-групп 98-100%, выход 81%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.08 (br s, 6H); 0.14 (br s, 144H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): -2.13; 0.99. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -68.99; -67.83; -65.99; -22 (br s); 7.17; 7.46.

ИК (cm^{-1}): 2994, 1256, 1067. Данные ДСК: $T_g = -126$ °C. Данные ТГА (воздух): $T^{5\%} = 350$ °C; Остаток, масс% = 36 %. Данные ГПХ: M_n (псс, 500 кДа) = 13900, M_w (псс, 500 кДа) = 22300, PDI = 1.6

Получение 9-SiEt₃. Конверсия Si-H-групп 85%, выход 61%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 0.12 (br s, 3H); 0.50 – 0.68 (m, 5H); 0.91 – 1.04 (m, 7H); 4.67 – 4.79 (m, 0.2H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): -2.56; 1.12; 6.0; 6.63. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -67.02 (br s); -38.04; 7.28; 10.62. Данные ДСК: $T_g = -121$ °C (низкой интенсивности). Данные ТГА (воздух): $T^{5\%} = 290$ °C; Остаток, масс% = 53 %. Данные ГПХ: M_n (псс, 1000 кДа) = 6400, M_w (псс, 1000 кДа) = 10800, PDI = 1.3

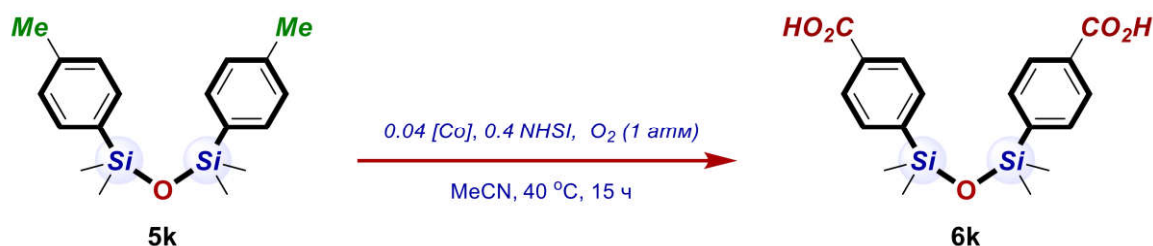
Получение 3-SiMe(O'Bu)₂. Конверсия Si-H-групп 98-100%, выход 52%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 1.32 (s, 36H); 0.13 (br s, 12H); 0.10 (br s, 159H); 0.09 (br s, 6H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): 72.23; 31.63; 1.01. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -21.98; -61.86. ИК (cm^{-1}): 2965; 1263; 1090; 1024. Данные ДСК: $T_g = -125$ °C. Данные ТГА (воздух): $T^{5\%} = 210$ °C; Остаток, масс% = 10 %. Данные ГПХ: M_n (псс, 500 кДа) = 6320, M_w (псс, 500 кДа) = 7330, PDI = 1.16.

Получение 10-SiMe(O'Bu)₂. Конверсия Si-H-групп 85%, выход 67%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 1.32 (s, 18H); 0.12 (br s, 68H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): 72.27; 31.63; 1.01; -2.14. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): 7.21; -21.98; -62.41. ИК (cm^{-1}): 2968; 1267; 1065; 1028. Данные ДСК: $T_g = -125$ °C. Данные ТГА: $T^{5\%} = 280$ °C; Остаток, масс% = 37%. Данные ГПХ: M_n (псс, 500 кДа) = 13090, M_w (псс, 500 кДа) = 26210, PDI = 2.00.

4.5. Аэробное [M]-/органокатализируемое окисление С–Н-группы в составе органических и кремнийорганических соединений

4.5.1. Оптимизация метода аэробного [M]-/органокатализируемого окисления С–Н-группы (система А).

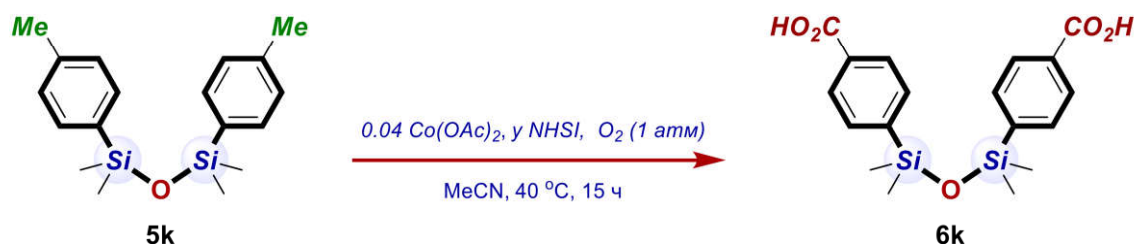
Таблица 4.23. Влияние строения Со-предкатализатора ^a



СоА _n	CoCl ₂	Co(асас) ₂	Co(асас) ₃	CoSO ₄ ·7H ₂ O	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ [Si] / <i>n</i> -HO(O)CC ₆ H ₄ [Si] / побочные продукты, %	99/0/1	100/0/0	96/0/4	99/0/1	11/77/12

^a Условия реакции: **5k** (0.318 ммоль, 1 экв.), NHSI (0.127 ммоль, 0.4 экв.), [Co] (0.013 ммоль, 0.04 экв.) и MeCN (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 40 °С в течение 15 ч в атмосфере O₂. Соотношение «*n*-CH₃C₆H₄[Si]/*n*-HO(O)CC₆H₄[Si]/побочные продукты» определяли по ¹H ЯМР.

Таблица 4.24. Влияние загрузки NHSI ^a

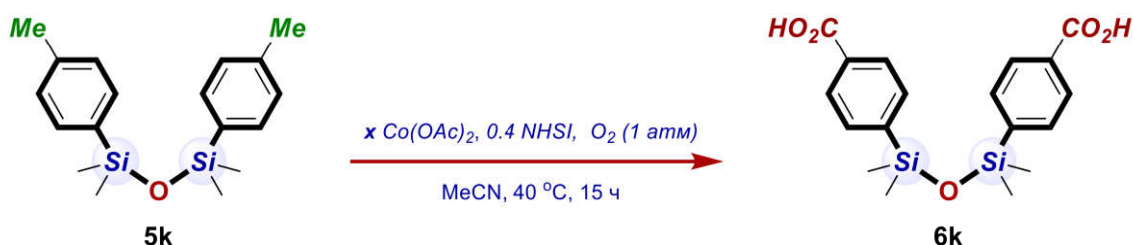


y	0.2	0.4	0.6	0.8
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ [Si] / <i>n</i> -HO(O)CC ₆ H ₄ [Si] / побочные продукты, %	32/65/3	11/77/12	12/78/10	23/70/7

^a Условия реакции: **5k** (0.318 ммоль, 1 экв.), NHSI (0.064-0.254 ммоль, 0.2-0.8 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (0.013 ммоль, 0.04 экв.) и MeCN (1.00 мл) перемешивали

в каталитических пробирках при 40 °С в течение 15 ч в атмосфере O₂. Соотношение «*n*-CH₃C₆H₄[Si]/*n*-HO(O)CC₆H₄[Si]/побочные продукты» определяли по ¹H ЯМР.

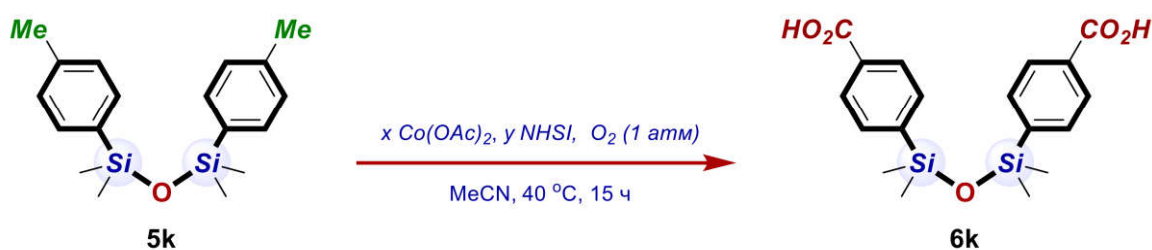
Таблица 4.25. Влияние загрузки Co(OAc)₂^a



y	0.005	0.01	0.02	0.04	0.06
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ [Si] / <i>n</i> -HO(O)CC ₆ H ₄ [Si] / побочные продукты, %	21/75/4	6/89/5	7/87/6	11/77/12	11/82/7

^a Условия реакции: **5k** (0.318 ммоль, 1 экв.), NHSI (0.127 ммоль, 0.4 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (0.00159-0.0191 ммоль, 0.005-0,06 экв.) и MeCN (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 40 °С в течение 15 ч в атмосфере O₂. Соотношение «*n*-CH₃C₆H₄[Si]/*n*-HO(O)CC₆H₄[Si]/побочные продукты» определяли по ¹H ЯМР.

Таблица 4.26. Влияние загрузки каталитической системы^a

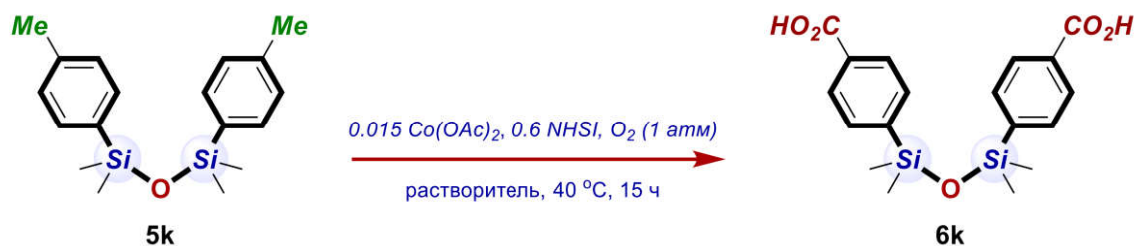


x/y	0.0067/0.25	0.01/0.4	0.015/0.6
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ [Si] / <i>n</i> -HO(O)CC ₆ H ₄ [Si] / побочные продукты, %	44/56/0	6/89/5	3/96/1

^a Условия реакции: **5k** (0.318 ммоль, 1 экв.), NHSI (0.0795-0.191 ммоль, 0.25-0.6 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (0.00213-0.0048 ммоль, 0.0067-0,015 экв.) и MeCN (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 40 °С в течение 15 ч в

атмосфере O₂. Соотношение «*n*-CH₃C₆H₄[Si]/*n*-HO(O)CC₆H₄[Si]/побочные продукты» определяли по ¹H ЯМР.

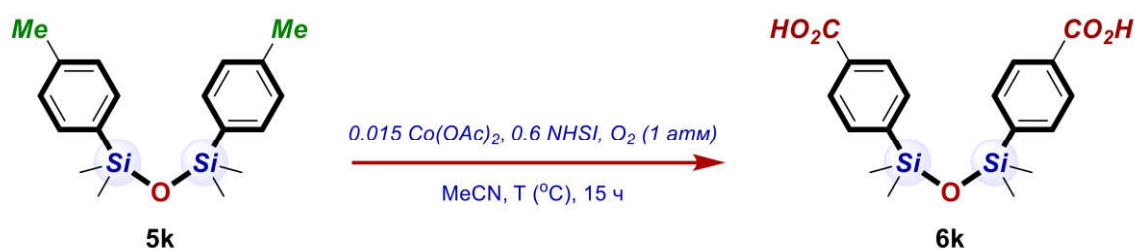
Таблица 4.27. Влияние растворителя ^a



Растворитель	MeCN	MeNO ₂	EtOAc	EtOH	CHCl ₃	DCE	Tol-F8
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ [Si] / <i>n</i> -HO(O)CC ₆ H ₄ [Si] / побочные продукты, %	3/96/1	100/0/0	99/0/1	97/2/1	98/0/2	99/0/1	100/0/0

^a Условия реакции: **5k** (0.318 ммоль, 1 экв.), NHSI (0.191 ммоль, 0.6 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (0.0048 ммоль, 0,015 экв.) и растворитель (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 40 °C в течение 15 ч в атмосфере O₂. Соотношение «*n*-CH₃C₆H₄[Si]/*n*-HO(O)CC₆H₄[Si]/побочные продукты» определяли по ¹H ЯМР.

Таблица 4.28. Влияние температуры ^a

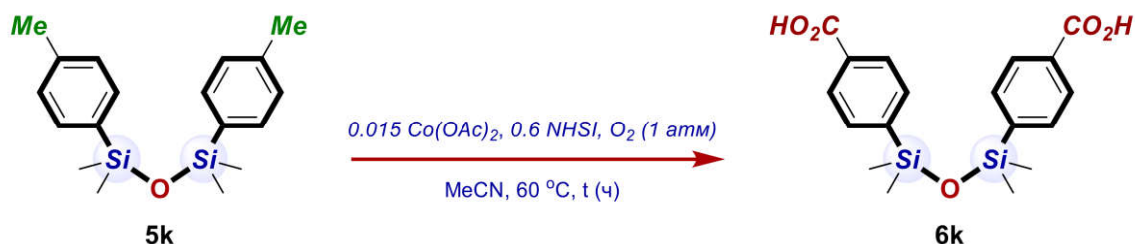


Температура	30 °C	40 °C	60 °C
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ [Si] / <i>n</i> -HO(O)CC ₆ H ₄ [Si] / побочные продукты, %	96/2/2	3/96/1	1/94/5

^a Условия реакции: **5k** (0.318 ммоль, 1 экв.), NHSI (0.191 ммоль, 0.6 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (0.0048 ммоль, 0,015 экв.) и MeCN (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 30-60 °C в течение 15 ч в атмосфере O₂.

Соотношение « $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4[\text{Si}]/n\text{-HO(O)CC}_6\text{H}_4[\text{Si}]/\text{побочные продукты}$ » определяли по ^1H ЯМР.

Таблица 4.29. Продолжительность реакции ^a

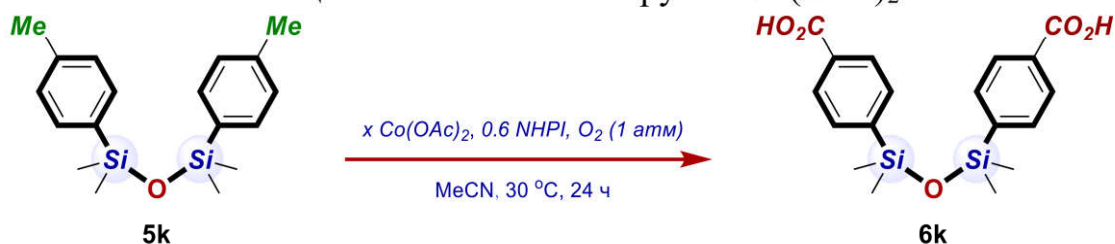


Время, ч	1	3	5	7	9	11	15	24	48
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4[\text{Si}] / n\text{-HO(O)CC}_6\text{H}_4[\text{Si}] / \text{побочные продукты, \%}$	100/0/0	100/0/0	44/53/3	1/86/13	2/88/10	2/89/9	1/94/5	0/94/6	0/91/9

^a Условия реакции: **5k** (0.318 ммоль, 1 экв.), NHPI (0.191 ммоль, 0.6 экв.), $\text{Co(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.0048 ммоль, 0,015 экв.) и MeCN (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 60 °С в течение 1-48 ч в атмосфере O_2 . Соотношение « $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4[\text{Si}]/n\text{-HO(O)CC}_6\text{H}_4[\text{Si}]/\text{побочные продукты}$ » определяли по ^1H ЯМР.

4.5.2. Оптимизация метода аэробного [M]-/органокатализируемого окисления C–H-группы (система С).

Таблица 4.30. Влияние загрузки Co(OAc)_2 ^a

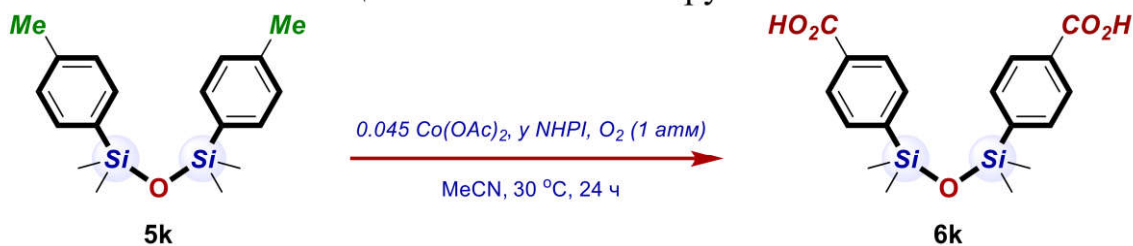


x	0.02	0.03	0.045	0.06
Конверсия $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4[\text{Si}]$ -групп, %	93	98	100	100

^a Условия реакции: **5k** (0.318 ммоль, 1 экв.), NHPI (0.191 ммоль, 0.6 экв.), $\text{Co(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.006-0.032 ммоль, 0.02-0.1 экв.) и MeCN (1.00 мл) перемешивали

в каталитических пробирках при 30 °С в течение 24 ч в атмосфере O₂. Конверсию *n*-CH₃C₆H₄[Si]-групп определяли по ¹H ЯМР.

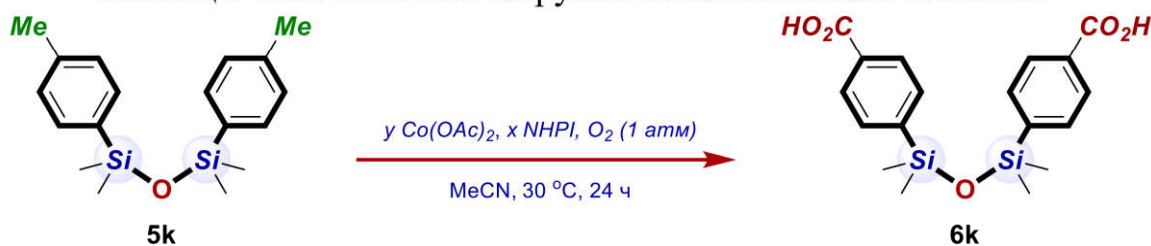
Таблица 4.31. Влияние загрузки NHPI ^a



y	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	1	1.5
Конверсия <i>n</i>-CH₃C₆H₄[Si]-групп, %	0	70	73	92	98	100	100	100	100

^a Условия реакции: **5k** (0.318 ммоль, 1 экв.), NHPI (0.032-0.447 ммоль, 0.1-1.5 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (0.014 ммоль, 0.045 экв.) и MeCN (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 30 °С в течение 24 ч в атмосфере O₂. Конверсию *n*-CH₃C₆H₄[Si]-групп определяли по ¹H ЯМР.

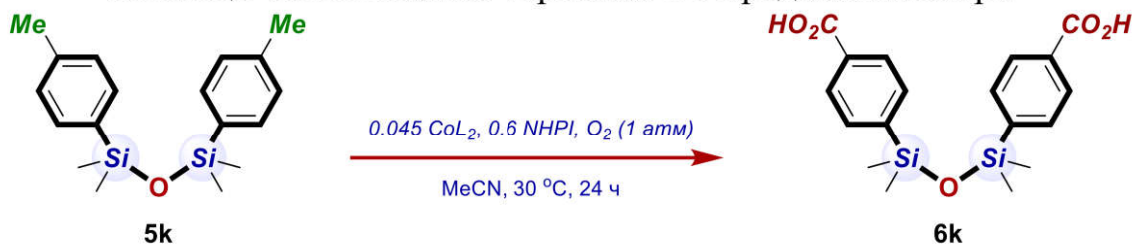
Таблица 4.32. Влияние загрузки каталитической системы ^a



x/y	0.045/0.6	0.0375/0.6	0.03/0.4	0.0225/0.3
Конверсия <i>n</i>-CH₃C₆H₄[Si]-групп, %	100	100	93	75

^a Условия реакции: **5k** (0.318 ммоль, 1 экв.), NHPI (0.095-0.191 ммоль, 0.3-0.6 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (0.007-0.014 ммоль, 0.0225-0.045 экв.) и MeCN (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 30 °С в течение 24 ч в атмосфере O₂. Конверсию *n*-CH₃C₆H₄[Si]-групп определяли по ¹H ЯМР.

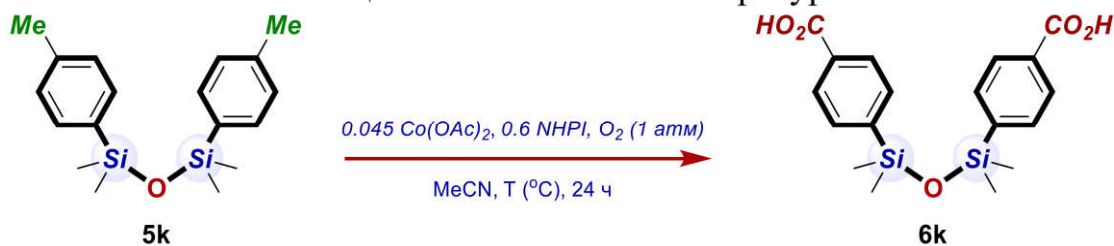
Таблица 4.33. Влияние строения Со-предкатализатора ^a



[Co]	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	CoCl ₂	CoSO ₄ ·7H ₂ O	Co(acac) ₂	Co(acac) ₃
Конверсия <i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ [Si]-групп, %	100	0	0	0	70
[Co]	Co(O(O)CC ₇ H ₁₅) ₂	Co(O(O)CC ₁₈ H ₃₇) ₂	Co(O(O)CCMe ₃) ₂	Co(TFA) ₂	Co(OBz) ₂
Конверсия <i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ [Si]-групп, %	100	100	100	34	100

^a Условия реакции: **5k** (0.318 ммоль, 1 экв.), NHPI (0.191 ммоль, 0.6 экв.), [Co] 0.014 ммоль, 0.045 экв.) и MeCN (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 30 °С в течение 24 ч в атмосфере O₂. Конверсию *n*-CH₃C₆H₄[Si]-групп определяли по ¹H ЯМР.

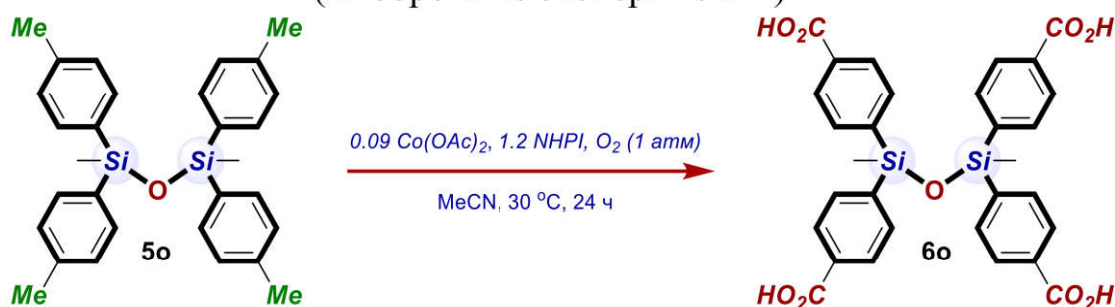
Таблица 4.34. Влияние температуры ^a



Температура, °С	30	40	60
Конверсия <i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ [Si]-групп, %	100	91	74

^a Условия реакции: **5k** (0.318 ммоль, 1 экв.), NHPI (0.191 ммоль, 0.6 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (0.014 ммоль, 0.045 экв.) и MeCN (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 30-60 °С в течение 24 ч в атмосфере O₂. Конверсию *n*-CH₃C₆H₄[Si]-групп определяли по ¹H ЯМР.

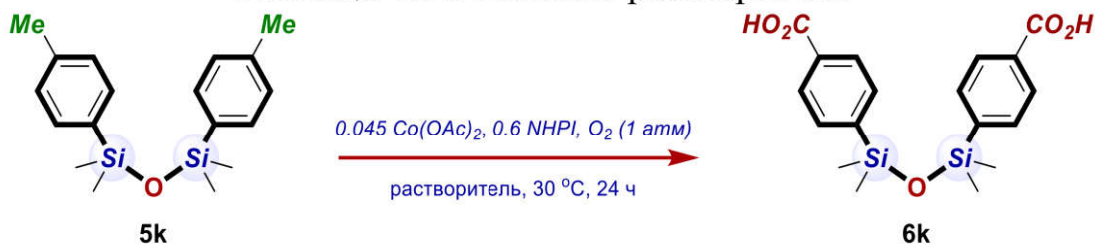
Таблица 4.35. Повышение эффективности каталитической системы (выборочные эксперименты) ^a



Отклонение от оптимальных условий	Условия С ^a	+ 0.02 экв. PPh ₃	+ 0.02 MeO-C ₆ H ₄ -SH	+ 0.02 2,2'-bipyridine	+ 0.01 DABCO
Конверсия <i>n</i> -СН ₃ С ₆ Н ₄ [Si]-групп, %	84	85	28	0	20
Отклонение от оптимальных условий	+ 0.09 экв. CF ₃ COOH	+ 0.09 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -COOH	+ 0.09 экв. 4-MeO-C ₆ H ₄ -COOH	+ 0.1 Ph-C(O)H	+ 0.1 Et ₃ SiH
Конверсия <i>n</i> -СН ₃ С ₆ Н ₄ [Si]-групп, %	83	84	86	86	0
Отклонение от оптимальных условий	+ 0.2 мCPBA	+ 1.2 экв. H ₂ O ₂ (33 wt% in H ₂ O)	+ 1.2 экв. H ₂ O ₂ (4.44 M in Et ₂ O)	+ 0.1 экв. TEMPO	+ 0.01 экв. Pd(OAc) ₂
Конверсия <i>n</i> -СН ₃ С ₆ Н ₄ [Si]-групп, %	90	87	83	0	84
Отклонение от оптимальных условий	1 мл PhCN	1 мл HFIP	1 мл ⁱ PrOH	1 мл C ₆ F ₆	0.5 мл AcOH, 0.25 мл CHCl ₃ , 0.25 мл HFIP
Конверсия <i>n</i> -СН ₃ С ₆ Н ₄ [Si]-групп, %	63	98-100 ^b	3	0	98-100 ^c
Отклонение от оптимальных условий	+ 0.6 экв. NHSI	Синтез в шаровой мельнице (механоактивация)	Белый свет	+ 0.001 экв. Eosin Y, Белый свет	+ 0.001 экв. DDQ, белый свет
Конверсия <i>n</i> -СН ₃ С ₆ Н ₄ [Si]-групп, %	85	85	90	88	0

^a Условия реакции: **5o** (0.159 ммоль, 1 экв.), NHPI (0.191 ммоль, 1.2 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (0.014 ммоль, 0.09 экв.) и MeCN (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 30 °С в течение 24 ч в атмосфере O₂. Конверсию *n*-СН₃С₆Н₄[Si]-групп определяли по ¹H ЯМР. ^b Селективность 65-70%. ^c Селективность 95-98%.

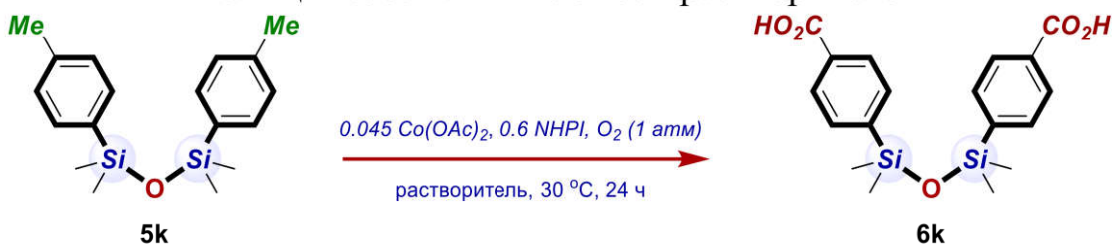
Таблица 4.36. Влияние растворителя ^a



Время, ч	MeCN	PhCN	AcOH	Ac ₂ O	EtOAc	MeOAc	Et ₂ O	<i>i</i> PrOH
Конверсия <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ [Si]-групп, %	100 ^{a,b,c}	83	57	0	90	87	0	5
Время, ч	PhOMe	PhNO ₂	MeNO ₂	PhH	PhCl	CHCl ₃	DCE	HFIP
Конверсия <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ [Si]-групп, %	0	87	99	62	0	35	67	100 ^d (60 ^e) 5 ^f

^a Условия реакции: **5k** (0.318 ммоль, 1 экв.), NHPI (0.191 ммоль, 0.6 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (0.014 ммоль, 0.045 экв.) и растворитель (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 30 °C в течение 24 ч в атмосфере O₂.
^b Растворитель (0.5 мл). ^c Растворитель (2 мл). ^d Время реакции 0.5-1 ч. ^e Селективность образования **6k**. ^f NHPI (0.191 ммоль, 0.6 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (0.014 ммоль, 0.015 экв.).

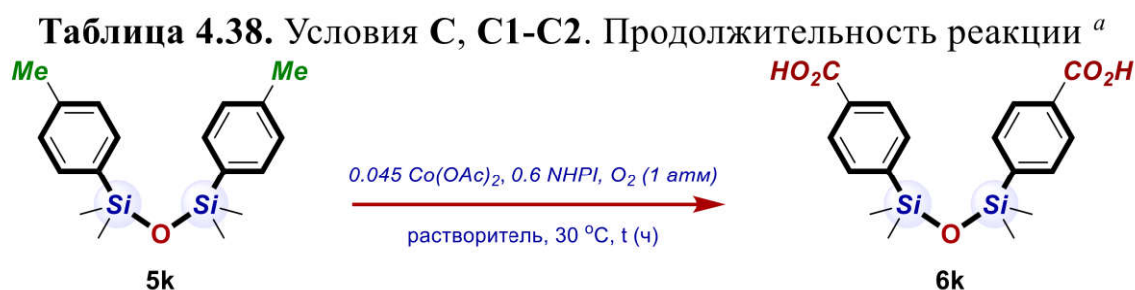
Таблица 4.37. Влияние смеси растворителей ^a



Время, ч	MeCN/AcOH 3/1	MeCN/PhH 3/1	MeCN/DCE 3/1	MeCN/HFIP 3/1
Конверсия <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ [Si]-групп, %	95 91 ^b	92 68 ^b	98 60 ^b	100 91 ^b
Время, ч	AcOH/PhH/HFIP 0.5 / 0.25 / 0.25	AcOH/PhH/HFIP 0.45 / 0.45 / 0.1	AcOH/PhH/HFIP 0.25 / 0.25 / 0.5	AcOH/PhCl/HFIP 0.5 / 0.25 / 0.25
Конверсия <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ [Si]-групп, %	100	100	100	100
Время, ч	AcOH/PhCl/HFIP 0.45 / 0.45 / 0.1	AcOH/PhCl/HFIP 0.25 / 0.25 / 0.5	AcOH/DCE/HFIP 0.5 / 0.25 / 0.25	AcOH/DCE/HFIP 0.45 / 0.45 / 0.1

Конверсия <i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ [Si]-групп, %	100	100	100	100
Время, ч	AcOH/DCE/HFIP 0.25 / 0.25/ 0.5	AcOH/CHCl ₃ /HFIP 0.5 / 0.25/ 0.25(C1)	AcOH/CHCl ₃ /HFIP 0.45 / 0.45/ 0.1(C2)	AcOH/CHCl ₃ /HFIP 0.25 / 0.25/ 0.5
Конверсия <i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ [Si]-групп, %	100	100	100	100

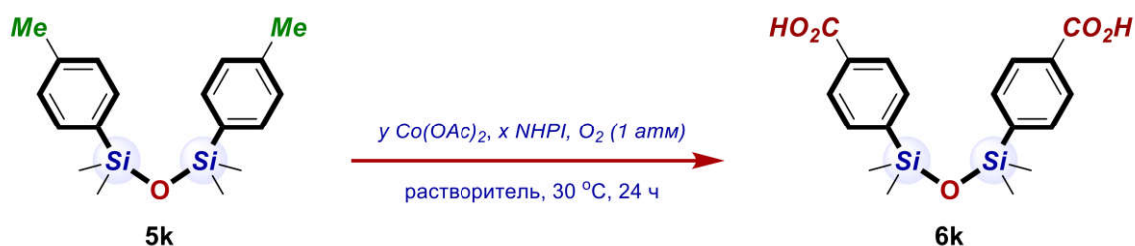
^a Условия реакции: **5k** (0.318 ммоль, 1 экв.), NHPI (0.191 ммоль, 0.6 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (0.014 ммоль, 0.045 экв.) и растворитель (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 30 °С в течение 24 ч в атмосфере O₂. ^b **5o** (0.159 ммоль, 1 экв.), NHPI (0.191 ммоль, 1.2 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (0.014 ммоль, 0.09 экв.).



Время, ч	Условия	0.5	2	5	8	12	24
Конверсия <i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ [Si]-групп, %	С	0	0	0	0	87	100
	С1	50	100				
	С2	56	97	99	100		

^a Условия реакции: **5k** (0.318 ммоль, 1 экв.), NHPI (0.191 ммоль, 0.6 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (0.014 ммоль, 0.045 экв.) и растворитель (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 30 °С в течение 0.5-24 ч в атмосфере O₂.

Таблица 4.39. Условия С1-С2. Влияние загрузки каталитической системы ^a



Время, ч	Условия/ x/y	0.045/0.6	0.03/0.4	0.0225/0.3

Конверсия <i>n</i>- CH₃C₆H₄[Si]- групп, %	C1	100	99	95
	C2	100 ^b	98 ^b	89 ^b

^a Условия реакции: **5k** (0.318 ммоль, 1 экв.), NHPI (0.095-0.191 ммоль, 0.3-0.6 экв.), Co(OAc)₂·4H₂O (0.007-0.014 ммоль, 0.0225-0.045 экв.) и растворитель (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 30 °С в течение 2 ч в атмосфере O₂. Конверсию *n*-CH₃C₆H₄[Si]-групп определяли по ¹H ЯМР. ^b 8 ч.

4.5.3. Синтез карбокси-, карбонил-, гидроксид-, гидроперокси-арилсиланов и силоксанов

Метод получения **6a,c,k,m,n** и **8c** с использованием условий **A**: **5a,c,k,m,n** или **7c** (1 экв.), NHSI (0.3 экв. в расчете на одну Ar-CH₃-группу), Co(OAc)₂·H₂O (0.0075 экв. в расчете на одну Ar-CH₃-группу) и MeCN (1 мл в расчете на 0.636 ммоль Ar-CH₃-групп) перемешивали в грушевидной колбе (объем колбы в ~5 раз больше объема раствора) при 30 °С в течение 24-48 ч при барботировании O₂ (5-7 мл/мин, 1-2 пузырька в 1-2 сек). После завершения реакции растворители упаривали, состав реакционной массы анализировали с помощью ¹H ЯМР (конверсия по ЯМР). Метод очистки **6a,c**: К реакционной массе добавляли гексан, затем фильтровали через celite, дополнительно промывали гексаном, растворители упаривали (300-350 мбар, T_{бани} = 40 °С). Метод очистки **6k,m,n**, **8c**: Реакционную массу растворяли в EtOH, добавляли NaHCO₃ (1.2 экв в расчете на 1 Ar-CH₃-группу, 6.5 масс% раствор в воде), перемешивали до прекращения выделения CO₂ (30 минут), затем добавляли воду (4 объема EtOH). Выпавший осадок отфильтровывали, к маточному раствору при сильном перемешивании добавляли HCl (1.5 экв. в расчете на 1 Ar-CH₃-группу, 34% раствор в воде). Смесь фильтровали, промывали водой, осадок собирали и сушили от воды (50 °С, 1 мбар).

Метод получения **6a-j** с использованием условий **C**: **5a-j** (1 экв., для получения **6i** загрузки катализаторов рассчитывались на 1 Ar-CH₃-группу; для получения **6j** загрузки катализаторов рассчитывались на 2 Ar-CH₃-группы), NHPI (0.3 экв. для получения **6a-i**; 0.6 экв для получения **6j**), Co(OAc)₂·H₂O (0.0225 экв.

для получения **6a-i**; 0.045 экв для получения **6j**) и MeCN (1 мл в расчете на 0.636 ммоль **5a-i**) перемешивали в круглодонной колбе (объем колбы в ~10 раз больше объема раствора) при 30 °С в течение 24-48 ч в статичной атмосфере O₂. После завершения реакции растворители упаривали, состав реакционной массы анализировали с помощью ¹H ЯМР (конверсия по ЯМР). К реакционной массе добавляли гексан, затем фильтровали через SiO₂, дополнительно промывали смесью гексан/ацетон (9/1), растворители упаривали (300-350 мбар, T_{бани} = 40 °С). Аналитически чистый продукт получали после колоночной хроматографии на силикагеле или вакуумной дистилляции.

Метод получения **6k-t,w** с использованием условий **C1-C2**: **5k-t,w** (1 экв.), NHPI (0.2 экв. в расчете на 1 Ar-CH₃-группу), Co(OAc)₂·H₂O (0.0225 экв. в расчете на 1 Ar-CH₃-группу), AcOH (0.5 мл (**C1**) или 0.45 мл (**C2**) в расчете на 0.636 ммоль Ar-CH₃-групп), CHCl₃ (0.25 мл (**C1**) или 0.45 мл (**C2**) в расчете на 0.636 ммоль Ar-CH₃-групп) и HFIP (0.25 мл (**C1**) или 0.1 мл (**C2**) в расчете на 0.636 ммоль Ar-CH₃-групп) перемешивали в круглодонной колбе (объем колбы в ~5 раз больше объема раствора) при 30 °С в течение 24-48 ч в статичной атмосфере O₂. После завершения реакции растворители упаривали, состав реакционной массы анализировали с помощью ¹H ЯМР (конверсия по ЯМР). Реакционную массу растворяли в EtOH, добавляли NaHCO₃ (1.2 экв в расчете на 1 Ar-CH₃-группу, 6.5 масс% раствор в воде), перемешивали до прекращения выделения CO₂ (30 минут), затем добавляли полиэтиленимин (0.045 экв. в расчете на 1 Ar-CH₃-группу, 10 масс% раствор в воде) и воду (4 объема EtOH). Выпавший осадок отфильтровывали, к маточному раствору при сильном перемешивании добавляли HCl (1.5 экв. в расчете на 1 Ar-CH₃-группу, 34% раствор в воде). Смесью фильтровали, промывали водой, осадок собирали и сушили от воды (50 °С, 1 мбар).

Метод получения **6u-v,x** с использованием условий **C3**: **6u-v,x** (1 экв.), NHPI (0.6 экв. в расчете на 1 Ar-CH₃-группу), Co(OAc)₂·H₂O (0.09 экв. в расчете на 1 Ar-CH₃-группу), DCE (0.3 мл в расчете на 0.636 ммоль Ar-CH₃-групп) и HFIP (0.7 мл в расчете на 0.636 ммоль Ar-CH₃-групп) перемешивали в круглодонной колбе

(объем колбы в ~5 раз больше объема раствора) при 30 °С в течение 24-48 ч в статичной атмосфере O₂. После завершения реакции растворители упаривали, состав реакционной массы анализировали с помощью ¹H ЯМР (конверсия по ЯМР). Реакционную массу растворяли в EtOH, добавляли NaHCO₃ (1.2 экв в расчете на 1 Ar-CH₃-группу, 6.5 масс% раствор в воде), перемешивали до прекращения выделения CO₂ (30 минут), затем добавляли полиэтиленимин (0.045 экв. в расчете на 1 Ar-CH₃-группу, 10 масс% раствор в воде) и воду (4 объема EtOH). Выпавший осадок отфильтровывали, к маточному раствору при сильном перемешивании добавляли HCl (1.5 экв. в расчете на 1 Ar-CH₃-группу, 34% раствор в воде). Смесь фильтровали, промывали водой, осадок собирали и сушили от воды (50 °С, 1 мбар).

Получение 6а. Условия А. Конверсия Ar-CH₃-групп 100%, выход 94%. Условия С. Конверсия Ar-CH₃-групп 99-100%, выход 83%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 8.08 (d, J=8.4 Гц, 2H); 7.68 (d, J=8.4 Гц, 2H); 0.36 (s, 6H); 0.11 (s, 9H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): 172.28, 147.46, 133.05, 129.79, 129.10, 1.92, 0.75. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): 9.52, -2.7. HRMS (ESI) m/z [M + Na]⁺ : расч. [C₁₂H₂₀O₃Si₂ + Na]⁺, 291.0843; обнаружено 291.0843; [M + NH₄]⁺ : расч. [C₁₂H₂₀O₃Si₂ + NH₄]⁺, 286.1289; обнаружено 286.1288. ИК (см⁻¹): 3431, 2958, 1693, 1255, 1053.

Получение 6б. Условия С. Конверсия Ar-CH₃-групп 99-100%, выход 89%. ¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-d₆): 7.93 (d, J=7.6 Гц, 2H); 7.62 (d, J=7.6 Гц, 2H); 0.86 (t, J=8.0 Гц, 9H); 0.47 (q, J=8.0 Гц, 6H); 0.31 (s, 6H). ¹³C ЯМР (100 МГц, DMSO-d₆): 167.80, 144.10, 133.16, 132.54, 128.32, 6.48, 5.74, 0.60. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, DMSO-d₆): 11.5, -2.8. HRMS (ESI) m/z [M - H]⁻ : расч. [C₁₅H₂₆O₃Si₂ - H]⁻, 309.1348; обнаружено, 309.1335. ИК (см⁻¹): 3296, 2959, 2907, 2876, 2542, 1698, 1287, 1079, 727.

Получение 6с. Условия А. Конверсия Ar-CH₃-групп 100%, выход 92%. Условия С. Конверсия Ar-CH₃-групп 99-100%, выход 79%. ¹H ЯМР (400 МГц, ацетон-d₆): 8.03 (d, J=8.3 Гц, 2H); 7.74 (d, J=8.3 Гц, 2H); 0.32 (s, 3H); 0.14 (s, 18H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ацетон-d₆): 167.61, 144.83, 134.11, 132.37, 129.46, 1.90, 0.03. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ацетон-d₆): 9.1, -34.7. HRMS (ESI) m/z [M + H]⁺ : расч.

$[\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Si}_3 + \text{H}]^+$, 343.1212; обнаружено 343.1206; $[\text{M} + \text{Na}]^+$: расч. $[\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Si}_3 + \text{Na}]^+$, 365.1031; обнаружено 365.1030; $[\text{M} + \text{K}]^+$: расч. $[\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Si}_3 + \text{K}]^+$, 381.0770; обнаружено 381.0777. ИК (cm^{-1}): 3423, 2960, 1690, 1252, 1043.

Получение 6d. Условия С. Конверсия Ar-CH₃-групп 99-100%, выход 50%. ¹H ЯМР (400 МГц, ацетон-d₆): 8.01 (d, J=7.8 Гц, 2H); 7.69 (d, J=7.8 Гц, 2H); 0.29 (s, 9H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ацетон-d₆): 167.83, 147.27, 134.15, 131.55, 129.37, -1.32. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ацетон-d₆): -3.5. HRMS (ESI) m/z $[\text{M} - \text{H}]^-$: расч. $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Si} - \text{H}]^-$, 193.0690; обнаружено, 193.0690. ИК (cm^{-1}): 3438, 2953, 1859, 1254, 1070.

Получение 6e. Условия С. Конверсия Ar-CH₃-групп 99-100%, выход 88%. ¹H ЯМР (400 МГц, ацетон-d₆): 8.27 (m, 1H); 8.06 (m, 1H); 7.82 (m, 1H); 7.53 (m, 1H); 0.37 (s, 6H); 0.11 (s, 9H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ацетон-d₆): 172.91, 140.90, 138.38, 134.72, 130.92, 128.53, 127.84, 11.95, 0.84. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ацетон-d₆): 9.1, -2.4. HRMS (ESI) m/z $[\text{M} - \text{H}]^-$: расч. $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Si}_2 - \text{H}]^-$, 267.0878; обнаружено, 267.0875. ИК (cm^{-1}): 3309-2468, 2957, 1863, 1256, 1078, 838.

Получение 6f. Условия С. Конверсия Ar-CH₃-групп 99-100%. ¹H ЯМР (400 МГц, ацетон-d₆): 8.04 (m, 1H), 7.93 (m, 1H), 7.58 (m, 1H), 7.46 (m, 1H), 0.41 (s, 6H), 0.19 (s, 9H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ацетон-d₆): 168.51, 136.95, 135.11, 134.67, 133.98, 129.98, 6.53, 0.56. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ацетон-d₆): 9.2, -2.5.

Получение 6g. Условия С. Конверсия Ar-CH₂-групп 99-100%, выход 76%. ¹H ЯМР (400 МГц, ацетон-d₆): 7.96 (d, J=8.4 Гц, 2H); 7.74 (d, J=8.4 Гц, 2H); 2.58 (s, 3H); 0.37 (s, 6H); 0.12 (s, 9H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ацетон-d₆): 197.96, 146.66, 138.68, 133.96, 127.98, 26.67, 2.00, 0.88. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ацетон-d₆): 9.2, -2.5. ИК (cm^{-1}): 2958, 1690, 1255, 1061, 844.

Получение 6h. Условия С. Конверсия Ar-CH-групп 99-100%, выход 65%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 7.53 (m, 4H); 1.62 (s, 6H); 0.36 (s, 6H); 0.14 (s, 9H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): 150.13, 133.08, 124.95, 123.78, 72.55, 31.71, 2.05, 1.03. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): 8.6, -2.6. ИК (cm^{-1}): 3665-3148, 2958, 1254, 1062, 842.

Получение 6i. Условия С. Конверсия Ar-CH₃-групп 50%, выход 60%. ¹H ЯМР (400 МГц, ацетон-d₆): 8.08 (s, 1H); 7.87 (s, 1H); 7.64 (s, 1H); 2.42 (s, 3H); 0.35 (s, 6H); 0.11 (s, 9H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ацетон-d₆): 167.90, 141.18, 138.86, 138.24,

132.15, 131.82, 130.68, 21.13, 2.00, 0.96. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, ацетон-d6): 8.52, -2.8. HRMS (ESI) m/z $[\text{M} - \text{H}]^-$: расч. $[\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Si}_2 - \text{H}]^-$, 281.1035; обнаружено, 281.1046. ИК (cm^{-1}): 3393-2346, 2954, 1691, 1253, 1088, 836.

Получение 6j. Условия С. Конверсия Ar-CH₃-групп 99-100%, выход 68%. ^1H ЯМР (400 МГц, ацетон-d6): 8.69 (s, 1H); 8.46 (s, 2H); 0.41 (s, 6H); 0.13 (s, 9H); 0.31 (s, 6H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ацетон-d6): 166.18, 141.37, 137.99, 131.40, 130.37, 1.09, 0.01. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, ацетон-d6): 9.6, -2.4. HRMS (ESI) m/z $[\text{M} - \text{H}]^-$: расч. $[\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}_2 - \text{H}]^-$, 311.0777; обнаружено, 311.0770. ИК (cm^{-1}): 3337-2378, 2958, 1686, 1255, 1055, 843.

Получение 6k. Условия А. Конверсия Ar-CH₃-групп 100%, выход 90%. Условия С1. Конверсия Ar-CH₃-групп 99-100%, выход 82%. Условия С2. Конверсия Ar-CH₃-групп 99-100%, выход 85%. ^1H ЯМР (400 МГц, ацетон-d6): 8.02 (d, $J=7.7$ Гц, 2H); 7.75 (d, $J=7.7$ Гц, 2H); 0.40 (s, 6H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ацетон-d6): 166.74, 145.29, 133.07, 131.33, 128.63, -0.10. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, ацетон-d6): -0.5. HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{Na}]^+$: расч. $[\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{Si}_2 + \text{Na}]^+$, 397.0898; обнаружено 397.0888. ИК (cm^{-1}): 3431, 2957, 1685, 1256, 1073.

Получение 6l. Условия С1. Конверсия Ar-CH₂-групп 99-100%, выход 83%. ^1H ЯМР (400 МГц, ацетон-d6): 7.98 (d, $J=8.1$ Гц, 4H); 7.74 (d, $J=8.1$ Гц, 4H); 2.57 (s, 6H); 0.43 (s, 12H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ацетон-d6): 197.85, 145.98, 138.61, 133.91, 127.95, 26.66, 0.86. ^{29}Si ЯМР (ацетон-d6): -0.56. HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$: расч. $[\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Si}_2 + \text{H}]^+$, 371.1493; обнаружено, 371.1520. ИК (cm^{-1}): 2959, 1683, 1258, 1068, 834.

Получение 6m. Условия А. Конверсия Ar-CH₃-групп 100%, выход 85%. Условия С2. Конверсия Ar-CH₃-групп 99-100%, выход 77%. ^1H ЯМР (400 МГц, ацетон-d6): 7.93 (d, $J=8.0$ Гц, 4H); 7.67 (d, $J=8.0$ Гц, 4H); 0.66 (s, 3H); 0.10 (s, 9H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ацетон-d6): 167.67, 143.22, 134.10, 132.36, 128.96, 2.38, -0.60. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, ацетон-d6): 11.2, -12.4. HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$: расч. $[\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{Si}_2 + \text{H}]^+$, 375.1079; обнаружено 375.1095; $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$: расч. $[\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{Si}_2 + \text{NH}_4]^+$, 392.1344; обнаружено 392.1347; $[2 \times \text{M} + \text{H}]^+$: расч. $[2 \times \text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{Si}_2 + \text{H}]^+$,

749.2084; обнаружено 749.2087; $[3 \times M + H]^+$: расч. $[3 \times C_{18}H_{22}O_5Si_2 + H]^+$, 1123.3090; обнаружено 1123.3092. ИК (cm^{-1}): 3400, 3026, 1693, 1258, 1101.

Получение 6n. Условия А. Конверсия Ar-CH₃-групп 100%, выход 80%.
Условия С2. Конверсия Ar-CH₃-групп 99-100%, выход 90%. ¹H ЯМР (400 МГц, dioxane-D8): 7.99 (d, J=7.9 Гц, 6H); 7.67 (d, J=7.9 Гц, 6H); 0.10 (s, 9H). ¹³C ЯМР (100 МГц, dioxane-D8): 166.66, 140.60, 134.82, 132.04, 128.87, 1.20. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, dioxane-D8): 12.6, -22.4. HRMS (ESI) m/z $[M - H]^-$: расч. $[C_{24}H_{24}O_7Si_2 - H]^-$, 479.0977; обнаружено 479.0980. ИК (cm^{-1}): 3027, 1696, 1258, 1098.

Получение 6o. Условия С1. Конверсия Ar-CH₃-групп 99-100%, выход 77%.
¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d6): 7.92 (d, J=7.4 Гц, 8H); 7.65 (d, J=7.4 Гц, 8H); 0.67 (s, 6H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-d6): 167.27, 141.82, 133.78, 132.24, 128.63, 39.50, -1.17. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ДМСО-d6): -0.6. HRMS (ESI) m/z $[M - H]^-$: расч. $[C_{30}H_{26}O_9Si_2 - H]^-$, 585.1032; обнаружено 585.1027. ИК (cm^{-1}): 3337-2348, 3022, 1675, 1420, 1290, 1104, 753.

Получение 6p. Условия С1. Конверсия Ar-CH₃-групп 99-100%, выход 78%.
¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d6): 7.92 (d, J=8.1 Гц, 12H); 7.60 (d, J=8.1 Гц, 12H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-d6): 167.08, 138.57, 134.79, 132.83, 128.81. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ДМСО-d6): -18.9. HRMS (ESI) m/z $[M - H]^-$: расч. $[C_{42}H_{30}O_{13}Si_2 - H]^-$, 797.1141; обнаружено 797.1137. ИК (cm^{-1}): 3693, 3024, 2308, 1710, 1391, 1283, 1090, 704.

Получение 6q. Условия С2. Конверсия Ar-CH₃-групп 95%, выход 83%. ¹H ЯМР (400 МГц, ацетон-d6): 8.11 (d, J=8.3 Гц, 8H); 7.77 (d, J=8.3 Гц, 8H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ацетон-d6): 166.57, 138.25, 136.33, 132.31, 129.03. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ацетон-d6): -14.65. HRMS (ESI) m/z $[M - H]^-$: расч. $[C_{28}H_{20}O_8Si - H]^-$, 511.0855; обнаружено, 511.0864. ИК (cm^{-1}): 3439, 2967, 1861, 1248, 1070.

Получение 6r. Условия С1. Конверсия Ar-CH₃-групп 99-100%, выход 76%.
¹H ЯМР (400 МГц, ацетон-d6): 7.84 (d, J=8.4 Гц, 8H); 7.56 (d, J=8.4 Гц, 8H); 0.27 (s, 36H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ацетон-d6): 167.25, 138.82, 134.70, 133.01, 129.45, 2.02. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ацетон-d6): 11.9, -80.3. HRMS (ESI) m/z $[M - H]^-$: расч.

[C₄₀H₅₆O₁₆Si₈H₂ – H][–], 1017.1795; обнаружено 1017.1787. ИК (см^{–1}): 3513-2382, 2960, 1695, 1254, 1095, 841.

Получение 6s. Условия **C1**. Конверсия Ar-CH₃-групп 95%, выход 80%. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆): 8.43 (d, J=6.4 Hz, 2H); 8.22 (m, 3H); 8.18 (d, J=6.4 Hz, 2H); 7.90 (m, 2H); 0.91 (s, 6H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-d₆): 166.90, 137.67, 136.39, 133.46, 132.75, 129.69, 128.21, 127.76, 0.45. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ДМСО-d₆): 1.8, -79.8. HRMS (ESI) m/z [M – H][–] : расч. [C₆₀H₆₄O₁₆Si₈ – H][–], 1263.2276; обнаружено, 1263.2305. ИК (см^{–1}): 3366-2373, 2960, 1701, 1117, 1096, 827.

Получение 6t. Условия **C2**. Конверсия Ar-CH₃-групп 99-100%, выход 96%. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆): 7.74 (m, 2H), 7.59 (m, 2H), 7.40 (m, 3H), 7.32 (m, 2H), 0.44 (s, 6H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-d₆): 167.29, 143.50, 133.34, 132.97, 131.83, 131.40, 130.48, 128.34, 127.65, 0.39. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ДМСО-d₆): 1.1, -78.8. HRMS (ESI) m/z [M – H][–] : расч. [C₆₀H₆₄O₁₆Si₈ – H][–], 1263.2276; обнаружено, 1263.2366. ИК (см^{–1}): 3565-2349, 2961, 1712, 1419, 1291, 1089, 829.

Получение 6u. Условия **C3**. Конверсия Ar-CH₃-групп 95%, выход 73%. ¹H ЯМР (400 МГц, ацетон-d₆): 7.98 (m, 8H); 7.77 (m, 16H); 7.47 (m, 8H); 0.45 (s, 24H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ацетон-d₆): 167.60, 167.24, 144.74, 137.83, 34.73, 134.00, 133.19, 132.46, 129.57, 129.42, 0.84. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ацетон-d₆): 2.0, -79.5. HRMS (ESI) m/z [M – H][–] : расч. [C₆₄H₆₄O₂₄Si₈ – H][–], 1439.1869; обнаружено, 1439.1848. ИК (см^{–1}): 3567-2370, 2959, 1710, 1055, 839.

Получение 6v. Условия **C3**. Конверсия Ar-CH₃-групп 95%, выход 69%. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆): 7.95 (d, J = 7.6 Hz, 2H); 7.73 (d, J = 7.6 Hz, 2H); 0.27 (s, 3H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-d₆): 167.20, 141.08, 133.23, 132.37, 128.58, -0.78. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ДМСО-d₆): -30.6. HRMS (ESI) m/z [M – H][–] : расч. [C₃₂H₃₂O₁₂Si₄ – H][–], 719.0887; обнаружено 719.0891. ИК (см^{–1}): 3572-2451, 2960, 1692, 1264, 1105.

Получение 6w. Условия **C2**. Конверсия Ar-CH₃-групп 95%, выход 76%. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆): 7.78 (m, 8H); 7.57 (m, 16H); 7.47 (m, 8H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-d₆): 167.13, 138.76, 138.72, 133.91, 133.72, 132.82, 132.67, 130.96, 128.55, 128.15, 39.50. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ДМСО-d₆): -43.3. HRMS

(ESI) m/z $[M - H]^-$: расч. $[C_{52}H_{40}O_{12}Si_4 - H]^-$, 967.1524; обнаружено, 967.1534. ИК (cm^{-1}): 3679-2351, 1690, 1294, 1081, 702.

Получение 6x. Условия **C3**. Конверсия Ar-CH₃-групп 95%, выход 92%. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆): 7.78 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.58 (d, J = 7.4 Hz, 2H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-d₆): 166.93, 137.56, 133.92, 132.95, 128.65. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ДМСО-d₆): -43.3. HRMS (ESI) m/z $[M - H]^-$: расч. $[C_{56}H_{40}O_{20}Si_4 - H]^-$, 1143.1117; обнаружено, 1143.1129. ИК (cm^{-1}): 3652-2542, 1724, 1391, 1282, 1068, 701.

Получение 8a. Условия **C1**. Конверсия Ar-CH₃-групп 95%, выход 57%. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆): 13.00 (s, 1H), 7.88 (d, J=8.0 Гц, 2H), 7.57 (d, J=8.0 Гц, 2H), 0.28 (s, 6H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-d₆): 167.09, 142.64, 132.74, 131.96, 128.37, 39.50, -0.38. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ДМСО-d₆): 8.5, -104.1. ИК (cm^{-1}): 3425, 2963, 1863, 1250, 1072.

Получение 8b. Условия **C**. Конверсия Ar-CH₃-групп 99-100%, выход 45%. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆): 7.89 (d, J=7.6 Гц, 2H), 7.80 (d, J=7.6 Гц, 2H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-d₆): 167.59, 143.54, 133.70, 132.58, 128.70, 38.60. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ДМСО-d₆): -80.1. ИК (cm^{-1}): 3451, 2955, 1869, 1250, 1070.

Получение 8c. Условия **A**. Конверсия Ar-CH₃-групп 100%, выход 89%.
Условия **C2**. Конверсия Ar-CH₃-групп 99-100%, выход 69%. ¹H ЯМР (400 МГц, ацетон-d₆): 8.01 (d, J=7.8 Гц, 4H), 7.76 (d, J=7.8 Гц, 4H), 0.39 (s, 12H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ацетон-d₆): 166.68, 145.41, 133.04, 131.25, 128.57, 0.42, -0.11. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ацетон-d₆): -2.3, -20.3. HRMS (ESI) m/z $[M - H]^-$: расч. $[C_{22}H_{34}O_7Si_4 - H]^-$, 521.1298; обнаружено 521.1304. ИК (cm^{-1}): 3430, 2963, 1690, 1259, 1078.

Получение 8d. Условия **C2**. Конверсия Ar-CH₃-групп 99-100%, выход 77%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 8.09 (d, J=7.0 Гц, 4H), 7.68 (d, J=7.0 Гц, 4H), 0.32 (s, 12H), 0.10 (s, 50H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): 167.05, 147.09, 133.05, 129.73, 128.53, 1.40, 1.08, 0.70. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -2.0, -20.3, -21.5. ИК (cm^{-1}): 3428, 2957, 1682, 1268, 1070.

Получение 8e. Условия **C2**. Конверсия Ar-CH₃-групп 99-100%, выход 85%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 8.04 (d, J=7.8 Гц, 4H), 7.63 (d, J=7.8 Гц, 4H), 0.33 (s, 12H), 0.03 (s, 218H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): 167.32, 147.26, 133.13, 129.56, 129.20, 1.10, 0.98, 0.61. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -2.7, -20.3, -22.0. ИК (см⁻¹): 3438, 2960, 1685, 1267, 1078.

Получение 8f. Условия **C2**. Конверсия Ar-CH₃-групп 99-100%, выход 83%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 8.11 (d, J=7.0 Гц, 4H), 7.72 (d, J=7.0 Гц, 4H), 0.41 (s, 12H), 0.11 (s, 462H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃): 167.92, 147.02, 133.02, 129.72, 129.02, 1.34, 0.97, 0.59. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, CDCl₃): -3.4, -20.9, -22.7. ИК (см⁻¹): 3429, 2963, 1691, 1258, 1070.

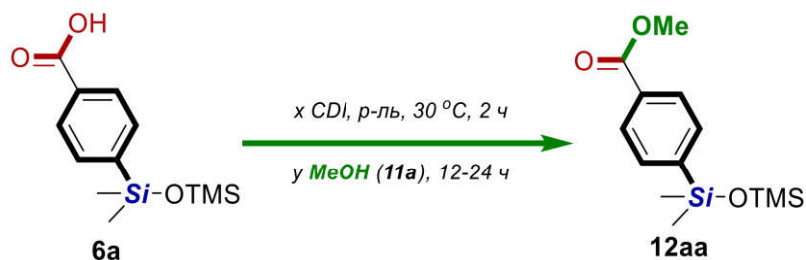
Получение 8g. Условия **A**. Конверсия Ar-CH₃-групп 100%, выход 96%. Условия **C1**. Конверсия Ar-CH₃-групп 99-100%, выход 89%. ¹H ЯМР (400 МГц, ацетон-d₆): 7.60-8.20 (br m, 19H), 7.20-7.60 (br m, 21H), 0.03-0.4 (br s, 32H), -0.04 (s, 18H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ацетон-d₆): 168.09, 140.93, 133.94, 131.37, 128.79, 2.07, -0.36. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ацетон-d₆): -33.7 (br s). ИК (см⁻¹): 3082, 2963, 1697, 1264, 1105.

Получение 8h. Условия **C2**. Конверсия Ar-CH₃-групп 99-100%, выход 80%. ¹H ЯМР (400 МГц, ацетон-d₆): 8.02 (d, J=7.0 Гц, 2H), 7.76 (d, J=7.0 Гц, 2H), 0.39 (s, 3H), 0.10 (s, 189H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ацетон-d₆): 160.50, 144.78, 133.33, 129.99, 128.96, 1.04, -0.35. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ацетон-d₆): -20.8, -21.9, -36.3. ИК (см⁻¹): 3429, 2960, 1685, 1263, 1071.

Получение 8i. Условия **C2**. Конверсия Ar-CH₃-групп 99-100%, выход 85%. ¹H ЯМР (400 МГц, ацетон-d₆): 8.09 (d, J=7.0 Гц, 2H), 7.80 (d, J=7.0 Гц, 2H), 0.40 (s, 3H), 0.11 (s, 385H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ацетон-d₆): 161.03, 144.85, 133.32, 129.85, 129.01, 1.09, -0.28. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ацетон-d₆): -20.4, -21.5, -36.2. ИК (см⁻¹): 3428, 2960, 1678, 1267, 1076.

4.6. Применение карбоксифенилсилоксанов в органическом синтезе

Таблица 4.40. Оптимизация получения **12аа**^a



х, экв.	у, экв.	Конверсия 6a в 12аа , %
1.2	2	100
1.05	2	100
1.05	1.05	80
1.05	1.2	87
1.05	2	100

^a Условия реакции: **6a** (0.373 ммоль, 1 экв.), CDI (0.392-0.448 ммоль, 1.05-1.2 экв.), и THF (1.00 мл) перемешивали в каталитических пробирках при 30 °C в течение 2 ч в атмосфере Ar. Затем добавляли сухой MeOH **11a** (0.392-0.746 ммоль, 1.05-2 экв.) и перемешивали реакционную массу еще в течение 12-14 ч. Растворитель упаривали, конверсию **6a** в **12аа** определяли по ¹H ЯМР.

Общий метод получения **12аа-ар**: **6a** (1 экв.), CDI (1.05 экв.), и THF (1.00 мл в расчете на 0.373 моль **6a**) перемешивали в каталитических пробирках при 30 °C в течение 2 ч в атмосфере Ar. Затем добавляли **11a-р** (2 экв.) и перемешивали реакционную массу еще в течение 12-14 ч. Растворитель упаривали, конверсию **6a** в **12аа-ар** определяли по ¹H ЯМР. Целевые продукты очищали экстракцией в системе H₂O/DCM (**12аа-ae,ai-am,ao-ар**) или H₂O/EtOAc (**12ah**). **12af-ag,an** очищали флеш-хроматографией на SiO₂ (элюэнт – DCM). Для получения аналитически чистых продуктов (в ряде случаев) проводили вакуумную дистилляцию.

Общий метод получения **12ка-кc,kh-kn**: **6k** (1 экв.), CDI (2.1 экв.), и THF (1.00 мл в расчете на 0.178 ммоль **6k**) перемешивали в каталитических пробирках при 30 °C в течение 2 ч в атмосфере Ar. Затем добавляли **11a-с,h-n** (4 экв.) и перемешивали реакционную массу еще в течение 12-14 ч. Растворитель

упаривали, конверсию **6k** в **12ka-kc,h-n** определяли по ^1H ЯМР. Целевые продукты очищали экстракцией в системе $\text{H}_2\text{O}/\text{DCM}$ (**12ka-kc,ki-kk,km-kn**) или $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOAc}$ (**12kh**). **12kl** очищали флеш-хроматографией на SiO_2 (элюэнт – MeCN). Для получения аналитически чистых продуктов (в ряде случаев) проводили вакуумную дистилляцию или колоночную хроматографию.

Получение **12aa**. Конверсия **6a** 94%, выход 85%. ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6): 7.95 (d, $^3\text{J}=8$ Гц, 2H), 7.68 (d, $^3\text{J}=8$ Гц, 2H), 3.85 (s, 3H), 0.33 (s, 6H), 0.06 (s, 9H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, DMCO-d_6): 166.71, 146.07, 133.52, 130.79, 128.66, 52.57, 2.34, 1.06. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, DMCO-d_6): 9.48, -2.06. HRMS (ESI) m/z z $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$: расч. $[\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Si}_2 + \text{NH}_4]^+$, 420.1657; обнаружено 420.1656; $[\text{M} + \text{Na}]^+$: расч. $[\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Si}_2 + \text{Na}]^+$, 425.1211; обнаружено 425.1214; $[\text{M} + \text{K}]^+$: расч. $[\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Si}_2 + \text{K}]^+$, 441.0950; обнаружено 441.0948. ИК (cm^{-1}): 2957, 1938, 1730, 1601, 1557, 1499, 1436, 1389, 1314-1256, 1187-968, 876-638.

Получение **12ab**. Конверсия **6a** 98%, выход 77%. ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6): 7.98 (d, $^3\text{J}=11$ Гц, 2H), 7.69 (d, $^3\text{J}=11$ Гц, 2H), 6.12-5.99 (m, 1H), 5.44-5.26 (m, 2H), 4.81 (m, 2H), 0.33 (s, 6H), 0.07 (s, 8H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, DMCO-d_6): 165.39, 145.77, 133.11, 132.58, 130.27, 128.20, 117.82, 65.04, 1.91, 0.60. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, DMCO-d_6): 9.54, -2.03. ИК (cm^{-1}): 2958, 1724, 1558, 1389, 1275, 1186, 1095-975, 932, 876-638.

Получение **12ac**. Конверсия **6a** 100%, выход 92%. ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6): 7.96 (d, $^3\text{J}=11$ Гц, 2H), 7.71 (d, $^3\text{J}=11$ Гц, 2H), 4.97 (d, $^4\text{J}=3$ Гц, 2H), 3.61 (m, 1H), 0.34 (s, 6H), 0.07 (s, 9H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, DMCO-d_6): 165.48, 146.59, 133.62, 130.14, 128.74, 78.78, 78.38, 52.94, 2.37, 1.05. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, DMCO-d_6): -9.57, -2.04. ИК (cm^{-1}): 3310, 2958, 1730, 1389, 1274, 1259, 1186, 1123-982, 876-788, 757-638.

Получение **12ad**. Конверсия **6a** 93%, выход 80%, $T_{\text{кип}}$ 110 °C, 2 мбар. ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6): 8.11 (d, $^3\text{J}=11$ Гц, 2H), 7.74 (d, $^3\text{J}=1$ Гц, 2H), 7.24 (d, $^3\text{J}=11$ Гц, 2H), 7.13 (d, $^3\text{J}=11$ Гц, 2H), 2.32 (s, 3H), 0.34 (s, 6H), 0.08 (s, 9H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, DMCO-d_6): 164.62, 148.37, 146.39, 135.03, 133.12, 129.80, 129.71, 128.68, 121.42, 20.34, 1.82, 0.52. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, DMCO-d_6): 9.54, -2.09.

HRMS (ESI) m/z $[M + H]^+$: расч. $[C_{19}H_{26}O_3Si_2 + H]^+$, 359.1493; обнаружено 259.1508. $[M + NH_4]^+$: расч. $[C_{19}H_{26}O_3Si_2 + NH_4]^+$, 376.1759; обнаружено 376.1777. $[M + Na]^+$: расч. $[C_{19}H_{26}O_3Si_2 + Na]^+$, 381.1313; обнаружено 381.1320. $[M + K]^+$: расч. $[C_{19}H_{26}O_3Si_2 + K]^+$, 397.1052; обнаружено 397.1063. ИК (cm^{-1}): 2956, 1738, 1509, 1389, 1258, 1199, 1166, 1117, -1018, 875-753.

Получение 12ae. Конверсия **6a** 95%, выход 87%, $T_{кип}$ 110°C, 2 мбар. 1H ЯМР (400 МГц, ацетон-d6): 8.16 (d, $^3J=11$ Гц, 2H), 7.80 (d, $^3J=11$ Гц, 2H), 7.23-7.17 (m, 2H), 7.02-6.97 (m, 2H), 3.82 (s, 3H), 0.40 (s, 6H), 0.13 (s, 9H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ацетон-d6): 165.87, 158.40, 147.64, 145.50, 134.11, 131.30, 129.70, 123.44, 115.21, 55.89, 2.04, 0.89. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, ацетон-d6): 9.38, -2.38. HRMS (ESI) m/z $[M + NH_4]^+$: расч. $[C_{19}H_{26}O_4Si_2 + NH_4]^+$, 392.1078; обнаружено 392.1727. ИК (cm^{-1}): 2956, 2837, 1734, 1609, 1507, 1389, 1255, 1196, 1066, 871-638.

Получение 12af. Конверсия **6a** 100%, выход 60%, флэш-хроматография в ДСМ. 1H ЯМР (400 МГц, ацетон-d6): 8.07 (d, $^3J=8$ Гц, 2H), 7.79 (d, $^3J=8$ Гц, 2H), 2.92 (s, 4H), 0.34 (s, 6H), $\delta = 0.07$ (s, 9H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ацетон-d6): 170.49, 162.90, 149.68, 134.50, 129.80, 126.81, 26.38, 2.01, 0.80. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, ацетон-d6): 9.68, -2.40. ^{15}N ЯМР (40 МГц, ацетон-d6): 198.61. HRMS (ESI) m/z $[M + H]^+$: расч. $[C_{16}H_{23}NO_5Si_2 + H]^+$, 366.1188; обнаружено 366.1190; $[M + Na]^+$: расч. $[C_{16}H_{23}NO_5Si_2 + Na]^+$, 388.1007; обнаружено 388.1015; $[M + K]^+$: расч. $[C_{16}H_{23}NO_5Si_2 + K]^+$, 404.0746; обнаружено 404.0757. ИК (cm^{-1}): 2957, 1774, 1757, 1560, 1427, 1391, 1369, 1254-1186, 1111-987, 842-638.

Получение 12ag. Конверсия **6a** 100%, выход 65%, флэш-хроматография в ДСМ. 1H ЯМР (400 МГц, ацетон-d6): 8.15 (d, $^3J=11$ Гц, 2H), 7.94 (m, 4H), 7.83 (d, $^3J=11$ Гц, 2H), 0.36 (s, 6H), 0.09 (s, 9H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ацетон-d6): 163.84, 162.76, 149.98, 136.16, 134.58, 129.96, 129.79, 126.54, 124.71, 2.04, 0.83. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, ацетон-d6): 9.71, -2.39. ^{15}N ЯМР (40 МГц, ацетон-d6): 207.49. HRMS (ESI) m/z $[M + H]^+$: расч. $[C_{20}H_{23}NO_6Si_2 + H]^+$, 431.1215; обнаружено 431.1474. ИК (cm^{-1}): 2959, 1768, 1741, 1601, 1467, 1362, 1252, 1187, 1089, 1034-1006, 877-607.

Получение 12ah. Конверсия **6a** 80%, выход 67%. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО): 8.00 (br s, 1H), 7.87 (d, ³J=8, 2H), 7.59 (d, ³J=8, 2H), 7.41 (br s, 1H), 0.31 (s, 6H), 0.06 (s, 9H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО): 167.94, 142.97, 135.10, 132.64, 126.67, 1.99, 0.74. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ДМСО): 9.14, -2.08. ИК (см⁻¹): 2958, 1653, 1610, 1547, 1405, 1251, 1067, 840-685.

Получение 12ai. Конверсия **6a** 100%, выход 77%. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d6): 8.43 (m, 1H), 7.84 (d, ³J=11 Гц, 2H), 7.60 (d, ³J=11 Гц, 2H), 2.80 (d, ³J=6 Гц, 3H), 0.31 (s, 6H), 0.06 (s, 7H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-d6): 166.58, 142.64, 135.32, 132.60, 126.20, 26.16, 1.87, 0.63. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ДМСО-d6): 9.62, -2.09. ¹⁵N ЯМР (40 МГц, ДМСО-d6): 99.40. HRMS (ESI) m/z [M + H]⁺ : расч. [C₁₃H₂₃NO₂Si₂ + H]⁺, 282.1340; обнаружено 282.1351. ИК (см⁻¹): 3323, 2958, 1636, 1543, 1411, 1318, 1255, 1160-1036, 877-639.

Получение 12aj. Конверсия **6a** 96%, выход 74%. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d6): 7.59 (d, ³J=11 Гц, 2H), 7.40 (d, ³J=11 Гц, 2H), 2.99 (s, 3H), 2.89 (s, 3H), 0.33 (s, 6H), 0.08 (s, 9H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-d6): 169.96, 140.68, 137.38, 132.58, 126.07, 34.60, 1.91, 0.68. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ДМСО-d6): 9.15, -2.10. Оказалась невозможной запись ¹⁵N ЯМР и ¹H – ¹⁵N НМВС спектров, что связано с симметрией молекулы и релаксационными характеристиками ¹⁵N. HRMS (ESI) m/z [M + H]⁺ : расч. [C₁₄H₂₅NO₂Si₂ + H]⁺, 296.1497; обнаружено 296.1501; [M + Na]⁺ : расч. [C₁₄H₂₅NO₂Si₂ + Na]⁺, 318.1316; обнаружено 318.1314; [M + K]⁺ : расч. [C₁₄H₂₅NO₂Si₂ + K]⁺, 334.1055; обнаружено 334.1055. ИК (см⁻¹): 3620-3189, 2956, 1932, 1720, 1636, 1545-1394, 1257, 1118-1020, 876-676.

Получение 12ak. Конверсия **6a** 86%, выход 67%. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО): 8.66 (t, ³J=8, 1H), 7.88 (d, ³J=11, 2H), 7.62 (d, ³J=11, 2H), 5.97-5.84 (m, 1H), 5.21-5.07 (m, 2H), 3.92 (m, 2H), 0.33 (s, 6H), 0.08 (s, 9H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО): 165.99, 142.83, 135.38, 135.21, 132.62, 126.36, 115.00, 41.46, 1.90, 0.66. ²⁹Si ЯМР (80 МГц, ДМСО): 9.17, -2.08. ¹⁵N ЯМР (40 МГц, ДМСО): 109.66. HRMS (ESI) m/z [M + H]⁺ : расч. [C₁₅H₂₅NO₂Si₂ + H]⁺, 282.1340; обнаружено 282.1351. ИК (см⁻¹): 3574-3138, 2959, 1934, 1721, 1642, 1543, 1429, 1284, 1057, 920, 816-638.

Получение 12al. Конверсия **6a** 97%, выход 86%. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО): 8.92 (t, $^3J=7$, 1H), 7.86 (d, $^3J=11$, 2H), 7.62 (d, $^3J=11$, 2H), 4.08-4.06 (m, 2H), 3.09 (t, $^4J=3$, 1H), 0.32 (s, 6H), 0.07 (s, 9H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО): 165.90, 143.22, 134.59, 132.69, 126.40, 81.23, 72.72, 28.45, 1.90, 0.64. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, ДМСО): 9.23, -2.06. ^{15}N ЯМР (40 МГц, ДМСО): 107.75. HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$: расч. $[\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Si}_2 + \text{H}]^+$, 306.1340; обнаружено 306.1340. ИК (cm^{-1}): 3327, 3236, 2959, 2120, 1638, 1542, 1423, 1313, 1250, 1112, 1063, 843-639.

Получение 12am. Конверсия **6a** 90%, выход 94%. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО): 10.25 (s, 1H), 7.96 (d, $^3J=11$, 2H), 7.80 (d, $^3J=11$, 2H), 7.69 (d, $^3J=11$, 2H), 7.35 (t, $^3J=10$, 2H), 7.10 (t, $^3J=10$, 1H), 0.35 (s, 6H), 0.10 (s, 9H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО): 165.56, 143.37, 139.16, 135.83, 132.70, 128.53, 126.78, 123.58, 120.27, 1.93, 0.68. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, ДМСО): 9.29, -2.07. ^{15}N ЯМР (40 МГц, ДМСО): 128.85. HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$: расч. $[\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{Si}_2 + \text{H}]^+$, 344.1497; обнаружено 344.1505. ИК (cm^{-1}): 3305, 2956, 1640, 1602, 1540, 1496, 1444, 1330, 1253, 1082, 840-637.

Получение 12an. Конверсия **6a** 50%, выход 13%, флэш-хроматография в DCM/Hex 10/1, затем ацетон. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО): 10.75 (s, 1H), 8.35 (m, 1H), 8.18 (d, $^3J=8$ Гц, 1H), 7.99 (d, $^3J=8$ Гц, 2H), 7.80 (t, $^3J=8$ Гц, 1H), 7.62 (d, $^3J=8$ Гц, 2H), 7.12 (m, 1H), 0.30 (s, 6H), 0.04 (s, 9H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО): 166.02, 152.20, 147.93, 143.88, 138.10, 134.90, 132.74, 127.16, 119.82, 114.71, 2.00, 0.74. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, ДМСО): 9.31, -2.06. HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$: расч. $[\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{Si}_2 + \text{H}]^+$, 345.1449; обнаружено 345.1452. ИК (cm^{-1}): 2958, 1675, 1584, 1539, 1442, 1313, 1253, 1313, 1253, 1077, 840-682.

Получение 12ao. Конверсия **6a** 100%, выход 80%. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 7.95 (d, $^3J=11$ Гц, 2H), 7.63 (d, $^3J=11$ Гц, 2H), 3.08 (t, $^3J=10$ Гц, 2H), 1.73-1.63 (m, 2H), 1.49-1.39 (m, 2H), 1.36-1.28 (m, 13H), 0.89 (m, 3H), 0.34 (s, 6H), 0.10 (s, 9H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 192.22, 146.64, 137.69, 133.09, 126.11, 31.88, 29.57, 29.53, 29.49, 29.29, 29.15, 28.99, 28.93, 22.66, 14.08, 1.90, 0.74. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, CDCl_3): 9.45, -2.72. HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$: расч. $[\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{SSi}_2 + \text{H}]^+$, 425.2360; обнаружено 425.2368; $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$: расч. $[\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{SSi}_2 + \text{NH}_4]^+$,

442.2626; обнаружено 442.2624; $[M + Na]^+$: расч. $[C_{22}H_{40}O_2SSi_2 + Na]^+$, 447.2180; обнаружено 447.2161; $[M + K]^+$: расч. $[C_{22}H_{40}O_2SSi_2 + K]^+$, 463.1919; обнаружено 463.1914. ИК (cm^{-1}): 2956-2855, 1669, 1457, 1387, 1254, 1212, 1181, 1058, 916, 842-650.

Получение 12ap. Конверсия **6a** 100%, выход 95%. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): 8.08 (d, $^3J=11$ Гц, 2H), 7.74 (d, $^3J=11$ Гц, 2H), 7.61-7.51 (m, 6H), 0.43 (s, 6H), 0.19 (s, 9H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$): 190.20, 147.29, 137.02, 135.04, 133.26, 126.38, 1.93, 0.75. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, $CDCl_3$): 9.63, -2.67. HRMS (ESI) m/z $[M + H]^+$: расч. $[C_{18}H_{24}O_2SSi_2 + H]^+$, 361.1108; обнаружено 361.1127; $[M + NH_4]^+$: расч. $[C_{18}H_{24}O_2SSi_2 + NH_4]^+$, 378.1374; обнаружено 378.1376 ; $[M + Na]^+$: расч. $[C_{18}H_{24}O_2SSi_2 + Na]^+$, 383.0928; обнаружено 383.0924; $[M + K]^+$: расч. $[C_{18}H_{24}O_2SSi_2 + K]^+$, 399.0667; обнаружено 399.0666. ИК (cm^{-1}): 3063, 2899, 1685, 1579, 1479, 1441, 1387, 1254, 1209, 1182, 1052, 903, 842-646.

Получение 12ka. Конверсия **6k** 100%, выход 77%. 1H ЯМР (400 МГц, $DMCO-d_6$): 7.93 (d, $^3J=11$ Гц, 4H), 7.65 (d, $^3J=11$ Гц, 4H), 3.84 (s, 6H), 0.32 (s, 12H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $DMCO-d_6$): 166.17, 145.04, 133.03, 130.38, 128.14, 52.03, 0.42. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, $DMCO-d_6$): -0.30. HRMS (ESI) m/z $[M + NH_4]^+$: расч. $[C_{20}H_{26}O_5Si_2 + NH_4]^+$, 420.1657; обнаружено 420.1656; $[M + Na]^+$: расч. $[C_{20}H_{26}O_5Si_2 + Na]^+$, 425.1211; обнаружено 425.1214; $[M + K]^+$: расч. $[C_{20}H_{26}O_5Si_2 + K]^+$, 441.0950; обнаружено 441.0948. ИК (cm^{-1}): 3424, 2955, 1723, 1282, 1098.

Получение 12kb. Конверсия **6k** 90%, выход 90%. 1H ЯМР (400 МГц, ацетон- d_6): 8.03 (d, $^3J=6$ Гц, 4H), 7.74 (d, $^3J=6$ Гц, 4H), 6.13-6.03 (m, 2H), 5.45-5.26 (m, 4H), 4.83 (m, 4H), 0.39 (s, 12H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ацетон- d_6): 166.39, 146.37, 134.02, 133.56, 131.81, 129.25, 118.13, 65.96, 0.77. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, ацетон- d_6): -0.31. HRMS (ESI) m/z $[M + H]^+$: расч. $[C_{24}H_{30}O_5Si_2 + H]^+$, 455.1705; обнаружено 455.1710. ИК (cm^{-1}): 3429, 3080-2900, 1942, 1717, 1649, 1601, 1557, 1498, 1455-1361, 1313-1260, 1186, 1128-663.

Получение 12kc. Конверсия **6k** 96%, выход 70%. 1H ЯМР (400 МГц, $DMCO-d_6$): 7.95 (d, $^3J=11$ Гц, 4H), 7.69 (d, $^3J=11$ Гц, 4H), 4.96 (d, $^3J=3$, 4H), 3.59 (m, 1H), 0.33 (s, 12H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $DMCO-d_6$): 165.46, 146.07, 133.66, 130.25,

128.78, 78.77, 78.39, 52.96, 0.95. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, ДМСО): -0.21. HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$: расч. $[\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Si}_2 + \text{H}]^+$, 451.1392; обнаружено 451.1391; $[\text{M} + \text{K}]^+$: расч. $[\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Si}_2 + \text{K}]^+$, 489.0950; обнаружено 489.0953; $[\text{M} + \text{Na}]^+$: расч. $[\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Si}_2 + \text{Na}]^+$, 473.1211; обнаружено 473.1206. ИК (cm^{-1}): 3291, 2964, 1715, 1281, 1100, 825-651.

Получение 12kh. Конверсия **6k** 85%, выход 78%. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d6): 7.98 (br s, 2H), 7.87 (d, $^3\text{J}=11$ Гц, 4H), 7.61 (d, $^3\text{J}=11$ Гц, 4H), 7.38 (br s, 2H), 0.34 (s, 12H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО-d6): 167.95, 142.63, 135.18, 132.66, 126.67, 0.67. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, ДМСО-d6): -0.56. ^{15}N ЯМР (40 МГц, ДМСО-d6): 103.21.

Получение 12ki. Конверсия **6k** 95%, выход 72%. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d6): 8.44 (m, 2H), 7.83 (d, $^3\text{J}=8$ Гц, 4H), 7.60 (d, $^3\text{J}=8$ Гц, 4H), 2.80 (d, $^3\text{J}=4.6$ Гц, 6H), 0.33 (s, 12H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО-d6): 167.09, 142.82, 135.90, 133.18, 126.74, 26.68, 1.10. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, ДМСО-d6): -0.57. ^{15}N ЯМР (40 МГц, ДМСО-d6): 99.46. HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$: расч. $[\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_2 + \text{H}]^+$, 401.1711; обнаружено 401.1706; $[\text{M} + \text{Na}]^+$: расч. $[\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_2 + \text{Na}]^+$, 423.1531; обнаружено 423.1526; $[\text{M} + \text{K}]^+$: расч. $[\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_2 + \text{K}]^+$, 439.1270; обнаружено 439.1263. ИК (cm^{-1}): 3325, 2958, 1635, 1545, 1411, 1319, 1254, 1111, 1067, 830, 791.

Получение 12kj. Конверсия **6k** 100%, выход 97%. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d6): $\delta = 7.58$ (d, $^3\text{J}=8$ Гц, 4H); 7.37 (d, $^3\text{J}=8$ Гц, 4H); 2.98 (s, 6H); 2.88 (s, 6H); 0.33 (s, 12H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО-d6): 170.43, 140.82, 137.97, 133.13, 126.60, 35.11, 1.44. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, ДМСО-d6): -0.61. ^{15}N ЯМР (40 МГц, ДМСО-d6): HRMS (ESI) m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$: расч. $[\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_2 + \text{H}]^+$, 429.2024; обнаружено 429.2024; $[\text{M} + \text{Na}]^+$: расч. $[\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_2 + \text{Na}]^+$, 451.1844; обнаружено 451.1840; $[\text{M} + \text{K}]^+$: расч. $[\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_2 + \text{K}]^+$, 467.158; обнаружено 467.1588. ИК (cm^{-1}): 2955, 1628, 1507-1398, 1254, 1074, 833, 790.

Получение 12kk. Конверсия **6k** 100%, выход 90%. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d6): 8.69 (t, $^3\text{J}=8$ Гц, 2H), 7.87 (d, $^3\text{J}=11$ Гц, 4H), 7.62 (d, $^3\text{J}=11$ Гц, 4H), 5.96-5.84 (m, 2H), 5.20-5.06 (m, 4H), 3.92 (t, $^3\text{J}=7$ Гц, 4H), 0.33 (s, 12H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО-d6): 173.62, 166.52, 143.00, 135.88, 133.18, 126.92, 115.54, 41.99, 1.13. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, ДМСО-d6): -0.56. ^{15}N ЯМР (40 МГц,

ДМСО-d6): 109.80. HRMS (ESI) m/z $[M + H]^+$: расч. $[C_{24}H_{32}N_2O_3Si_2 + H]^+$, 453.2024; обнаружено 453.2026. ИК (cm^{-1}): 3279, 2953, 1636, 1539, 1305, 1254, 1107, 1070, 838-668.

Получение 12kl. Конверсия **6k** 75%, выход 53%. 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d6): 8.93 (t, $^3J=8$ Гц, 2H), 7.85 (d, $^3J=11$ Гц, 4H), 7.63 (d, $^3J=11$ Гц, 4H), 4.08-4.05 (m, 4H), 3.10 (t, $^4J=3$ Гц, 2H), 0.33 (s, 12H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО-d6): 165.91, 142.89, 134.68, 132.78, 126.45, 81.26, 72.79, 28.47, 0.63. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, ДМСО-d6): -0.49. ^{15}N ЯМР (40 МГц, ДМСО-d6): 107.75. HRMS (ESI) m/z $[M + H]^+$: расч. $[C_{24}H_{28}N_2O_3Si_2 + H]^+$, 449.1711; обнаружено 449.1729. ИК (cm^{-1}): 3339, 3234, 1640, 1543, 1313, 1258, 1112, 1065, 838, 794.

Получение 12km. Конверсия **6k** 84%, выход 73%. 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d6): 10.28 (s, 2H), 7.98 (d, $^3J=11$ Гц, 4H), 7.82 (d, $^3J=10$ Гц, 4H), 7.71 (d, $^3J=11$ Гц, 4H), 7.36 (t, $^3J=10$ Гц, 4H), 7.10 (t, $^3J=10$ Гц, 2H), 0.39 (s, 12H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО-d6): 166.57, 143.02, 139.16, 135.94, 132.77, 128.56, 126.88, 123.64, 120.34, 0.69. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, ДМСО-d6): -0.45. ^{15}N ЯМР (40 МГц, ДМСО): 129.14. HRMS (ESI) m/z $[M + H]^+$: расч. $[C_{30}H_{32}N_2O_3Si_2 + H]^+$, 525.2024; обнаружено 525.2082; $[M + K]^+$: расч. $[C_{30}H_{32}N_2O_3Si_2 + K]^+$, 563.1583; обнаружено 563.1574; $[M + Na]^+$: расч. $[C_{30}H_{32}N_2O_3Si_2 + Na]^+$, 547.1844; обнаружено 547.1843; $[M + NH_4]^+$: расч. $[C_{30}H_{32}N_2O_3Si_2 + NH_4]^+$, 542.2290; обнаружено 542.2286. ИК (cm^{-1}): 3268-2958, 1648, 1599, 1542, 1443, 1329, 1258, 1050, 832-758.

Получение 12kn. Конверсия **6k** 85%, выход 44%. 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d6): 10.76 (s, 2H), 8.39-8.37 (m, 2H), 8.21 (m, 2H), 8.03(d, $^3J= 11$ Гц, 4H), 7.86-7.80 (m, 2H), 7.68 (d, $^3J= 11$ Гц, 4H), 7.18-7.13 (m, 2H), 0.37 (s, 12H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО-d6): 165.97, 152.14, 147.90, 143.46, 138.06, 134.99, 132.76, 127.15, 119.79, 114.70, 0.67. ^{29}Si ЯМР (80 МГц, ДМСО-d6): -0.39. ^{15}N ЯМР (40 МГц, ДМСО-d6): 288.93, 138.27. HRMS (ESI) m/z $[M + H]^+$: расч. $[C_{28}H_{30}N_4O_3Si_2 + H]^+$, 527.1929; обнаружено 527.1964; $[M + K]^+$: расч. $[C_{28}H_{30}N_4O_3Si_2 + K]^+$, 565.1488; обнаружено 565.1482; $[M + Na]^+$: расч. $[C_{28}H_{30}N_4O_3Si_2 + Na]^+$, 549.1749;

обнаружено 549.1746. ИК (см^{-1}): 2957, 1676, 1582, 1539, 1437, 1306, 1254, 1074, 831, 794.

5. Выводы.

1. Разработан универсальный и масштабируемый метод жидкофазной аэробной [M]-/органокатализируемой функционализации Si–H- или C–H-группы в составе широкого ряда: (1) мономерных, олигомерных и полимерных кремнийорганических соединений линейной, разветвленной, циклической и каркасной (полициклической) структуры, а также (2) ароматических органических соединений с электроно-донорными или -акцепторными группами.

2. Показано, что каталитическая система на основе $\text{Co}(\text{OAc})_2$, *N*-гидроксисукцинимид в растворе MeCN (**A**) наиболее эффективна в окислении мономерных гидридсиланов, а система на основе $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, *N*-гидроксифталимида в растворе MeCN/PhH (**B**) эффективна в окислении олиго- и полимерных гидридсиланов до соответствующих силанолов. Система на основе $\text{Co}(\text{OAc})_2$, *N*-гидроксифталимида в растворе MeCN (**C**) эффективна в окислении монофункциональных *o*-, *m*-, *p*-толилсилоксанов, *n*-этилфенилсилоксанов и *n*-(*изо*-пропил)фенилсилоксанов до соответствующих карбокси-, карбонил- и гидрокси-содержащих производных. Каталитическая система на основе $\text{Co}(\text{OAc})_2$, *N*-гидроксифталимида в трехкомпонентных ($\text{AcOH}/\text{CHCl}_3/\text{HFIP}$; **C1**, **C2**) и двухкомпонентной (DCE/HFIP ; **C3**) системах растворителей эффективны в окислении ди-, олиго- и полифункциональных *n*-толилсиланов/-силоксанов до соответствующих *n*-карбокси-производных. На примере систем **A**, **C**, **C1** и **C2** показана применимость разработанных условий аэробного окисления для получения практически ценных ароматических карбоновых кислот.

3. Отработаны методики выделения продуктов в индивидуальном виде, большинство из которых ранее не были описаны в литературе, и исследовано их строение с использованием современных методов анализа: ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР-спектроскопии, с использованием 1D- и 2D-методик; ИК-спектроскопии; масс-спектрометрии (HRMS ESI); ГПХ и РСА.

4. Изучены физико-химические свойства полученных функционализированных КОС, в частности, показан потенциал их применимости

в органической, элементоорганической и полимерной химии. На основе силоксанолов и алкоксисиланов получены первые примеры гантелеобразных и привитых полимеров с полностью силоксановым остовом. Показана возможность химической модификации *n*-карбоксифенилсилоксанов с получением Si-содержащих производных бензойных кислот: амидов, сложных эфиров, сложных тиоэфиров.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Разработанный способ [M]-/органокатализируемого аэробного окисления может стать более эффективной и экологичной альтернативой существующим промышленным методам получения таких важных крупнотоннажных органических продуктов, как бензойная и терефталевая кислоты. В будущем этот подход может позволить упростить технологическую схему их производства, снизить энергетические затраты, а также расширить ряд выпускаемых промышленностью O-содержащих продуктов, включая функционализированные кремнийорганические соединения.

6. Список публикаций автора по теме диссертации

Статьи:

1. Arzumanyan A.V. Aerobic Co or Cu/NHPI-catalyzed oxidation of hydride siloxanes: synthesis of siloxanols / Arzumanyan A.V., Goncharova I.K., Novikov R.A., Milenin S.A., Boldyrev K.L., Solyev P.N., Tkachev Y.V., Volodin A.D., Smol'yakov A.F., Korlyukov A.A. // Green Chem. – 2018. – Vol. 20. – № 7. – P. 1467-1471.

2. Goncharova I.K. Aerobic Co-/N-Hydroxysuccinimide-Catalyzed Oxidation of p-Tolylsiloxanes to p-Carboxyphenylsiloxanes: Synthesis of Functionalized Siloxanes as Promising Building Blocks for Siloxane-Based Materials / Goncharova I.K., Silaeva K.P., Arzumanyan A.V., Anisimov A.A., Milenin S.A., Novikov R.A., Solyev P.N., Tkachev Y.V., Volodin A.D., Korlyukov A.A., Muzafarov A.M. // J. Am. Chem. Soc. – 2019. – Vol. 141. – № 5. – P. 2143-2151.

3. Goncharova I.K. Dumbbell-Shaped, Graft and Bottlebrush Polymers with All-Siloxane Nature: Synthetic Methodology, Thermal, and Rheological Behavior / Goncharova I.K., Tukhvatshin R.S., Kholodkov D.N., Novikov R.A., Solodilov V.I., Arzumanyan A.V. // Macromol. Rapid Commun. – 2021. – Vol. 42. – № 5. – P. 2000645.

4. Goncharova I.K. Complementary Cooperative Catalytic Systems in the Aerobic Oxidation of a Wide Range of Si–H-Reagents to Si–OH-Products: From Monomers to Oligomers and Polymers / Goncharova I.K., Tukhvatshin R.S., Novikov R.A., Volodin A.D., Korlyukov A.A., Lakhtin V.G., Arzumanyan A.V. // Eur. J. Org. Chem. – 2022. – Vol. 2022. – № 35. – P. 202200871.

5. Goncharova I.K. Siloxane-containing derivatives of benzoic acid: chemical transformation of the carboxyl group / Goncharova I.K., Ulianova E.A., Novikov R.A., Volodin A.D., Korlyukov A.A., Arzumanyan A.V. // New J. Chem. – 2022. – Vol. 46. – № 37. – P. 18041-18047.

Патенты:

1. А.В. Арзуманян, А.М. Музафаров, И.К. Гончарова, А.А. Калинина. Способ получения силанолов из гидридсиланов, РФ патент 2633351, приоритет 12.10.2017.

2. А.В. Арзуманян, И.К. Гончарова, В.Г. Лахтин. Способ получения силанолов из гидросиланов, РФ патент 2022121256, приоритет 04.08.2022.

Список сокращений и условных обозначений

KOC – кремнийорганические соединения

ПДМС – полидиметилсилоксан

BDE – bond dissociation energy, энергия диссоциации связи

BMIM – butyl-methyl-imidazolate

BTC – 1,3,5-benzenetricarboxylate

BDC – 1,4-benzenedicarboxylate

CDI – 1,1'-carbonyldiimidazole

COF – covalent organic framework, ковалентно-связанный органический каркасный полимер

DABCO – 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane

DBU – 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene

DMAP – N,N-dimethylaminopyridine

HOI – водородно-связанный органический каркасный полимер

KA oil – ketone-alcohol oil, смесь циклогексанона и циклогексанола

MeIm – N-methylimidazole

MOF – metal-organic framework, металл-органический координационный (каркасный) полимер

MTBD – methyltriazabicyclodecene

NHPI – N-гидроксифталимид

NHSI – N-гидроксисукцинимид

SAC – single-atom catalyst, монометаллический катализатор

SBA-15 – аморфный мезопористый силикагель

TBD – 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene

TMG – 1,1,3,3-tetramethylguanidine

TPP – 2,4,6-tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazine

T_g – температура стеклования

T^{5%} – температура начала терморазложения (5% потери массы)

Список литературы

1. Abakumov G. A., Piskunov A. V., Cherkasov V. K., Fedushkin I. L., Ananikov V. P., Eremin D. B., Gordeev E. G., Beletskaya I. P., Averin A. D., Bochkarev M. N. Organoelement chemistry: Promising growth areas and challenges // *Russian Chemical Reviews*. – 2018. – Т. 87, № 5. – С. 393.
2. Akinwande D., Huyghebaert C., Wang C.-H., Serna M. I., Goossens S., Li L.-J., Wong H. S. P., Koppens F. H. L. Graphene and two-dimensional materials for silicon technology // *Nature*. – 2019. – Т. 573, № 7775. – С. 507-518.
3. De Marco M. L., Semlali S., Korgel B. A., Barois P., Drisko G. L., Aymonier C. Silicon-Based Dielectric Metamaterials: Focus on the Current Synthetic Challenges // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2018. – Т. 57, № 17. – С. 4478-4498.
4. Mark J. E. Some Interesting Things about Polysiloxanes // *Accounts of Chemical Research*. – 2004. – Т. 37, № 12. – С. 946-953.
5. Vidal F., Jäkle F. Functional Polymeric Materials Based on Main-Group Elements // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – Т. 58, № 18. – С. 5846-5870.
6. Wolf M. P., Salieb-Beugelaar G. B., Hunziker P. PDMS with designer functionalities—Properties, modifications strategies, and applications // *Progress in Polymer Science*. – 2018. – Т. 83. – С. 97-134.
7. Racles C., Dascalu M., Bele A., Cazacu M. Reactive and Functional Silicones for Special Applications // *Reactive and Functional Polymers Volume One : Biopolymers, Polyesters, Polyurethanes, Resins and Silicones / Gutiérrez T. J.* – Cham: Springer International Publishing, 2020. – С. 235-291.
8. Denmark S. E., Ambrosi A. Why You Really Should Consider Using Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Silanols and Silanolates // *Organic Process Research & Development*. – 2015. – Т. 19, № 8. – С. 982-994.
9. Komiyama T., Minami Y., Hiyama T. Recent Advances in Transition-Metal-Catalyzed Synthetic Transformations of Organosilicon Reagents // *ACS Catalysis*. – 2017. – Т. 7, № 1. – С. 631-651.
10. Mori A., Danda Y., Fujii T., Hirabayashi K., Osakada K. Hydroxorhodium Complex-Catalyzed Carbon–Carbon Bond-Forming Reactions of Silanediols with α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds. Mizoroki-Heck-Type Reaction vs Conjugate Addition // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – Т. 123, № 43. – С. 10774-10775.
11. Oi S., Honma Y., Inoue Y. Conjugate Addition of Organosiloxanes to α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds Catalyzed by a Cationic Rhodium Complex // *Organic Letters*. – 2002. – Т. 4, № 4. – С. 667-669.
12. Parasram M., Gevorgyan V. Silicon-Tethered Strategies for C–H Functionalization Reactions // *Accounts of Chemical Research*. – 2017. – Т. 50, № 8. – С. 2038-2053.
13. Beemelmans C., Husmann R., Whelligan D. K., Özçubukçu S., Bolm C. Planar-Chiral Bis-silanols and Diols as H-Bonding Asymmetric Organocatalysts // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2012. – Т. 2012, № 18. – С. 3373-3376.

14. Diemoz K. M., Hein J. E., Wilson S. O., Fettinger J. C., Franz A. K. Reaction Progress Kinetics Analysis of 1,3-Disiloxanediols as Hydrogen-Bonding Catalysts // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – T. 82, № 13. – C. 6738-6747.
15. Jagannathan J. R., Diemoz K. M., Targos K., Fettinger J. C., Franz A. K. Kinetic and Binding Studies Reveal Cooperativity and Off-Cycle Competition for H-Bonding Catalysis with Silsesquioxane Silanols // *Chemistry – A European Journal*. – 2019. – T. 25, № 65. – C. 14953-14958.
16. Liu M., Tran N. T., Franz A. K., Lee J. K. Gas-Phase Acidity Studies of Dual Hydrogen-Bonding Organic Silanols and Organocatalysts // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2011. – T. 76, № 17. – C. 7186-7194.
17. Schafer A. G., Wieting J. M., Mattson A. E. Silanediols: A New Class of Hydrogen Bond Donor Catalysts // *Organic Letters*. – 2011. – T. 13, № 19. – C. 5228-5231.
18. Franz A. K., Wilson S. O. Organosilicon Molecules with Medicinal Applications // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2013. – T. 56, № 2. – C. 388-405.
19. Min G. K., Hernández D., Skrydstrup T. Efficient Routes to Carbon–Silicon Bond Formation for the Synthesis of Silicon-Containing Peptides and Azasilaheterocycles // *Accounts of Chemical Research*. – 2013. – T. 46, № 2. – C. 457-470.
20. Ramesh R., Reddy D. S. Quest for Novel Chemical Entities through Incorporation of Silicon in Drug Scaffolds // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2018. – T. 61, № 9. – C. 3779-3798.
21. Kim Y.-m., Farrah S., Baney R. H. Structure–antimicrobial activity relationship for silanols, a new class of disinfectants, compared with alcohols and phenols // *International Journal of Antimicrobial Agents*. – 2007. – T. 29, № 2. – C. 217-222.
22. Hurkes N., Ehmann H. M. A., List M., Spirk S., Bussiek M., Belaj F., Pietschnig R. Silanol-Based Surfactants: Synthetic Access and Properties of an Innovative Class of Environmentally Benign Detergents // *Chemistry – A European Journal*. – 2014. – T. 20, № 30. – C. 9330-9335.
23. Delley M. F., Lapadula G., Núñez-Zarur F., Comas-Vives A., Kalendra V., Jeschke G., Baabe D., Walter M. D., Rossini A. J., Lesage A., Emsley L., Maury O., Copéret C. Local Structures and Heterogeneity of Silica-Supported M(III) Sites Evidenced by EPR, IR, NMR, and Luminescence Spectroscopies // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – T. 139, № 26. – C. 8855-8867.
24. Garg S., Unruh D. K., Krempner C. Zirconium and hafnium polyhedral oligosilsesquioxane complexes – green homogeneous catalysts in the formation of bio-derived ethers via a MPV/etherification reaction cascade // *Catalysis Science & Technology*. – 2021. – T. 11, № 1. – C. 211-218.
25. Kelly R. P., Maron L., Scopelliti R., Mazzanti M. Reduction of a Cerium(III) Siloxide Complex To Afford a Quadruple-Decker Arene-Bridged Cerium(II) Sandwich // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2017. – T. 56, № 49. – C. 15663-15666.
26. Kuciński K., Hreczycho G. A Highly Effective Route to Si–O–Si Moieties through O-Silylation of Silanols and Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Silanols with Disilazanes // *ChemSusChem*. – 2019. – T. 12, № 5. – C. 1043-1048.
27. Matsumoto K., Shimada S., Sato K. Sequence-Controlled Catalytic One-Pot Synthesis of Siloxane Oligomers // *Chemistry – A European Journal*. – 2019. – T. 25, № 4. – C. 920-928.

28. Pattanaik S., Gunanathan C. Cobalt-Catalyzed Selective Synthesis of Disiloxanes and Hydrodisiloxanes // *ACS Catalysis*. – 2019. – T. 9, № 6. – C. 5552-5561.
29. Brook M. A. New Control Over Silicone Synthesis using SiH Chemistry: The Piers–Rubinsztajn Reaction // *Chemistry – A European Journal*. – 2018. – T. 24, № 34. – C. 8458-8469.
30. Lim H.-R., Kim H. S., Qazi R., Kwon Y.-T., Jeong J.-W., Yeo W.-H. Advanced Soft Materials, Sensor Integrations, and Applications of Wearable Flexible Hybrid Electronics in Healthcare, Energy, and Environment // *Advanced Materials*. – 2020. – T. 32, № 15. – C. 1901924.
31. Skov A. L., Yu L. Optimization Techniques for Improving the Performance of Silicone-Based Dielectric Elastomers // *Advanced Engineering Materials*. – 2018. – T. 20, № 5. – C. 1700762.
32. Cervantes J., Zárraga R., Salazar-Hernández C. Organotin catalysts in organosilicon chemistry // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2012. – T. 26, № 4. – C. 157-163.
33. Kholodkov D. N., Arzumanyan A. V., Novikov R. A., Kashin A. S., Polezhaev A. V., Vasil'ev V. G., Muzafarov A. M. Silica-Based Aerogels with Tunable Properties: The Highly Efficient BF₃-Catalyzed Preparation and Look inside Their Structure // *Macromolecules*. – 2021. – T. 54, № 4. – C. 1961-1975.
34. Kuroda K., Shimojima A., Kawahara K., Wakabayashi R., Tamura Y., Asakura Y., Kitahara M. Utilization of Alkoxysilyl Groups for the Creation of Structurally Controlled Siloxane-Based Nanomaterials // *Chemistry of Materials*. – 2014. – T. 26, № 1. – C. 211-220.
35. Lin S. B., Durfee L. D., Ekeland R. A., McVie J., Schalaus G. K. Recent advances in silicone pressure-sensitive adhesives // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 2007. – T. 21, № 7. – C. 605-623.
36. Murugavel R., Walawalkar M. G., Dan M., Roesky H. W., Rao C. N. R. Transformations of Molecules and Secondary Building Units to Materials: A Bottom-Up Approach // *Accounts of Chemical Research*. – 2004. – T. 37, № 10. – C. 763-774.
37. Suzuki J., Shimojima A., Fujimoto Y., Kuroda K. Stable Silanetriols That Contain tert-Alkoxy Groups: Versatile Precursors of Siloxane-Based Nanomaterials // *Chemistry – A European Journal*. – 2008. – T. 14, № 3. – C. 973-980.
38. Unno M., Endo H. Silanols as Building Blocks for Nanomaterials // *Novel Nanoscale Hybrid Materials*. – 2018. – C. 1-31.
39. Zhang R., Mark J. E., Pinhas A. R. Dehydrocoupling Polymerization of Bis-silanes and Disilanol to Poly(silphenylenesiloxane) As Catalyzed by Rhodium Complexes // *Macromolecules*. – 2000. – T. 33, № 10. – C. 3508-3510.
40. Chandrasekhar V., Boomishankar R., Nagendran S. Recent Developments in the Synthesis and Structure of Organosilanols // *Chemical Reviews*. – 2004. – T. 104, № 12. – C. 5847-5910.
41. Corey J. Y. Reactions of Hydrosilanes with Transition Metal Complexes // *Chemical Reviews*. – 2016. – T. 116, № 19. – C. 11291-11435.
42. Obligacion J. V., Chirik P. J. Earth-abundant transition metal catalysts for alkene hydrosilylation and hydroboration // *Nature Reviews Chemistry*. – 2018. – T. 2, № 5. – C. 15-34.

43. Arkles B. Silane coupling agents: connecting across boundaries // Gelest Inc.: Morrisville, PA, USA. – 2014.
44. Arkles B., Kimble E., Goff J. Reactive Silicones: Forging New Polymer Links // Gelest Inc.: Morrisville, PA, USA. – 2016.
45. Du X., Huang Z. Advances in Base-Metal-Catalyzed Alkene Hydrosilylation // ACS Catalysis. – 2017. – T. 7, № 2. – C. 1227-1243.
46. Davies R. P., Less R. J., Lickiss P. D., Robertson K., White A. J. P. Tetravalent Silicon Connectors $\text{MenSi}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_{4-n}$ ($n = 0, 1, 2$) for the Construction of Metal–Organic Frameworks // Inorganic Chemistry. – 2008. – T. 47, № 21. – C. 9958-9964.
47. Ghatge N. D., Mohite S. S. Disiloxane-containing difunctional compounds: Synthesis and reactivity of 1,3-bis-(p-isocyanatophenyl) disiloxanes // Polyhedron. – 1987. – T. 6, № 3. – C. 435-440.
48. Gorodov V. V., Milenin S. A., Demchenko N. V. Carboxyl-containing polydimethylsiloxanes: Synthesis and properties // INEOS open. – 2020. – T. 3. – C. 43-54.
49. Kinoshita S., Watase S., Matsukawa K., Kaneko Y. Selective Synthesis of cis–trans–cis Cyclic Tetrasiloxanes and the Formation of Their Two-Dimensional Layered Aggregates // Journal of the American Chemical Society. – 2015. – T. 137, № 15. – C. 5061-5065.
50. Liu H., Kondo S.-i., Takeda N., Unno M. Synthesis of Octacarboxy Spherosilicate // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – T. 130, № 31. – C. 10074-10075.
51. Martínez-Ruggerio G., Arbe A., Colmenero J., Alegría A. Supramolecular Self-Assembly of Monocarboxydecyl-Terminated Dimethylsiloxane Oligomer // Macromolecules. – 2017. – T. 50, № 21. – C. 8688-8697.
52. Raclès C., Silion M., Sacarescu L. Multi-tasking pyridyl-functionalized siloxanes // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2018. – T. 547. – C. 102-110.
53. Zaltariov M.-F., Cazacu M. Chapter Five - Coordination compounds with siloxane/silane-containing ligands capable of self-assembly at nano/micro scale in solid state and in solution // Advances in Inorganic Chemistry / Ruiz-Molina D., van Eldik R. Academic Press, 2020. – C. 155-196.
54. Delmas L. C., Horton P. N., White A. J. P., Coles S. J., Lickiss P. D., Davies R. P. Siloxane-based linkers in the construction of hydrogen bonded assemblies and porous 3D MOFs // Chemical Communications. – 2017. – T. 53, № 93. – C. 12524-12527.
55. Goncharova I. K., Arzumanyan A. V., Milenin S. A., Muzafarov A. M. Use of $\text{MnCl}_2/\text{tBuOOH}$ oxidizing system for conversion of p-tolyldisiloxanes to p-carboxyphenyldisiloxanes // Journal of Organometallic Chemistry. – 2018. – T. 862. – C. 28-30.
56. Lewis D. W., Gainer G. C. The Oxidation of Tetramethyl-1,3-bis-(p-tolyl)-disiloxane to 1,3-Bis-(p-carboxyphenyl)-tetramethyldisiloxane // Journal of the American Chemical Society. – 1952. – T. 74, № 11. – C. 2931-2933.
57. Speck S. B. Silicon-Containing Condensation Polymers // The Journal of Organic Chemistry. – 1953. – T. 18, № 12. – C. 1689-1700.

58. Delmas L. C., Horton P. N., White A. J. P., Coles S. J., Lickiss P. D., Davies R. P. Studies on the structural diversity of MOFs containing octahedral siloxane-backboned connectors // *Polyhedron*. – 2019. – T. 157. – C. 25-32.
59. Delmas L. C., White A. J. P., Pugh D., Evans A., Isbell M. A., Heng J. Y. Y., Lickiss P. D., Davies R. P. Stable metal–organic frameworks with low water affinity built from methyl-siloxane linkers // *Chemical Communications*. – 2020. – T. 56, № 57. – C. 7905-7908.
60. Pugh D., Ashworth E., Robertson K., Delmas L. C., White A. J. P., Horton P. N., Tizzard G. J., Coles S. J., Lickiss P. D., Davies R. P. Metal–Organic Frameworks Constructed from Group 1 Metals (Li, Na) and Silicon-Centered Linkers // *Crystal Growth & Design*. – 2019. – T. 19, № 1. – C. 487-497.
61. Yuan B., Gou G., Fan T., Liu M., Ma Y., Matsuda R., Li L. Delicate and Fast Photochemical Surface Modification of 2D Photoresponsive Organosilicon Metal–Organic Frameworks // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2022. – T. 61, № 28. – C. e202204568.
62. Fatiadi A. J. The Classical Permanganate Ion: Still a Novel Oxidant in Organic Chemistry // *Synthesis*. – 1987. – T. 1987, № 02. – C. 85-127.
63. Mitewa M., Bontchev P. R. Chromium(V) coordination chemistry // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1985. – T. 61. – C. 241-272.
64. Bales B. C., Brown P., Dehestani A., Mayer J. M. Alkane Oxidation by Osmium Tetroxide // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – T. 127, № 9. – C. 2832-2833.
65. Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives. ISSN. / Jones C. W., Clark J. H., Braithwaite M. J.: Royal Society of Chemistry, 2007. ISSN.
66. Ghogare A. A., Greer A. Using Singlet Oxygen to Synthesize Natural Products and Drugs // *Chemical Reviews*. – 2016. – T. 116, № 17. – C. 9994-10034.
67. Green Oxidation in Organic Synthesis. – Hoboken, NJ: John Wiley & Sons Ltd, 2019.
68. *Frontiers of Green Catalytic Selective Oxidations*. Springer, 2019.
69. Sterckx H., Morel B., Maes B. U. W. Catalytic Aerobic Oxidation of C(sp³)–H Bonds // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – T. 58, № 24. – C. 7946-7970.
70. Liu J., Guðmundsson A., Bäckvall J.-E. Efficient Aerobic Oxidation of Organic Molecules by Multistep Electron Transfer // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2021. – T. 60, № 29. – C. 15686-15704.
71. Rajeshwaran P., Trouvé J., Youssef K., Gramage-Doria R. Sustainable Wacker-Type Oxidations // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2022. – T. 61, № 50. – C. e202211016.
72. Tang C., Qiu X., Cheng Z., Jiao N. Molecular oxygen-mediated oxygenation reactions involving radicals // *Chemical Society Reviews*. – 2021. – T. 50, № 14. – C. 8067-8101.
73. Hermans I., Jacobs P., Peeters J. Autoxidation catalysis with N-hydroxyimides: more-reactive radicals or just more radicals? // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2007. – T. 9, № 6. – C. 686-690.

74. Della Pina C., Falletta E., Prati L., Rossi M. Selective oxidation using gold // *Chemical Society Reviews*. – 2008. – T. 37, № 9. – C. 2077-2095.
75. Schuchardt U., Cardoso D., Sercheli R., Pereira R., da Cruz R. S., Guerreiro M. C., Mandelli D., Spinacé E. V., Pires E. L. Cyclohexane oxidation continues to be a challenge // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – T. 211, № 1. – C. 1-17.
76. Wertz S., Studer A. Nitroxide-catalyzed transition-metal-free aerobic oxidation processes // *Green Chemistry*. – 2013. – T. 15, № 11. – C. 3116-3134.
77. Teles J. H., Hermans I., Franz G., Sheldon R. A. Oxidation // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2015. – C. 1-103.
78. Oxygen: The Key to Stereoelectronic Control in Chemistry. / I. Alabugin L. K.: American Chemical Society, 2023.
79. Meunier B., de Visser S. P., Shaik S. Mechanism of Oxidation Reactions Catalyzed by Cytochrome P450 Enzymes // *Chemical Reviews*. – 2004. – T. 104, № 9. – C. 3947-3980.
80. Chen M. S., White M. C. Combined Effects on Selectivity in Fe-Catalyzed Methylene Oxidation // *Science*. – 2010. – T. 327, № 5965. – C. 566-571.
81. Newhouse T., Baran P. S. If C–H Bonds Could Talk: Selective C–H Bond Oxidation // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – T. 50, № 15. – C. 3362-3374.
82. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. CRC Press., 2007.
83. Siegbahn P. E. M. Theoretical Study of O₂ Reduction and Water Oxidation in Multicopper Oxidases // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2020. – T. 124, № 28. – C. 5849-5855.
84. Kim H. Y., Oh K. Recent advances in the copper-catalyzed aerobic Csp³–H oxidation strategy // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2021. – T. 19, № 16. – C. 3569-3583.
85. Nagarjun N., Dhakshinamoorthy A. A Cu-Doped ZIF-8 metal organic framework as a heterogeneous solid catalyst for aerobic oxidation of benzylic hydrocarbons // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – T. 43, № 47. – C. 18702-18712.
86. Huang G., Mo L.-Q., Cai J.-L., Cao X., Peng Y., Guo Y.-A., Wei S.-J. Environmentally friendly and efficient catalysis of cyclohexane oxidation by iron meso-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin immobilized on zinc oxide // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – T. 162. – C. 364-371.
87. Shibata S., Sugahara K., Kamata K., Hara M. Liquid-phase oxidation of alkanes with molecular oxygen catalyzed by high valent iron-based perovskite // *Chemical Communications*. – 2018. – T. 54, № 50. – C. 6772-6775.
88. Mittal R., Awasthi S. K. Metal–Organic Framework-Derived Mn₃O₄/Co₃O₄/C/SiO₂ Nanostructures for Catalytic Oxidation Reactions // *ACS Applied Nano Materials*. – 2022. – T. 5, № 6. – C. 7831-7840.
89. Bhandari S., Andola S. C., Kothari A. C., Khurana D., Singh S., Poddar M. K., Khan T. S., Sasaki T., Prasad V. V. D. N., Bal R. Solvent-free selective oxidation of cyclohexane to KA oil in air over CoWO₄@W18O₄₉ catalyst // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2023. – T. 11, № 2. – C. 109380.

90. Long J., Liu H., Wu S., Liao S., Li Y. Selective Oxidation of Saturated Hydrocarbons Using Au–Pd Alloy Nanoparticles Supported on Metal–Organic Frameworks // *ACS Catalysis*. – 2013. – T. 3, № 4. – C. 647-654.
91. Nilforoushan S., Ghiaci M., Mahdi Hosseini S., Kulinich S. A., Wunderlich W., Farrokhpour H. In situ generated Ligand-Free gold nanoparticles in polyvinylpyrrolidone solution assisted laser in liquid method for green oxidation of cyclohexane to adipic acid with high yield // *Applied Surface Science*. – 2022. – T. 581. – C. 152388.
92. Biswas R., Das S. K., Bhaduri S. N., Bhaumik A., Biswas P. AgNPs Immobilized over Functionalized 2D Hexagonal SBA-15 for Catalytic C–H Oxidation of Hydrocarbons with Molecular Oxygen under Solvent-Free Conditions // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2020. – T. 8, № 15. – C. 5856-5867.
93. Cancino P., Paredes-García V., Aguirre P., Spodine E. A reusable CuII based metal–organic framework as a catalyst for the oxidation of olefins // *Catalysis Science & Technology*. – 2014. – T. 4, № 8. – C. 2599-2607.
94. Lee D. H., Kim H. S. Catalytic cyclohexene oxidation in the nano channels of a copper silicate material // *Applied Catalysis A: General*. – 2019. – T. 574. – C. 71-78.
95. Büker J., Huang X., Bitzer J., Kleist W., Muhler M., Peng B. Synthesis of Cu Single Atoms Supported on Mesoporous Graphitic Carbon Nitride and Their Application in Liquid-Phase Aerobic Oxidation of Cyclohexene // *ACS Catalysis*. – 2021. – T. 11, № 13. – C. 7863-7875.
96. Yang D., Jiang T., Wu T., Zhang P., Han H., Han B. Highly selective oxidation of cyclohexene to 2-cyclohexene-1-one in water using molecular oxygen over Fe–Co–g-C₃N₄ // *Catalysis Science & Technology*. – 2016. – T. 6, № 1. – C. 193-200.
97. Kohantorabi M., Gholami M. R. Cyclohexene oxidation catalyzed by flower-like core-shell Fe₃O₄@Au/metal organic frameworks nanocomposite // *Materials Chemistry and Physics*. – 2018. – T. 213. – C. 472-481.
98. Li L., Liu Z., Tang S., Li J., Ren X., Yang G., Li H., Yuan B. Amphiphilic ligands for Cu-catalyzed aerobic oxidation to synthesize 9-fluorenones in water // *Catalysis Communications*. – 2019. – T. 127. – C. 34-38.
99. Selvaraj M., Bhaumik A., Assiri M. A., Subrahmanyam C., Ha C.-S. Green oxidation of alkylaromatics using molecular oxygen over mesoporous manganese silicate catalysts // *Dalton Transactions*. – 2020. – T. 49, № 28. – C. 9710-9718.
100. Li J., Zhang R., Liu Y., Sun T., Jia J., Guo M. Enhanced catalytic activity of toluene oxidation over in-situ prepared Mn₃O₄-Fe₂O₃ with acid-etching treatment // *Catalysis Communications*. – 2023. – T. 174. – C. 106581.
101. Zahedi S., Safaei E. A tetra-cationic tetrapyrrolineporphyrinato Iron(II) grafted onto sulfonated SBA-15 as a novel heterogeneous catalyst for the aerobic oxidation of C(sp³)-H bonds in alkanes // *Applied Surface Science*. – 2021. – T. 552. – C. 149379.
102. Lin X., Nie Z., Zhang L., Mei S., Chen Y., Zhang B., Zhu R., Liu Z. Nitrogen-doped carbon nanotubes encapsulate cobalt nanoparticles as efficient catalysts for aerobic and solvent-free selective oxidation of hydrocarbons // *Green Chemistry*. – 2017. – T. 19, № 9. – C. 2164-2173.

103. Jiang Y., Zhang C., Li Y., Jiang P., Jiang J., Leng Y. Solvent-free aerobic selective oxidation of hydrocarbons catalyzed by porous graphitic carbon encapsulated cobalt composites // *New Journal of Chemistry*. – 2018. – T. 42, № 20. – C. 16829-16835.
104. Shen H.-M., Ye H.-L., Ni J.-Y., Wang K.-K., Zhou X.-Y., She Y.-B. Oxidation of α CH bonds in alkyl aromatics with O₂ catalyzed by highly dispersed cobalt(II) coordinated in confined reaction channel of porphyrin-based POFs with simultaneously enhanced conversion and selectivity // *Chemical Engineering Science*. – 2023. – T. 270. – C. 118472.
105. Luo J., Xuan K., Wang Y., Li F., Wang F., Pu Y., Li L., Zhao N., Xiao F. Aerobic oxidation of fluorene to fluorenone over Co–Cu bimetal oxides // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – T. 43, № 22. – C. 8428-8438.
106. Liu J., Meng R., Jian P., Jian R. CeO₂ Nanoparticle-Decorated Co₃O₄ Microspheres for Selective Oxidation of Ethylbenzene with Molecular Oxygen under Solvent- and Additive-Free Conditions // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2020. – T. 8, № 45. – C. 16791-16802.
107. Chen Z., Deng Y., Yang G., Zhu Y.-N., Zhang Q., Liu Z., Cao Y., Peng F. Understanding of Cumene Oxidation Catalyzed by Metal–Nitrogen–Carbon through Theoretical Simulations and Kinetic Validation // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2023. – T. 11, № 14. – C. 5773-5781.
108. Nozawa-Kumada K., Matsuzawa Y., Ono K., Shigeno M., Kondo Y. Copper-catalyzed aerobic double functionalization of benzylic C(sp³)–H bonds for the synthesis of 3-hydroxyisoindolinones // *Chemical Communications*. – 2021. – T. 57, № 69. – C. 8604-8607.
109. Kawasaki S., Kamata K., Hara M. Dioxygen Activation by a Hexagonal SrMnO₃ Perovskite Catalyst for Aerobic Liquid-Phase Oxidation // *ChemCatChem*. – 2016. – T. 8, № 20. – C. 3247-3253.
110. Khodaei M. M., Dehghan M. Synthesis and characterization of Co₃O₄ immobilized on dipeptide-functionalized silica-coated magnetite nanoparticles as a catalyst for the selective aerobic oxidation of alcohols // *New Journal of Chemistry*. – 2018. – T. 42, № 14. – C. 11381-11389.
111. Mao F., Qi Z., Fan H., Sui D., Chen R., Huang J. Heterogeneous cobalt catalysts for selective oxygenation of alcohols to aldehydes, esters and nitriles // *RSC Advances*. – 2017. – T. 7, № 3. – C. 1498-1503.
112. Bai C., Li A., Yao X., Liu H., Li Y. Efficient and selective aerobic oxidation of alcohols catalysed by MOF-derived Co catalysts // *Green Chemistry*. – 2016. – T. 18, № 4. – C. 1061-1069.
113. Sterckx H., De Houwer J., Mensch C., Caretti I., Tehrani K. A., Herrebout W. A., Van Doorslaer S., Maes B. U. W. Mechanism of the CuII-catalyzed benzylic oxygenation of (aryl)(heteroaryl)methanes with oxygen // *Chemical Science*. – 2016. – T. 7, № 1. – C. 346-357.
114. De Houwer J., Abbaspour Tehrani K., Maes B. U. W. Synthesis of Aryl(di)azinyl Ketones through Copper- and Iron-catalyzed Oxidation of the Methylene Group of Aryl(di)azinylmethanes // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – T. 51, № 11. – C. 2745-2748.

115. Sterckx H., Sambiagio C., Lemièrre F., Tehrani K. A., Maes B. U. W. Iron-Catalyzed Aerobic Oxidation of (Alkyl)(aryl)azinylmethanes // *Synlett.* – 2017. – T. 28, № 13. – C. 1564-1569.
116. Abe T., Tanaka S., Ogawa A., Tamura M., Sato K., Itoh S. Copper-catalyzed Selective Oxygenation of Methyl and Benzyl Substituents in Pyridine with O₂ // *Chemistry Letters.* – 2016. – T. 46, № 3. – C. 348-350.
117. Sterckx H., De Houwer J., Mensch C., Herrebout W., Tehrani K. A., Maes B. U. W. Base metal-catalyzed benzylic oxidation of (aryl)(heteroaryl)methanes with molecular oxygen // *Beilstein Journal of Organic Chemistry.* – 2016. – T. 12. – C. 144-153.
118. Liu J., Zhang X., Yi H., Liu C., Liu R., Zhang H., Zhuo K., Lei A. Chloroacetate-Promoted Selective Oxidation of Heterobenzylic Methylenes under Copper Catalysis // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2015. – T. 54, № 4. – C. 1261-1265.
119. Liu M., Chen T., Yin S.-F. Copper-catalysed aerobic oxidative esterification of N-heteroaryl methanes with alcohols // *Catalysis Science & Technology.* – 2016. – T. 6, № 3. – C. 690-693.
120. Sterckx H., Sambiagio C., Médran-Navarrete V., Maes B. U. W. Copper-Catalyzed Aerobic Oxygenation of Benzylpyridine N-Oxides and Subsequent Post-Functionalization // *Advanced Synthesis & Catalysis.* – 2017. – T. 359, № 18. – C. 3226-3236.
121. Markó I. E., Gautier A., Dumeunier R., Doda K., Philippart F., Brown S. M., Urch C. J. Efficient, Copper-Catalyzed, Aerobic Oxidation of Primary Alcohols // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2004. – T. 43, № 12. – C. 1588-1591.
122. Parmeggiani C., Matassini C., Cardona F. A step forward towards sustainable aerobic alcohol oxidation: new and revised catalysts based on transition metals on solid supports // *Green Chemistry.* – 2017. – T. 19, № 9. – C. 2030-2050.
123. Poreddy R., Engelbrekt C., Riisager A. Copper oxide as efficient catalyst for oxidative dehydrogenation of alcohols with air // *Catalysis Science & Technology.* – 2015. – T. 5, № 4. – C. 2467-2477.
124. Adil S. F., Assal M. E., Shaik M. R., Kuniyil M., AlOtaibi N. M., Khan M., Sharif M., Alam M. M., Al-Warthan A., Mohammed J. A., Siddiqui M. R., Tahir M. N. A Facile Synthesis of ZrO_x-MnCO₃/Graphene Oxide (GRO) Nanocomposites for the Oxidation of Alcohols using Molecular Oxygen under Base Free Conditions // *Catalysts.* – 2019.
125. Senthamarai T., Chandrashekhar V. G., Rockstroh N., Rabeah J., Bartling S., Jagadeesh R. V., Beller M. A universal catalyst for aerobic oxidations to synthesize (hetero)aromatic aldehydes, ketones, esters, acids, nitriles, and amides // *Chem.* – 2022. – T. 8, № 2. – C. 508-531.
126. Li M., Fu X., Peng L., Bai L., Wu S., Kan Q., Guan J. Synthesis of Three-Dimensional-Ordered Mesoporous Cobalt Oxides for Selective Oxidation of Benzyl Alcohol // *ChemistrySelect.* – 2017. – T. 2, № 29. – C. 9486-9489.
127. Zhang Q., Fu X., Kan Q., Guan J. Efficient Conversion of Benzyl Alcohol on a Mesoporous Co₃O₄ // *Industrial & Engineering Chemistry Research.* – 2019. – T. 58, № 12. – C. 4774-4779.

128. Sun Y., Ma H., Luo Y., Zhang S., Gao J., Xu J. Activation of Molecular Oxygen Using Durable Cobalt Encapsulated with Nitrogen-Doped Graphitic Carbon Shells for Aerobic Oxidation of Lignin-Derived Alcohols // *Chemistry – A European Journal*. – 2018. – T. 24, № 18. – C. 4653-4661.
129. Wu J., Hua W., Yue Y., Gao Z. A Highly Efficient Bifunctional Catalyst CoOx/tri-g-C₃N₄ for One-Pot Aerobic Oxidation–Knoevenagel Condensation Reaction // *Catalysts*. – 2020.
130. Lu M., Hu X., Hu Q., Yang H., Lai D., Yan X., Feng R., Zhao G. Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with air using ZIF-67 derived catalysts // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2021. – T. 629. – C. 127520.
131. Ma X., Chen F., Zhang X., Wang T., Yuan S., Wang X., Li T., Gao J. Hierarchical Co@C-N synthesized by the confined pyrolysis of ionic liquid@metal–organic frameworks for the aerobic oxidation of alcohols // *New Journal of Chemistry*. – 2022. – T. 46, № 16. – C. 7528-7536.
132. Hu X., Zhang M., Ren A., Huang Y., Yan X., Feng R., Zhao G. Mesoporous nickel-cobalt oxide for efficient liquid-phase benzyl alcohol oxidation by air // *Catalysis Today*. – 2022. – T. 405-406. – C. 75-81.
133. Zhu J., Zhao Y., Tang D., Zhao Z., Carabineiro S. A. C. Aerobic selective oxidation of alcohols using La_{1-x}Ce_xCoO₃ perovskite catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2016. – T. 340. – C. 41-48.
134. Du Y., Wang Q., Liang X., He Y., Feng J., Li D. Hydrotalcite-like MgMnTi non-precious-metal catalyst for solvent-free selective oxidation of alcohols // *Journal of Catalysis*. – 2015. – T. 331. – C. 154-161.
135. Rajabi F., Nafe M., Rezanejad Bardajee G., Luque R. Tungstate ion (WO₄²⁻) confined in hydrophilic/hydrophobic nanomaterials functionalized brønsted acidic ionic liquid as highly active catalyst in the selective aerobic oxidation of alcohols in water // *Molecular Catalysis*. – 2020. – T. 497. – C. 111202.
136. Chen F., Lu Q., Fan T., Fang R., Li Y. Ionic liquid [Bmim][AuCl₄] encapsulated in ZIF-8 as precursors to synthesize N-decorated Au catalysts for selective aerobic oxidation of alcohols // *Catalysis Today*. – 2020. – T. 351. – C. 94-102.
137. Patil M. R., Kapdi A. R., Vijay Kumar A. Recyclable Supramolecular Ruthenium Catalyst for the Selective Aerobic Oxidation of Alcohols on Water: Application to Total Synthesis of Brittonin A // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2018. – T. 6, № 3. – C. 3264-3278.
138. Hu J., Zhu Y., Gao H., Zhang F., Zhang Z. Rapid Catalysis for Aerobic Oxidation of Alcohols Based on Nitroxyl-Radical-Free Copper(II) under Ambient Conditions // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2022. – T. 61, № 36. – C. 13408-13415.
139. Genovino J., Lütz S., Sames D., Touré B. B. Complementation of Biotransformations with Chemical C–H Oxidation: Copper-Catalyzed Oxidation of Tertiary Amines in Complex Pharmaceuticals // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – T. 135, № 33. – C. 12346-12352.
140. Genovino J., Sames D., Touré B. B. Access to drug metabolites via C–H functionalization: copper-catalyzed aerobic oxidation of N,N-dimethylalkylamines in

- complex pharmaceuticals // *Tetrahedron Letters*. – 2015. – T. 56, № 23. – C. 3066-3069.
141. Li W., Liu W., Leonard D. K., Rabeah J., Junge K., Brückner A., Beller M. Practical Catalytic Cleavage of C(sp³)–C(sp³) Bonds in Amines // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – T. 58, № 31. – C. 10693-10697.
142. Leonard D. K., Li W., Rockstroh N., Junge K., Beller M. Aerobic iron-catalyzed site-selective C(sp³)–C(sp³) bond cleavage in N-heterocycles // *Catalysis Communications*. – 2021. – T. 157. – C. 106333.
143. Cacchi S., Fabrizi G., Goggiani A., Iazzetti A., Verdiglione R. Copper-Catalyzed Oxidation of Deoxybenzoins to Benzils under Aerobic Conditions // *Synthesis*. – 2013. – T. 45, № 12. – C. 1701-1707.
144. Yu J.-W., Mao S., Wang Y.-Q. Copper-catalyzed base-accelerated direct oxidation of C–H bond to synthesize benzils, isatins, and quinoxalines with molecular oxygen as terminal oxidant // *Tetrahedron Letters*. – 2015. – T. 56, № 12. – C. 1575-1580.
145. Kumar Y., Jaiswal Y., Kumar A. Two-Step One-Pot Synthesis of Unsymmetrical (Hetero)Aryl 1,2-Diketones by Addition-Oxygenation of Potassium Aryltrifluoroborates to (Hetero)Arylacetonitriles // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – T. 2018, № 4. – C. 494-505.
146. Zhang H.-J., Schuppe A. W., Pan S.-T., Chen J.-X., Wang B.-R., Newhouse T. R., Yin L. Copper-Catalyzed Vinylogous Aerobic Oxidation of Unsaturated Compounds with Air // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – T. 140, № 15. – C. 5300-5310.
147. Zhao Q., Wang Y., Wang Y., Hu Q., Yao J., Wen Z., Li H. Control of Selectivity in FeCl₃-Catalyzed Aerobic Oxidation of Cycloketones // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2023. – T. 18, № 3. – C. e202201101.
148. Kumar Y., Shaw M., Thakur R., Kumar A. Copper(II)-Mediated Aerobic Oxidation of Benzylimidates: Synthesis of Primary α -Ketoamides // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – T. 81, № 15. – C. 6617-6625.
149. Kumar Y., Jaiswal Y., Kumar A. Copper(II)-Catalyzed Benzylic C(sp³)–H Aerobic Oxidation of (Hetero)Aryl Acetimidates: Synthesis of Aryl- α -ketoesters // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – T. 81, № 24. – C. 12247-12257.
150. Menendez C., Gau S., Ladeira S., Lherbet C., Baltas M. Synthesis of α,β -Diketotriazoles by Aerobic Copper-Catalyzed Oxygenation with Triazole as an Intramolecular Assisting Group // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2012. – T. 2012, № 2. – C. 409-416.
151. Han X., Lei T., Yang X.-L., Zhao L.-M., Chen B., Tung C.-H., Wu L.-Z. Aerobic oxidation of β -dicarbonyls into vicinal tricarbonyls by Cu(II) salts for one-pot synthesis of quinoxalines // *Tetrahedron Letters*. – 2017. – T. 58, № 18. – C. 1770-1774.
152. Jayram J., Jeena V. Copper-catalyzed aerobic benzylic sp³ C–H oxidation mediated synthesis of 2,4,5-trisubstituted imidazoles via a domino multi-component reaction // *Green Chemistry*. – 2017. – T. 19, № 24. – C. 5841-5845.
153. Mazibuko M., Jeena V. Synthesis of 2,4,5-Trisubstituted Oxazoles from Copper-Mediated Benzylic sp³ C–H Aerobic Oxidative Annulation of Ketones and Amines via a Cascade Reaction // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2023. – T. 88, № 2. – C. 1227-1234.

154. Wu Z.-X., Hu G.-W., Luan Y.-X. Development of N-Hydroxy Catalysts for C–H Functionalization via Hydrogen Atom Transfer: Challenges and Opportunities // *ACS Catalysis*. – 2022. – T. 12, № 19. – C. 11716-11733.
155. Nilsen A., Braslau R. Nitroxide decomposition: Implications toward nitroxide design for applications in living free-radical polymerization // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2006. – T. 44, № 2. – C. 697-717.
156. Ishii Y., Nakayama K., Takeno M., Sakaguchi S., Iwahama T., Nishiyama Y. Novel Catalysis by N-Hydroxyphthalimide in the Oxidation of Organic Substrates by Molecular Oxygen // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1995. – T. 60, № 13. – C. 3934-3935.
157. Iwahama T., Sakaguchi S., Nishiyama Y., Ishii Y. Aerobic oxidation of alcohols to carbonyl compounds catalyzed by n-hydroxyphthalimide (NHPI) combined with Co(acac)₃ // *Tetrahedron Letters*. – 1995. – T. 36, № 38. – C. 6923-6926.
158. Ishii Y., Kato S., Iwahama T., Sakaguchi S. Hydroxylation of polycyclic alkanes with molecular oxygen catalyzed by N-hydroxyphthalimide (NHPI) combined with transition metal salts // *Tetrahedron Letters*. – 1996. – T. 37, № 28. – C. 4993-4996.
159. Ishii Y., Iwahama T., Sakaguchi S., Nakayama K., Nishiyama Y. Alkane Oxidation with Molecular Oxygen Using a New Efficient Catalytic System: N-Hydroxyphthalimide (NHPI) Combined with Co(acac)_n (n = 2 or 3) // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1996. – T. 61, № 14. – C. 4520-4526.
160. Yoshino Y., Hayashi Y., Iwahama T., Sakaguchi S., Ishii Y. Catalytic Oxidation of Alkylbenzenes with Molecular Oxygen under Normal Pressure and Temperature by N-Hydroxyphthalimide Combined with Co(OAc)₂ // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1997. – T. 62, № 20. – C. 6810-6813.
161. Chen K., Xie H. Selective aerobic oxidation promoted by highly efficient multi-nitroxyl organocatalysts // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2017. – T. 38, № 4. – C. 625-635.
162. Yang C., Arora S., Maldonado S., Pratt D. A., Stephenson C. R. J. The design of PINO-like hydrogen-atom-transfer catalysts // *Nature Reviews Chemistry*. – 2023.10.1038/s41570-023-00511-z.
163. Du H., Shen Q., Feng L., Fei L., Zhou X., Li Z., Chen K., Jiang K. Structure-reactivity relationships of N-hydroxysaccharin analogues as organocatalysts for aerobic oxidation // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2017. – T. 1115. – C. 223-228.
164. Krylov I. B., Kompanets M. O., Novikova K. V., Opeida I. O., Kushch O. V., Shelimov B. N., Nikishin G. I., Levitsky D. O., Terent'ev A. O. Well-Known Mediators of Selective Oxidation with Unknown Electronic Structure: Metal-Free Generation and EPR Study of Imide-N-oxyl Radicals // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2016. – T. 120, № 1. – C. 68-73.
165. Kushch O., Hordieieva I., Novikova K., Litvinov Y., Kompanets M., Shendrik A., Opeida I. Kinetics of N-oxyl Radicals' Decay // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2020. – T. 85, № 11. – C. 7112-7124.
166. Gunasekaran N. Aerobic Oxidation Catalysis with Air or Molecular Oxygen and Ionic Liquids // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2015. – T. 357, № 9. – C. 1990-2010.

167. Urgoitia G., SanMartin R., Herrero M. T., Domínguez E. Recent Advances in Homogeneous Metal-Catalyzed Aerobic C–H Oxidation of Benzylic Compounds // *Catalysts*. – 2018.
168. Wu Z., Li Y., Zhang C., Huang X., Peng B., Wang G. Recent advances in metal-organic-framework-based catalysts for thermocatalytic selective oxidation of organic substances // *Chem Catalysis*. – 2022. – T. 2, № 5. – C. 1009-1045.
169. Caruso M., Navalón S., Cametti M., Dhakshinamoorthy A., Punta C., García H. Challenges and opportunities for N-hydroxyphthalimide supported over heterogeneous solids for aerobic oxidations // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2023. – T. 486. – C. 215141.
170. Kaneiwa T., Yamada K., Nakano R., Yamashita M. Lipophilic N-Hydroxyimide Derivatives: Design, Synthesis, and Application to Aerobic Alkane Oxidation Under Neat Conditions // *ChemPlusChem*. – 2023. – T. 88, № 4. – C. e202200380.
171. Liu X.-H., Yu H.-Y., Huang J.-Y., Su J.-H., Xue C., Zhou X.-T., He Y.-R., He Q., Xu D.-J., Xiong C., Ji H.-B. Biomimetic catalytic aerobic oxidation of C–sp(3)–H bonds under mild conditions using galactose oxidase model compound CuIII // *Chemical Science*. – 2022. – T. 13, № 33. – C. 9560-9568.
172. Kuznetsova N. I., Kuznetsova L. I., Yakovina O. A., Karmadonova I. E., Bal'zhinimaev B. S. An Improved Catalytic Performance of Fe(III)-promoted NHPI in the Oxidation of Hydrocarbons to Hydroperoxides // *Catalysis Letters*. – 2020. – T. 150, № 4. – C. 1020-1027.
173. Faraji A. R., Mosazadeh S., Ashouri F. Synthesis and characterization of cobalt-supported catalysts on modified magnetic nanoparticle: Green and highly efficient heterogeneous nanocatalyst for selective oxidation of ethylbenzene, cyclohexene and oximes with molecular oxygen // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2017. – T. 506. – C. 10-26.
174. Hao X., Ji H., Zhan H., Zhang Q., Li D. Cobalt Catalyst-Controlled Selective Dioxygenation of Styrenes Using N-Hydroxyphthalimide with Molecular Oxygen // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2022. – T. 364, № 1. – C. 193-199.
175. Dobras G., Sitko M., Petroselli M., Caruso M., Cametti M., Punta C., Orlińska B. Solvent-Free Aerobic Oxidation of Ethylbenzene Promoted by NHPI/Co(II) Catalytic System: The Key Role of Ionic Liquids // *ChemCatChem*. – 2020. – T. 12, № 1. – C. 259-266.
176. Gaster E., Kozuch S., Pappo D. Selective Aerobic Oxidation of Methylarenes to Benzaldehydes Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide and Cobalt(II) Acetate in Hexafluoropropan-2-ol // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2017. – T. 56, № 21. – C. 5912-5915.
177. Xu S., Shi G., Feng Y., Chen C., Ji L. Highly efficient transformation of ethylbenzene into acetophenone catalyzed by NHPI/Co(II) using molecular oxygen in hexafluoropropan-2-ol // *Molecular Catalysis*. – 2020. – T. 498. – C. 111244.
178. Lu Q., Shi G., Zhou H., Yuan E., Chen C., Ji L. A highly efficient transformation from cumene to cumyl hydroperoxide via catalytic aerobic oxidation at room temperature and investigations into solvent effects, reaction networks and mechanisms // *Applied Catalysis A: General*. – 2022. – T. 630. – C. 118441.

179. Xu S., Shi G., Feng Y., Ji L. Synthesis and characterization of highly dispersed cobaltous silicate as a catalyst for selective oxidation of toluene to benzaldehyde // *Materials Chemistry and Physics*. – 2021. – T. 262. – C. 124309.
180. Shi G., Xu S., Bao Y., Xu J., Liang Y. Selective aerobic oxidation of toluene to benzaldehyde on immobilized CoOx on SiO2 catalyst in the presence of N-hydroxyphthalimide and hexafluoropropan-2-ol // *Catalysis Communications*. – 2019. – T. 123. – C. 73-78.
181. Majumdar B., Bhattacharya T., Sarma T. K. Gold Nanoparticle–Polydopamine–Reduced Graphene Oxide Ternary Nanocomposite as an Efficient Catalyst for Selective Oxidation of Benzylic C(sp³)–H Bonds Under Mild Conditions // *ChemCatChem*. – 2016. – T. 8, № 10. – C. 1825-1835.
182. Zhao M., Wu C.-D. Biomimetic Activation of Molecular Oxygen with a Combined Metalloporphyrinic Framework and Co-catalyst Platform // *ChemCatChem*. – 2017. – T. 9, № 7. – C. 1192-1196.
183. Zhou W., Lu W., Sun Z., Qian J., He M., Chen Q., Sun S. Fe assisted Co-containing hydrotalcites catalyst for the efficient aerobic oxidation of ethylbenzene to acetophenone // *Applied Catalysis A: General*. – 2021. – T. 624. – C. 118322.
184. Liu X., Luo X.-S., Deng H.-L., Fan W., Wang S., Yang C., Sun X.-Y., Chen S.-L., Huang M.-H. Functional Porous Organic Polymers Comprising a Triaminotriphenylazobenzene Subunit as a Platform for Copper-Catalyzed Aerobic C–H Oxidation // *Chemistry of Materials*. – 2019. – T. 31, № 15. – C. 5421-5430.
185. Pliekhov O., Pliekhova O., Lavrenčič Štangar U., Zabukovec Logar N. The Co-MOF-74 modified with N,N'-Dihydroxypyromellitimide for selective, solvent free aerobic oxidation of toluene // *Catalysis Communications*. – 2018. – T. 110. – C. 88-92.
186. Opeida I. A., Plekhov A. L., Kushch O. V., Matvienko A. G. Complexes of N-hydroxyphthalimide and cobalt(II) acetate in reactions of alkylarene oxidation by molecular oxygen // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – T. 85, № 7. – C. 1119-1123.
187. Opeida I. A., Plekhov A. L., Kushch O. V., Kompanets M. A. On the mechanism of oxidation process initiation by the N-hydroxyphthalimide-cobalt (II) acetate system // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2012. – T. 86, № 3. – C. 366-368.
188. Plekhov A. L., Kushch O. V., Opeida I. O., Kompanets M. A. Catalytic oxidation of p-xylene with molecular oxygen in the presence of N-hydroxyphthalimide // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2014. – T. 87, № 7. – C. 982-985.
189. Goncharova I. K., Silaeva K. P., Arzumanyan A. V., Anisimov A. A., Milenin S. A., Novikov R. A., Solyev P. N., Tkachev Y. V., Volodin A. D., Korlyukov A. A., Muzafarov A. M. Aerobic Co-/N-Hydroxysuccinimide-Catalyzed Oxidation of p-Tolylsiloxanes to p-Carboxyphenylsiloxanes: Synthesis of Functionalized Siloxanes as Promising Building Blocks for Siloxane-Based Materials // *Journal of the American Chemical Society*. – 2019. – T. 141, № 5. – C. 2143-2151.
190. Wang J., Zhang C., Ye X.-Q., Du W., Zeng S., Xu J.-H., Yin H. An efficient and practical aerobic oxidation of benzylic methylenes by recyclable N-hydroxyimide // *RSC Advances*. – 2021. – T. 11, № 5. – C. 3003-3011.
191. Nie S., Wang J., Huang X., Niu X., Zhu L., Yao X. Ball-Milled Co–N–C Nanocomposite for Benzylic C–H Bond Oxidation: a Facile, Practical, and Recyclable

Catalyst under Neat Conditions and Atmospheric Pressure Oxygen // ACS Applied Nano Materials. – 2018. – T. 1, № 12. – C. 6567-6574.

192. Zhang Q., Zhang J., Qian H., Ma S. Iron nitrate and 4-OH-TEMPO-cocatalyzed aerobic oxidation of isochromans // Organic Chemistry Frontiers. – 2023. – T. 10, № 6. – C. 1505-1511.

193. Zhou X.-T., Chen H.-Y., Han Q., Lv M., Ji H.-B. Acetylacetone as an oxygen activator to improve efficiency for aerobic oxidation of toluene and its derivatives by using cobalt meso-tetraphenylporphyrin // New Journal of Chemistry. – 2020. – T. 44, № 25. – C. 10286-10291.

194. Hruszkewycz D. P., Miles K. C., Thiel O. R., Stahl S. S. Co/NHPI-mediated aerobic oxygenation of benzylic C–H bonds in pharmaceutically relevant molecules // Chemical Science. – 2017. – T. 8, № 2. – C. 1282-1287.

195. Cooper J. C., Luo C., Kameyama R., Van Humbeck J. F. Combined Iron/Hydroxytriazole Dual Catalytic System for Site Selective Oxidation Adjacent to Azaheterocycles // Journal of the American Chemical Society. – 2018. – T. 140, № 4. – C. 1243-1246.

196. Lee J., Hong S., Lee J., Kim S., Kim J., Kim M. Strategies in Metal–Organic Framework-based Catalysts for the Aerobic Oxidation of Alcohols and Recent Progress // Bulletin of the Korean Chemical Society. – 2021. – T. 42, № 3. – C. 359-368.

197. Hou J., Luan Y., Yu J., Qi Y., Wang G., Lu Y. Fabrication of hierarchical composite microspheres of copper-doped Fe₃O₄@P4VP@ZIF-8 and their application in aerobic oxidation // New Journal of Chemistry. – 2016. – T. 40, № 12. – C. 10127-10135.

198. Taher A., Kim D. W., Lee I.-M. Highly efficient metal organic framework (MOF)-based copper catalysts for the base-free aerobic oxidation of various alcohols // RSC Advances. – 2017. – T. 7, № 29. – C. 17806-17812.

199. Sha Y., Li N., Zhi K., Song Y., Liu Q., Zhou H. Novel and efficient Cu-based catalyst constructed by lignite alkali-oxygen oxidation products for selective aerobic oxidation of alcohols to aldehydes // Fuel. – 2019. – T. 257. – C. 116042.

200. Jana N. C., Sethi S., Saha R., Bagh B. Aerobic oxidation of vanillyl alcohol to vanillin catalyzed by air-stable and recyclable copper complex and TEMPO under base-free conditions // Green Chemistry. – 2022. – T. 24, № 6. – C. 2542-2556.

201. Nutting J. E., Mao K., Stahl S. S. Iron(III) Nitrate/TEMPO-Catalyzed Aerobic Alcohol Oxidation: Distinguishing between Serial versus Integrated Redox Cooperativity // Journal of the American Chemical Society. – 2021. – T. 143, № 28. – C. 10565-10570.

202. Alamgholiloo H., Rostamnia S., Zhang K., Lee T. H., Lee Y.-S., Varma R. S., Jang H. W., Shokouhimehr M. Boosting Aerobic Oxidation of Alcohols via Synergistic Effect between TEMPO and a Composite Fe₃O₄/Cu-BDC/GO Nanocatalyst // ACS Omega. – 2020. – T. 5, № 10. – C. 5182-5191.

203. Yu Y., Zhai D., Zhou Z., Jiang S., Qian H., Ma S. Copper-catalyzed aerobic oxidation of primary alcohols to carboxylic acids // Chemical Communications. – 2023. – T. 59, № 35. – C. 5281-5284.

204. Kim S., Lee J., Jeoung S., Moon H. R., Kim M. Dual-fixations of europium cations and TEMPO species on metal–organic frameworks for the aerobic oxidation of alcohols // *Dalton Transactions*. – 2020. – T. 49, № 24. – C. 8060-8066.
205. Nakai S., Yatabe T., Suzuki K., Sasano Y., Iwabuchi Y., Hasegawa J.-y., Mizuno N., Yamaguchi K. Methyl-Selective α -Oxygenation of Tertiary Amines to Formamides by Employing Copper/Moderately Hindered Nitroxyl Radical (DMN-AZADO or 1-Me-AZADO) // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – T. 58, № 46. – C. 16651-16659.
206. Wang S., Yang J., Li D., Yang J. Copper-Catalyzed Cascade N-Dealkylation/N-Methyl Oxidation of Aromatic Amines by Using TEMPO and Oxygen as Oxidants // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2021. – T. 2021, № 48. – C. 6768-6772.
207. Bietti M., Lanzalunga O., Lapi A., Martin T., Mazzonna M., Polin M., Salamone M. Aerobic Oxidation of 4-Alkyl-N,N-dimethylbenzylamines Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide: Protonation-Driven Control over Regioselectivity // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – T. 82, № 11. – C. 5761-5768.
208. Yan Y., Feng P., Zheng Q.-Z., Liang Y.-F., Lu J.-F., Cui Y., Jiao N. PdCl₂ and N-Hydroxyphthalimide Co-catalyzed C–H Hydroxylation by Dioxygen Activation // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – T. 52, № 22. – C. 5827-5831.
209. Das P., Saha D., Saha D., Guin J. Aerobic Direct C(sp²)-H Hydroxylation of 2-Arylpyridines by Palladium Catalysis Induced with Aldehyde Auto-Oxidation // *ACS Catalysis*. – 2016. – T. 6, № 9. – C. 6050-6054.
210. Das P., Guin J. Direct C(sp²)-H Hydroxylation of Arenes with Palladium(II)/Oxygen Using Sulfoximines as a Recyclable Directing Group // *ChemCatChem*. – 2018. – T. 10, № 11. – C. 2370-2373.
211. Minisci F., Recupero F., Punta C., Guidarini C., Fontana F., Pedulli G. F. A New, Highly Selective, Free-Radical Aerobic Oxidation of Silanes to Silanols Catalysed by N-Hydroxyphthalimide under Mild Conditions // *Synlett*. – 2002. – T. 2002, № 07. – C. 1173-1175.
212. Andrade M. A., Martins L. M. D. R. S. Organocatalysis Meets Hydrocarbon Oxyfunctionalization: the Role of N-Hydroxyimides // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2021. – T. 2021, № 33. – C. 4715-4727.
213. Melone L., Punta C. Metal-free aerobic oxidations mediated by N-hydroxyphthalimide. A concise review // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2013. – T. 9. – C. 1296-1310.
214. Yeung C. W. S., Periyah M. H., Teo J. Y. Q., Goh E. T. L., Chee P. L., Loh W. W., Loh X. J., Lakshminarayanan R., Lim J. Y. C. Transforming Polyethylene into Water-Soluble Antifungal Polymers // *Macromolecules*. – 2023. – T. 56, № 3. – C. 815-823.
215. Liang F., Zhong W., Xiang L., Mao L., Xu Q., Kirk S. R., Yin D. Synergistic hydrogen atom transfer with the active role of solvent: Preferred one-step aerobic oxidation of cyclohexane to adipic acid by N-hydroxyphthalimide // *Journal of Catalysis*. – 2019. – T. 378. – C. 256-269.
216. Wang L., Zhang Y., Du R., Yuan H., Wang Y., Yao J., Li H. Selective One-Step Aerobic Oxidation of Cyclohexane to ϵ -Caprolactone Mediated by N-Hydroxyphthalimide (NHPI) // *ChemCatChem*. – 2019. – T. 11, № 9. – C. 2260-2264.

217. Xu D., He Y., Liu X., Xiong C., Zhou X., Xue C., Ji H. N-Hydroxyphthalimide-Catalyzed Epoxidation of Inactive Aliphatic Olefins with Air at Room Temperature // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2021. – T. 10, № 12. – C. 3349-3354.
218. Petsi M., Orfanidou M., Zografos A. L. Organocatalytic epoxidation and allylic oxidation of alkenes by molecular oxygen // *Green Chemistry*. – 2021. – T. 23, № 22. – C. 9172-9178.
219. Anderson T. E., Woerpel K. A. Strain-Promoted Oxidation of Methylenecyclopropane Derivatives using N-Hydroxyphthalimide and Molecular Oxygen in the Dark // *Organic Letters*. – 2020. – T. 22, № 14. – C. 5690-5694.
220. Krylov I. B., Budnikov A. S., Lastovko A. V., Ibatov Y. A., Nikishin G. I., Terent'ev A. O. Addition of N-hydroxyphthalimide and atmospheric oxygen to styrenes using tert-butyl hydroperoxide as a radical initiator // *Russian Chemical Bulletin*. – 2019. – T. 68, № 7. – C. 1454-1457.
221. Wang H., Wang Z., Huang H., Tan J., Xu K. KOtBu-Promoted Oxidation of (Hetero)benzylic Csp³-H to Ketones with Molecular Oxygen // *Organic Letters*. – 2016. – T. 18, № 21. – C. 5680-5683.
222. Fang K., Li G., She Y. Metal-Free Aerobic Oxidation of Nitro-Substituted Alkylarenes to Carboxylic Acids or Benzyl Alcohols Promoted by NaOH // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – T. 83, № 15. – C. 8092-8103.
223. Wang H., Zhang Q., Zhu Z., Yang Y., Ye Y., Lv Z., Chen C. High-efficient metal-free aerobic oxidation of aromatic hydrocarbons by N, N-dihydroxypyromellitimide and 1,4-diamino-2,3-dichloroanthraquinone // *Molecular Catalysis*. – 2022. – T. 518. – C. 112078.
224. Yang Y., Ma J., Wu J., Zhu W., Zhang Y. Experimental and theoretical study on N-hydroxyphthalimide and its derivatives catalyzed aerobic oxidation of cyclohexylbenzene // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2022. – T. 44. – C. 124-130.
225. Yu X., Ye P., Shao Z., Zhu Y., Zhao Q. Universal Mass Production of Biomass-Derived Nanosized Porous Carbon Spheres as a Superior Nonmetal Catalyst for Aerobic Oxidation of Hydrocarbons // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2022. – T. 10, № 45. – C. 14735-14745.
226. Wang H., Liu J., Qu J.-P., Kang Y.-B. Overcoming Electron-Withdrawing and Product-Inhibition Effects by Organocatalytic Aerobic Oxidation of Alkylpyridines and Related Alkylheteroarenes to Ketones // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2020. – T. 85, № 5. – C. 3942-3948.
227. Liu J., Hu K.-F., Qu J.-P., Kang Y.-B. Organopromoted Selectivity-Switchable Synthesis of Polyketones // *Organic Letters*. – 2017. – T. 19, № 20. – C. 5593-5596.
228. Gao X., Han S., Zheng M., Liang A., Li J., Zou D., Wu Y., Wu Y. Transition-Metal-Free Oxidation of Benzylic C-H Bonds of Six-Membered N-Heteroaromatic Compounds // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2019. – T. 84, № 7. – C. 4040-4049.
229. Liu Y., Yu Y., Sun C., Fu Y., Mang Z., Shi L., Li H. Transition-Metal Free Chemoselective Hydroxylation and Hydroxylation-Deuteration of Heterobenzylic Methylenes // *Organic Letters*. – 2020. – T. 22, № 20. – C. 8127-8131.

230. Beejapur H. A., Zhang Q., Hu K., Zhu L., Wang J., Ye Z. TEMPO in Chemical Transformations: From Homogeneous to Heterogeneous // *ACS Catalysis*. – 2019. – T. 9, № 4. – C. 2777-2830.
231. Shakir A. J., Culita D. C., Calderon-Moreno J., Musuc A., Carp O., Ionita G., Ionita P. Covalently grafted TEMPO on graphene oxide: A composite material for selective oxidations of alcohols // *Carbon*. – 2016. – T. 105. – C. 607-614.
232. Chen F., Guan X., Li H., Ding J., Zhu L., Tang B., Valtchev V., Yan Y., Qiu S., Fang Q. Three-Dimensional Radical Covalent Organic Frameworks as Highly Efficient and Stable Catalysts for Selective Oxidation of Alcohols // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2021. – T. 60, № 41. – C. 22230-22235.
233. Nagasawa S., Sasano Y., Iwabuchi Y. 4-Chloro-2-azaadamantane N-Oxyl (4-Cl-AZADO): A Readily Preparable Organocatalyst for NO_x Co-catalyzed Aerobic Alcohol Oxidation // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2023. – T. 12, № 4. – C. e202300031.
234. Sasano Y., Sato H., Tadokoro S., Kozawa M., Iwabuchi Y. Safe and Scalable Aerobic Oxidation by 2-Azaadamantan-2-ol (AZADOL)/NO_x Catalysis: Large-Scale Preparation of Shi's Catalyst // *Organic Process Research & Development*. – 2019. – T. 23, № 4. – C. 571-577.
235. Abednatanzi S., Gohari Derakhshandeh P., Leus K., Vrielinck H., Callens F., Schmidt J., Savateev A., Van Der Voort P. Metal-free activation of molecular oxygen by covalent triazine frameworks for selective aerobic oxidation // *Science Advances*. – 2020. – T. 6, № 14. – C. eaaz2310.
236. Wang M., Liang G., Wang Y., Fan T., Yuan B., Liu M., Yin Y., Li L. Merging N-Hydroxyphthalimide into Metal-Organic Frameworks for Highly Efficient and Environmentally Benign Aerobic Oxidation // *Chemistry – A European Journal*. – 2021. – T. 27, № 37. – C. 9674-9685.
237. Inukai T., Kano T., Maruoka K. Asymmetric α -Hydroxylation of α -Aryl- δ -lactams with Molecular Oxygen under Phase-Transfer Conditions // *Organic Letters*. – 2021. – T. 23, № 3. – C. 792-796.
238. Xu C., Li X., Bai L. Direct Aerobic α -Hydroxylation of Arylacetates for the Synthesis of Mandelates // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2022. – T. 87, № 6. – C. 4298-4304.
239. Yisimayili N., Liu H., Yao Y., Lu C.-D. α -Hydroxylation of α,α -Disubstituted N-tert-Butanesulfinyl Ketimines with Molecular Oxygen: Stereoselective Synthesis of α -Tertiary Hydroxyimines // *Organic Letters*. – 2022. – T. 24, № 2. – C. 746-751.
240. Chaudhari M. B., Sutar Y., Malpathak S., Hazra A., Gnanaprakasam B. Transition-Metal-Free C–H Hydroxylation of Carbonyl Compounds // *Organic Letters*. – 2017. – T. 19, № 13. – C. 3628-3631.
241. Yang Y., Li Y., Cheng C., Yang G., Wan S., Zhang J., Mao Y., Zhao Y., Zhang L., Li C., Tang L. Reductant-Free Aerobic Hydroxylation of Isoquinoline-1,3(2H,4H)-dione Derivatives // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2019. – T. 84, № 4. – C. 2316-2324.
242. Thatikonda T., Deepake S. K., Das U. α -Angelica Lactone in a New Role: Facile Access to N-Aryl Tetrahydroisoquinolinones and Isoindolinones via Organocatalytic α -CH₂ Oxygenation // *Organic Letters*. – 2019. – T. 21, № 8. – C. 2532-2535.

243. Deepake S. K., Kumar M., Kumar P., Das U. α -Angelica Lactone Catalyzed Oxidation of Pyrrolidines to Lactams // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2022. – T. 2022, № 31. – C. e202200712.
244. Thatikonda T., Deepake S. K., Kumar P., Das U. α -Angelica lactone catalyzed oxidation of benzylic sp³ C–H bonds of isochromans and phthalans // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2020. – T. 18, № 21. – C. 4046-4050.
245. Tsang A. S. K., Kapat A., Schoenebeck F. Factors That Control C–C Cleavage versus C–H Bond Hydroxylation in Copper-Catalyzed Oxidations of Ketones with O₂ // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – T. 138, № 2. – C. 518-526.
246. Wang Y., Lu R., Yao J., Li H. 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene Enhances Activity of Peroxide Intermediates in Phosphine-Free α -Hydroxylation of Ketones // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2021. – T. 60, № 12. – C. 6631-6638.
247. Wang Y., Sun W., Lu R., Wen Z., Yao J., Li H. Inorganic Bases Enhanced Organocatalysis for Aerobic α -Hydroxylation of Aliphatic Cycloketones // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2022. – T. 11, № 10. – C. e202200443.
248. Lee S., Kim S. A., Jang H.-Y. Aerobic Oxidation of Benzylic Carbons Using a Guanidine Base // *ACS Omega*. – 2019. – T. 4, № 18. – C. 17934-17938.
249. Wang M., Fan T., Fang L., Gou G., Yin Y., Liu M., Li L. Building N-hydroxyphthalimide organocatalytic sites into a covalent organic framework for metal-free and selective oxidation of silanes // *Chemical Communications*. – 2023. – T. 59, № 14. – C. 2019-2022.
250. Arzumanyan A. V., Goncharova I. K., Novikov R. A., Milenin S. A., Boldyrev K. L., Solyev P. N., Tkachev Y. V., Volodin A. D., Smolyakov A. F., Korlyukov A. A. Aerobic Co or Cu/NHPI-catalyzed oxidation of hydride siloxanes: synthesis of siloxanols // *Green Chemistry*. – 2018. – T. 20, № 7. – C. 1467-1471.
251. Goncharova I. K., Tukhvatshin R. S., Novikov R. A., Volodin A. D., Korlyukov A. A., Lakhtin V. G., Arzumanyan A. V. Complementary Cooperative Catalytic Systems in the Aerobic Oxidation of a Wide Range of Si–H-Reagents to Si–OH-Products: From Monomers to Oligomers and Polymers // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2022. – T. 2022, № 35. – C. e202200871.
252. Goncharova I. K., Tukhvatshin R. S., Kholodkov D. N., Novikov R. A., Solodilov V. I., Arzumanyan A. V. Dumbbell-Shaped, Graft and Bottlebrush Polymers with All-Siloxane Nature: Synthetic Methodology, Thermal, and Rheological Behavior // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2021. – T. 42, № 5. – C. 2000645.
253. Goncharova I. K., Ulianova E. A., Novikov R. A., Volodin A. D., Korlyukov A. A., Arzumanyan A. V. Siloxane-containing derivatives of benzoic acid: chemical transformation of the carboxyl group // *New Journal of Chemistry*. – 2022. – T. 46, № 37. – C. 18041-18047.
254. Lang H., Lühmann B. Siloxane and Carbosiloxane Based Dendrimers: Synthesis, Reaction Chemistry, and Potential Applications // *Advanced Materials*. – 2001. – T. 13, № 20. – C. 1523-1540.
255. Thompson D. B., Brook M. A. Rapid Assembly of Complex 3D Siloxane Architectures // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – T. 130, № 1. – C. 32-33.

256. Chojnowski J., Rubinsztajn S., Cella J. A., Fortuniak W., Cypryk M., Kurjata J., Kaźmierski K. Mechanism of the B(C₆F₅)₃-Catalyzed Reaction of Silyl Hydrides with Alkoxysilanes. Kinetic and Spectroscopic Studies // *Organometallics*. – 2005. – T. 24, № 25. – C. 6077-6084.
257. Milenin S. A., Ardabevskaia S. N., Novikov R. A., Solyev P. N., Tkachev Y. V., Volodin A. D., Korlyukov A. A., Muzafarov A. M. Construction of siloxane structures with P-Tolyl substituents at the silicon atom // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2020. – T. 926. – C. 121497.
258. Goncharova I. K., Kutumov S. P., Novikov R. A., Shiryayeva T. Y., Volodin A. D., Korlyukov A. A., Arzumanyan A. V. The selective synthesis of di- and cyclosiloxanes bearing several hidden p-tolyl-functionalities // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2022. – T. 978. – C. 122482.
259. Kholodkov D. N., Anisimov A. A., Zimovets S. N., Korlyukov A. A., Novikov R. A., Arzumanyan A. V., Muzafarov A. M. Stereoregular cyclic p-tolyl-containing siloxanes as promising reagents for synthesizing functionalized organosiloxanes // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2020. – T. 914. – C. 121223.
260. Kholodkov D. N., Eremchuk K. I., Soldatkin Y. V., Volodin A. D., Korlyukov A. A., Anisimov A. A., Novikov R. A., Arzumanyan A. V. Stereoregular cyclic p-tolyl-siloxanes with alkyl, O- and N-containing groups as promising reagents for the synthesis of functionalized organosiloxanes // *New Journal of Chemistry*. – 2021. – T. 45, № 22. – C. 9805-9810.
261. Pouget E., Tonnar J., Lucas P., Lacroix-Desmazes P., Ganachaud F., Boutevin B. Well-Architected Poly(dimethylsiloxane)-Containing Copolymers Obtained by Radical Chemistry // *Chemical Reviews*. – 2010. – T. 110, № 3. – C. 1233-1277.
262. Colomer I., Chamberlain A. E. R., Haughey M. B., Donohoe T. J. Hexafluoroisopropanol as a highly versatile solvent // *Nature Reviews Chemistry*. – 2017. – T. 1, № 11. – C. 0088.
263. Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters. / Long T. E., Scheirs J.: John Wiley & Sons, 2005.
264. Wilson C. C., Shankland N., Florence A. J. A single-crystal neutron diffraction study of the temperature dependence of hydrogen-atom disorder in benzoic acid dimers // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1996. – T. 92, № 24. – C. 5051-5057.
265. Maki T., Takeda K. Benzoic Acid and Derivatives // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000.
266. Das J., Mal D. K., Maji S., Maiti D. Recent Advances in External-Directing-Group-Free C–H Functionalization of Carboxylic Acids without Decarboxylation // *ACS Catalysis*. – 2021. – T. 11, № 7. – C. 4205-4229.
267. Sambigioglio C., Schönbauer D., Blicek R., Dao-Huy T., Pototschnig G., Schaaf P., Wiesinger T., Zia M. F., Wencel-Delord J., Besset T., Maes B. U. W., Schnürch M. A comprehensive overview of directing groups applied in metal-catalysed C–H functionalisation chemistry // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – T. 47, № 17. – C. 6603-6743.

268. Rodríguez N., Goossen L. J. Decarboxylative coupling reactions: a modern strategy for C–C-bond formation // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – T. 40, № 10. – C. 5030-5048.
269. Hashimoto S., Furukawa I. The Synthesis of Phenyl Carboxylates from p-Bromophenol and Carboxylic Acids // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1981. – T. 54, № 9. – C. 2839-2840.
270. Rinderknecht H., Niemann C. The Esterification of Acylated α -Amino Acids // *Journal of the American Chemical Society*. – 1948. – T. 70, № 7. – C. 2605-2606.
271. Kadaba P. K. A Convenient Method of Esterification of Unsaturated Organic Acids Using a Boron Trifluoride Etherate-Alcohol Reagent // *Synthesis*. – 1971. – T. 1971, № 06. – C. 316-317.
272. Neises B., Steglich W. Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1978. – T. 17, № 7. – C. 522-524.